Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 21 (1930)

Heft: 4

**Artikel:** Joduntersuchungen in Bad Hall in Oberösterreich

**Autor:** Fellenberg, Th. von

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983934

#### 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: 21.10.2025** 

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

jodreichen Materialien<sup>7</sup>), wie Schilddrüse, wovon ganz kleine Mengen zur Analyse genügen, ist ein Verbrennen der geringen Kohlenmenge im Rohr nicht notwendig. Man bringt hier die Kohle nach dem Ausziehen mit Wasser wieder in die Nickelschale zurück und verglimmt sie sorgfältig im Muffelofen.

Belege. In je 100 cm³ Kälberblut wurden 1,20 und 1,40 γ Jod gefunden, im Durchschnitt 1,17 γ. Das Blut wurde nun von Dr. Zäch mit einer mir unbekannten Jodmenge versetzt; ich wünschte, er möge zwischen 1 und 500 γ auf 100 cm³ Blut zusetzen. Nach dem Zusatz wurden 15,8, 15,3, 15,6, 15,8 γ Jod in je 10 cm³ gefunden, im Durchschnitt 15,62 γ. Nach Abzug des ursprünglich vorhandenen Jods berechnet sich der Zusatz auf 144,5 γ in 100 cm³ Blut, während der stattgehabte Zusatz 142 γ betrug.

Folgende Resultate wurden durch Fräulein Charlotte Burckhardt aus Basel nach kurzer Uebung in unserm Laboratorium erhalten:

Je 10 cm<sup>3</sup> Schlachthausblut gaben 1,50, 1,37, 1,78  $\gamma$  Jod. (Der letztere Wert ist zweifelhaft, da die Blaufärbung auffallend langsam verschwand.)

Nach Zusatz von je 50  $\gamma$  J auf 10 cm<sup>3</sup> Blut wurden erhalten: 41,2, 44,0, 42,4  $\gamma$ .

Bei Harn erhielt Fräulein Burckhardt folgende Werte:

Je 20 cm³ Harn ohne Zusatz gaben 2,45 und 2,37  $\gamma$  Jod, nach Zusatz von 50  $\gamma$  wurden 46,6, 44,6 und 45,4  $\gamma$  erhalten.

# Joduntersuchungen in Bad Hall in Oberösterreich.

Von Dr. Th, von FELLENBERG.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Landeskuranstalten von Bad Hall in Oberösterreich und dem Laboratorium des eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern.)

Für die Kropfforschung ist es stets von Interesse, Gegenden, die von der Kropfendemie verschont sind, auf ihren Jodgehalt zu untersuchen, zumal, wenn man aus äussern Umständen auf einen besonders hohen Jodgehalt glaubt schliessen zu dürfen, wie es etwa in der Umgebung von Jodbädern der Fall ist.

Ich begrüsste es daher lebhaft, als mich die Direktion der Landeskuranstalten von Bad Hall in Oberösterreich einlud, im Frühjahr 1930 für einige Wochen an Ort und Stelle Untersuchungen über den Jodgehalt nicht nur ihrer Jodquellen — dieser war selbstverständlich schon längst bekannt — sondern auch der gewöhnlichen Trinkwasserquellen, der Luft, des Bodens und einzelner Nahrungsmittel vorzunehmen.

<sup>7)</sup> Diese Mitt., 18, 265 (1927).

Herrn Reg.-Rat Ing. F. Pesendorfer, Direktor der Landeskulturanstalten, möchte ich nicht versäumen, auch an dieser Stelle für die Ermöglichung dieser Untersuchungen meinen besten Dank auszusprechen, ebenso Herrn Dr. H. Taub, Chemiker der Kuranstalten, für seine wertvolle Mithilfe im Laboratorium und beiden Herren für alle von ihnen erhaltenen interessanten Informationen.

Bad Hall besitzt eine bereits 777 urkundlich erwähnte starke bromund jodhaltige Kochsalzquelle, die Tassiloquelle, welche in alter Zeit zur Salzgewinnung verwendet wurde. Brot, welches unter Zusatz dieses Salzes hergestellt war, wurde im 14. Jahrhundert im Lande herum als Heilmittel gegen Kropf versandt. Zur Zeit Maria Theresia's wurden Versuche, den Kropf mit Hilfe des Wassers der Tassiloquelle zu vertreiben, an Soldaten durchgeführt. Heinrich von Crantz schreibt in seinem 1777 erschienenen Werke «Gesundbrunnen der österreichischen Monarchie»: «Ich habe mit kröpfigen Soldaten viele Versuche gemacht und einige dabei geheilet gesehen, andere wieder nicht».

Ausser der Tassiloquelle ist noch eine schwache, natürliche Jodquelle vorhanden, die Guntherquelle. In neuerer Zeit wurden eine ganze Reihe von weiteren Quellen erbohrt, wobei die Bohrungen meist 200 bis 600 m tief durchgeführt worden sind. Diese Bohrlöcher ergeben ausser dem Jodwasser auch Erdgas, hauptsächlich aus Methan bestehend, und zwar teilweise in so grosser Menge, dass es gewonnen und zur Heizung der Bäder mitverwendet wird. Die Landeskuranstalten ersparten sich dadurch wöchentlich eine Wagenladung Braunkohlen.

Bad Hall liegt auf einem 30 m hohen Höhenzug von diluvialen Ablagerungen, welcher von zwei parallel liegenden Tälern eingeschlossen ist. Das westliche Tal wird vom Sulzbach durchflossen, in dessen Nähe die erwähnte Tassiloquelle, das östliche vom Ternbach, in dessen Nähe die Guntherquelle entspringt.

Der geologische Untergrund der Gegend besteht aus den Sedimenten eines tertiären (miozänen) Meeresbeckens, dem sogenannten Schlier, welcher teilweise als mergelig-toniges, zerbröckelndes Material, seltener als hartes Gestein auftritt und von einzelnen Konglomeratschichten (Sand und Schotter) nestartig durchzogen wird. Der Schlier mag sich nach geologischen Gutachten bis zu einer Tiefe von etwa 1000 m erstrecken und liegt auf Flysch oder auf Urgestein.

Infolge der diluvialen Ueberlagerung tritt der Schlier nur an wenigen Stellen in den genannten Bachbetten zu Tage. Der Schlier ist sehr petrefaktenarm. An einzelnen Fundstellen werden Muscheln, Schnecken, Seeigel gefunden. Die Jodwasserhorizonte liegen in den erwähnten Konglomeratschichten, der oberste ungefähr bei 120 m Tiefe. Der Schlier selbst ist wasserundurchlässig.

Der Schlier ist bei der Entstehung der nördlichen Kalkalpen gefaltet worden und man hofft, dass an geeigneten Stellen, an den Synklinalen (Domen) der Faltungen auch Erdöl und noch viel bedeutendere Mengen Gas zu erbohren sein werden, während sich das Jodwasser mehr in den Antiklinalen (Einsenkungen) angesammelt hat.

Wir haben es also hier mit den Ueberresten von Meeresorganismen zu tun, deren organische Substanz in Kohlenwasserstoffe, in Erdöl und Gas, überging, das in ihnen enthaltene Jod sich aber in wässriger Lösung abtrennte.

Der Markt Bad Hall und nächste Umgebung kann nach Angaben des Gemeindearztes, Herrn Sanitätsrat Dr. Porsche, als ziemlich kropffrei betrachtet werden. Kropf tritt bei der Schuljugend nur ausnahmsweise als Pubertätsstruma auf. Bei den einheimischen Erwachsenen kommt der gewöhnliche Kropf fast nicht vor; hingegen kamen wiederholt Fälle von Jod-Basedow zur Beobachtung, aber wohl nur bei solchen Personen, welche ohne ärztliche Vorschrift die Kur gebrauchten. Bei dem, wie wir sehen werden, enormen Jodgehalt des Trink- und Badewassers kann die Kur natürlich für Jodempfindliche gefährlich werden.

Die Fragen, deren Bearbeitung uns hauptsächlich interessierte, waren folgende:

- 1. Der Jodgehalt der verschiedenen Jodquellen.
- 2. Untersuchung des Schliers. Kann der Schlier als Ort der Entstehung des Jodwassers angesehen werden?
- 3. Untersuchung von Trinkwasser und Bachwasser.
- 4. Jodgehalt der Luft und der Niederschläge.
- 5. Untersuchung des Erdgases auf Jod.
- 6. Untersuchung einiger Nahrungsmittel.
- 7. Jodaufnahme durch das Badewasser.

### Untersuchungsmethoden.

Die Jodbestimmungen in den Mineralwässern wurden nach dem Verfahren von Winkler<sup>1</sup>) ausgeführt. Dies Verfahren lieferte unter Anwendung von Chlorwasser als Oxydationsmittel bei einer Reihe dieser Quellen, besonders bei den schwächern, unter sich vorzüglich übereinstimmende Werte. Bei einigen der stärkern Quellen hingegen, Nr. 7, 10, 11 und 12 der Tabelle 1 versagte das Verfahren vorerst. Die Resultate waren unter sich ganz ungleich und durchweg zu niedrig. So fand man beispielsweise bei 12 Bestimmungen des Jodwassers Nr. 12 Werte zwischen 22,1 und 39,6 mg Jod im Liter, statt 47,5 mg. Als Ursache dieser Misserfolge wurde gefunden, dass die entstandene Jodsäure durch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese Mitt., 14, 175 (1923).

irgendwelche, offenbar organische Stoffe des Wassers teilweise wieder reduziert wird, wodurch Verluste eintreten. Man ging daher zur Verwendung des weniger leicht auskochbaren Bromwassers über und wandte die Vorsicht an, es in ziemlich grosser Menge und unter zwei malen zuzusetzen. So erhielt man schliesslich in allen Fällen genau unter sich übereinstimmende Werte.

Das angewandte Verfahren für diese jodreichen Mineralwässer ist folgendes:

10 cm³ Wasser werden mit einer genau kalibrierten Pipette in ein 50 cm³ Erlenmeyerkölbchen abgemessen, mit einem Tropfen Methylorangelösung versetzt, tropfenweise n-HCl zugefügt, bis zum Umschlag nach Rot und mit weitern 0,1 cm³ HCl angesäuert. Man setzt nun 0,5 cm³ gesättigtes Bromwasser und einige Bimssteingranula zu, kocht auf, fügt nochmals 0,5 cm³ Bromwasser zu und kocht bis auf 4 cm³ ab Der Rückstand wird abgekühlt und mit einem Tropfen Methylorange auf eventuell noch vorhandenes freies Brom geprüft. Es muss eine bleibende Rotfärbung eintreten. Verschwindet sie sogleich wieder, so ist noch Brom da. Dieses kann durch nochmaliges Abkochen entfernt werden. Meist genügt es aber, noch 1—2 weitere Tropfen Methylorange zuzusetzen, bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Die letzten Spuren Brom werden dann durch das Methylorange gebunden. Man fügt nun einen Kristall KJ (ca. 0,05 g) zu und titriert unter Verwendung von löslicher Stärke als Indikator mit n/250-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Titerstellung erfolgte, indem man den Versuch in gleicher Weise mit einer genau eingestellten KJ-lösung (13,06 mg KJ = 10 mg J in 100 cm<sup>3</sup>) wiederholte. Zur Titerstellung sind stets Mengen zu verwenden, welche der zu titrierenden Lösung im Gehalt entsprechen. Der Titer wird täglich neu kontrolliert.

Die Mikrojodbestimmungen in den verschiedenen Materialien wurden im Prinzip nach den von mir ausgearbeiteten Methoden<sup>2</sup>) ausgeführt. Geringe Abweichungen in der Methodik waren teils durch die Laboratoriumsverhältnisse in Bad Hall, teils durch neuere Erfahrungen gegeben.

Als Heizquelle wäre mir das Erdgas (Methan) zur Verfügung gestanden. Da aber besorgt wurde, es könnte jodhaltig sein, verzichtete ich auf seine Benützung und verwendete elektrische Kochplatten und Spiritus-Gasbrenner, die sich ausgezeichnet bewährten.

Das aus einer Apotheke von Bad Hall bezogene destillierte Wasser war für unsere Zwecke unbrauchbar; es enthielt  $10~\gamma$  Jod im Liter. Wir mussten uns das Wasser selbst über Pottasche destillieren.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Siehe Th. von Fellenberg: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes, Ergebn. der Phys., 25, 176 (1926). Siehe auch vorstehende Arbeit.

# 1. Jodgehalt der Mineralquellen von Bad Hall und seine Beziehung zum Chlorgehalt.

Der Hauptbestandteil der Haller Mineralquellen besteht aus Kochsalz. Bei allen Analysen dieser Wässer, gleichgültig, ob sie aus geringerer oder grösserer Tiefe stammen, hatte es sich gezeigt, dass der Jodgehalt stets in einem bestimmten Verhältnis zum Gehalt an Trockenrückstand und somit auch zum Kochsalz steht. Wir setzen daher auch in der folgenden Tabelle neben den Jodgehalt den gleichzeitig durch H. Taub nach Mohr festgestellten Gehalt an Chlor oder streng genommen an Gesamthalogen und berechnen daraus das Verhältnis von Chlor zu Jod.

Die Wasserproben habe ich alle am 26. März erhoben ausser dem Wasser der Johannesquelle. Da dieses Bohrloch gerade in Reparatur war, wurde eine zufällig vorhandene, 5 Jahre alte Probe untersucht.

Tab. 1. Chlor- und Jodgehalt der Mineralwässer von Bad Hall.

							Cl (nach Mohr) mg im Liter	J (nach Winkler) mg im Liter	<u>Cl</u>	Tiefe der Bohrungen m
	1.	Guntherquelle	٠.				363	1,23	295	_
	2.	Bohrloch 5 .					3 040	11,1	272	80
	3.	Bohrloch 14.					4 370	16,6	263	261
	4.	Raglbohrung.					6 760	25,3	267	137
	5.	Bohrloch 1A					6 830	26,5	259	200
	6.	Parkbohrung.					8 680	30,9	281	176
	7.	Bohrloch 1 .					8 350	31,2	268	162
	8.	Tassiloquelle.					9 150	33,1	276	-
		Johannesquelle					11 900	40,6	293	575,6
1	0.	Margarethenque	elle				10 200	45,0	227	143,8
1	1.	Guntherhöhenb	ohi	·loc	eh		12 300	46,8	261	178,8
1	2.	Bohrloch 12.				٠.	11 800	47,5	249	300,2

Das enge Verhältnis von Cl zu J zeigt die grosse Gleichmässigkeit dieser Quellen. Sie unterscheiden sich eigentlich nur durch den Grad ihrer Verdünnung voneinander. Die hier gefundenen Jodgehalte stimmen im ganzen gut überein mit den von verschiedenen Analytikern gravimetrisch erhaltenen. Nur bei der 5 Jahre alten Probe der Johannesquelle habe ich einen um 3—4 mg niedrigeren Wert erhalten. Das Verhältnis Cl:J ist ja hier auch neben der schwachen Guntherquelle das weiteste. Wir werden hierauf noch zurückkommen.

Vergleichen wir das Haller Jodwasser in Bezug auf sein Verhältnis Cl:J mit dem Meerwasser. Nach  $Reith^3$ ) enthält das Meerwasser 43 bis 69  $\gamma$  Jod im Liter; bei einem Salzgehalt von 33,13 % sind es z. B. 43,3  $\gamma$  J. Dieser Salzgehalt entspricht 18,36  $^{0}/_{00}$  Chlor; somit entfallen 18 360 000 Teile Chlor auf 43,3 Teile Jod oder 423 000 Cl:1 J. Das Jod-

<sup>3)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 49, 142 (1930).

wasser von Hall ist, auf gleichen Chlorgehalt bezogen, ca. 1500mal jodreicher als das Meerwasser. Es ist überhaupt das jodreichste Mineralwasser Mitteleuropas.

Man konnte sich nun fragen, in welcher Form das Jod im Haller Jodwasser vorliegt. Ist es als Jodid oder Jodat oder teilweise als freies Jod zugegen?

Wird das Wasser der Tassiloquelle oder eines der Bohrlöcher mit Phenolphtalein versetzt, so tritt eine kaum erkennbare Rötung auf. Das Wasser reagiert ganz schwach alkalisch. P<sub>H</sub> kolorimetrisch nach *Michaelis* bestimmt, ergab 7,3. Weder direkt, noch unmittelbar nach dem Ansäuern lässt sich mit Stärke freies Jod nachweisen. Immerhin färbt sich das angesäuerte Wasser nach kurzer Zeit blau durch Oxydation der in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure durch den Luftsauerstoff. Diese Blaufärbung tritt aber nicht rascher und nicht langsamer ein als bei einer entsprechend behandelten Kaliumjodidlösung gleichen Gehaltes. Wäre etwa Jodat neben Jodid zugegen, so müsste dieses beim Ansäuern mit dem überschüssigen Jodid unter Bildung elementaren Jods reagieren. Eine sofortige Gelbfärbung durch ausgeschiedenes Jod erfolgt bei Zusatz von Nitrit-Schwefelsäure oder durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser zu dem angesäuerten Wasser.

Diese Reaktionen zeigen uns, dass weder freies Jod, noch Jodat in dem Jodwasser zugegen ist, sondern nur Jodid bezw. Jod-Ion, es sei denn, dass etwa geringe Spuren Jod organisch gebunden wären.

# 2. Untersuchung von Erd- und Schlierproben. Der Ort der Entstehung des Jodwassers.

Bei den Jodbestimmungen in Erde und Gesteinen verfuhr ich etwas anders als gewohnt. Die fein gepulverten Materialien wurden in Quarzrohr im Luftstrom geglüht und die Gase durch verdünnte Pottaschelösung geleitet<sup>4</sup>). Der Glührückstand wurde mit Wasser ausgezogen und der Auszug zusammen mit der Vorlage verarbeitet und so das bei Rotglut austreibbare Jod bestimmt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure 1:1 unter Zusatz von etwas Bisulfit behandelt und darnach mit Kali aufgeschlossen.

Wie die Tabelle 2 zeigt, lässt sich die Hauptmenge des Jods bei diesen Materialien beim Glühen austreiben. Die hier angegebene Arbeitsweise hat folgenden Vorteil. Die erste Bestimmung lässt sich mit grosser Genauigkeit ausführen, da man 10 g und mehr verarbeiten kann und nur einige Tropfen Pottaschelösung und etwas Alkohol als Reagentien benötigt. Die Bestimmung im Salzsäureauszug ist auch verhältnismässig genau; am grössten sind die Fehlerquellen beim Aufschluss mit

<sup>4)</sup> Siehe die vorhergehende Arbeit.

KOH, weil hier nur 2 g Material verarbeitet werden können, weil bis zur beginnenden Rotglut erhitzt werden muss und weil grosse Reagensmengen erforderlich sind, deren Jodgehalt in Rechnung zu ziehen ist. Wenn wir also die Hauptmenge des Jods sozusagen verlustlos erhalten können, fallen die Ungenauigkeiten der Aufschliessung nicht mehr stark ins Gewicht.

Ich untersuchte eine Ackererde vom Hadringergut der Landeskurananstalten, eine Gartenerde aus dem Gemüsegarten des Sanatoriums und eine Sandprobe von einem Aufschluss in der Nähe des genannten Gutes, 50 cm unter der Erdoberfläche, direkt unter der Humusschicht entnommen, alles Diluvialbildungen, und ferner mehrere Bohrproben des miozänen Schliers aus verschiedener Tiefe, einen jodwasserführenden Sand und eine in einer Schicht von einigen mm auftretende Glanzkohle von daselbst.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Tab. 2. Jodgehalt in Erd- und Schlierproben.

	Glühverlust des luftt. Materials	Bei Rotglut entweichendes Jod	HCl lösl. nach dem Glühen	J mit HCL ge- löst	Mit KOH auf- schliessbares J	Summe
	$^{0}/_{0}$	γ im kg	0/0	$\gamma$ im kg	γ im kg	im kg
1. Ackererde	9,0	2640	6,0	80	110	2830
2. Gartenerde	11,0	2920	13,4	60	140	3120
3. Diluvialsand, 0,5 m tief	_	90	41,0	60	60	290
4. Parkbohrung, Schlier, 59 m tief	3,7	120	27,8	160	130	410
5. » » 165 m »	6,7	120	38,4	180	130	430
6. » » 169 m »	7,3	980	36,8	290	130	1460
(Jodwasser tritt aus einer Spalte)						
7. BohrlochJohannesquelle, Glanz-						
kohle, 527 m tief	65,1	1200				1200
8. Bohrloch Johannesquelle, jod-						
wasserführ. Sand, 186 m tief.	2,5	1340	25,2	60	80	1480

Der diluviale Sand ist äusserst jodarm; die beiden Erdproben sind im Verhältnis dazu ziemlich jodreich. In einem Diluvialschotter bei Bern hatte ich seinerzeit 970  $\gamma$ , in der darüberliegenden Erde 1570  $\gamma$  J pro kg gefunden, also etwa das anderthalbfache. Die Anreicherung der Erden von Bad Hall ist verhältnismässig grösser; diese Erden enthalten 10 mal mehr als Jod als der darunterliegende Sand. Da eine direkte Verbindung dieser Erden mit den Jodquellen von Bad Hall nicht besteht, muss die Anreicherung wohl durch die Luft und die Niederschläge erfolgt sein. Uebrigens kann die Erde nicht als eigentlich jodreich bezeichnet werden, sondern höchstens als jodreich im Vergleich mit andern Diluvialerden. In Erden des obern Jura (Effingerschichten) hatte ich beispielsweise seinerzeit 6000 bis gegen 11000  $\gamma$  im kg gefunden.

Der Schlier erweist sich, sofern er nicht mit Jodwasser in Verbindung steht (Nr. 4 und 5), als direkt jodarm. Es sind wenige Gesteine, in welchen ich solch niedrige Jodgehalte gefunden habe. Bei Nr. 6, wo Jodwasser aus einer Spalte tritt, steigt der Gehalt auf das  $3^{1/2}$ fache, auf  $1460 \gamma$  an, ist aber auch jetzt noch durchaus nicht hoch.

Der Sand Nr. 8, aus einem Jodwasserhorizont, ist mit 1480  $\gamma$  als Sand verhältnismässig jodreich. In andern tertiären Sanden (Molasse) war nicht über 700  $\gamma$  Jod gefunden worden. Von eigentlichem Jodreichtum kann auch hier nicht gesprochen werden.

Die Glanzkohle mit 1200  $\gamma$  im kg muss ebenfalls als jodarm angesprochen werden. Wilke-Dörfurt<sup>5</sup>) fand bei Kohlen verschiedener Herkunft 850—11170, im Durchschnitt 6000  $\gamma$  J pro kg.

Um zu prüfen, ob es sich bei den beiden mit Jodwasser in Berührung stehenden Proben nur etwa um eingetrocknetes Jodwasser handle oder um fest am Gestein adsorbiertes Jod, wurden Materialproben bei gewöhnlicher Temperatur während 14 Stunden mit der 10-fachen Wassermenge behandelt und dann das Wasser durch Centrifugieren abgetrennt. Bei dem Sand erhielt man eine klare Lösung, bei dem Schlier eine lehmige Suspension, welche sich durch Zusatz von 1% gesättigter Kochsalzlösung und nochmaliges Centrifugieren klären liess.

Man fand in der Schlierprobe (Nr. 6) 20  $\gamma$  J im kg = 1,4 % des vorhandenen Jods, bei der Sandprobe 15  $\gamma$  J = 1,0 % des vorhandenen als wasserlöslich.

Das Jod ist somit recht fest adsorbiert und wird nur schwer an Wasser abgegeben. Es fragt sich nun, ob das Jodwasser als ein Auslaugungsprodukt des Schliers betrachtet werden kann, wie das von geologischer Seite schon angenommen wurde, oder ob nicht vielmehr die Erhöhung des Jodgehaltes beim Kontakt mit dem Jodwasser auf Jodaufnahme aus dem Wasser zurückgeführt werden muss.

Der Schlier ist sehr arm an organischer Substanz. Die Proben schwärzen sich beim Erhitzen nicht; auch tritt kein Geruch nach organischen Stoffen auf. Unter dem Mikroskop gewahrt man nur Gesteinstrümmer; Diatomeenpanzer oder andere Relikte von Organismen konnten nicht wahrgenommen werden.

Die Entstehung des Haller Jodwassers stellte man sich bisher so vor, dass gewaltige Mengen von Meeresorganismen während langer Zeiträume in dem miozänen Meer niedersanken, von Schlamm bedeckt und in sauerstoffreiem Medium in Kohlenwasserstoffe, Erdöl und Erdgas, umgewandelt worden sind, während das in ihnen enthaltene Jod sich als Jodwasser abtrennte.

Wenn wir diese Hypothese mit den gefundenen Tatsachen zusammenhalten, stossen wir auf einige unüberwindliche Schwierigkeiten.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Chem. Ztg., 54, 263 (1930).

- 1. Weshalb lassen sich im Schlier so gut wie keine Reste von Organismen feststellen?
  - 2. Weshalb ist der Schlier so arm an organischer Substanz?
- 3. Weshalb ist der Jodgehalt des Schliers für eine marine Bildung so ausserordentlich niedrig und wie kann der Schlier sein Jod in so weitgehendem Masse abgegeben haben, wenn er sich doch andrerseits im Kontakt mit dem Jodwasser als bedeutend jodreicher erweist und somit die Fähigkeit, Jod adsorptiv festzuhalten, unzweifelhaft besitzt?
- 4. Wie ist es zu verstehen, dass das Jodwasser aus allen Bohrlöchern, gleichgültig, ob es aus geringerer oder aus grösserer Tiefe stammt, dasselbe Verhältnis von Chlor zu Jod, überhaupt dieselbe Zusammensetzung seiner Salze aufweist, die lediglich in verschiedener Verdünnung auftritt? Wäre dies möglich, wenn sich die Bildung des Jodwassers in einzelnen zeitlich und räumlich getrennten Phasen vollzogen hätte. Wie wäre dann diese Uebereinstimmung zwischen Chlor und Jod denkbar, da ja das Chlor aus dem Meerwasser stammt, welcher den eingebetteten Organismen noch anhängt, das Jod aber aus den Organismen selbst?

Diese Widersprüche lassen sich nur dadurch lösen, dass wir annehmen, dass die Entstehung des Jodwassers mit der Bildung des Schliers überhaupt nichts zu tun hat, wenn wir seine Entstehung in eine darunter liegende, von den Geologen als wahrscheinlich angenommene Flyschschicht verlegen. In dieser tiefer liegenden Formation hat sich nach unserer Ansicht die Bildung des Erdöls und Erdgases und des Jodwassers vollzogen. Darüber ist die ca. 1000 m dicke Schicht des jodund petrefaktenarmen Schliers abgelagert worden. Bei der Faltung der nördlichen Kalkalpen ist der Schlier mitgefaltet worden; es haben sich durch den seitlichen Druck Klüfte gebildet, durch welche das Jodwasser in die Konglomeratschichten, welche den Schlier da und dort durchziehen, hinaufgestiegen ist.

Das Jodwasser ist also als solches und zwar als einheitliche Lösung in den Schlier eingedrungen; es hat sich aber nicht in dem Schlier gebildet, nur so erklärt sich seine einheitliche Zusammensetzung. Dass die verschiedenen Jodwasserhorizonte Jodwasser von verschiedener Verdünnung liefern, rührt von eingedrungenem vadosem Wasser her.

Wenn wir also in Schlierproben, welche mit dem Jodwasser in Berührung stehen, einen erhöhten Jodgehalt finden, so ist dies Jod erst nachträglich vom Schlier aufgenommen worden; an und für sich hat der Schlier mit dem Jodwasser genetisch nichts zu tun.

## 3. Untersuchungen von Trinkwasser und Bachwasser.

Die folgende Tabelle gibt den Jodgehalt einiger Trinkwässer wieder. Nr. 1—4 sind Quellwässer, Nr. 5 ist ein Sodbrunnenwasser, Nr. 6 stammt aus einem Schacht, welcher einerseits Jodwasser führt, andrererseits Süsswasser. Die beiden Quellen sind gesondert gefasst.

Tab. 3.	Trinkwässer	non	Bad	Hall
	1 / Win wwwser	con	Duu	TIME.

					γJ	im Liter
	1.	Leitungswasser des Kurhaus	es			54
	2.	Gemeindeleitung				20
	3.	Neue Gemeindeleitung				17
	4.	Schneidergruberwasserleitung				3,5
e	5.	Brunnen Jungdorfer				25
	6.	$Gunthers chachts \"{u}sswasser  .$				35

Diese Jodgehalte sind ausserordentlich hoch. Ich fand beispielsweise im Berner Leitungswasser zu 5 verschiedenen Zeiten  $0.03-0.29~\gamma$  im Liter.  $Me\,Clendon$  und Hathaway geben eine Tabelle mit 69 Trinkwasserproben. Als jodarm bezeichnen sie Wässer mit  $0.01-0.22~\gamma$  (38 Proben), als jodreich solche über  $0.22~\gamma$  J im Liter (31 Proben). Sie fanden bei den jodreichen Wässern, wenn wir von den 4 höchsten Proben absehen, Gehalte bis  $7.7~\gamma$ , bei den 4 höchsten 54.6,~73.3,~105.8 und  $184.7~\gamma$  im Liter. Erst diese allerjodreichsten Trinkwässer, von denen 3 aus Kalifornien, das letzte aus Mexiko stammt, überragen die Haller Trinkwässer im Jodgehalt. Sie stammen möglicherweise aus unmittelbarer Nähe von Erdölgebieten.

Auch Bachwasser aus der Gegend von Hall ist jodreich. In dem oben erwähnten Ternbach wurden  $12~\gamma$ , im Sulzbach  $10~\gamma$  J im L gefunden. In der Nähe des Sulzbachs, einige Meter höher gelegen, befinden sich einige Tümpel, deren einer sich dadurch auszeichnet, dass er im Winter stets später einfriert und im Frühjahr früher auftaut als die übrigen, gleich situierten Tümpel. Zur Zeit unseres Besuches, am  $27.\,\mathrm{März}$ , blühten Sumpfdotterblumen darin, während in den übrigen Tümpeln die Knospen noch geschlossen waren. Temperaturmessungen ergaben in dem warmen Tümpel  $9-10.5\,^{\circ}$  an verschiedenen Stellen, in einem  $50~\mathrm{m}$  nördlich davon gelegenen Tümpel nur  $7-8\,^{\circ}$ . Das Wasser des warmen Tümpels muss aus grösserer Tiefe stammen. Man fand darin  $35~\gamma$  Jod im Liter, also bedeutend mehr als im benachbarten Sulzbach. Eine Bachkresse aus diesem Tümpel enthielt  $1.58~\mathrm{mg}$  Jod im kg lufttrockener Substanz.

Woher stammt nun der hohe Jodgehalt der untersuchten Wässer? Dass es sich nicht etwa um einen Auslaugungsprozess jodreichen Gesteins handeln kann, haben wir weiter oben gezeigt. Man muss wohl annehmen, dass das in der Tiefe vorhandene Jodwasser an manchen Stellen emporsteigt und die Tagwässer jodiert. Bereits das Vorhandensein der Tassilo- und der Guntherquelle zeigt, dass das Jodwasser an gewissen Stellen ohne künstliche Nachhilfe bis zur Erdoberfläche emporgelangt und auch das soeben besprochene Kuriosum des warmen Tümpels spricht dafür.

Wie kann man sich nun den Mechanismus dieses Emporsteigens denken? Wenn es durch hydrostatischen Druck erfolgte, so sollte wohl auch das Jodwasser aus den Bohrlöchern heraufgedrückt werden. Man muss es aber in Wirklichkeit in allen Fällen aus einigen hundert Metern Tiefe heraufpumpen. Spricht das nicht dafür, dass da, wo natürliche Spalten im Schlier vorhanden sind, eine andere Kraft wirkt als der hydrostatische Druck? Als die treibende Kraft möchte ich dieselbe Kraft ansehen, welche diese Spalten gebildet hat, den Erddruck, der von der Faltung der nördlichen Kalkalpen her noch weiter auf dieses Gebiet einwirkt und das in den entstandenen Klüften liegende Jodwasser allmählig heraufpresst. Da die Bohrlöcher in festem, nicht zerklüftetem Schlier liegen, kann sich in diesem Falle der Erddruck nicht auswirken.

Wenn unsere Theorie richtig ist, sollte es möglich sein, an solchen Stellen, wo natürliche Klüfte vorhanden sind, u. U. ergiebige freifliessende Jodquellen zu erbohren.

Solche Stellen wären aufzusuchen, indem man das Wasser der Bäche systematisch ihrem Lauf entlang auf ihren Jodgehalt untersucht. Besonders jodreiches Wasser müsste auf solche Klüfte hinweisen.

#### 4. Jodgehalt der Luft und der Niederschläge.

Wie bereits *Chatin* nachgewiesen hatte, geben alle Gewässer Jod an die Luft ab. Es war interessant, zu prüfen, ob sich dies auch für das Haller Jodwasser nachweisen lasse. Dieses Wasser reagiert ganz schwach alkalisch. Bei Zusatz von Phenolphtalein tritt ein allerdings kaum bemerkbarer, roter Schimmer auf; P<sub>H</sub> ergab, wie oben erwähnt, kolorimetrisch nach *Michaelis* bestimmt, 7,3.

Da nun Jod durch alkalische Medien zurückgehalten wird, war es nicht von vorne herein klar, ob nun dieser niedrige Alkalitätsgrad den Jodverlust verhüte oder nicht. Bei den grossen Jodreservoirs der Kuranstalten tritt gelegentlich ein ganz leichter jod- oder jodoformähnlicher Geruch auf, der allerdings für ein Entweichen von Jod sprechen dürfte.

Bei der Besprechung der einzelnen Mineralquellen haben wir erwähnt, dass von der Johannesquelle eine 5 Jahre alte Probe untersucht worden ist und dass sie einen etwas zu niedrigen Jodgehalt ergeben hat. Wenn man Haller Jodwasser in Flaschen aufbewahrt und mit Korkstopfen verschliesst, die mit Filterpapier umwickelt sind, so macht sich mit der Zeit eine Blaufärbung dieses Papiers bemerkbar. Auch das spricht ja für ein Entweichen elementaren Jods aus dem Wasser. Es wurden nun noch folgende Versuche angestellt:

Eine Emailschale von 260 cm<sup>2</sup> Bodenfläche und 8 cm Höhe, welche etwas sehr verdünnte Pottaschelösung enthielt, wurde in einem Jodwasserreservoir (Kurhausreservoir) auf die Oberfläche des Wassers ge-

legt und 50 Stunden lang dort belassen. Die Luft, welche über dem Jodwasser steht, hatte also Gelegenheit, einen Teil ihres Jods an die Pottasche abzugeben. Man fand in der Pottasche 9,5  $\gamma$  Jod. Das macht auf die Oberfläche von 1 m² in 24 Stunden 168  $\gamma$  Jod.

Da bei unbewegter Atmosphäre die Jodanreicherung unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche am grössten sein muss, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass als Absorptionsgefässe grosse Uhrgläser verwendet wurden, die auf einem im Jodwasser ruhenden Brett ruhten. Der Rand der Uhrgläser befand sich diesmal 4 cm über der Flüssigkeitsoberfläche, während die Randhöhe beim vorigen Versuch 8 cm betragen hatte. Man fand diesmal 230  $\gamma$  Jod pro m² in 24 Stunden, also der Theorie gemäss einen deutlich höhern Wert als bei der grössern Randhöhe.

Diese Versuche zeigen uns, dass tatsächlich messbare Jodmengen aus dem Jodwasser in die Luft entweichen, obschon sie im Verhältnis zum Jodgehalt des Wassers äusserst gering sind. Da nun aber auch alle Süsswässer Jod an die Luft abgeben, konnte man vermuten, dass der Jodgehalt der Luft in Bad Hall gegenüber andern Orten deutlich erhöht sei. Fliesst doch auch die gewaltige Menge Badewasser (170000 Bäder zu durchschnittlich 1,41 g Jod = 240 kg Jod jährlich) in die Süsswässer. Die folgenden Versuche sollten darüber Auskunft geben.

Es wurden zwei Jodbestimmungen in Luft nach der früher von mir <sup>6</sup>) angegebenen Verfahren und in demselben Apparat vorgenommen. Die Luftentnahme erfolgte 1 m über dem Boden. Man erhielt folgendes Ergebnis:

1. Ort: 40 m nördlich der Tassiloquelle im Tal des Sulzbach vor einer kleinen, mit Obstbäumen bestandenen Wiese.

Zeit: 22. März 1930, 10 Uhr 10 bis 11 Uhr 40.

Witterung: Am 20. März regnerisch, am 21. sonnig, aber kühl, am Tage der Untersuchung morgens leicht bedeckt, von 10—10 Uhr 30 schwache Sonne, dann wieder leicht bedeckt. Ziemlich windstill. Lufttemperatur  $6-7^{1/2}$ °.

Gefördertes Luftquantum 6,8 m³. Die Absorptionslösung wurde zu 3 Einzelanalysen verwendet, welche unter sich gut übereinstimmten. Man fand 3,8  $\gamma$  Jod pro m³.

2. Ort: 100 m westlich Schneidergrubengut in kleiner Mulde vor einem Winterweizenacker.

Zeit: 1. April 1930, 9 Uhr 18 bis 10 Uhr 18.

Witterung: Am 31. März prächtig, nachts kalt, starker Reif, der während der Analyse teilweise verdunstete. Ziemlich windstill. Lufttemperatur  $5\frac{1}{2}$ —8°.

<sup>6)</sup> Diese Mitt., 15, 251 (1924).

Gefördertes Luftquantum 4,5 m³. Die Absorptionslösung wurde zu 2 Einzelanalysen verwendet, welche unter sich gut übereinstimmten. Man fand 4,9  $\gamma$  Jod pro m³.

Es sind dies die beiden höchsten Jodgehalte, welche ich bisher in Luft gefunden habe. In Bern wurden bei 14 Analysen, wobei die Luft teilweise direkt über der Erdoberfläche entnommen worden war, 0,03 bis 1,90, durchschnittlich 0,56  $\gamma$  und in einem Einzelfall 2,5  $\gamma$  pro m³ erhalten.

Bei einem hohen Jodgehalt der Luft ist auch mit einem erhöhten Jodgehalt der Niederschläge zu rechnen, da die Luft ja durch jeden Niederschlag ausgewaschen und eines Teiles ihres Jods beraubt wird. Die folgende Tabelle gibt einige Werte wieder, die ich in selbst gesammeltem Regenwasser (Nr. 1—3), in Pfützenwasser und in alten Schneeproben gefunden habe.

Tab. 4.	Jodgehalte	von Niederschlägen.
		<i>j</i>

																2	J im	Liter
1.	Regenwasser	vom	19. I	II .										٠.			22	
2.	>	>>	19./20	. III			٠.										9	
3.		>>	26. I	II .										٠,			11	
4.	Schnee vom	16./17	7. II,	von ]	Dr.	Ta	ul	g	esa	mn	nel	t.					46	
5.	alter Schnee,	a. 9.	II gef	allen	, a.	18	. II	v.	Dı	r. T	a u	ιb	ges	am	ıme	elt	65	
6.	alter Schnee,	am	9. II g	gefall	en,	an	n ·1	9.	III	g	esa	mn	elt	· .			61	
7.	Pfütze beim	Sanat	orium	nacl	n d	em	Re	ge	n v	von	1	9.	III				74	
8.	Pfütze im He	of vo	m Ku	rhaus	, n	ach	de	em	Re	ege:	n v	on	ı 1	9.	III		45	

Die Werte für Regenwasser müssen als sehr hoch bezeichnet werden. In Bern wurde in rauchgeschützter Lage im Durchschnitt von 28 Niederschlägen 0,93 γ pro Liter gefunden. Der maximale Wert beträgt dort 3,8 γ. Der Schnee Nr. 4 gibt einen noch bedeutend höhern Wert als die Regenproben. Da der Schnee langsam fällt, kann er u. U. viel mehr Jod aus der Luft aufnehmen als der rascher fallende Regen.

Die im alten Schnee Nr. 5 und 6 gefundenen Zahlen zeigen, wie viel Jod nachträglich etwa noch aufgenommen worden ist. Da bei dem langen Liegen in der Nähe des mit Braunkohlen geheizten Kurhauses auch das aus den Verbrennungsgasen stammende Jod mit in Betracht fällt, sind diese beiden Werte natürlich nur von bedingtem Interesse. Dasselbe gibt von den Pfützenwässern Nr. 7 und 8.

Die Luft von Bad Hall verdankt ihren Jodreichtum dem aus den Gewässern aufsteigendem Jod.

## 5. Untersuchung des Erdgases auf Jod.

Man suchte auch der Frage näher zu treten, ob das Erdgas Jod enthält. Ich liess dies Gas, welches einem Gasometer entnommen wurde, 19 Stunden lang durch den bei der Luftanalyse verwendeten Absorptionsapparat streichen und zwar mit einer Geschwindigkeit von 1,44 Liter pro Minute. Im ganzen passierten 1,63 m³ Gas den Apparat. Die Absorptionslösung wurde zu 3 Parallelbestimmungen verwendet, wobei man in guter Uebereinstimmung 21,2 γ Jod pro m³ Gas fand.

Das dem Gasometer entnommene Erdgas enthält also tatsächlich Jod in gut nachweisbarer Menge. Als man nun aber das Wasser, welches im Gasometer als Absperrflüssigkeit diente, untersuchte, zeigte es sich, dass das im Gas gefundene Jod jedenfalls nicht in seiner Gesamtheit in dem direkt aus dem Bohrloch hervorquellenden Gas enthalten sein kann. Das Sperrwasser ist Wasser der Kurhausleitung mit ursprünglich 54  $\gamma$  Jod im Liter. Das dem Gasometer entnommene Wasser enthielt nur noch 6  $\gamma$ . Ein gewisser, vielleicht beträchtlicher Teil des im Gas gefundenen Jods muss somit der Sperrflüssigkeit entstammen. Es ist aber trotzdem anzunehmen, dass das Gas schon im Erdinnern bei der Berührung mit Jodwasser Jod aufnimmt, da wir gesehen haben, dass das Jodwasser Jod auch an die Atmosphäre abgibt.

Bei der Gasuntersuchung wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Verbrennen der Pottascherückstände jedesmal ein paraffinartiger Geruch auftrat. Das Gas enthält somit höhere Kohlenwasserstoffe, die an und für sich kaum flüchtig sind, gelöst. Beim Durchstreichen durch das Absorptionsgefäss wurden diese Verbindungen dann niedergeschlagen. Wenn aber das Gas beim Durchstreichen durch Flüssigkeiten höhere Kohlenwasserstoffe abgibt, so sollten sich solche auch in dem Jodwasser vorfinden. Man hat nun tatsächlich im Jodwasser organische Stoffe in kleiner Menge nachgewiesen (12,9 mg organischer C im Liter in der Tassiloquelle). Es dürfte sich bei diesen organischen Stoffen wohl um dieselben Stoffe, um kolloidal gelöste höhere Kohlenwasserstoffe handeln, also um Spuren von Erdöl.

## 6. Jod in Nahrungsmitteln.

Es wurden Milch und Spinat untersucht. Die Milch ist vom Hadringergut der Landeskuranstalten, welches auf demselben diluvialen Hügel liegt, wie Bad Hall und seine Kuranstalten. Der Spinat ist aus der Gärtnerei des Sanatoriums. Ueber die Erde des Hadringerguts und der Gärtnerei sind wir bereits orientiert (siehe Tabelle 2). Wir vergleichen die Materialien mit solchen aus der Gegend von Bern, also einer Gegend mit Kropfendemie. Es wurde gefunden:

		Bad Hall γ im kg	Muri bei Bern γ im kg
Winterspinat, auf Trockensubst. ber.		1300	580
Milch		36	19

Spinat ist eine Pflanze, welche auf Jod anspricht. Sie lässt sich durch Joddüngung stark mit Jod anreichern. Bei Winterspinat ist infolge

des langsamen Wachstums mit einer ziemlichen Jodaufnahme durch die Luft zu rechnen. Immerhin handelt es sich nicht etwa um überwinterte Blätter, sondern um junge, im Frühjahr gewachsene. Wir sehen in Bad Hall einen bedeutenden Mehrwert gegenüber Bern. Da die Erde, wie wir gesehen haben, ziemlich jodarm ist, kommen offenbar der Regen und die Luft als Jodlieferanten mehr in Betracht.

Die Milch ist ebenfalls ziemlich jodreicher als diejenige von Bern. Auch hier dürfte wohl das Wasser, welches die Kühe getrunken haben, Wasser der Gemeindeleitung mit 20  $\gamma$  J im Liter, mehr zu der Erhöhung beigetragen haben, als das auf dem Hadringergut gewachsene Heu; denn Gras spricht, soweit bekannt, nicht sehr auf Joddüngung an.

#### 7. Untersuchung von Harnproben.

Die Harnproben von 4 Männern wurden untersucht und zwar wurde der Nachtharn gesammelt, die Zeit, in welcher er produziert wurde und sein Jodgehalt bestimmt und daraus die Jodausscheidung in 24 Stunden berechnet. Man fand:

		Alter	Jodausscheidung
1. K. L. Kassier		27 J	32
2. J. B. Arbeiter		35 J	20
3. H. B. Amtsdiener		38 J	79
4. G. Sch. Schlosser.		46 J	47

An kropffreien Orten hatte ich seinerzeit in der Regel unter 20  $\gamma$  Jod in der 24-stündigen Ausscheidung gefunden. Hier sind es in einem Fall 20, in den übrigen Fällen mehr bis zu 79  $\gamma$ .

Der Amtsdiener H. B. mit der höchsten Jodausscheidung wohnt im Kurhaus und trinkt das Wasser der Kurhausleitung mit 54  $\gamma$  im Liter, während den übrigen Versuchspersonen die Gemeindeleitung mit nur 20  $\gamma$  zur Verfügung steht.

Die gefundenen Jodwerte sind nicht besonders hoch und werden von Bewohnern der Meeresküste, welche teilweise von Fischen leben, im Durchschnitt überstiegen. Die Erhöhung gegenüber kropffreien Gegenden dürfte in Bad Hall hauptsächlich von dem jodreichen Wasser und zum Teil auch von der jodreichen Luft herrühren.

### 8. Untersuchung über die Jodaufnahme durch das Badewasser.

Jod wird ständig durch die Haut abgegeben; es lässt sich im Schweiss nachweisen. Ich habe seinerzeit<sup>7</sup>) festgestellt, dass die Ausscheidung durch den Harn nach einem elektrischen Schwitzbad gewaltig herab-

<sup>7)</sup> Biochem. Zeitschr., 142, 246 (1923).

gesetzt war, indem das Jod statt durch die Nieren durch die Haut abgegeben wurde. Bei der grossen Durchlässigkeit der Haut für Salze ist anzunehmen, dass Jod bezw. Jodid durch die Haut nicht nur abgegeben, sondern bei anderer Versuchsanordnung auch aufgenommen wird.

J. F. Crippa<sup>8</sup>) hat bereits die Aufnahme von Jod beim Baden in Haller Jodwasser und seine nachherige Ausscheidung durch den Harn nachgewiesen. Jene Versuche sind nur qualitativer Art. Uns interessierte es, die Jodaufnahme wenigstens in einem Fall annähernd quantitativ zu verfolgen.

Der Versuch wurde nach 3-tägiger Anwesenheit in Bad Hall vorgenommen. Am zweiten Tag wurde leider ein Schluck Jodwasser getrunken, wodurch der Jodgehalt des Anfangsharns jedenfalls beeinflusst wurde. Der Nachtharn von 10 Stunden wurde gesammelt, frühmorgens ein starkes Jodbad genommen und wiederum die Harnausscheidung der nächsten 10 Stunden gesammelt und auf Jod untersucht.

Das Badewasser bestand aus 50 Liter gewöhnlichem Wasser und 100 Liter Jodwasser aus einem Reservoir (Mischung verschiedener Bohrlöcher). Es enthielt 6,3 g Kochsalz im Liter entsprechend 13,3 mg Jod und war also noch deutlich hypotonisch. Das Bad dauerte <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde.

Der Harn der letzten 10 Stunden vor Anwendung des Bades enthielt insgesamt 144  $\gamma$  Jod, der Harn der nächsten 10 Stunden nach dem Bad 434  $\gamma$ , die Differenz betrug 290  $\gamma$ . Nach frühern Versuchen kann man annehmen, dass nach 10 Stunden ungefähr 60 % des aufgenommenen Jods wieder ausgeschieden sind. Danach würde sich die Gesamtaufnahme durch das Badewasser zu ungefähr 480  $\gamma$  Jod berechnen. Es macht dies 0,024 % des im Badewasser vorhandenen Jods aus und entspricht andererseits dem Jod, welches in 36 cm³ Badewasser enthalten ist.

Das Haller Jodwasser soll nur nach ärztlicher Verordnung neben der Badekur getrunken werden und zwar werden Mengen von 1-5 Deziliter Tassiloquelle täglich verschrieben, wodurch ungefähr 3-17 mg Jod aufgenommen werden. Es sind dies ganz ungeheure Mengen, verglichen etwa mit unserm jodierten Salz (49  $\gamma$  Jod pro Tag). Die Jodaufnahme kann in einem Tag mehr betragen als durch das jodierte Salz in einem ganzen Jahr. Für jodempfindliche Personen ist das Jodwasser nicht ungefährlich. So bekam letztes Jahr eine Begleitperson eines Patienten, welche von dem Haller Jodwasser trank (ca. 6 Deziliter innerhalb zweier Tage), schon nach einigen Tagen Herzbeschwerden, Schwellung der vorher normalen Schilddrüse und allgemeines Zittern, und musste Bad Hall verlassen. Von den Einheimischen wird das Jodwasser in der Regel

<sup>8)</sup> Wiener klin. Wochenschr. 1927, No. 27.

nicht getrunken. Wenn sie es aber trinken, scheint es für sie auch bei Einnahme grosser Mengen ganz ungefährlich zu sein, da sie von Jugend auf an ein höheres Jodniveau gewöhnt sind und nicht unter Kropfendemie leiden.

#### Zusammenfassung.

Die Untersuchung der verschiedenen Jodquellen bezw. Bohrlöcher von Bad Hall ergaben, abgesehen von der schwachen Guntherquelle mit 1,23 mg Werte zwischen 11,1 und 47,5 mg Jod im Liter. Diese Quellen gehören zu den stärksten Jodquellen Mitteleuropas.

Das Verhältnis von Chlor zu Jod ist überall so gut wie dasselbe. Auf gleichen Chlorgehalt bezogen sind diese Quellen 1500 mal jodreicher als Meerwasser.

Das Jod ist als Jodid bezw. Jodion im Wasser enthalten.

Die Erde von Bad Hall ist ziemlich jodarm. Der Schlier, das miozäne lehmig-mergelige Gestein, aus welchem das Jodwasser austritt bezw. erbohrt wird 'ist äusserst jodarm und auch sehr arm an organischer Substanz und an Petrefakten. Er kann nicht als Bildungsstätte des Jodwassers angesprochen werden. Das Jodwasser dürfte in einer darunterliegenden Schicht entstanden und bei der Faltung der nördlichen Kalkalpen in den gleichzeitig gefalteten Schlier hineingepresst worden sein.

Die Trinkwässer und Bachwässer von Bad Hall sind sehr jodreich. Ihr Jodgehalt kann nicht von einer Auslaugung jodreichen Gesteins herrühren, da solches fehlt. Diese Wässer müssen durch Jodwasser, welches aus der Tiefe aufsteigt, jodiert werden.

Das Haller Jodwasser gibt geringe Mengen Jod an die Luft ab. Die Luft und die Niederschläge von Bad Hall sind sehr jodreich infolge des aus den Gewässern entweichenden Jods.

Die Nahrungsmittel von Bad Hall sind, soweit untersucht (Winterspinat und Milch), recht jodreich.

In 4 Harnproben wurden Jodgehalte gefunden, welche in drei Fällen als ziemlich hoch, im Vergleich mit Harnen von der Meerküste aber eher als niedrig bezeichnet werden können.

Es wurde durch ein halbstündiges Bad in Jodwasser (6,3 g Salz mit 13,3 mg Jod im Liter) eine Jodaufnahme durch die Haut von ca. 0,48 mg entsprechend 36 cm<sup>3</sup> Badewasser nachgewiesen.