

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. XI. Mitteilung, Zur Geochemie des Jods II

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **18 (1927)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984145>

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.

Für die Beurteilung der erhaltenen Laboratoriumsgebäcke wurden Gewicht, Volumen, Lockerungsgrad und Porenbildung herangezogen. Die Feststellung des Farbtones der Krume erübrigte sich in diesem Falle, da die von uns verwendeten Mehle alle auf einen möglichst gleichen Farbgrad ausgemahlen worden waren. Wir konnten feststellen, dass bei verschiedenen Wassermengen das Volumen des Brotes die konstanteren Werte zeigt als Maximalexpansion des Teiges und Brotgewicht.

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

XI. Mitteilung.

Zur Geochemie des Jods II.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

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

Nachdem in einer frühern Mitteilung¹⁾ der lithophile Charakter des Jods sichergestellt worden war, wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt in Oslo untersucht, ob sich auch chalkophile und siderophile Eigenschaften dieses Elementes nachweisen liessen, d. h. ob das Jod bei der Phasentrennung, welche der ursprünglich gasförmige oder schmelzflüssige Erdball bei der Abkühlung durchmachte, ausser in den Silikatschmelzfluss, auch in den Sulfidschmelzfluss und in den Metallschmelzfluss eingegangen sei.

Die erstere Frage liess sich direkt prüfen durch Untersuchung magmatischer Sulfide. Die zweite Frage musste durch Untersuchung von Meteoreisen entschieden werden, da tellurisches Eisen uns nicht zur Verfügung stand.

Die magmatischen Sulfide und die Meteoreisenproben von Carrizaitillo, Morradalen, Savik und Canon Diablo wurden mir in zuvorkommender Weise durch Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt zur Verfügung gestellt²⁾. Einen Eisenmeteoriten von Toluca verdanke ich Herrn Prof. Dr. Hugi, einen weitem von Rafrütti im Emmental Herrn Dr. Ed. Gerber. Sie stammen aus der Sammlung des mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern und aus dem naturhistorischen Museum in Bern.

Es wurden ferner ein gemischter Meteorit von Bomba und zwei Steinmeteoriten, von Ergheo, Amana, Somaliland, Fallzeit Juli 1889 und von Mocs in Siebenbürgen, Fallzeit 3. Februar 1882, untersucht, welche ich von dem Mineraliengeschäft C. Infanger in Flüelen bezogen habe.

¹⁾ Th. von Fellenberg und Gulbrand Lunde, Beitrag zur Geochemie des Jods. Diese Mitt., 17, 250, 1926.

²⁾ Dieses Material ist Herrn Prof. Dr. Goldschmidt von Herrn Prof. Dr. O. B. Böggild, Kopenhagen, für geochemische Zwecke anvertraut worden.

Magmatische Sulfide.

Die Erze lagen in grossen Stücken bis zu 900 g Gewicht vor. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde aus dem Innern entnommen.

Die Untersuchung geschah wie bei den Silikaten durch Aufschliessen des fein gebeutelten Minerals mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd, wobei daneben blinde Versuche mit den verwendeten Reagentien angestellt wurden. Man fand die in der Tabelle 1 als mg im kg wiedergegebenen Werte.

Tab. 1. *Jodgehalte magmatischer Sulfide.*

| Mineral | Fundort | mg J im kg |
|--|-----------------------------------|------------|
| Schwefelkies-Kupferkies-Erz | Sulitjelma, nördl. Norwegen | 0,35 |
| Magnetkies, mit Eisen-Nickelkies und Kupferkies, silikathaltig | Askim, Ostfold, südöstl. Norwegen | 0,20 |
| Magnetkies, aus Feldspatbruch (Granit-Pegmatit) | Isesjö, Ostfold | 0,15 |

Jod liess sich also überall nachweisen, wenn schon in allen drei Fällen in nur geringer Menge. Jod hat somit auch chalkophilen Charakter. Der Jodgehalt in den magmatischen Sulfiden ist ähnlich wie in den Silikaten. Jedenfalls ist Jod in den untersuchten Sulfiden nicht in auffälliger Weise angereichert, verglichen mit gewöhnlichen, gesteinsbildenden Silikaten.

Ich prüfte auch stets auf Brom. Dies Halogen konnte in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es muss aber daran erinnert werden, dass der Bromnachweis weniger empfindlich ist als derjenige des Jods.

Meteorite.

Die Eisenmeteoriten lagen meist in Form von Feil-, Dreh- oder Bohrspähnen vor. Der Meteorit von Toluca hingegen stand in einem 72 g schweren, nicht bearbeiteten Stück zur Verfügung und die oxydierte Kruste des Meteoriten vom Cañon Diablo in drei Stücken von 10—29 g.

Die bei den Eisenmeteoriten befolgte Methodik war Folgende:

In einzelnen Fällen wurde das Material vorerst mit Aether ausgezogen, um eventuell anhaftendes Bohröl zu entfernen. Das war besonders bei dem Meteoriten von Kap York notwendig, weil hier ein bräunliches, unreines Oel verwendet worden war. Die entölten oder nicht entölten Proben wurden mit Wasser ausgekocht, um Spuren von Jod, die eventuell von aussen hätten dazu gelangt sein können, zu entfernen. In einzelnen Fällen kochte man die Späne auch mit verdünnter Pottaschelösung aus, ohne dass das Resultat dadurch geändert worden wäre.

Die in der geschilderten Weise vorbehandelten Späne wurden in Mengen von meist 2—5 g in geräumigen Reagensgläsern oder in Kolben mit jodfreier HCl (1:1) in geringem Ueberschuss versetzt (7 cm³ Säure pro g Eisen) und unter zeitweisem, ganz leichtem Erwärmen, bei aufge-

setztem Birnenkühler aufgelöst. Meist dauerte das bis am nächsten Tag. Dann wurde von dem Unlöslichen (hauptsächlich Kohlenstoff) abzentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand unter Zentrifugieren nachgewaschen und die Lösung in einem 40 cm³ Kolben mit überschüssiger Pottaschelösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dabei muss grosse Sorgfalt angewendet werden, da das zuerst ausgefällte Ferrocarbonat in der Hitze plötzlich CO₂ abgibt und dadurch leicht ein Ueber-schäumen der Flüssigkeit veranlasst. Man dampft nun weitgehend ein, so dass die Flüssigkeit gerade anfängt, schwer zu fliessen, extrahiert mit Alkohol und fährt weiter, wie bei den Gesteinen.

Der in Salzsäure unlösliche Anteil wurde in einzelnen Fällen durch vorsichtige Behandlung mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Königswasser in Lösung gebracht und nach dem Alkalischemachen mit Alkohol ausgezogen; meist erhitzte man ihn in einer Schale unter Pottaschezusatz und extrahierte mit Alkohol. Den Alkoholauszug fügte man im einen wie im andern Fall zu dem durch Behandlung der Salzsäurelösung erhaltenen Alkoholauszug.

Bei dem Meteorit vom Cañon Diablo musste anders vorgegangen werden. Das Material bestand hier durch und durch aus Eisenoxyden, entstanden durch Verbrennen der äussern Schicht des Meteoriten beim Durchfliegen der Atmosphäre. Es war in kalter Salzsäure so gut wie unlöslich. Man pulverte und beutelte es daher und ging in gleicher Weise vor, wie bei den magmatischen Sulfiden.

Der Meteorit von Bomba bestand aus einer Silikatkugel, welche in Eisen eingebettet war. Zwischen den beiden Phasen war eine schmale Zone von Troilit (FeS) eingeschoben. Man trennte die drei Bestandteile, indem man das Stück zerschlug, das Eisen herauslas und aus dem Pulver den Troilit mit einem Magneten herauszog. Die Bestimmung wurde im Silikatanteil und im Eisen besonders ausgeführt; die Troilitmenge reichte zu einer Bestimmung leider nicht aus.

Die beiden Steinmeteoriten wurden wie die Eisenmeteoriten zuerst mit Aether gewaschen und kurz mit Wasser gekocht, um eventuelle äusserliche Verunreinigungen zu entfernen. Der Meteorit von Ergheo besteht hauptsächlich aus Olivin und Pyroxen mit kleinen Mengen Troilit und Nickel-Eisen (0,6%). Er lag in einem 6,2 g schweren Bruchstück aus dem Innern des Steines vor. Das Material war an einzelnen Stellen ganz leicht angerostet; weitgehend durch die Atmosphäriken verändert war es keinesfalls, denn man sah da und dort Eisenpartikelchen an der Oberfläche. Der Stein war sehr hart; er ritzte Glas. Man untersuchte den Silikatanteil und den mit dem Magneten ausziehbaren Anteil (Troilit und Eisen) besonders.

Der Meteorit von Mocs, ein unverletztes Individuum mit Schmelzkruste, wog 15,4 g. Anzeichen äusserlicher Verwitterung waren nicht

vorhanden. Es handelt sich um einen Chondriten mit 7,9% Nickel-Eisen. Zur gesonderten Untersuchung des Eisens reichte das Material leider nicht aus.

Bei den Steinmeteoriten ging man so vor, dass man das gepulverte Material zuerst mit der doppelten Menge konz. Salzsäure (Merk) im bedeckten Reagensglas über Nacht stehen liess, wobei bereits eine weitgehende Zersetzung vor sich ging. Dann wird die Lösung durch Zentrifugieren und Auswaschen abgetrennt, der Rückstand mit Pottasche schwach geglüht und zum Schluss noch mit KOH aufgeschlossen. Aus jeder einzelnen Fraktion gewinnt man in geeigneter Weise einen Alkoholauszug, der zur Jodbestimmung dient. Die beiden ersten Auszüge wurden jeweilen vereinigt, der dritte besonders verarbeitet.

Unsere Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 2. *Jodgehalte von Meteoriten.*

| Nr. | Fundort | mg J im kg | mg Br im kg |
|--------------------------------|--|------------|-------------|
| <i>a) Eisenmeteoriten.</i> | | | |
| 1 | Carrizatillo | 0,30 | 0 |
| 2 | Morradalen | 0,40 | 0 |
| 3 | Savik, Kap York Distrikt, Nordgrönland . . | 0,14 | 0 |
| 4 | Rafrütti, Emmental | 0,90 | 0 |
| 5 | Toluca, Mexiko | 1,50 | 5 |
| 6 | Canon Diablo, Colorado, oxydierte Kruste . . | 0,48 | 2 |
| <i>b) Gemischter Meteorit.</i> | | | |
| 7 | Bomba, Eisenanteil | 0,15 | 24 |
| | » Silikatanteil | 1,05 | 18 |
| <i>c) Steinmeteoriten.</i> | | | |
| 8 | Ergheo, Amana, Somaliland, Troilit-Eisenanteil | 0,70 | 20 |
| | » » » Silikatanteil . . | 1,24 | 56 |
| 9 | Mocs, Siebenbürgen | 1,80 | 20 |

Jod ist somit in allen vorliegenden Eisenmeteoriten vorhanden und zwar in wechselnden Mengen. Jod muss also auch als siderophiles Element bezeichnet werden.

Auch in den Steinmeteoriten ist Jod vorhanden. Bei dem Meteorit von Bomba ist es in grösserer Menge im Silikatanteil, als im Metallanteil gefunden worden, was dafür spricht, dass Jod in höherem Grade lithophil, als siderophil ist. Das Material dieses Meteoriten lag nun zwar in so geringer Menge vor, dass beide Bestimmungen nur einmal vorgenommen werden konnten und somit nicht ganz sicher sind. In der übernächsten Mitteilung wird jedoch der stärker lithophile, als siderophile Charakter des Jods weiter bestätigt werden.

Der Meteorit von Ergheo zeigt das Verhältnis des chalkophilen zum lithophilen Charakters des Jods; denn der Troilit-Eisenanteil besteht zu 94% aus Eisensulfid und nur zu 0,6% aus metallischem Eisen. Das Resultat deutet auf einen stärkern lithophilen, als chalkophilen Charak-

ter des untersuchten Elements. Nun konnte leider auch hier vom Troilit-Eisenanteil nur eine Bestimmung gemacht werden, während vom Silikatanteil zwei gut übereinstimmende Doppelanalysen vorliegen.

Den höchsten Jodgehalt bei den Eisenmeteoriten zeigte das Eisen von Toluca. Die angegebene Zahl ist ein Mittelwert. Das zur Verfügung stehende Stück war äusserlich stark oxydiert und zeigte in seinem obern Teil Risse, die alle nach einer Richtung verliefen. Nachdem das Stück mit Aether gewaschen und mit Wasser gründlich ausgekocht war, wurde ein Bohrloch senkrecht zur Richtung der Risse angelegt. Der obere Teil der Bohrung lieferte ein mit Eisenoxyd verunreinigtes, der untere ein blankes Material. Ich fand im oxydierten Teil 1100, im blanken 1400 γ im kg.

Um den Wert nachzukontrollieren, wurde nun ein Stück Eisen abgesägt. von allen Seiten mit der Feile und mit Schmirgelpapier bearbeitet und mit Salzsäure behandelt, um das anhaftende Oxyd möglichst zu entfernen. Beim Zerkleinern mit der Zange entstanden aus dem anscheinend blanken Material kleine Spaltstücke, welche wieder einen feinen Oxydüberzug zeigten. Das Material wurde erneut mit Wasser ausgekocht und analysiert. Man fand 1500 γ im kg, also praktisch denselben Wert wie in den Bohrspähnen.

Dieser Vergleich der verschiedenen Partien des Meteoriten miteinander, der oxydierten und der blanken, wurde deshalb vorgenommen, weil man bei einem anoxydierten, vielleicht lange Zeit in der Erde gelegenen Material an eine nachträgliche Jodaufnahme etwa aus durchfliessendem Wasser, denken konnte. Unsere Zahlen sprechen aber durchaus nicht für eine derartige Annahme; sonst müssten die oxydierten Teile jodreicher sein als die blanken. In Wirklichkeit ist aber eher das Gegenteil der Fall.

Die oxydierte Kruste vom Eisenmeteoriten vom Cañon Diablo diente ebenfalls zu einer ganzen Reihe von Bestimmungen, die unter sich ziemlich stark differierten.

Die drei zur Verfügung stehenden Stücke wurden zuerst mit Wasser ausgekocht und im wässrigen Auszug Jod bestimmt. Dann wurden drei mal je 2 g mit der Zange abgebrochen, gepulvert und untersucht. Man erhielt folgende Werte, in γ ausgedrückt (1 γ = 0,001 mg).

Vergleichsbestimmungen in der oxydierten Kruste des Meteoriten

Tab. 3. vom Cañon Diablo.

| Nr. | Gewicht g | Wässriger Auszug im ganzen Stück | | 1. Probe in 2 g | | 2. Probe in 2 g | | 3. Probe in 2 g | | Durchschnitt in 2 g γ g |
|-----|--------------|-------------------------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------------------------|
| | | γ J | γ Br | γ J | γ Br | γ J | γ Br | γ J | γ Br | |
| 1 | 29,0 | 0,9 | 0 | 0,9 | 0 | 0,5 | 0 | 1,4 | — | 0,93 |
| 2 | 28,4 | 0 | 0 | 0,6 | 5 | 1,5 | 0 | 0,8 | — | 0,97 |
| 3 | 10,1 | 0,1 | 0 | 0,7 | 4 | 1,0 | 3 | 1,1 | — | 0,93 |

Diese Zahlen zeigen uns, dass das Jod hier offenbar nicht ganz gleichmässig verteilt ist. Eine noch grössere Unregelmässigkeit zeigen die Bromgehalte, wobei aber zu bemerken ist, dass weniger als 3 γ kaum sicher nachzuweisen war.

In den 4 ersten Eisenmeteoriten konnte Brom nicht sicher festgestellt werden, wohl aber fand man es in geringer Menge im Eisen von Toluca und, wie soeben gezeigt, in der oxydierten Kruste des Eisenmeteoriten vom Cañon Diablo. Verhältnismässig bedeutende Mengen dieses Elements konnten in dem gemischten Meteoriten und besonders in den beiden Steinmeteoriten nachgewiesen werden. Es findet sich sowohl im Silikat, als auch im Metall, bzw. Troilit Metallanteil. Wegen der Mängel der Brombestimmungsmethode sind diese Zahlen nur als approximativ aufzufassen.

Zusammenfassung.

Magmatische Sulfide, sowie Eisenmeteorite und Steinmeteorite enthalten Jod. Dieses Element hat somit neben seinen bereits bekannten lithophilen auch chalkophile und siderophile Eigenschaften im Sinne *V. M. Goldschmidts*. Der lithophile Charakter des Jods scheint gegenüber dem chalkophilen und siderophilen vorzuherrschen.

Brom ist ebenfalls in einzelnen Meteoriten und zwar in Eisen- und in Steinmeteoriten, wie auch im Eisensulfidanteil eines Meteoriten festgestellt worden. In bezug auf das Mengenverhältnis der beiden Halogene zueinander liess sich einstweilen keine Regelmässigkeit feststellen.

Ueber den Jodgehalt von industriell gewonnenem Eisen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG und Dr. GULBRAND LUNDE.

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

Da, wie in der vorhergehenden Mitteilung berichtet worden ist, in einer Reihe von Eisenmeteoriten Jod gefunden worden war, sollte nun untersucht werden, ob Jod auch ein beständiger Begleiter des industriell gewonnenen Eisens sei. Es war einigermassen zu erwarten, da ja auch in Eisenerzen, soweit bisher untersucht, stets Jod gefunden wurde¹⁾ und da auch die Brennmaterialien stets Jod enthalten²⁾.

Wenn wirklich Jod im metallischen Eisen war, so trat die weitere Frage in den Vordergrund: In welcher Form ist das Jod im Eisen vorhanden? Man konnte sich denken, dass entweder Ferrojodid oder das Jodid eines andern Metalles, vielleicht auch die Jodverbindung eines Nichtmetalls in kleiner Menge im Eisen löslich sei und sich gemäss

¹⁾ Siehe Diese Mitt., 15, 267, 1924.

²⁾ Siehe Diese Mitt., 14, 225, 1923.