Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Teil VIII, Ueber das Freiwerden elementaren Jodes aus Erde

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Geilinger, H. / Schweizer, K.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **15 (1924)**

Heft 6

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984401

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

fand man in der Regel ähnliche Gehalte, anderseits wieder starke Verschiedenheiten bei chemisch ähnlichen, mineralogisch unterscheidbaren Mineralien, wie bei den Quarzen. Halogenhaltige Mineralien zeichneten sich nicht durchwegs durch besonders hohen Jodgehalt aus. Bei der Metamorphose der Mineralien kann Vermehrung durch Jodaufnahme aus der Umgebung (Pyrit in Brauneisenstein) oder Verminderung durch Jodabgabe an die Umgebung (Cuprit in Kupfer) eintreten.

Die Bindung des Jodes in den Mineralien, Gesteinen und Erden kann verschieden erfolgen; an gewisse Schwermetalle kann es direkt als unlösliches Jodid gebunden sein, in Mineralien der Apatitgruppe und gewissen andern halogenhaltigen Mineralien ist komplexe Bindung wahrscheinlich. Sie mag auch bei Gesteinen und Erden auftreten. In den meisten Fällen glauben wir Einlagerung und Adsorption von löslichen Jodiden der Alkalien und alkalischen Erden annehmen zu müssen.

Die Gesteine reichern sich in der Regel bei der Verwitterung an Jod an. Noch weit jodreicher als die verwitterten Gesteine sind die daraus hervorgegangenen Erden. Bei den Erden erfolgt die Anreicherung ausser durch Adsorption auch durch Anlagerung von elementarem Jod an die organische Substanz. Saure Gesteine und Erden adsorbieren leichter Jodionen als basische. Die Erden erhalten ihr Jod zum Teil von verwesenden Pflanzen, welche es nicht nur aus der Erde selbst, sondern auch aus der Luft aufnehmen (Flechten und Algen). Totes Pflanzenmaterial gibt sein organisch gebundenes Jod beim Verwesen nur sehr allmählich ab.

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLENBERG, Dr. H. GEILINGER und Dr. K. SCHWEIZER.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Vorstand: Dr. J. Werder.)

VIII.

Ueber das Freiwerden elementaren Jodes aus Erde.

Es ist bereits früher[62]) von dem einen von uns bewiesen worden, dass elementares Jod aus der Erde aufsteigt und sich der Atmosphäre mitteilt. Es zeigte sich nun, dass, wie erwartet, die Erde die Fähigkeit hat, aus Jodiden Jod frei zu machen. Versetzt man beispielsweise Erde in einer bedeckten Glasschale mit einer 1—2%igen KJ-lösung und hängt einen Stärkestreifen darüber, so wird dieser bereits nach Stunden gebläut. Am nächsten Tage lässt sich das Jod schon durch den Geruch erkennen. Daneben tritt oft auch Jodoformgeruch auf.

[62]) *Th. von Fellenberg*, Biochem. Zeitschr., **139**, 423, 1923.

Dieser Vorgang ist von grosser Wichtigkeit für den Kreislauf des Jodes. Er ist auch von Bedeutung für den Jodhaushalt der Pflanzen. Wir suchten ihn deshalb etwas gründlicher zu studieren. Wenn eine Erde alles Jod freimacht, welches ihr in Form von Jodiden etwa durch das Wasser zugeführt wird, und das freie Jod, welches sie durch die Niederschläge erhält, auch nicht zu binden vermag, so wird sie den auf ihr wachsenden Pflanzen durch die Wurzeln weniger Jod mitteilen können. Das aufsteigende Jod kann dann allerdings durch die Blätter teilweise aufgenommen werden; der grösste Teil davon entweicht aber mit den Luftströmungen. Eine Erde, welche viel Jod bindet und wenig in elementarer Form freimacht, ist für die Pflanzen jedenfalls eine bessere Jodquelle, gleichen ursprünglichen Jodgehalt der Gesteine und des zufliessenden Wassers vorausgesetzt, als eine, welche wenig Jod bindet und viel freimacht.

Wodurch wird nun die Jodabspaltung aus Jodiden bewirkt? Man konnte an anorganische Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, oder an Katalysatoren, wie Eisen- oder Manganverbindungen denken. Es konnten aber auch Mikroorganismen oder von solchen gebildete Enzyme, vielleicht ganz allgemein Oxydasen, in Betracht kommen.

Zu den grundlegenden Versuchen dienten hauptsächlich zwei Erdproben, welche uns vom Zentralverwalter der schweizerischen landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsanstalten, Herr Dr. *A. Schmid*, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden sind. Es sind dies eine gedüngte und eine ungedüngte Erde von der Versuchsanstalt Liebefeld. Die geologische Unterlage des Liebefeldes ist Diluvium und besteht aus den Schottern der letzten Eiszeit.

Die ungedüngte Erde (Wiesland) liegt seit 25 Jahren brach. Es wird dort auch nicht geweidet. Die gedüngte Erde hatte als letzte Kultur Topinambour getragen. Im Frühling 1923 war sie pro ha mit 366 hl Jauche, 800 q Stallmist, 300 kg Thomasmehl und 333 kg Kalisalz gedüngt worden. Die Probeentnahme erfolgte am 18. Mai 1923. Die Versuche wurden alle in der nächsten Zeit durchgeführt.

Ausser diesen beiden Erden benützten wir einige bereits in den vorhergehenden Arbeiten besprochene.

Man versetzte verschieden vorbehandelte Erdproben bald unter aeroben, bald unter anaeroben Verhältnissen mit Jodkaliumlösung und prüfte auf Freiwerden von Jod. In manchen Fällen begnügte man sich mit dem qualitativen Nachweis durch in die Gefässe eingehängte Stärkestreifen und beobachtete die Zeit, die bis zur Blaufärbung verstrich und die Intensität der Färbung; in andern Fällen saugte man Luft oder Kohlendioxyd über die mit Jodkaliumlösung befeuchteten Proben und absorbierte das entwickelte Jod in Pottaschelösung, um es quantitativ zu bestimmen.

Wir vermuteten zuerst, die Wirkung könnte durch salpetrige Säure hervorgerufen werden. Allerdings zeigte es sich dann bald, dass ungedüngte Erde in der Regel bedeutend mehr Jod freimacht als gedüngte,

während man die Anwesenheit von salpetriger Säure eher in der gedüngten Erde vermuten sollte. Man prüfte folgendermassen auf salpetrige Säure: Je 50 g feuchte Erde vom Liebefeld wurden ohne Kaliumjodidzusatz in Erlenmeyerkolben gebracht. Streifen von Jodkalium-Stärkepapier wurden hineingehängt und die Kolben bei 32° aufgestellt. Weder bei ungedüngter, noch bei gedüngter Erde wurde innert zwei Tagen die geringste Bläuung wahrgenommen. Auch beim Andrücken des Papiers an die Erde bläute es sich nicht. Demnach wäre salpetrige Säure als Ursache der Jodentwicklung wenigstens bei diesen Erden auszuschalten.

Man suchte nun noch durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen, ob etwa Bakterien im Stande sind, aus Jodid Jod freizumachen, wenn man ihnen einerseits Nitrat zur Verfügung stellt und andrerseits durch die Gegenwart von Dextrose dafür sorgt, dass Säure entstehen kann, welche aus dem entstandenen Nitrit salpetrige Säure bilden kann.

Als Nährboden wählte man Nähragar mit 0,7% Stärke, 0,86% Dextrose, 0,0086% KNO_3 und wechselnde Mengen KJ von 0,002, 0,01 und 0,05%. Die Stärke sollte als Indicator für das entstehende Jod dienen.

Man verwendete folgende Mikroorganismen: Bact. coli, 2 Stämme, Bact. lact. aerogenes, Actinomyces chromogenes, Rötelbacterien (Bact. erythrogenes), Bact. fluorescens, Bact. vulgare, Bact. mycoides. Ferner wurde auch mit einer Aufschwemmung einer frischen Erdprobe von einem Wegbord geimpft. Es wurden mit dem genannten Nährboden Platten gegossen und Aufstriche der Bakterienkulturen gemacht.

Innert 8 Tagen trat nirgends eine Reaktion auf. Wurde aber eine Platte mit Jod-Jodkalium-Lösung betupft, so erhielt man sogleich dunkelblaue Flecken, die aber nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden wieder verschwanden. Das zeigte uns, dass auch das eventuell durch die Bakterien frei gewordene Jod gleich wieder durch den Nährboden gebunden wurde. Die Versuche sind nicht entscheidend über die Frage, ob Bakterien Jod freimachen können, aber sie zeigen uns, dass organische Substanz die Entwicklung freien Jodes unter Umständen stark hemmen kann. In einer porösen Erde, die der Luft freien Zutritt gestattet, braucht natürlich die Hemmung nicht so gross zu sein, wie bei diesen Plattenversuchen, wo die Luft nur die Oberfläche einer kompakten Schicht bestreichen konnte.

Da die Frage nach der Mitwirkung der Bakterien oder deren Enzyme bei der Entwicklung von Jod aus Erden auf diese Weise nicht zu entscheiden war, suchten wir ihr auf andere Weise näher zu treten. Man behandelte die ungedüngte Erde vom Liebefeld mit verschiedenen bakterienschädigenden Agentien und untersuchte danach ihre jodabspaltende Wirkung. Als bakterienschädigend wurde feuchte Hitze angewandt, als bakterienwachstumshemmend, die Enzyme aber nicht schädigend, Toluol. Das Toluol, 5 und 0,5%, blieb während der ganzen Versuchsdauer in der Erde.

Der Nachweis des Jodes geschah durch eingehängte Stärkestreifen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, wobei die positive und negative Reaktion mit + und — bezeichnet ist.

Jodentwicklung aus ungedüngter Erde vom Liebefeld nach Behandlung mit feuchter Hitze und mit Toluol.

Tab. 1.

	Kontrolle	½ Stunden ström. Dampf	½ Stunden 120°	Toluol 0,5 %	Toluol 5 %
2½ Stunden . . .	++	—	—	+	—
5½ Stunden . . .	+++	+	—	++	(+)
22 Stunden	+++	++	++	++	+
2 Tage	+++	++	++	++	++
		Neue Stärkestreifen eingehängt.			
3 Stunden später . .	+++	+	—	+	(+)
6 Stunden später . .	+++	++	(+)	++	+
2 Tage später . . .	+++	++	++	++	++
4 Tage später . . .	+++	++	++	++	++
7 Tage später . . .		Neue Stärkestreifen.			
5 Stunden später . .	+++	++	(+)	++	++

Keimzahlbestimmungen ergaben folgendes:

	Versuchsbeginn	6 Tage später
Kontrolle	780 000	500
½ Stunden ström. Dampf . .	100	0
½ Stunden 120°	300	0
Toluol 0,5 %	450 000	4000
Toluol 5 %	—	7000

Die Kontrolle entwickelt nicht nur mit unverminderter, sondern sogar mit beschleunigter Schnelligkeit Jod. Als nach 2 Tagen der Stärkestreifen erneuert wurde, war er 3 Stunden später dunkler gefärbt als am Anfang nach ungefähr derselben Zeit; selbst nach 14 Tagen sehen wir noch keine Abnahme der Wirkung. Dabei ist die Keimzahl während der ersten 6 Tage von 780000 auf 500 zurückgegangen, offenbar durch die schädigende Wirkung des entwickelten Jodes. Dass trotzdem das Freiwerden von Jod stets andauert, zeigt uns, dass Bakterien dabei kaum beteiligt sind. Das geht auch aus den übrigen Versuchen hervor. Durch die feuchte Hitze bei 100 und bei 120° haben wir eine nahezu vollständige Abtötung der Bakterien erreicht. Trotzdem findet eine Jodentwicklung statt, die der Kontrolle nicht sehr nachsteht und die auch weiter anhält, nachdem innert den ersten 6 Tagen alle Bakterien abgestorben sind. Bei Zusatz von Toluol ist die Keimzahl um nicht ganz die Hälfte gesunken; davon bleibt nach 6 Tagen noch 1 % zurück. Die kontrollierbare Jodentwicklung ist ähnlich, wie nach dem Erhitzen im strömenden Dampf. Aehnlich verhält sich die Probe mit 5 % Toluolzusatz. Wir sprechen hier von kontrollierbarer Jodentwicklung, weil ein Teil des Jodes sich im Toluol gelöst und sich so der Reaktion entzogen haben könnte.

Unsere Versuche sprechen somit weder für die Tätigkeit von Bakterien, noch machen sie die Wirkung von organischen Enzymen wahrscheinlich, obgleich sie diese auch nicht ganz ausschliessen.

In einer weitern Versuchsreihe suchten wir nun die bakterien- und enzymschädigenden Einflüsse auf die Spitze zu treiben, um die Frage, ob Enzyme oder anorganische Katalysatoren die besprochene Wirkung ausüben, möglichst zu entscheiden. Dieselbe ungedüngte Erde vom Liebefeld, wie in der vorhergehenden Versuchsreihe, wurde benützt. Man setzte sie verschiedenen Hitzewirkungen aus, von denen anzunehmen war, dass sie ein Enzym vernichten würden. Auch wo trocken erhitzt wurde, handelte es sich in Wirklichkeit um ein zum Teil feuchtes Erhitzen, da die Erde am Anfang 17% Wasser enthielt.

Nach dem Erhitzen setzte man 2% Kaliumjodid als sterile, wässrige Lösung hinzu und hängte sterile Stärkestreifen in die Kölbchen.

Jodentwicklung aus ungedüngter Erde vom Liebefeld nach verschiedenartiger Sterilisation.

Tab. 2.

	Kontrolle	1 St. 120° feucht	1 St. 120° feucht dann 4 St. 110° tr.	1 St. 160° trocken	6 St. 110° trocken	geglüht
16 Stunden . .	+++	—	—	+	(+)	+++
5 Tage . . .	+++	—	—	++	++	+++
7 Tage . . .	+++	—	—	++	++	+++

Die Sterilitätsprüfung ergab bei dem Versuch mit 6-stündigem Erhitzen auf 110° 4 Kolonien auf eine grosse Platinöse (ca. 0,01 g), bei der Kontrolle 30 Kolonien. Alle übrigen Proben waren steril.

Die feuchten Erhitzungsarten hatten eine starke Schädigung zur Folge. Die geglühte Erde endlich war in ihrer Wirkung nicht nur nicht gehemmt, sondern sie reagierte sogar noch bedeutend stärker als die Kontrolle. Es geht dies aus der Tabelle nicht hervor, da wir bei der Andeutung der Stärke der Reaktion nicht über 3 Kreuze hinausgehen.

Unsere Versuche zeigen, dass nur anorganische Katalysatoren für die jodabspaltende Wirkung der Erde angesprochen werden müssen. Die Wirkung der verschiedenen Erhitzungsarten lässt sich folgendermassen befriedigend erklären.

Bei der Reaktion der unveränderten Erde gelangt nicht das ganze in Freiheit gesetzte Jod zur Beobachtung. Ein Teil wird durch die organischen Bestandteile der Erde gebunden, wie wir dies bereits bei den Bakteriennährböden gesehen haben. Daher reagiert auch gedüngte Erde scheinbar weniger als ungedüngte. Es ist mehr organische Substanz da, somit wird ein grosser Teil des Jodes abgefangen. Aus demselben Grunde nimmt die Reaktion im Laufe der Zeit zu. Die organischen Substanzen werden mehr und mehr jodiert und stören die Reaktion daher immer weniger. Beim feuchten Erhitzen findet eine Dispersitätserhöhung der

organischen Substanz statt. Gemäss der Erhöhung der Oberfläche sind nun mehr jodierbare Teile der Wirkung des Jodes ausgesetzt. Es wird mehr Jod abgefangen; die Reaktion tritt schwächer auf. Wird die Erde geglüht, werden die organischen Substanzen zerstört, so fällt die Hemmung weg und die Reaktion wird stärker als in der ungeglühten Erde.

Folgende Versuchsreihe sollte die Frage entscheiden, ob bei der Jodabspaltung die Anwesenheit von Luft notwendig ist. Man arbeitete 1. unter möglichst aeroben, 2. unter halb aeroben und 3. unter möglichst anaeroben Verhältnissen und verwendete als Untersuchungsobjekt die beiden Erden vom Liebefeld nach dem Sieben durch ein Drahtsieb von 4 mm Maschenweite. Als Jodidzusatz nahm man 0,2 und 2% KJ und stellte daneben blinde Versuche mit Wasser allein auf. Die Versuche wurden bei 21 und 32° ausgeführt.

1. In Erlenmeyerkölbchen von 200 cm³ Inhalt wurden je 100 g Erde mit 0,2, beziehungsweise 2 g in wenig Wasser gelöstem Kaliumjodid verknetet und gründlich durchgemischt. Die Kölbchen wurden nach Einhängen eines Stärkepapierstreifens mit einem Wattebausch verschlossen.

2. Man setzte zu je 75 g Erde dasselbe Quantum 0,2, beziehungsweise 2%ige Kaliumjodidlösung, so dass diese einige cm über der Erde stand. Die Prüfung erfolgte durch Eintauchen eines Stärkepapierstreifens.

3. Ein Brei von 2 Teilen Erde und 1 Teil Flüssigkeit wurde in enghalsige 100 cm³ Messkolben bis in die Mitte des Halses hineingebracht und der Kolben bis oben mit KJ-lösung aufgefüllt. Die Prüfung erfolgte auch hier durch Eintauchen von Stärkepapierstreifen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Jodentwicklung aus KJ durch ungedüngte und gedüngte Erde vom Liebefeld, bei verschiedenem Luftzutritt.

Tab. 3.

A. Mit ungedüngter Erde.

1. Möglichst aerobe Verhältnisse.

Temperatur	Zeitdauer	Ohne KJ	0,2% KJ	2% KJ
21°	2½ Stunden	—	Beginn der Bläuung	Beginn der Bläuung
	7 Stunden	—	intensiv blau	intensiv blau
	24 Tage	—	intensiv blau	intensiv blau
32°	24 Stunden	—	+++	+++
			(innert kürzerer Zeit nicht beobachtet)	

2. Halb aerobe Verhältnisse.

21°	24 Stunden	—	—	+
	3 Tage	—	—	+
	5 Tage	—	—	++
32°	24 Stunden	—	—	+
	3 Tage	—	—	+
	5 Tage	—	—	+

3. Möglichster Luftabschluss.

21°	24 Stunden	—	—	+
	3 Tage	—	—	+
	5 Tage	—	—	+
32°	24 Stunden	—	—	—
	3 Tage	—	—	—
	5 Tage	—	—	Spur

B. Mit der gedüngten Erde.

1. Möglichst aerobe Verhältnisse.

21°	7 Stunden	—	—	—
	24 Stunden	—	—	+
	2 Tage	—	—	++
	6 Tage	—	+	+++
32°	24 Stunden	—	—	++
	2 Tage	—	+	+++
	6 Tage	—	+	+++

2. Halb aerobe Verhältnisse.

21°	2 Tage	—	—	—
	6 Tage	—	—	—
32°	2 Tage	—	—	—
	6 Tage	—	—	—

3. Möglichster Luftabschluss.

21°	2 Tage	—	—	—
	6 Tage	—	—	—
32°	2 Tage	—	—	—
	6 Tage	—	—	—

Unsere Versuche haben Folgendes ergeben:

Bei gutem Luftzutritt erfolgt bei beiden Erden Jodabspaltung, bei der ungedüngten Erde tritt sie aber schneller und in viel stärkerem Masse auf. Bei mangelhaftem Luftzutritt ist die Entwicklung bei der ungedüngten Erde noch ziemlich stark, bei der gedüngten ist sie ganz ausgeblieben. Unter möglichstem Luftabschluss, der sich aber wohl nicht völlig erreichen liess, haben wir bei der ungedüngten Erde immer noch eine gewisse Wirkung, nicht aber bei der gedüngten. Bei der ungedüngten Erde war die Jodentwicklung bei 21° eher energischer als bei 32°, bei der gedüngten Erde scheint die höhere Temperatur begünstigend gewirkt zu haben.

Man suchte nun auf folgende Weise eine ungefähre Bestimmung des entwickelten Jodes durchzuführen.

Grosse Doppelschalen von 20 cm Durchmesser wurden mit je 1 kg Erde beschickt und mit Kaliumjodidlösung befeuchtet. Auf die Erde legte man ein kleines Schälchen mit Pottaschelösung zur Aufnahme des freigewordenen Jodes. Die Versuche mit ungedüngter und gedüngter Erde sind hier allerdings nicht genau zu vergleichen, weil die Versuchsdauer aus äussern Gründen verschieden lang war.

Tab. 4. *Quantitative Bestimmung der Jodentwicklung aus ungedüngter und gedüngter Erde.*

Ungedüngte Erde. Untersuchung nach 2 Tagen.

	Ohne KJ	0,2 KJ	2 KJ
21°	0	10,6 mg J	missglückt
32°	0	10,9 mg J	14,2 mg J

Gedüngte Erde. Untersuchung nach 8 Stunden.

32°	0	0,025 mg J	0,059 mg J

Die entwickelten Jodmengen sind bei der ungedüngten Erde enorme.

Man versuchte nun, den Verlauf der Jodentwicklung durch Erde auf genauere Weise zu verfolgen, indem man je 20 g mit 2% KJ, gelöst in wenig Wasser, versetzte und Luft, beziehungsweise Kohlendioxyd in langsamem Strom darüber leitete. Die Luft wurde durch 10%ige Pottaschelösung, die CO_2 durch Pottasche-Pyrogallol-Lösung gewaschen. Hinter die Flasche mit Erde wurde in beiden Fällen eine Waschflasche mit 10%iger Pottaschelösung geschaltet, um das entwickelte Jod zu absorbieren. Jeden Tag wechselte man die Vorlagen und bestimmte das Jod darin. Nach einer gewissen Zeit wurden die Flaschen mit Erde vertauscht, so dass nun das CO_2 durch die Flasche strich, durch welche vorher die Luft geleitet worden war und umgekehrt. Man fand folgende Werte:

Tab. 5. *Tägliche Kontrolle der Jodentwicklung aus 20 g mit 2% KJ versetzter ungedüngter Erde vom Liebefeld beim Durchleiten von Luft bezw. Kohlendioxyd.*

Zeit	γ J beim Ueberleiten von Luft	γ J beim Ueberleiten von CO_2	Zeit	γ J beim Ueberleiten von Luft	γ J beim Ueberleiten von CO_2
1 Tag	45,7	29,7	12 Tage	277	11,3
2 Tage	180	22,2	13 »	1038	14,5
3 »	178	73,6	14 »	974	27,7
4 »	374	57,7	15 »	752	43,5
5 »	377	47,8			
6 »	500	25,7		Wechsel des Gasstromes	
7 »	645	15,9		CO_2	Luft
8 »	730	15,2	16 und 17	nicht bestimmt	
9 »	823	19,8	18 »	142	415
10 »	950	18,8	19 »	95	614
11 »	920	10,5	20 »	89	446

Die Jodentwicklung ist nicht konstant, sondern sie steigt von Tag zu Tag ausserordentlich an, und zwar mit einer gewissen Regelmässigkeit, wenn wir von einigen zufälligen Abweichungen absehen, die daherrühren, dass der Luftstrom nicht immer genau gleich zu regulieren war. Der niedrige Wert vom 12. Tag kommt von einem Stillstand des Luftstroms. Am 14.—15. Tag schien eine Verminderung in der Entwicklung eintreten zu wollen. Es ist möglich, dass auch hier dieselbe Zufälligkeit eine Rolle spielte. Als die Luft durch CO_2 ersetzt wurde, sanken die Werte rasch. Sie waren aber im Vergleich zu der mit CO_2 begonnenen Versuchsreihe

immer noch sehr hoch. Es scheint demnach, dass eine Sauerstoffreserve, etwa in Form eines Oxydes oder Superoxydes, unter dem Einfluss des Kaliumjodides angelegt worden ist, welche nun weiter wirken konnte.

Die Versuche mit Kohlendioxyd ergaben im ganzen ziemlich konstante Werte. Einem gewissen Ansteigen vom 3.—5. Tag folgt ein Abfallen auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Betrages. Auch hier dürfte eine langwirkende Sauerstoffreserve in irgend einer Form vorhanden sein, welche unter Vermittlung irgend eines Katalysators die Oxydation zu stande bringt. Das Ansteigen in dieser Versuchsreihe am 14. und 15. Tag lässt sich nicht erklären. Es mag vielleicht durch einen äussern Umstand, etwa durch ein Lockern des Stöpsels und Eindringen von etwas Luft bewirkt worden sein.

Als die Kohlensäure mit der Luft vertauscht war, stieg die Jodentwicklung plötzlich stark an und zwar hatte man bereits nach 3—4 Tagen so viel Jod, wie bei der mit Luft begonnenen Versuchsreihe nach 5—7 Tagen.

Beim Wechseln des Gasstroms nach 15 Tagen wurden Erdproben für eine Keimzählung entnommen. Die Proben waren in beiden Fällen steril. Daraus geht hervor, dass die Mikroorganismen durch das entwickelte Jod abgetötet worden sind. Wir sehen also auch hier wieder, dass die Jodentwicklung nicht durch Bakterien zu stande gekommen ist.

Unsere Versuchsreihe mit Luftzutritt bestätigt in viel deutlicherer Weise, was wir bereits oben ausgesprochen haben, dass die katalytische Wirkung wegen der allmählichen Jodierung der organischen Substanzen von Tag zu Tag zuzunehmen scheint.

Wir prüften nun eine Anzahl unserer Aargauer-Mergel und -Erdproben in gleicher Weise auf ihre Fähigkeit beim Darüberleiten von Luft Jod aus Jodid abzuspalten.

Bestimmung der Jodentwicklung aus mit KJ versetzten Aargauer-Mergeln und Erden.

Tab. 6.

Effingerschichten, Effingen.	*Mergel*	*Erde*
Zeit	**γ Jod**	**γ Jod**
1 Tag	1,2	4,0
2 Tage	2,7	15,6
3 »	3,5	12,5
4 »	5,2	55,3
5 »	—	116,0

Hauptrogenstein, Hornussen.	*Gehängeschutt*	*Erde*
Zeit	**γ Jod**	**γ Jod**
1 Tag	68	4,8
2 Tage	225	4,4
3 »	118	3,1
4 »	—	3,5
5 »	376	7,9

Muschelkalk, Kaisten.

Zeit	*Verwittertes Gestein* γ Jod	*Erde* γ Jod
1 Tag	1,0	3,5
2 Tage	2,8	18,8
3 »	6,4	2,5
4 »	3,4	25,7
5 »	2,3	—

Oberer Dolomit, Kaisten.

Zeit	*Verwittertes Gestein* γ Jod	*Erde* γ Jod
1 Tag	5,2	3,1
2 Tage	1,2	10,4
3 »	0.9	8,0
4 »	3,8	7,3
5 »	—	7,9

	Untere Süsswassermolasse Hunzenschwil	**Meeresmolasse Hunzenschwil**
	Sand	*Walderde*
Zeit	γ Jod	γ Jod
1 Tag	83	205
2 Tage	133	614
3 »	71	355
4 »	112	475
5 »	73	865

Es ist nicht leicht, einen Ueberblick über diese Zahlen zu erhalten. Wir haben recht verschiedene Arten von Gesteinen. Zum Teil machen sich fördernde und hemmende Einflüsse auf die katalytische Wirkung geltend.

Der Hauptrogenstein von Hornussen zeichnet sich vor allen andern Proben durch einen sehr hohen Eisengehalt aus. Der Gehängeschutt ist rot-braun. Seine bedeutende katalytische Wirkung lässt sich offenbar auf seinen Gehalt an Eisenoxyd zurückführen. Die Erde wirkt im Vergleich zum Gehängeschutt ausserordentlich schwach. Sie ist nicht mehr rotbraun, sondern mehr grau. Das Eisenoxyd ist hier offenbar zu einer unwirksamen Verbindung reduziert, so dass sich die Erde nun verhält wie eine der andern.

Bei den übrigen Materialien wirkt die Erde stärker als das verwitterte Gestein, aus welchem sie hervorgegangen ist. Diese Unterschiede können wir aber durch eine Umrechnung zum Verschwinden bringen. Die Erden sind aus den verwitterten Gesteinen unter Herauslösen grosser Mengen von Calcium- und Magnesiumcarbonat entstanden. Wenn wir annehmen, diese Carbonate tragen zu der katalytischen Wirkung nichts bei und bilden gewissermassen nur ein Verdünnungsmittel der wirksamen Substanz, und wenn wir daher die katalytische Wirkung auf carbonatfreies Material umrechnen, erhalten wir ein ganz anderes Bild. In der folgenden Tabelle ist diese Umrechnung vorgenommen. Wegen der bessern Uebersicht haben wir nur das erste Glied unserer Reihen, die Jodentwicklung in den ersten 24 Stunden, berücksichtigt. Wir benützen den Begriff

«spezifische katalytische Wirkung» und verstehen darunter die Anzahl γ Jod, welche aus 1 g mit 2% KJ versetzter, befeuchteter Erde oder einem entsprechend behandelten verwitterten Gestein innert den ersten 24 Stunden entwickelt wird.

Wir haben die spezifische katalytische Wirkung auf den in Salzsäure unlöslichen Rest umgerechnet, um den Ballast der Carbonate zu beseitigen, und haben die Zahlen nach sinkenden Werten dieser Grösse bei den Gesteinen geordnet, während wir die Erden direkt nach den betreffenden Gesteinen anführen.

Unsere Tabelle 7 bringt ferner den Jodgehalt und die organische Substanz und schliesslich die Wasserstoffionenkonzentration nach Bestimmungen, die Herr *Schmitz* in Oerlikon so freundlich war, auszuführen.

Vergleichung der spezifischen katalytischen Wirkung des in HCl Unlöslichen mit einigen andern Grössen.

Tab. 7.

	HCl-Unlösliches %	Spez. kat. Wirkung	Spez. kat. Wirkung des HCl-Unlöslichen	γ J im kg	Organ. Substanz	P_H
Hauptrogenstein, Hornussen, Gehängeschutt	24,1	3,40	14,10	2300	—	—
Hauptrogenstein, Erde	73,2	0,24	0,325	4940	12,7	8,00
Meeresmolasse, Hunzenschwil, Erde	97,8	10,25	10,40	620	4,2	5,03
Untere Süsswassermolasse, Hunzenschwil, Sand	90,3	4,15	4,60	310	—	—
Diluvium, Liebefeld, Erde	ca. 100	2,30	2,29	950	5,8	6,32
Oberer Dolomit, Kaisten, verwittertes Gestein	8,6	0,26	3,03	320	—	—
Oberer Dolomit, Erde	35,9	0,155	0,43	820	14,1	8,37
Effingerschichten, Effingen, Mergel	14,0	0,06	0,43	7830	—	—
Effingerschichten, Erde	52,6	0,20	0,38	11,900	10,4	8,19
Muschelkalk, Kaisten, verwittertes Gestein	13,8	0,05	0,375	540	—	—
Muschelkalk, Erde	43,0	0,175	0,43	1970	19,5	8,06

Die weitaus wirksamste Erde, die aus Meeresmolasse stammende, ist zugleich diejenige, welche die höchste Wasserstoffionenkonzentration aufweist, die zweitwirksamste, die Diluvialerde vom Liebefeld, steht auch in Bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration an zweiter Stelle. Es folgen dann die vier basischen Erden. Unter sich von ähnlicher Wasserstoffionenkonzentration, geben sie auch ähnliche Zahlen. Dies zeigt uns deutlich, dass eine enge Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der katalytischen Wirkung besteht; je saurer ein Gestein oder eine Erde ist, desto grösser ist auch bei sonst gleicher Zusammensetzung die katalytische Wirkung. Wir haben also zwei Faktoren gefunden, welche die katalytische Wirkung begünstigen, freies Eisenoxyd und saure Reaktion.

Wenn wir die spezifische, katalytische Wirkung des Salzsäureunlöslichen bei den verwitterten Gesteinen und den daraus hervorgegangenen Erden miteinander vergleichen, so sehen wir ausser beim Hauptrogenstein und beim obern Dolomit nun überall eine schöne Uebereinstimmung. Die carbonatfreie Erde wirkt gleich wie das carbonatfreie Gestein. Daraus können wir schliessen, dass wirklich die Carbonate, wie oben angenommen wurde, selbst nichts mit der katalytischen Wirkung zu tun haben. Es geht daraus aber auch hervor, dass bei den vorliegenden Erden, abgesehen von den beiden Ausnahmen, die organische Substanz keinen störenden Einfluss auf die katalytische Wirkung ausgeübt hat. Das verwundert uns. Man hatte eigentlich eine Verminderung erwartet, nachdem wir gesehen hatten, dass gedüngte Erde weniger wirkt als ungedüngte, und dass organische Substanzen die Wirkung unter Umständen überhaupt verhindern können. Da hätten doch auch die 10—20% organische Substanz dieser Erden eine Herabsetzung der Wirkung verursachen sollen. Dass dies im allgemeinen nicht der Fall ist, deutet darauf hin, dass es sehr auf die Art der organischen Substanz ankommen dürfte. Wir haben hier alles ungedüngte und unkultivierte Erden vom Rande von Aufschlüssen vor uns mit Ausnahme der Effingererde, welche zwar eine Kulturerde, aber eine recht geringe ist. Diese Erden liegen alle in einem gut gelüfteten Zustande vor und enthalten offenbar nicht viel reduzierende Substanzen, welche Jod aufnehmen können. Es mag nun aber auch sein, dass doch eine gewisse Verminderung durch die organische Substanz bewirkt worden wäre, dass sie aber durch eine Erhöhung des Dispersitätsgrades der Erde gegenüber dem zerfallenen Gestein wieder kompensiert worden ist.

Ein Zusammenhang zwischen dem Jodgehalt der Gesteine und Erden mit der katalytischen Wirkung lässt sich nicht erkennen. Hingegen kann man sagen, dass im allgemeinen die relative Zunahme an Jod bei der Verwitterung der Gesteine um so grösser ist, je kleiner die spezifische katalytische Wirkung ist. Das lässt sich gut verstehen; denn die Erde kann eben um so mehr Jod binden, je weniger sie freimacht.

Die Erde mit der weitaus höchsten katalytischen Wirkung, ist die Molasseerde, von Hunzenschwil, aus einer sehr vom Kropf heimgesuchten Gegend[63]). Obgleich das Gestein dort jodreicher ist als in Kaisten, einem Dorf mit ähnlicher Kropfhäufigkeit, so hat diese Erde doch im Gegensatz zu jener nicht vermocht, ihren Jodgehalt zu vermehren, da offenbar das bei der Verwitterung herausgelöste Alkalijodid zum grössten Teil als freies Jod in die Luft entweicht. Wohl aus demselben Grunde ist das Wasser in Hunzenschwil bedeutend jodärmer als das von Kaisten. Das Jod dürfte auch aus dem Wasser schneller entweichen.

Ganz anders steht es mit den Erden mit schwacher katalytischer Wirkung: Diese haben ihren Jodgehalt bei ihrer Entstehung aus dem

[63]) Siehe vorletzte Arbeit.

Gestein um das 2—5-fache vermehrt. Auch der Hauptrogenstein folgt dieser Regel: seiner Erde mit der schwachen katalytischen Wirkung entspricht eine starke Jodzunahme.

Wir untersuchten auch eine Anzahl gebeutelte Gesteine auf ihre katalytische Wirkung und konnten eine solche bei manchen Urgesteinen und Sedimenten in mehr oder weniger kräftiger Weise feststellen.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, dass Erden und Gesteine aus zugesetztem Alkalijodid elementares Jod abspalten. Die Reaktion wird weder durch Bakterien, noch durch organische Enzyme bedingt, sondern durch anorganische Katalysatoren. Sie ist an die Gegenwart von Luftsauerstoff gebunden.

Sehr stark wirkte ferrioxydhaltiges Gestein, auch wenn es reich an Erdalkalicarbonat war. Die entsprechende Erde, welche das Eisen vorwiegend in der Ferroform enthielt, wirkte hingegen nur schwach. Bei geringen Eisengehalten wirken im allgemeinen die Gesteine um so energischer, je höher ihre Wasserstoffionenkonzentration ist.

Erden wirken im allgemeinen ungefähr gleich stark wie die Gesteine, aus welchen sie entstanden sind, wenn wir in beiden Fällen die Wirkung auf erdalkalicarbonatfreies Gestein umrechnen.

Gedüngte Erde entwickelt scheinbar weniger Jod als ungedüngte, da ein Teil des abgespaltenen Jodes durch die organische Substanz des Düngers aufgenommen wird.

Die katalytische Wirkung der Erde ist von Bedeutung für die Jodspeicherung beim Uebergang des Gesteins in Erde. Erden mit starker katalytischer Wirkung speichern im allgemeinen weniger Jod als solche mit schwacher Wirkung. Eine Meeresmolasseerde aus einer kropfverseuchten Gegend (Hunzenschwil) zeigte weitaus die stärkste Wirkung unter den untersuchten Erden. Eine Erde aus nahezu kropffreier Gegend (Effingen) rangierte hingegen unter denen mit geringer katalytischer Wirkung.

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLENBERG und Dr. H. GEILINGER.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern, Vorstand: Dr. J. Werder.)

IX.

Ueber Jodabspaltung und Jodspeicherung durch Mikroorganismen.

In der vorhergehenden Arbeit haben wir gesehen, dass Bakterien wohl kaum mitbeteiligt sind an der Entwicklung von Jod aus Jodiden durch die Erde. Ganz abgeklärt war die Sache aber nicht. Eine Mitbeteiligung in geringerm Grade neben den anorganischen Katalysatoren wäre doch noch