Über

die Verbreitung des Jods

in den drei Naturreichen.

Von

Professor E. Ludwig.

Vortrag, gehalten den 17. November 1897.

Vor zwei Jahren machte der seither verstorbene Professor der Chemie an der Universität zu Freiburg i. B., Eugen Baumann, die Entdeckung, dass die Schilddrüse des Menschen und einiger Hausthiere im normalen Zustande Jod enthält. Die Constatierung dieser ganz unerwarteten Thatsache, welche ebenso für die physiologische Chemie, als auch insbesondere für die klinische Medicin von der größten Wichtigkeit ist, hat die Anregung gegeben, die Verbreitung des Jods in der Natur eingehender zu erforschen, als das bis jetzt geschehen ist, und so mancher in dieser Richtung längst bekannten, aber in Vergessenheit gerathenen Beobachtung neuerdings mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Da das reine Jod, sowie mehrere chemische Verbindungen desselben sich allmählich als wichtige, ja geradezu unentbehrliche Arzneipräparate eingebürgert haben und die jodhaltige Hammelschilddrüse bereits ausgedehnte Verwendung zu Heilzwecken findet, so bin ich der Meinung, es könnte die Kenntnis der Verbreitung des Jods auf unserer Erde auch in weiteren Kreisen von Interesse sein, und so habe ich denn dieses Thema für den heutigen Vortrag gewählt.

Das Jod ist ein chemisches Element, d. h. ein durch die uns zu Gebote stehenden Mittel nicht weiter in verschiedene Bestandtheile zerlegbarer Körper; es findet sich in der Natur nirgends in freiem Zustande, sondern stets mit anderen Elementen verbunden, weil es im hohen Grade das Vermögen besitzt, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Käme in der Natur das Jod einmal frei vor, so würde es in seiner Umgebung allerlei Stoffe finden, mit denen es sich vereinigen kann. Wenn man das Jod im freien Zustande haben will, so muss man es demnach aus seinen natürlichen Verbindungen abscheiden.

Käme das Jod unverbunden in der Natur vor, so hätte man dasselbe wegen seiner auffallenden Eigenschaften gewiss schon viel früher beobachtet; es wurde aber erst im Jahre 1811 entdeckt, und zwar von dem Pariser Salpetersieder Courtois, der beim Verarbeiten einer aus der Asche von Meeresalgen gewonnenen Lauge das Auftreten schön violett gefärbter Dämpfe beobachtete, die eben von freigewordenem Jod herrührten. Courtois theilte seine interessante Beobachtung den beiden Chemikern Clément und Désormes mit, welche 1813 die neue Substanz untersuchten und im November dieses Jahres in einer Sitzung des französischen Nationalinstitutes das erstemal öffentlich Nachricht darüber gaben. Clément machte H. Davy, der damals nach Paris kam, mit der Entdeckung bekannt, und dieser, durch andere Arbeiten verhindert, sich der Untersuchung des Jods zu widmen, veranlasste Gay-

Lussac dazu, welcher schon im December 1813 dem Nationalinstitute mittheilte, dass der neue Körper ein Element sei, welches in seinem chemischen Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem bereits bekannten, in der Natur so häufig in Verbindungen vorkommenden Chlor zeigt. Gay-Lussac gab dem neuen Körper den Namen Jod wegen der violetten Farbe des Joddampfes, nach dem griechischen Worte ἰωειδής, welches „veilchenblau“ bedeutet. Schon im darauffolgenden Jahre, 1814, erfolgte eine ausführliche Mittheilung über die Resultate der fortgesetzten Untersuchungen, in welcher nicht nur die Eigenschaften und das Verhalten des freien Jods, sondern auch mehrere Jodverbindungen behandelt wurden.

Der bei weitem größte Theil alles Jods, das die chemische Industrie erzeugt, wird auch heute noch aus demselben Materiale gewonnen, in welchem dieses Element zuerst entdeckt wurde, nämlich aus der Asche von Seepflanzen, insbesondere verschiedener Tange. Die felsigen Nord- und Westküsten Frankreichs, Irlands und Schottlands liefern dazu reichliches Material. Die von den Frühjahrsstürmen an die Küste geschwemmten Tange werden gesammelt, während der warmen Jahreszeit am Ufer vollständig getrocknet, auf große Haufen geschichtet und angezündet. Die organische Pflanzensubstanz verbrennt, und es bleibt nur die Asche, d. i. der mineralische Theil der Pflanze zurück. Diese Asche, welche in Großbritannien Kelp, in der Normandie Varec genannt wird, wandert in besondere

Fabriken, in welchen sie auf Jod verarbeitet wird. Man laugt daselbst diese Asche zunächst mit Wasser aus und dampft die erhaltene Lösung ein, wobei mehrere Bestandtheile auskrystallisieren; die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit, Mutterlauge genannt, enthält sämmtliche Jodverbindungen der Asche. Diese Mutterlauge wird sodann, mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt, einem Destillationsprocesse unterworfen, wobei das Jod frei wird, verdampft und in kühl gehaltenen, dem Destillierapparate angefügten Gefäßen sich condensiert. 1000 *kg* Kelp liefern 4—5 *kg* Jod, das noch nicht ganz rein ist und daher in der Regel durch einen zweiten Destillationsprocess gereinigt wird.

Das reine Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dunkelgrauer, metallisch glänzender, krystallinischer Körper; die Krystalle haben die Form dünner Blätter; beim Erhitzen schmilzt es zu einer dunklen Flüssigkeit, und zwar zwischen 113 und 115° C., bei 200° C. siedet es und verwandelt sich in einen tiefblauen Dampf, der im verdünnten Zustande röthlichviolett ist. In Wasser ist es nur wenig löslich, 1 Gewichtstheil Jod braucht 5524 Gewichtstheile Wasser zur Lösung, dagegen wird es von Weingeist, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff reichlich aufgelöst; die Lösungen in den beiden letzten Flüssigkeiten sind violett gefärbt und können daher zur Erkennung des Jods verwendet werden.

Ein auffallendes Verhalten zeigt das Jod gegen das Stärkemehl. Wenn man eine Auflösung von Jod zu

gekochter Stärke, sogenanntem Stärkekleister, hinzufügt, so wird die Flüssigkeit sofort tiefblau gefärbt, und es genügen winzige Jodmengen, um diese Blaufärbung hervorzurufen. Diese Erscheinung, welche als Jodstärkereaction bekannt ist, kann ebenso wie die charakteristisch gefärbte Lösung des Jods in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zur Erkennung, d. h. also zum Nachweis des freien Jods verwendet werden; Verbindungen des Jods zeigen diese Reaction nicht, und man muss daher, wenn man in irgendeinem Objecte, z. B. in einem Mineralwasser, eine Jodverbindung mit der genannten Reaction nachweisen will, das Jod zuerst aus seiner Verbindung freimachen; dies lässt sich leicht und sofort durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser, sowie durch Zusatz von salpetriger Säure bewerkstelligen. Diese Reactionen sind selbstverständlich für die Erforschung der Verbreitung des Jods von der größten Wichtigkeit.

Das Jod zeigt gegenüber vielen Substanzen energisches Verbindungsbestreben; so verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit verschiedenen Elementen, mit anderen erst bei höherer Temperatur, wobei dann häufig Feuererscheinung auftritt; auch organische Körper werden von Jod angegriffen, viele derselben zerstört; demgemäß wirkt das freie Jod zerstörend auf thierische Gewebe, und das Einathmen selbst von stark verdünntem Joddampfe ist sehr schädlich.

Was die Verbreitung des Jods auf unserer Erde anbelangt, so gehört dasselbe zu jenen Elementen, die

sich nirgends in großen Mengen angehäuft vorfinden, dafür aber, wenn auch bisweilen nur in außerordentlich geringen Spuren, doch an sehr vielen Orten angetroffen werden. Im Gegensatze dazu gibt es Elemente, welche überall massenhaft vorhanden sind; so z. B. macht der Sauerstoff einen großen Theil der Luft, des Wassers und der die feste Erdrinde bildenden Minerale aus, andere Elemente finden sich wieder nur an einzelnen Orten in größeren Mengen vor, wie z. B. verschiedene Metalle in Form ihrer Erze: Eisen, Mangan, Zink, Blei, Quecksilber u. s. w.

Nachdem in der Asche der Meerespflanzen das Jod gefunden worden war, vermuthete man folgerichtig den Ursprung desselben im Meerwasser, und man gieng auch bald daran, das Jod im Meerwasser aufzusuchen, allein der Erfolg blieb anfangs aus; mehrere ausgezeichnete Chemiker bemühten sich vergebens, das Jod im Meerwasser nachzuweisen. Und doch musste man an der Meinung festhalten, dass die Meerespflanzen ihr Jod doch nur aus dem Meerwasser haben können; deshalb wurden auch die Versuche fortgesetzt, und nachdem man zu der Überzeugung gekommen war, dass die Jodverbindungen im Meerwasser in enormer Verdünnung vorhanden sein müssen, verarbeitete man sehr große Mengen desselben mit positivem Erfolge.

Aus den Untersuchungen des Rostocker Apothekers Krüger vom Jahre 1821 gieng mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Wasser der Ostsee Spuren von Jodverbindungen enthalte; im Jahre 1825 consta-

tierte Pfaff mit Sicherheit den Jodgehalt des Ostseewassers; in demselben Jahre fand Balard das Jod auch in dem Wasser des mittelländischen Meeres. Nach E. Sonstadt kommt 1 Gewichtstheil Jod auf ungefähr 400.000 Gewichtstheile Meerwasser; das repräsentiert wohl eine sehr große Verdünnung, aber bei der enormen Menge Meerwasser, welche unsere Erde zum Theile bedeckt, birgt dasselbe doch große Jodmengen: in einer Cubikmeile Meerwasser sind nicht weniger als 11,000.000 *kg* Jod enthalten. 1823 fand Fuchs Spuren von Jod im Steinsalze von Hall in Tirol, 1825 wies Vauquelin in einem mexicanischen Silbererze Jodsilber nach, später wurde noch in mexicanischen Quecksilber- und Bleierzen Jodquecksilber und Jodblei aufgefunden. In den schlesischen Zinkerzen, in manchen Kalksteinen, in Phosphoriten, im Malachit, im Chilisalpeter, in den Steinkohlen hat man bald größere, bald geringere Jodspuren nachgewiesen.

Im Jahre 1822 wurde zum erstenmale das Jod in einem Mineralwasser gefunden, und zwar von Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle seines Wohnortes. Seither hat man Jod in vielen Mineralwässern, ja selbst in Flusswässern constatiert; allerdings enthalten die meisten dieser Wässer nur äußerst geringe Spuren davon, und man muss große Wassermengen, oft bis zu 100 *l*, verdampfen, um, trotz der großen Empfindlichkeit der Jodreactionen, diese zu erhalten. Einige Mineralwässer dagegen, ihre Zahl ist allerdings gering, enthalten Jodverbindungen in so an-

sehnlicher Menge, dass man das Jod mit den früher besprochenen Reactionen direct und deutlich nachweisen kann; solche Wässer werden gewöhnlich Jodwässer genannt; sie sind alle durch einen großen Kochsalzgehalt ausgezeichnet, den eben ein nennenswerter Gehalt einer Jodverbindung, gewöhnlich Jodcalcium oder Jodmagnesium begleitet.

Winzige Jodspuren finden sich z. B. in den Karlsbader Thermen, ferner in der Gleichenberger Emmaquelle. Von Jodquellen, deren Wasser wegen des beträchtlichen Jodgehaltes zu Heilzwecken angewendet wird, haben wir in der österreichisch-ungarischen Monarchie einige hervorragende. Über fünf derselben, deren Wasser ich selbst untersucht habe, will ich in Kürze Folgendes bemerken: Das Wasser der altberühmten Tassiloquelle in Bad Hall in Oberösterreich enthält 26 *mg* Jod im Liter; vor einigen Jahren wurden auf Veranlassung des oberösterreichischen Landesausschusses in der nächsten Umgebung von Hall Bohrungen ausgeführt, um dem Curorte größere Mengen von Jodwasser zu beschaffen; eine dieser Bohrungen lieferte ein sehr günstiges Resultat, indem sie ein Wasser zutage förderte, das 36·4 *mg* Jod pro Liter enthielt. Die im Jahre 1895 zu Wels in einer Tiefe von 500 *m* erbohrte Jodquelle liefert ein Jodwasser von 35·3 *mg* Jodgehalt auf den Liter. 1 *l* Jodwasser von Darkau in Österr.-Schlesien enthält 23 *mg* Jod, 1 *l* Jodwasser von Csiz in Ungarn 43 *mg* und 1 *l* Jodwasser von Zablacz in Österr.-Schlesien 130 *mg* Jod. Alle diese Jodwässer

sind reich an gelösten mineralischen Stoffen, unter denen das Kochsalz (Chlornatrium) im Vordergrunde steht; wegen dieses großen Salzgehaltes sind diese Jodwässer unter die sogenannten Solwässer (Salzsolen) einzureihen. Um eine Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung dieser Jodwässer zu geben, will ich als Beispiel die Zusammensetzung des an Jod am reichsten Wassers von Zablacz hier anführen:

1 *kg*, d. i. ungefähr 1 *l*, von dem Zablaczer Jodwasser enthält in Grammen:

Chlornatrium (Kochsalz)	35·24
Chlorkalium	0·19
Chlorlithium	0·005
Chlorammonium	0·28
Chlorcalcium	3·52
Chlorstrontium	0·04
Chlormagnesium	2·38
Eisenchlorür	0·04
Brommagnesium	0·16
Jodmagnesium	0·14
Borsaures Natrium	0·05
Phosphorsaures Calcium	0·002
Eisenbicarbonat	0·16
Aluminium, Mangan, Baryum	Spuren
Kieselsäureanhydrid	0·02
Organischer Kohlenstoff	0·02
Freie Kohlensäure	0·04
Summe der festen Bestandtheile	41·90

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das Kochsalz der Menge nach über alle anderen Bestandtheile hervorragt, und dass das Jod dagegen sehr in den Hintergrund tritt; ferner ist aus der Zusammenstellung zu ersehen, dass in dem Wasser auch eine Bromverbindung, nämlich Brommagnesium enthalten ist. Die Jodwässer enthalten durchwegs auch eine gewisse Menge von Brom in Form einer Verbindung, wie Bromcalcium oder Brommagnesium, und zwar in der Regel mehr als von der Jodverbindung.

Aus dem Meerwasser und wohl auch aus dem Gesteine am Meeresgrunde nehmen zahlreiche Seepflanzen Jod auf, so die Seetange und die Seealgen; sie concentrieren in ihrem Organismus die winzigen Spuren, welche ihnen das Meerwasser darbietet, und wie neuere Untersuchungen dargethan haben, enthalten sie das Jod nicht in Form eines Salzes, sondern in Form von mehr oder weniger compliciert zusammengesetzten organischen Verbindungen.

Aber nicht nur in den Seepflanzen hat man Jod gefunden, sondern auch in zahlreichen Süßwasserpflanzen, so in *Nasturtium officinale, Menianthes trifoliata, Veronica beccabunga, Nasturtium aquaticum, Oenanthe phellandrium, Chaerophyllum silvestre, Sambucus nigra, Spartium scoparium.* Auch in der Potasche, welche aus der Asche verschiedener Landpflanzen gewonnen wird, ist Jod nachgewiesen worden, insbesondere in der Potasche, welche aus der sogenannten Rübenmelasse gewonnen wird. Diese Melasse resultiert bei der Ver-

arbeitung der Zuckerrüben in den Zuckerfabriken als eine dickflüssige braune Masse, aus der man Spiritus und Potasche erzeugt. Das in dieser Potasche enthaltene Jod ist somit ursprünglich in der Zuckerrübe vorhanden gewesen.

Was das Vorkommen des Jods im Thierreiche anbelangt, so wurde dasselbe zuerst in Seethieren constatiert. Diese nehmen, gleich den Seepflanzen, das Jod aus dem Meerwasser auf und assimilieren dasselbe; sie wandeln die einfachen Verbindungen, welche in dem Meerwasser enthalten sind, in complicierte organische Jodverbindungen um, die dann im Organismus aufgespeichert werden. Weiland Prof. E. Drechsel hat im Jahre 1896 in der „Zeitschrift für Biologie“ (Bd. 33) mitgetheilt, dass es ihm gelungen ist, aus einer schönen rothen Weichkoralle, der *Gorgonia Cavolinii*, und zwar aus dem Achsenskelete durch andauerndes Kochen mit Salzsäure Jod abzuscheiden, und zwar in einer nicht unbeträchtlichen Menge, so dass beim Verarbeiten nicht besonders großer Quantitäten dieses Achsenskeletes deutlich die violetten Joddämpfe wahrgenommen werden. In der eigentlichen Leibessubstanz der Polypen sind nur winzige Spuren von Jod nachgewiesen worden. Fortgesetzte Untersuchungen ergaben nun weiter, dass das Jod in dem Achsenskelete der genannten Weichkoralle in Form einer organischen Verbindung enthalten ist, aus welcher sich durch Zersetzung derselben eine jodhaltige organische Säure darstellen lässt, welche in farblosen Kryställchen krystallisiert und aus

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Jod besteht; ihre chemische Zusammensetzung wird durch die chemische Formel $C_4H_8NJO_2$ ausgedrückt. Drechsel hat dieser Säure den Namen Jodgorgosäure gegeben. In folgenden Seethieren ist Jod nachgewiesen worden: im Badeschwamm, Pferdeschwamm, in *Gorgonia*-Arten, *Sertularia*- und *Tubularia*-Arten, in mehreren Arten von *Rhizostoma* und *Cyanea*, in *Asteria canthion rubens*, *Flustra foliacea*, in *Crangon vulgare* und anderen Krebsen, in *Mytilus edulis*, Austern und *Venus*-Arten, in *Doris*-Arten, in verschiedenen Fischen, wie im Kabliau, Dorsch u. v. a. Der Thran vom Dorsch und anderen *Gadus*-Arten, welcher als Leberthran ein vielfach verwendetes Arzneimittel ist, enthält Jod. Der Jodgehalt der Spongien (Seeschwämme) ist seit lange her bekannt; auf Grund dieses Jodgehaltes war in früherer Zeit die durch Verkohlen gewonnene Kohle unter dem Namen „gebrannter Schwamm“, auch „Kropfschwamm“, als Heilmittel gegen den Kropf vielfach im Gebrauche.

Auch in Süßwasserthieren ist Jod gefunden worden, so in Alcyonellen, Spongillen, Limnäen, Planorben, Krabben, Krebsen, Tritonen, Salamandern, Fröschen und verschiedenen Fischen.

Chatin hat das Jod sogar in der Luft, in vielen Regen- und Schneewässern, im Hagel und im Thau nachgewiesen. Es soll in der Luft sowohl im freien Zustande, als auch gebunden an andere Elemente vorhanden sein. Der Jodgehalt der Luft soll auf die leben-

den Organismen einen Einfluss ausüben. Nach den Studien von Chatin und Fourcault tritt Kropf und Cretinismus fast nur in Gegenden auf, deren Luft und Trinkwasser außerordentlich wenig oder gar kein Jod enthalten. Diese Angaben, dass Jod in Luft, Regen- und Schneewasser fast überall zu finden sei, hat sich nicht allgemeiner Annahme zu erfreuen; man ist vielfach geneigt gewesen, diese Befunde auf die Verwendung jodhaltiger Reagentien, insbesondere jodhaltiger rauchender Salpetersäure beim Nachweise des Jods zurückzuführen. Ob dieser Widerspruch volle Berechtigung hat, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, so lange nicht alle angefochtenen Versuche in einwandfreier Weise wiederholt sind, doch soll erwähnt werden, dass Macadam in der Luft von Edinburg, Lohmeyer in der Luft von Göttingen und Nadler in der Luft von Zürich kein Jod gefunden haben.

Das geht aber mit Sicherheit aus den bisherigen Untersuchungen hervor, dass das Jod in den drei Naturreichen weit verbreitet ist; höchstwahrscheinlich enthalten noch viele Objecte Spuren von Jod, von denen wir das heute noch nicht wissen, ja nicht vermuthen. Jedenfalls ist die Frage, woher der Mensch und die Hausthiere, in deren Schilddrüse man eine jodhaltige Verbindung nachgewiesen hat, das Jod nehmen, nicht schwer zu beantworten; zweifellos führen wir mit verschiedenen Nahrungsmitteln, die winzige Jodmengen enthalten, das Jod in den Organismus ein, entweder schon in Form organischer Jodverbindungen oder in

Form einfacher Verbindungen mit Metallen, sogenannten Jodiden, wie Jodkalium, Jodnatrium, Jodcalcium, Jodmagnesium u. dgl.; im letzteren Falle erfolgt dann die Bildung der complicierten Jodverbindungen in dem Organismus, und die Schilddrüse vermag diese letzteren aufzuspeichern.

Baumann, dem wir die wichtige Entdeckung des Jodgehaltes der Schilddrüse verdanken, hat in der letzten Zeit seines Lebens noch eifrig sehr eingehende Studien darüber angestellt, in welcher Form das Jod in dieser Drüse enthalten ist. Durch Verarbeitung vieler tausende von Hammelschilddrüsen hat er sehr wichtige Aufschlüsse erzielt und insbesondere auch für die Heilkunde wichtige Resultate zutage gefördert. Nach dem Vorgange von Baumann wird die Schilddrüse des Hammels mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Drüse gelöst ist; lässt man nun die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich in Form feiner braun gefärbter Flocken die jodhaltige wirksame Substanz ab, die durch Absetzen von der Flüssigkeit getrennt werden kann; sie ist in diesem Zustande noch gemengt mit Fett und anderen Substanzen und wird durch Behandeln mit dem leichtflüchtigen Antheil des Petroleums, sogenanntem Petroleumäther, vom Fett befreit, hierauf in Natronlauge gelöst und, nachdem die Lösung filtriert worden ist, durch Neutralisation der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden.

Durch die etwas complicierte Methode erhält man

aus 1 *kg* Schilddrüsen ungefähr 2—5 *gr* der jodhaltigen Substanz, welcher Baumann den Namen Thyrojodin beigelegt hat. Dieses Thyrojodin ist eine braune amorphe Substanz, die im Wasser fast unlöslich, in Weingeist nur schwer löslich, dagegen in verdünnten alkalischen Laugen, wie Kalilauge oder Natronlauge, leicht löslich ist; aus einer solchen alkalischen Lösung wird es abgeschieden, wenn man dieselbe mit einer verdünnten Säure, wie z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, bis zur Neutralisation versetzt.

Das Thyrojodin ist nach den Resultaten der bisher damit vorgenommenen Untersuchungen eine organische Jodverbindung, welche Stickstoff und Phosphor enthält; es ist nur zum geringen Theile frei in der Schilddrüse enthalten, der größere Theil desselben findet sich in diesem Organe gebunden an Eiweißkörper. Zur völligen Klarstellung des chemischen Baues des Thyrojodins sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Zweifellos ist durch klinische Versuche an kranken und gesunden Menschen festgestellt worden, dass das Thyrojodin jene Substanz ist, welcher die Schilddrüse einen Theil ihrer Wirkungen auf den menschlichen Organismus verdankt. Es wird daher seit der Entdeckung des Thyrojodins durch Baumann dasselbe in chemischen Fabriken im großen Maßstabe dargestellt, und es wird statt der Schilddrüse als Arzneimittel vielfach angewendet.

Die überraschende, ganz unerwartete Entdeckung

Baumanns, dass die Schilddrüse Jod enthält, ist wieder eines von den zahlreichen Beispielen, dass wir bei eingehenden Untersuchungen ein oder das andere Element in Objecten vorfinden, in denen wir dasselbe gar nicht vermuthet haben; zweifellos ist das Jod in der Natur noch viel häufiger anzutreffen, als uns dies jetzt bekannt ist.
