

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Band:** 17 (1926)  
**Heft:** 5

**Artikel:** Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. X. Mitteilung, Beitrag zur Geochemie des Jods  
**Autor:** Fellenberg, Th. von / Lunde, Gülbrand / Werder, J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-984179>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

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

Nr.	Menge des Vorrats	Entnahme		
		oben	Mitte	unten
6	Bütte zu $\frac{3}{4}$ voll . . . . .	3,5	5,9	4,9
7	Bütte zu $\frac{1}{8}$ voll . . . . .	2,5		3,1
8	Kistchen zu 15 kg, ziemlich voll . . .	5,1		4,7
	Minimum		2,3	
	Maximum		6,3	
	Mittel		3,9	

Die Proben aus verschiedener Tiefe der Säcke oder Büten zeigen keine deutlichen zweckmässigen Unterschiede. Durchschnittlich ist der Jodgehalt ungefähr 20% zu niedrig. Keines dieser Salze hat aber so viel Jod verloren, dass man annehmen müsste, es sei physiologisch unwirksam. Andererseits ist auch bei keinem der Jodgehalt auffallend hoch. Es sind dies Resultate, mit welchen wir uns in Anbetracht der Schwierigkeiten der Jodierung wohl zufrieden geben dürfen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das in den Salinen mit 5 mg Kaliumjodid jodierte Salz stets etwas von seinem Jodgehalt verliert, bis es zum Konsum gelangt und dass es sich auch bis zu einem gewissen Grade entmischt. Das sind Mängel, welche man durch Verwendung eines Salzes mit niedrigerem Wassergehalt; eventuell durch in geeigneter Weise bewerkstelligtes Trocknen nach der Jodierung einigermaßen mildern kann. Ein gewisser Jodverlust ist nicht tragisch zu nehmen, da ja schon geringere Mengen als 5 mg im kg gegen Kropf prophylaktisch wirksam sind, wie von Heinrich Hunziker, Bayard und anderen gezeigt worden ist.

Es mag interessieren, dass der Verbrauch an jodiertem Kochsalz in der Schweiz im Jahre 1925 schon 10,6 Millionen kg betrug. Bei Annahme eines jährlichen Salzverbrauches von 5 kg pro Kopf lässt sich berechnen, dass über 2 Millionen Einwohner das biologische Joddefizit der einheimischen Nahrung durch jodiertes Kochsalz decken.

## Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

X. Mitteilung.

### Beitrag zur Geochemie des Jods.

Von Dr. TH. von FELLEBERG und Dr. GÜLBRAND LUNDE.

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

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. V. M. *Goldschmidt* in Oslo unternommen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. *Goldschmidt* auch an dieser Stelle für seine wertvolle Beratung bei der zweckmässigen Auswahl der zu untersuchenden Gesteine und Mineralien zu danken.

Die untersuchten Materialien stammen zum Teil aus der Sammlung des mineralogisch-geologischen Museums (Professor *J. Schetelig*), zum Teil aus der Sammlung des mineralogischen Instituts der Universität Oslo (Professor *V. M. Goldschmidt*). Wir sprechen den beiden Herren für ihr freundliches Entgegenkommen unsern besten Dank aus.

Bei der grossen Bedeutung, welche die Verteilung des Jods auf der Erdoberfläche für das pflanzliche und tierische Leben hat, ist es auch für die Biochemie des Jods von Wichtigkeit, dass die geochemischen Grundlagen dieses Elements erforscht werden.

*V. M. Goldschmidt*<sup>1)</sup> rechnet das Jod zwar unter Zweifel vorläufig zu den lithophilen Elementen, hebt aber hervor, dass es bei der ersten Phasenteilung des Erdballs vielleicht grösstenteils in der Dampfhülle angesammelt und dann mit dem Wasserdampf in der ältesten Hydrosphäre kondensiert wurde. Es müssten dann die Sedimentgesteine reicher an Jod im Verhältnis zu Chlor sein als die Eruptivgesteine.

Es war Herrn Prof. *Goldschmidt* daran gelegen, dass an einigen einwandfrei erhobenen Gesteinsproben nachgewiesen werde, ob das Jod überhaupt in den Eruptionsgesteinen vorkomme, ob also der lithophile Charakter des Jods als vollkommen sichergestellt betrachtet werden könne.

Es handelte sich hier für den einen von uns (*Th. von Fellenberg*) um eine Nachprüfung seiner eigenen Resultate; denn er hatte<sup>2)</sup> bereits vor zwei Jahren in Bestätigung der frühern Resultate von *A. Gautier*<sup>3)</sup> in Urgesteinen regelmässig Jod gefunden. Es konnte aber bei jenen Untersuchungen der Einwand gemacht werden, dass die Proben nicht einwandfrei von fachmännischer Seite erhoben worden waren. Sie wurden, wie damals erwähnt worden ist, auf einer Bergtour entweder im Geröll zusammengelesen oder an der Oberfläche des anstehenden Felsens abgeschlagen. Hier wäre also immerhin die Möglichkeit vorhanden gewesen, dass das Jod von aussen eingewandert wäre. Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben waren in dieser Beziehung einwandfrei. Aus dem Innern von Gesteinsblöcken von 5—10 kg Gewicht wurden Stücke von ungefähr 1 kg Gewicht herausgehauen und diese von Norwegen nach Bern transportiert. Hier wurden unmittelbar vor der Untersuchung die äussern Partien abgeschlagen und nur das Innere verwendet. Der untersuchte Basalt wurde im Gegensatz zu den andern Gesteinen aus einem gewöhnlichen Handstück herausgeschlagen. Auch bei den Mineralien entfernten wir stets die äussern Schichten. Es handelt sich in allen Fällen um grosse, einwandfreie Stufen.

Die Frage, ob die Sedimentgesteine im Verhältnis zu Chlor jodreicher seien als die Urgesteine, wurde durch diese frühern Untersuchungen nicht

<sup>1)</sup> Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente II, Vid. Selsk. I, Oslo, 1924, Nr. 4.

<sup>2)</sup> Diese Mitt., 15, 269, 1924.

<sup>3)</sup> C. r. 132, 935.

direkt berührt, da keine Chlorbestimmungen ausgeführt worden waren. Hingegen hatte man im allgemeinen bei den Sedimenten eher höhere, oft sogar sehr hohe Jodgehalte gefunden.

Von Interesse war es, zu erforschen, ob das im Urmagma vorhandene Jod, dessen Existenz wir auch hier wieder mit völliger Sicherheit feststellen konnten, bei der Differenziation in speziellen Mineralien angereichert werden. Man würde dabei zunächst an die halogenhaltigen Mineralien denken.

Aus der oben erwähnten Arbeit (*Th. von Fellenberg* loc. cit. 160) geht hervor, dass die halogenhaltigen Mineralien sich nicht durchwegs durch hohen Jodgehalt auszeichnen, obwohl ziemlich hohe Gehalte bei ihnen angetroffen werden. Es scheinen vielmehr andere Faktoren für die Menge des Jods bestimmend zu sein. So erwiesen sich Kupferminerale und zwar von verschiedenem Vorkommen mehrfach als sehr jodreich; auch einige Bleiminerale (Pyromorphit, Wulfenit) wiesen hohe Jodgehalte auf.

Um zu sehen, wie sich die Jodmengen auf die verschiedenen Mineralien ein und desselben Vorkommens verteilen, wurden aus den Pegmatiten von Halvorsröd. Raade in Östfold Mikroklinperthit, Albit, Muskovit, Rauchquarz und Flussspat untersucht.

Bei der Untersuchung ging man im Prinzip gleich vor wie bei den frühern Untersuchungen von Gesteinen und Mineralien<sup>4)</sup>. Man wandte aber möglichst weitgehende Vorsichtsmassregeln an. Zwei Fehlerquellen mussten tunlichst ausgeschaltet werden. Man durfte nicht Jod finden, welches nicht wirklich in den Gesteinen war, sondern aus den Reagentien stammte; man musste sich aber auch vergewissern, dass möglichst alles wirklich vorhandene Jod isoliert wurde. Man unterzog daher die Methodik einer erneuten Prüfung.

Die erstere Fehlerquelle war in unserm Falle die bedenklichere. Bei der Analyse der Gesteine muss im Gegensatz zur Jodbestimmung in organischen Materialien mit verhältnismässig sehr grossen Mengen Reagentien gearbeitet werden. Ein kleiner Jodgehalt in den Reagentien, der in andern Fällen noch eher hingenommen werden darf, kann hier schon recht verhängnisvoll werden. Da absolute Jodfreiheit nicht in allen Fällen zu erreichen ist, musste man den Jodgehalt der so gut wie möglich gereinigten Reagentien jedesmal in Rechnung ziehen.

Das Prinzip der Methode besteht bei Karbonatgesteinen darin, dass man das Gestein in Salzsäure löst, den Kalk mit Kaliumkarbonat ausfällt, das Jod mit Alkohol extrahiert und nach geeigneter Isolierung kolorimetrisch, bei grössern Mengen auch titrimetrisch bestimmt.

Silikate werden mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen; die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und weiter verarbeitet wie die Karbonate.

<sup>4)</sup> Siehe *Th. von Fellenberg*, diese Mitt., 15, 239, 1924.

Die *Reinigung der Reagentien* geschah folgendermassen:

*Kalilauge.* Bereits einige Monate vor Inangriffnahme dieser Untersuchungen hatte der eine von uns (*Th. von Fellenberg*) 5 verschiedene Handelssorten von Kaliumhydroxyd auf Jod untersucht und folgende Mengen gefunden:

	$\gamma$ J im kg
Kalium hydricum depuratum Merck	108
Kalium hydricum purum Merck	24
Kalium hydricum in Stangen, Kahlbaum	28
Pottasse caustique pur de Haen	50
Kaliumhydroxyd techn. in Stücken, Griesheim	27

Wir geben die Jodgehalte als  $\gamma$  (Gamma) = 0,001 mg an.

Da das technische Kaliumhydroxyd ungefähr gleich jodarm war wie die jodärmsten reinen Produkte, wurde damit eine weitere Reinigung vorgenommen. Man kristallisierte das Produkt aus Wasser um, filtrierte die Kristalle nach vollständigem Erkalten durch eine Nutsche (ohne Filtermaterial) und saugte so gut wie möglich ab. Leider halten die Kristalle sehr viel Mutterlauge zurück. Da sie nicht fest aufeinanderliegen, wirkt das Absaugen nur recht mangelhaft.

Die Kristalle wurden in Wasser gelöst zu einer nahezu gesättigten Lauge. Sie enthielt pro  $\text{cm}^3$  0,68 g KOH; darin waren 0,008  $\gamma$  Jod vorhanden oder pro g 0,012  $\gamma$ .

Die ersten unserer Analysen wurden mit dieser Lauge gemacht. Dann dachten wir aber daran, neben dem Jod auch das Brom in den Gesteinen zu bestimmen. Da die Reinigung der Reagentien von Brom noch schwieriger ist als von Jod, verzichteten wir im weiteren auf die aus rohem KOH bereitete Lauge und stellten eine neue her aus Kalium hydricum purum Merck und zwar aus einer nicht vorher analysierten Probe.

1 kg KOH wurde in einer Silberschale (auch Eisenschalen können verwendet werden) in 0,5 L Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und nach einigen Stunden filtriert. Die Kristalle wurden in wenig heissem Wasser gelöst und nochmals auskristallisieren gelassen. Man saugte den Kristallbrei nochmals auf der Nutsche ab und wusch ihn mit 1 L Aether, um die zwischen den Kristallen sitzende Mutterlauge möglichst herauszuschwemmen. Aus den Kristallen wurde eine konzentrierte wässrige Lösung bereitet und zwar enthielt man von 1 kg Ausgangsmaterial  $600 \text{ cm}^3$  Lauge. Der Jodgehalt war trotz dem zweimaligen Umkristallisieren und dem Auswaschen nicht niedriger, sondern genau gleich wie bei dem einmal umkristallisierten, rohen KOH. Vermutlich war das Ausgangsmaterial diesmal jodreicher gewesen.

*Salzsäure.* Unsere nicht von Jod befreite, reine Salzsäure enthielt in der Verdünnung 1:1 0,012  $\gamma$  J pro  $\text{cm}^3$ . Das ist ein recht hoher Ge-

halt. Oefters ist die Salzsäure so gut wie jodfrei. Die Reinigung nahmen wir vor durch sorgfältige Destillation von 500 cm<sup>3</sup> konzentrierter Säure aus einer 2 L fassenden Glasretorte unter Zusatz von etwas Chlorwasser. Das Destillat wurde unter guter Kühlung in demselben Volumen Wasser aufgefangen und zum Schluss mit 2 g Natriumbisulfit versetzt. Das zugesetzte Chlor oxydiert die vorhandene Jodwasserstoffsäure zu Jodsäure und diese bleibt im Rückstand.

*Kaliumkarbonat.* Der eine von uns (*Th. von Fellenberg*) hatte schon öfters beobachtet, dass die früher angegebene Reinigung der Pottasche mit Alkohol bei etwas hohem ursprünglichem Jodgehalt nicht immer gut zum Ziele führt. Es könnte sein, dass das Jod gelegentlich nicht als Jodid, sondern als in Alkohol schwerer lösliches Jodat vorliegt. Auch zweimaliges Umkristallisieren und gründliches Auswaschen der Kristalle auf der Nutsche führte merkwürdigerweise nicht zum gewünschten Ziel. Dies wurde aber erreicht durch eine Reinigung mit Silbernitrat.

Aus 1 kg reinem Kaliumkarbonat wird eine gesättigte wässrige Lösung bereitet und diese nach dem Filtrieren mit 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Man schüttelt kräftig, kocht auf und kühlt ab. Die Lösung ist durch kolloidale Silberverbindungen getrübt. Sie wird durch ein Kollodiumfilter ultrafiltriert. Es dürfte vielleicht auch genügen, die Lösung statt der Ultrafiltration 1–2 Wochen stehen zu lassen und sie dann abzuheben. Die so bereitete Lösung enthielt 0,0025  $\gamma$  Jod im cm<sup>3</sup>. Da sie nitrathaltig ist, benützten wir sie nur bei den ersten Operationen, wo grosse Karbonatmengen verwendet werden, bei der Neutralisation der sauren Lösungen und zur Abscheidung des Salzbreis. Bei den letzten Alkoholextraktionen, bei denen nur einige Tropfen der Lösung benötigt werden, arbeiteten wir hingegen mit einer nach dem früher angegebenen Verfahren gereinigten Pottaschelösung.

Die Frage, ob das vorhandene Jod bei unserm Analysengang vollständig zur Bestimmung gelangt, suchten wir auf mehrfache Art zu entscheiden. Es schien gut möglich, dass bei der Kalischmelze ein Teil des Jods verloren geht. Alkalijodid ist nach der Literatur bei Rotglut flüchtig. Bei der Schmelze wird die untere Grenze der Rotglut eben erreicht.

Man führte einige Jodbestimmungen an je 2 g Granit unter Zusatz von Kaliumjodid aus. Unser Granit enthielt 0,4  $\gamma$  Jod in 2 g. Die zugesetzten Mengen betragen 1, 2,5 und 5  $\gamma$  Jod. Man fand in allen Fällen nur ungefähr die Hälfte des zugesetzten Jods.

Es wäre nun voreilig, daraus den Schluss zu ziehen, dass auch bei unsern Bestimmungen überall die Hälfte verloren gegangen sei; denn es könnte gut sein, dass das Jod in den Gesteinen erst gegen Schluss der Erhitzung abgespalten wird. Dann ist es nur ganz kurze Zeit der Einwirkung der hohen Temperatur ausgesetzt; zudem ist es dann in einer dickflüssigen, beinahe festen Schmelze drinnen, welche ein Entweichen viel weniger leicht gestattet, als dies beim Eindampfen der verdünnteren Lauge nach dem Versetzen mit Kaliumjodid der Fall ist.

Wir unternahmen nun folgenden Versuch. Wir gingen von einem jodreichen Sedimentgestein aus, einem Kalkfelsen vom Nordufer des Bielersees, wahrscheinlich Neocom. Darin bestimmten wir das Jod auf die bei den Karbonatgesteinen übliche Weise nach dem Auflösen in Salzsäure (siehe oben). Hier war also die Kalischmelze vermieden.

Man fand in 2 g Material titrimetrisch bestimmt 11,2  $\gamma$  Jod.

Nun führten wir die Bestimmung mit demselben, fein gepulverten Material durch Aufschliessen mit Kalilauge aus. Man erhitzte so lange, bis die Schmelze erstarrte und der Boden des Tiegels in leichte Rotglut kam. Das Schmelzen dauerte eher länger als bei dem Aufschliessen der Silikate. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und das Jod einerseits in der wässrigen Lösung, andererseits im unlöslichen Anteil, also im Kalk, nach Auflösen in Salzsäure bestimmt.

Man fand:

	1.	2.
In der Lösung . . . . .	10,3 $\gamma$	11,0 $\gamma$
Im Kalkrückstand . . . . .	1,0 »	0,3 »
Summe	11,3 $\gamma$	11,3 $\gamma$ Diff. + 0,1 $\gamma$

Die Werte nach der Kalischmelze stimmen mit demjenigen der direkten Bestimmung ausgezeichnet überein. Somit ist durch das Aufschliessen kein Jod verloren gegangen. Der Versuch ist auch in anderer Richtung wertvoll. Er zeigt uns, dass auch aus Karbonaten, wo eine chemische Umwandlung durch das Erhitzen mit KOH theoretisch kaum vorauszusehen ist — höchstens vielleicht eine geringe Kohlendioxyd-Abspaltung — trotzdem das Jod an die Schmelze abgegeben wird. Ausschliesslich um eine Wärmewirkung scheint es sich nicht zu handeln, obschon eine solche sicher mitspielt; denn durch Erhitzen auf schwache Rotglut in einem Quarzrohr konnte man nur  $\frac{1}{5}$  des Jods abspalten, d. h. in alkohollösliche Form überführen.

Es war nun noch denkbar, dass das schlechte Resultat bei den Kaliumjodidzusätzen daher rührte, dass nicht beim Schmelzen Jod verloren ging, sondern dass solches bei dem spätern Ausziehen der zersetzten Silikatschmelze mit Alkohol durch Adsorption zurückgehalten wurde. Dieser Fehler wäre natürlich bei dem vorliegenden Versuch ausgeschaltet. Wenn dies der Fall war, so musste ein ungünstigeres Resultat erhalten werden beim Aufschliessen einer Mischung unseres jodreichen Sedimentgesteins mit Granit als bei der Analyse des Sediments für sich allein. Wir untersuchten, ob dies wirklich der Fall sei.

Man schloss eine Mischung von 0,5 g Kalkfels und 1,5 g Granit auf und fand 2,82  $\gamma$ , 3,0  $\gamma$ ; Ber. 3,1  $\gamma$ . Differenz — 0,2  $\gamma$ .

Es wurde somit auch hier so gut wie alles vorhandene Jod gefunden. Eine Adsorption durch die zersetzte Silikatschmelze findet also nicht statt. Trotz den ungünstigen Resultaten, die wir bei Zusätzen von Kalium-

jodid zu Granit erhalten haben, *glauben wir somit annehmen zu dürfen, dass unsere Untersuchungsmethode genau ist.* Jene Verluste dürften durch die besonders ungünstigen Bedingungen, wie sie bei der Untersuchung der Gesteine glücklicherweise nicht vorliegen, bewirkt worden sein.

Die Genauigkeit dieser Bestimmungen ist natürlich eine etwas relative. Ihr Grad wird vielleicht am deutlichsten, wenn wir die Berechnungen an einem Beispiel zeigen. Wählen wir ein jodarmes Mineral, etwa Albit.

2 g Albit wurden mit 9 cm<sup>3</sup> Kalilauge = 6 g KOH verschmolzen, die Schmelze mit 20 cm<sup>3</sup> HCl zersetzt und mit 2 cm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wieder alkalisch gemacht.

Die kolorimetrische Bestimmung ergab 0,3 γ. Da nur  $\frac{4}{5}$  des Jodes zur Bestimmung gelangen, muss dies Resultat mit  $\frac{5}{4}$  multipliziert werden. Im ganzen sind somit 0,38 γ vorhanden. Davon müssen wir einen Abzug machen für den Jodgehalt der Reagentien. Es enthalten

$$\begin{array}{rcl} 9 \text{ cm}^3 \text{ KOH} & = & 0,072 \text{ } \gamma \text{ Jod} \\ 20 \text{ } \gg \text{ HCl} & = & 0,000 \text{ } \gg \text{ } \gg \\ 2 \text{ } \gg \text{ K}_2\text{CO}_3 & = & 0,005 \text{ } \gg \text{ } \gg \\ & & \hline & & 0,077 \text{ } \gamma \text{ Jod} \end{array}$$

Die kleinste Jodmenge, die wir noch gut sehen können, beträgt 0,1 γ. Gute Doppelanalysen pflegen bei niedrigen Jodgehalten um nicht mehr als 0,1 γ zu differieren. Wir können die Genauigkeit in unserm Falle auf etwa  $\pm 0,1 \text{ } \gamma$  für 2 g oder  $\pm 50 \text{ } \gamma$  im kg veranschlagen. Bei höheren Gehalten wird der Fehler absolut grösser, relativ nimmt er natürlich ab, wie die Versuche mit Kalkfels und Granit zeigen.

Der Jodgehalt unserer Reagentien macht weniger aus als die von uns angenommenen Fehlergrenze. Er kann als genügend gering bezeichnet werden, um solch kleine Jodmengen noch mit Sicherheit zu erfassen.

Bei dem angeführten Beispiel haben wir die mit Salzsäure zersetzte, mit Kaliumcarbonat wieder alkalisch gemachte Lösung eingedampft, mit Alkohol gefällt und den pulvrigen Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol unter scharfem Absaugen gründlich ausgewaschen. Auf diese Weise kommt man mit möglichst geringen Pottaschemengen aus. In andern Fällen haben wir, wie das in unserer frühern Beschreibung der Methode (l. c.) angegeben ist, die Filtration dadurch umgangen, dass wir Pottaschelösung zusetzten, bis der Niederschlag einen dicken Brei bildete, von dem sich der Alkohol bequem abgiessen liess. Dazu braucht man in der Regel noch ungefähr weitere 5 cm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entsprechend 0,0125 γ Jod. Bei einer so jodarmen Pottasche wie der unsrigen darf man unbedenklich so vorgehen; bei einer jodreicheren Lösung hingegen wäre das bei der Untersuchung sehr jodarmer Mineralien nicht angezeigt.

Wir verwendeten bei allen Mineralien ausser in einem Falle 2 g Ausgangsmaterial und führten stets Doppelbestimmungen aus. Hier kann überall die Fehlergrenze von mindestens 50 γ im kg angenommen wer-



den. Bei Nordland-Marmor erhielten wir bei der Verarbeitung dieser Menge keine deutliche Reaktion. Wir wiederholten deshalb die Bestimmung mit je 10 g, einer Menge, die bei Karbonatgesteinen noch gut in den üblichen 400-cm<sup>3</sup>-Kölbchen verarbeitet werden kann. Der Fehler ist somit hier 5 mal kleiner; er beträgt etwa 10  $\gamma$ .

Bei einer Reihe von Mineralien versuchten wir auch, den ungefähren Bromgehalt festzustellen, wie oben angedeutet worden ist.

Der eine von uns hat schon vor einer Reihe von Jahren die Anwesenheit von Brom in manchen Produkten festgestellt, deren Jodgehalt er bestimmt hat. Besonders deutlich trat die Reaktion bei Meerwasser, Salzsolen, Mineralwässern, manchen Erden und Gesteinen auf; aber auch bei pflanzlichen und tierischen Materialien, wie auch im normalen Harn konnte Brom nachgewiesen werden.

Die Reaktion besteht in folgendem:

Hat man den Jodgehalt kolorimetrisch bestimmt und setzt man Chlorwasser hinzu, um das Jod zum Zwecke der Titration zu Jodsäure zu oxydieren, so färbt sich das Chloroform bei Anwesenheit von Brom gelb.

Eine Auswertung dieser Reaktion zur quantitativen Bestimmung ist bisher aus verschiedenen Gründen unterblieben. Vor allem fehlte es an Zeit, eine genaue Methode auszuarbeiten. Sodann sind die Schwierigkeiten grösser als bei der Jodbestimmung. Die Färbung ist mindestens 10 mal weniger gut sichtbar als beim Jod; die Unterschiede sind weniger scharf zu erfassen, da sich die gelbe Bromfärbung zur Vergleichung nicht so gut eignet wie die der rötlichen Jodlösung. Man fürchtete von vorneherein, dass die Reagentien sich schwerer vom Brom befreien liessen als vom Jod und auch, dass das Brom sich den Salzurückständen durch Alkohol vielleicht weniger vollkommen entziehen lasse als das Jod, da der Verteilungsquotient zwischen den beiden Medien ein anderer sein muss. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass freies Chlor ebenso wie die beiden schwereren Halogene in das Chloroform wandert und dieses grünlich gelb färbt, wozu allerdings viel grössere Mengen notwendig sind. Dadurch kann natürlich unter Umständen die bräunlich gelbe Bromfärbung vorgetäuscht werden. Diesem letztern Uebelstand muss dadurch vorgebeugt werden, dass man das Chlorwasser nur in sehr geringer Menge zusetzt und durch einen Blindversuch feststellt, dass diese Menge für sich keine sichtbare Gelbfärbung hervorruft.

Bei diesen grossen Schwierigkeiten ist es klar, dass die Genauigkeit unserer Bestimmungen keine sehr grosse sein kann. Wir schätzen sie auf etwa 10  $\gamma$  in 2 g oder 2000  $\gamma$  im kg. Der Jodgehalt der Reagentien selbst betrug ungefähr 10  $\gamma$ , ein Wert, der jedesmal abgezogen wurde. Die Brombestimmung führten wir nicht in allen Fällen aus.

Die folgende Tabelle gibt unsere Resultate wieder:

*Jod- und Bromgehalte von Mineralien und Gesteinen.*

	Jod	Brom
Gesteine :	$\gamma$ im kg	$\gamma$ im kg
Granit, Fredrikshald . . . . .	200	2 000
Larvikit, Larvik . . . . .	300	—
Labradorfels, Ekersund . . . . .	230	—
Obsidian, Island . . . . .	320	—
Basalt, Daltenberg; Linz, Siebengebirge . . . . .	310	8 000
<b>Mineralien :</b>		
Marmor, Carrara . . . . .	550	—
Marmor, Velfjorden, Nordland . . . . .	70	—
Titaneisen, Blaa fjell, Ekersund . . . . .	770	—
Hypersten, Soggendal, Ekersund-Gebiet . . . . .	940	8 000
Labrador, » » . . . . .	440	20 000
Biotit, Kragerö . . . . .	500	5 000
Hornblende, Kragerö . . . . .	160	10 000
Skapolith, Risör . . . . .	230	—
Sodalith, Brevik . . . . .	900	< 2 000
Phlogopit, Bámle, Ödegaarden . . . . .	630	—
Apatit, gelb, » » . . . . .	180	—
Mikroclinperthit, Halvorsröd, Raade, Östfold . . . . .	370	5 000
Albit, » » » . . . . .	150	2 000
Muskovit, » » » . . . . .	690	—
Flussspat, » » » . . . . .	550	—
Rauchquarz » » » . . . . .	330	< 2 000

Fehlergrenze: Bei Jod 50  $\gamma$  (für Nordlandmarmor 10  $\gamma$ ), bei Brom 1000  $\gamma$ .

Wie aus vorstehender Tabelle hervorgeht, sind die Jodmengen, um die es sich hier handelt, durchweg gering; der grösste gefundene Jodgehalt ist 900  $\gamma$  oder 0,9 mg im kg.

Wir haben die Werte der Einheitlichkeit halber wie in den frühern Arbeiten als  $\gamma$  im kg angegeben. Wir verhehlen uns nicht, dass es bei den vorliegenden Materialien eigentlich richtiger wäre, das mg als Einheit zu wählen, um nicht eine Genauigkeit vorzutäuschen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist.

Die Eruptivgesteine haben wir nach steigender Basizität geordnet. Wir finden überall sehr ähnliche Jodgehalte. Der Jodgehalt scheint sich nicht deutlich mit dem zunehmenden Grad der Differenzierung nach der einen oder andern Richtung hin zu ändern.

Es lässt sich nicht sagen, in welcher Form das Jod im Urgestein vorliegt. Der nächstliegende Gedanke, dass es komplexe Verbindungen vom Typus der andern komplexen Halogenverbindungen (Apatit, Skapolith, Sodalith etc.) bildet, lässt sich experimentell bis jetzt nicht genügend stützen; denn von unsern Mineralien zeichnen sich in Uebereinstimmung mit den frühern Untersuchungen die halogenhaltigen nicht durch besonders hohe Jodgehalte aus. Der Skapolith von Risör ist mit

230  $\gamma$  direkt jodarm, während früher in einem Skapolith vom Passo Campolungo ungefähr 10 mal mehr Jod gefunden worden war. Einzig unser Sodalith zeigt einen ziemlich hohen Wert.

Ein anderer Gedanke ist der, das Jod könnte, gebunden an solche Schwermetalle, welche schwerlösliche Jodverbindungen liefern (Cu, Ag, Pb, Pd, Hg), im Magma verstreut sein. In diesem Falle würde die Geochemie des Jods mit derjenigen dieser Metalle verknüpft sein, wofür ja auch bereits Anhaltspunkte vorliegen.

Von Interesse ist der relativ hohe Jodgehalt der untersuchten Glimmer. Da diese Glimmerminerale alle von verschiedenen Vorkommen stammen, darf man vermuten, dass diese Jodgehalte nicht durch irgendwelche Umstände des Einzelvorkommens verursacht werden. Nun sind allerdings früher bei Muskovit und Biotit aus dem Kanton Wallis Gehalte von nur 350 und 330  $\gamma$  gefunden worden. Damals standen nur kleine Proben zur Verfügung, so dass die äusseren Partien nicht entfernt werden konnten. Das legt den Gedanken nahe, dass jene Proben durch Auslaugung Jod verloren haben könnten, dass also die ursprünglichen Glimmer vielleicht doch immer ziemlich hohe, unter sich ähnliche Jodgehalte haben könnten.

Unsere Pegmatitminerale von Halvorsröd enthalten recht verschiedene Jodmengen. Muskovit ist am jodreichsten, Albit am jodärmsten. Dies deutet wieder auf eine Differenzierung nach chemischen Merkmalen hin.

Obschon das Jod überall verbreitet ist, so ist es doch befähigt, sich in bestimmten magmatischen Ausscheidungen etwas anzureichern. Eine sehr weitgehende Klärung dieses Problems ist von unsern wenigen Analysen einstweilen nicht zu erwarten.

Aus den wenigen Brombestimmungen geht hervor, dass der Jod- und der Bromgehalt in den einzelnen Mineralien nicht parallel zu gehen scheinen. So ist der jodreiche Hypersten bedeutend bromärmer als der nur halb so jodhaltige Labrador; beim jodreichen Sodalith liess sich Brom kaum deutlich nachweisen. Selbstverständlich müssen die beiden Elemente mit verschiedenem Masstab betrachtet werden, da Brom ja in weit grösserer Menge vorkommt als Jod.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Jod und Brom bis zu einem gewissen Grad lithophil sind und dass sich das Jod in einzelnen Mineralien etwas anreichert, wobei es aber nicht durchweg die halogenreichen Mineralien sind, welche auch jodreich sind.