

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 15 (1924)

Heft: 6

Artikel: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Teil VII, Ueber den Jodgehalt der Gesteine, der geologischen Formationen und der Mineralien und über die Bedingungen zur Jodanreicherung in Erden

Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984400>

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: 06.05.2025

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

schnittlich nahezu vier mal jodreicher als an den beiden andern Orten. Der Jodmehrgehalt macht im Harn von Effingen etwas mehr aus, als der Jodmenge entspricht, die ein Mensch durch jodiertes Kochsalz im Durchschnitt aufnimmt. Dies wird als starkes Argument für die Unschädlichkeit des jodierten Kochsalzes angesehen.

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLENBURG.

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

VII.

Ueber den Jodgehalt der Gesteine, der geologischen Formationen und der Mineralien und über die Bedingungen zur Jodanreicherung in Erden.

Nach den in der vorhergehenden Arbeit, Tabelle 2, mitgeteilten Analysenresultaten könnte man annehmen, der Jodgehalt der Gesteine hänge von ihrer geologischen Formation ab. Die höchsten Jodgehalte fänden sich im Malm, dann folgten die übrigen dort genannten Formationen gemäss dem gefundenen Jodgehalt. Ob diese Beziehungen zwischen Formation und Jodgehalt wirklich bestehen oder ob nicht jede beliebige Formation je nach dem Standort jodreiche und jodarme Gesteine enthalten kann, das musste an einem grössern Material nachgeprüft werden. Aber nicht nur die Sedimente wurden untersucht, sondern auch eine Reihe von Urgesteinen. Nach *Gauthier*⁵¹⁾ enthalten die Urgesteine stets Jod. Man ging nun noch weiter und analysierte auch eine Anzahl Mineralien. Auch hier musste man erwarten, auf Differenzen im Jodgehalt zu stossen, wobei entweder die Art des Minerals oder aber seine speziellen Lagerungsverhältnisse massgebend sein konnten.

In den nächsten Tabellen sind eine Anzahl Analysen wiedergegeben, welche zur Beantwortung dieser Fragen unternommen worden sind. Selbstverständlich konnte es sich bei diesem ausserordentlich grossen Gebiet vorläufig erst um einige Stichproben handeln. Die Tabellen bringen nur unverwitterte Gesteine. Die bereits behandelten aargauer Gesteine sind hier zum Vergleich wieder aufgenommen. Die Materialien der Tabellen 1 und 2 sammelte ich zum grössten Teil selbst auf zwei im Sommer 1923 ausgeführten Fusstouren. Zur Bestimmung der Formation bediente ich mich der geologischen Karte der Schweiz (Massstab 1:100 000). Die Gesteine wurden durch Vergleichen mit solchen aus dem Berner naturhistorischen Museum identifiziert. Von dem umfangreichen, gesammelten

⁵¹⁾ Compt. rend., 132, 935.

Material wurden nur solche Proben untersucht, welche ich sicher glaubte erkennen zu können. Da ich nicht genügend Fachmann bin, wäre es trotzdem möglich, dass irgend ein kleiner Irrtum unterlaufen wäre. Die Materialien der Tabelle 2 sind in allen Fällen vom anstehenden Fels abgeschlagen, diejenigen der Tabelle 1 sind hingegen zum grössern Teil im Geröll aufgelesene Stücke. In dieser Tabelle sind die anstehenden Stücke besonders vermerkt.

Der Fundort der Urgesteine liegt meist im Wallis in der Gegend zwischen Brig-Belalp-Eggishorn-Fieschergletscher-Binnental.

Tab. 1.

Gesteine.

Massige Gesteine.		γ J im kg
1. Granit, zwischen Märjensee und Fieschergletscher		440
2. Prophyrganit, Grosser Aletschgletscher		380
3. Gneisgranit, zwischen Märjensee und Fieschergletscher		810
4. Bimsstein		250
Kristalline Schiefer.		
5. Gneis, Eggishorn, Nähe Gipfel, anstehend		380
6. Protogin, zwischen Brig und Belalp, anstehend		440
7. Aplit, zwischen Märjensee und Fieschergletscher		400
8. Gepresster Pegmatit, Nähe Gaisspfadsee, anstehend		350
9. Sericit-Quarcschiefer, zwischen Brig und Belalp, anstehend		220
10. Amphibolit, Märjensee		250
11. Serpentin, Gaisspfadpass, anstehend		380
12. Strahlsteinschiefer, Märjensee		190
13. Chloritfels, Märjensee		200
14. Hornblendeschiefer, zwischen Brig und Belalp, anstehend		350
15. Muscovitglimmer, Pas de Lona		350
16. Biotitglimmer, Binnental		330
Sedimentgesteine.		
17. Anhydrit, Salzbergwerk Bex, anstehend		300
18. Gips, Fels, Pillonpass, anstehend		250
19. Gips, schön kristallisiert, durchsichtig, Pillonpass, anstehend		270
20. Quarcit, zwischen Märjensee und Fieschergletscher		1100
21. Quarcit, Grosser Aletschgletscher		3700
22. Quarcit, im Berner Strassenschotter gefunden		8850
23. Calcit, Grosser Aletschgletscher		230
24. Kalkstein, gebändert, Belpberg, anstehend		440
25. Dolomit, Binnental, anstehend		320

Von den massigen Gesteinen und den kristallinen Schiefern braust keine Probe mit HCl auf. Sie sind also alle praktisch unlöslich in kalter HCl. Von den Sedimentgesteinen sind die beiden Kalksteine und der Dolomit nahezu ganz löslich. Eine Unterscheidung in salzsäurelösliches, unlösliches Jod, wie die Tabelle 2 sie bringt, hatte hier also keinen Zweck.

Tab. 2.

Geologische Formationen.

	HCl-Un- lösliches %	γ Jod im kg		
		HCl- löslich	HCl-un- löslich	Summe
Diluvium.				
1. Schotter der letzten Eiszeit, Kies und grober Sand, 80 cm tief, Veielihubel, Bern	22,1	310	660	970
2. Schotter der letzten Eiszeit, gelber Lehm 1 m 20 tief	23,7	500	520	1040
3. Schotter der letzten Eiszeit, feiner Sand, 1 m 70 tief	26,5	600	780	1380
4. Schotter der letzten Eiszeit, feiner Sand, 2 m 40 tief	27,5	650	440	1090
Tertiär.				
5. Meeresmolasse, Hunzenschwil	59,2	110	590	700
6. » » petrefaktenführend	56,3	150	1450	1600
7. » Belpberg, petrefaktenführend, haupt- sächlich Tapes vetula	77,0	230	2070	2300
8. » Belpberg, 60 cm über der Tapesbank	80,0	200	1300	1500
9. » » 1 m 20 unter der Tapesbank	73,0	270	1240	1510
10. Untere Süßwassermolasse, Hunzenschwil	56,7	90	230	320
11. Flysch, Schächental	90,1	60	180	240
12. Flysch, Surenenpass	62,7	80	150	230
13. Flyschschiefer, zwischen Kinzigpass u. Bürglen	98	—	200	200
14. Nummulitenkalk, zwischen Merligen u. Beaten- bucht	71,9	350	400	750
Kreide.				
15. Seewerkalk, Eingang Muotatal	1,3	250	—	250
16. Wangschichten, Gipfel Wilerhorn bei Brienz	93	50	120	170
17. Neocom, zwischen Merligen und Beatenbucht	0,36	310	—	310
18. Neocomschiefer, Muotatal	48,3	380	400	780
Jura.				
19. Malm, Fruttpasshöhe	6,5	500	—	500
20. Malm, Brünigpasshöhe	2,4	700	—	700
21. Malm, Kinzigpasshöhe	0,78	1050	710	1760
22. Malm, Effingerschichten, Effingen	8,5	3700	1700	5400
23. » » » Petrefakt	22,9	5800	3400	9200
24. Dogger, Hauptrogenstein, Hornussen	8,8	730	100	830
25. Lias, Jochpass	ca. 100	—	320	320
26. Bündnerschiefer, Binn, gegen Saflischpass zu	ca. 100	—	380	386
Trias.				
27. Rötidolomit, Erstfelder Kontakt	3,5	940	60	1000
28. Oberer Dolomit, Kaisten	1,2	320	100	420
29. Gips, Pillionpass	—	—	—	250
30. Anhydrit, Salzbergwerk Bex	—	—	—	300
31. Keuper, Schilfsandstein, Ittental, Aargau	ca. 100	—	858	850
32. Muschelkalk, Kaisten	3,3	390	40	430

Zwischen den massigen Gesteinen und den kristallinen Schiefern der Tabelle 1 sind keine typischen Unterschiede, wenn wir von der besonders hohen Zahl des Gneisgranites absehen. Sonst ist der Jodgehalt überall niedrig. Unter den Sedimenten hingegen finden wir einige recht hohe Werte und zwar ausschliesslich bei Quarziten. Unter sich recht verschieden, sind diese derben Quarze in allen Fällen bedeutend jodreicher als die schön kristallisierten Varietäten der Tabelle 1, Bergkristall, Rauchtöpas und Amethyst.

Wenn wir zu den geologischen Formationen der Tabelle 2 übergehen, und die Summe des in HCl löslichen und unlöslichen Jodes betrachten, so gewahren wir, dass sie im allgemeinen höher ist als bei den massigen Gesteinen und kristallinen Schiefern der Tabelle 1.

Bei vier übereinanderliegenden Schichten des Diluviums haben wir ziemlich hohe Zahlen, die unter sich nicht gerade stark differieren. Das in HCl lösliche Jod nimmt in diesen vier Schichten nach der Tiefe zu; beim Unlöslichen sehen wir keine regelmässige Aenderung.

Bei der Meeresmolasse finden wir zum Teil recht hohe Werte; das Jod steckt hier grösstenteils im Salzsäure-Unlöslichen. Es wird daher nach unserm Dafürhalten für die Pflanzen wohl nicht sehr in Betracht kommen. Der salzsäurelösliche Anteil des Gesteins ist hier überall niedrig, ca. 10—44%. Der Flysch zeigt niedrige Werte; zudem ist auch hier das Jod vorwiegend im unlöslichen Anteil. Einen ziemlich hohen Jodgehalt hat der Nummulitenkalk.

Bei der Kreideformation sind nirgends hohe Werte gefunden worden. Die Neocom-Proben enthalten etwas mehr Jod als die der höhern Schichten.

Beim Jura, und zwar beim Malm kommen wir zu den höchsten Werten; sie betreffen die uns bereits bekannten⁵²⁾ Effingerschichten. Auch der Malm von Kinzigpass mit 1760 γ ist recht jodreich. Die übrigen Malmproben und der Dogger sind nicht besonders reich; ihr Gesamtjodgehalt ist sogar niedriger als der der meisten Meeresmolasseproben. Wenn wir aber das in Salzsäure lösliche Jod ins Auge fassen, ändert sich die Sachlage beträchtlich; dann haben wir beim Malm und Dogger überall höhere Werte, nämlich bei der Meeresmolasse 110—270, beim Jura 500—1050 γ , abgesehen von den Effingerschichten.

Lias und Bündnerschiefer, die untersten Lagen des Jura, sind wieder jodarm, und zwar sind beide Proben in HCl so gut wie unlöslich.

Bei der Trias zeichnet sich der Rötidolomit durch hohen Jodgehalt aus; zudem ist das Jod vorwiegend im löslichen Anteil. Ein weiterer, ziemlich hoher Wert in dieser Formation betrifft den Keuper von Ittenthal. Das Jod dürfte hier wieder von geringerer Bedeutung für die Pflanzen sein, weil dieses Gestein in HCl unlöslich ist.

⁵²⁾ Siehe vorhergehende Arbeit.

Zusammenfassend können wir sagen, dass wir eigentlich hohe Werte nur bei den Effingerschichten gefunden haben. Ueber dem Durchschnitt liegende Werte lieferten auch die Meeresmolasse, das Diluvium, die übrigen Malmproben und der Dogger. Bei der Meeresmolasse ist aber das Jod nur zum kleinsten Teil in Salzsäure löslich.

Wenn wir schon dem salzsäurelöslichen Anteil des Jodes mehr Bedeutung beilegen, als dem Unlöslichen, so spielen doch noch weitere Dinge eine Rolle für die Versorgung der Pflanzen mit diesem Element, vor allem die Fähigkeit der Erde, Jod zu speichern, womit wir uns noch besonders beschäftigen werden.

Die Zahlen unserer Tabelle sprechen nicht dafür, dass einzelne geologische Formationen besonders jodhaltig, andere besonders jodarm wären. Innert den einzelnen Formationen sind die Zahlen recht verschieden. Auch wechselt der Gehalt an Salzsäureunlöslichem, an Ton und Sand, von Gestein zu Gestein in derselben Formation. In der Kreideformation haben wir da Schwankungen von 0,36—93%, im Jura von 0,78 bis gegen 100%, bei der Trias von 1,2 ebenfalls bis 100. Da die Gesteine selbst innert der Formation so verschieden zusammengesetzt sind, wäre es doch zu überraschend, wenn ihr Jodgehalt eine Konstante sein sollte. Wenn wir trotzdem neben manchen Unstimmigkeiten einige Analogieen bei Gesteinen derselben Formation finden, so liegt das daran, dass trotz aller individuellen Verschiedenheit doch gewisse Charakterzüge den einzelnen Formationen gemein sind. Da kann denn auch bei ähnlichen Gesteinen der Jodgehalt gelegentlich ähnlich sein.

Unsere Untersuchungen sind ja erst an einem beschränkten Material ausgeführt worden. Grosse Gebiete, gerade auch von den kropfärmsten und kropfreichsten der Schweiz, sind noch gar nicht berücksichtigt worden. Trotzdem glaube ich schon jetzt mit Bestimmtheit sagen zu können, dass der Jodgehalt der Gesteine unabhängig von der geologischen Formation ist.

Ich ging nun daran, die Zahlen dieser Tabelle mit den Ergebnissen der *Stiner'schen* Kropfkarte⁵³⁾ zu vergleichen, in welcher die Kropfhäufigkeit nach Bezirken eingetragen ist, und zwar nach Untersuchungen an den Stellungspflichtigen der Jahre 1921 und 1922. Irgend eine Regelmässigkeit ist dabei nicht herausgekommen. Das braucht auch weiter nicht zu verwundern; denn einzelne, an bestimmten Stellen in den Bergen gesammelte Gesteinsproben entsprechen natürlich nicht dem mittleren Jodgehalt des geographischen Bezirkes, aus dem sie stammen. Auch würde uns die Kenntnis des mittleren Jodgehaltes der Bezirke noch nicht viel nützen, da ja nur der kultivierbare Boden für die Ernährung in Betracht kommt. Auch wären die Bezirke für eine solche Betrachtung zu gross. Im gleichen Bezirk wird es oft kropfreichere und kropfärmere Gegenden

⁵³⁾ Schweiz. med. Wochenschrift, 54, 1924, Nr. 17.

geben, die sich auf der Karte dann ausgleichen. Das zeigt sich darin, dass oft Bezirke mit sehr viel Kropf direkt an solche mit sehr wenig Kropf angrenzen. Hier ist natürlich nicht die geographische Grenze für den Jodgehalt massgebend.

Wir haben in einzelnen Fällen benachbarte petrefaktenführende und petrefaktenfreie Schichten derselben Formation untersucht. Die Resultate, die übrigens in der Tabelle 2 enthalten sind, seien hier nochmals zusammengestellt.

Vergleichung petrefaktenfreier und petrefaktenführender Schichten.

Tab. 3.

	petrefaktenfrei γ J im kg	petrefaktenführend γ J im kg
Effingerschichten	5400	9200
Meeresmolasse Hunzenschwil	700	1600
Meeresmolasse Belpberg	1500, 1510	2300

Die erste Zahl bei der Meeresmolasse vom Belpberg bezieht sich auf eine Schicht, die 60 cm höher, die zweite auf eine, die 1,20 m tiefer liegt als die petrefaktenführende Schicht.

In allen Fällen finden wir in den petrefaktenführenden Schichten mehr Jod als in den benachbarten petrefaktenfreien Schichten. Auf den Fall der Effingergesteine möchte ich kein Gewicht legen. Das untersuchte Petrefakt stammt von einer Stelle, die einige hundert Meter von dem Fundort der andern Gesteinsprobe entfernt liegt. Bei den Hunzenschwiler-Molasseproben liegen die Fundorte nur etwa 18 m voneinander. Die Gesteine unterscheiden sich aber hier durch die Farbe und die Grösse der Sandkörner ziemlich stark. Die Proben vom Belpberg hingegen liegen so nahe übereinander, dass man wirklich den Eindruck erhält, der Mehrgehalt an Jod rühre direkt von den Petrefakten her.

Man musste sich nun fragen: Enthalten nur die Weichteile der Meerestiere Jod oder ist es auch in den kalkigen Schalen vorhanden? Wenn auch die Schalen Jod enthalten, bleibt es dann auch beim Versteinerungsvorgang darin und lässt sich heute noch nachweisen?

Man untersuchte die kalkigen Gerüstsubstanzen jetzt lebender Meerestiere und daneben diejenigen von drei fossilen Arten, einem Belemniten und zwei Muscheln. Bei den rezenten Arten wurde das anorganische und das organische Jod getrennt bestimmt. Man löste die Substanz in kalter Salzsäure, filtrierte von der geringen Menge ungelösten Konchins ab, bestimmte im Filtrat das anorganische Jod nach dem Ausschütteln mit Chloroform und Nitrit-Schwefelsäure und hernach das organische Jod sowohl im Konchin, als auch in der ausgeschüttelten wässrigen Lösung.

Von den Petrefakten unserer schweizerischen Meeresmolasse findet man ausser bei Ostrea und Pekten selten mehr die kalkigen Schalenreste. An gewissen Fundorten, so im Marbachgraben am Belpberg, sind hingegen auch von andern Muscheln noch Reste davon vorhanden, die sich abklopfen und abschaben lassen. So erhielt man mit einiger Mühe genügend Schalenmaterial von Tapes vetula.

Unsere Tabelle 4 bringt die erhaltenen Resultate.

Tab. 4. *Vergleichung des Jodgehaltes der Gerüstsubstanzen rezenter und fossiler Weichtiere.*

	γ J im kg		
	anorganisch	organisch	Summe
A. Rezente Arten.			
1. Edelkoralle, <i>Corallium rubrum</i> , Mittelmeer . .	2200	2200	4400
2. Riffkoralle, <i>Acropora varia</i> , Mittelmeer . . .	460	2010	2470
3. Sepiarückenschild, <i>Sepia officinalis</i> , Mittelmeer	200	250	450
4. Auster, Mittelmeer	100	1240	1340
5. Kleine, dünnschalige Muschel, Mittelmeer . .	1126	2960	4080
B. Fossile Arten.			
6. <i>Belemnites acutus</i> , Insel Rügen	—	—	370
7. Auster, <i>Ostrea tegulata</i> , Belpberg	—	—	200
8. <i>Tapes vetula</i> , Belpberg, Marbachgraben . . .	—	—	610

Wir finden also in allen Muschelschalen Jod, und zwar in einzelnen Fällen vorwiegend an das Konchin gebunden, in andern Fällen etwa zu gleichen Teilen in anorganischer und organischer Bindung. Das ist interessant, weil es uns zeigt, dass das Jod sich in den Meeresablagerungen in Form der Schalenreste anhäufen kann, dass dazu nicht unbedingt die Weichteile der Tiere notwendig sind.

Die fossilen Gerüstsubstanzen sind bedeutend jodärmer als die rezenten. Die fossile Austernschale enthält 6—7 mal weniger Jod als diejenige vom Mittelmeer, die *Tapes vetula* ebenfalls 6—7 mal weniger als die untersuchte dünnschalige Muschel.

Wenn wir annehmen, was wir natürlich nicht genau wissen, dass das Molassemeer einen ähnlichen Jodgehalt gehabt habe wie unsere Meere, so kommen wir zum Schluss, dass in den untersuchten Fällen der Jodgehalt der Muschelschalen während des Versteinerungsvorganges stark abgenommen hat. Ich habe den Eindruck, dass zwischen den Petrefakten und ihrer nächsten Umgebung mit der Zeit ein Ausgleich im Jodgehalt stattfindet, und zwar scheint das auswandernde Jod zum Teil in die salzsäureunlösliche Form überzugehen. Ob es sich darin in anorganischer oder organischer Form vorfindet, ist noch nicht untersucht worden. Jedenfalls ist es auffällig, dass der Mehrgehalt an Jod in den petrefaktenführenden Schichten hauptsächlich das Salzsäureunlösliche betrifft. Unsere Versuche sind natürlich noch zu spärlich, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob nun stets die petrefaktenführenden Schichten jodreicher sind als ihre Umgebung.

Die folgende Tabelle bringt die Analysen einer Anzahl Mineralien. Sie wurden grösstenteils von dem Mineralgeschäft *Infanger* in Flüelen bezogen. Eine Anzahl Stücke habe ich auch selbst gefunden. Der Skapolith vom Campelungopass wurde mir in freundlicher Weise von Herrn Dr. F. Mühlethaler übergeben.

Tab. 5.

Jodgehalte von Mineralien.

Halogenhaltige Mineralien.		γ J im kg
1. Boracit, Toscana, $Mg_7B_{10}O_{30}Cl_2$		440
2. Apatit, durchsichtig, Sulzbach, $Cl(F)Ca_5(PO_4)_3$		300
3. Apatit, Floitenturm, Zillertal, undurchsichtig		440
4. Pyromorphit, Grünbleierz, Prybram, Böhmen, $ClPb_5(PO_4)_3$		10,000
5. Pyromorphit, Braunbleierz, Braubach		400
6. Topas, Schneckenstein bei Auerbach, Sachsen, $Al_2(F,OH)_2SiO_4$		540
7. Topas, Villa Rica, Brasilien, klar		380
8. Turmalin, Pierpoint, New-York, schwarz, undurchsichtig		650
9. Turmalin, Minas Geraes, Brasilien, rosa, durchsichtig		400
10. Turmalin, Pierpoint, Nordamerika, gelbbraun, halbdurchsichtig		130
11. Vesuvian, Wilnifluss, Sibirien, undurchsichtig $(OH,F)Ca_6Al_3Si_5O_{21}$		1130
12. Vesuvian, Ala, Piemont, grün, halbdurchsichtig		1250
13. Skapolith, Passo Campolungo, Tessin, $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$, $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$		2200
Weitere Mineralien.		
14. Bergkristall, Binnental, SiO_2		200
15. Rauchtopyas, Tellialp, Kanton Uri		500
16. Amethyst, Brasilien		420
17. Feuersteinknollen, Insel Rügen		630
18. Calcit, durchsichtig, $CaCO_3$		50
19. Gips, Pillonpass, durchsichtig, $CaSO_4 \cdot H_2O$		270
Erze.		
20. Hämatit, Blutstein, Insel Elba, Fe_2O_3		440
21. Brauneisenstein, Baltschiedertal, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$		870
22. Brauneisenstein, Rugen, Effingen, aus Pyrit entstanden		750
23. Pyrit, Rugen, Effingen, kugelig		200
24. Kupfer, gediegen, Corocoro, Bolivien, Cu		670
25. Kupfer, gediegen, Cornwall, aus Cuprit		4000
26. Rotkupfererz, Cuprit, Cornwall, Phoenix-Mine, Cu_2O		38 000
27. Rotkupfererz, Cuprit, Australien, Burra-Burra-Mine		38 800
28. Buntkupfererz, Kupferberg, Schlesien, Cu_3FeS_3		310
29. Leichtes Rotgültigerz, Proustite, Joachimstal, Ag_3AsS_3		550
30. Zinkblende, Freiberg, Sachsen, ZnS		950
31. Zinnstein, Kassiterit, Graupen bei Schlaggenwald, SnO_2		70
32. Zinnober, Sclana, Ungarn, HgS		500
33. Weissbleierz, Cerussit, Leadhill, $PbCO_3$		0
34. Bleiglanz, Freiberg, Sachsen, PbS		120
35. Gelbbleierz, Wulfenit, Kärnten, $PbMoO_4$		8550
36. Wolframit, Zinnwald, Erzgebirge, $(FeMn)WO_4$		550
37. Uranpecherz, Joachimstal, $(UPb_2)_2U_2O_{12}$		940

Die halogenhaltigen Mineralien sind besonders aufgeführt, weil erwartet wurde, sie könnten eine gewisse Sonderstellung einnehmen.

Eines dieser halogenhaltigen Mineralien, das Grünbleierz von *Prybram* enthält die grosse Menge von 10000 γ Jod im kg. Im übrigen hat noch der Skapolith vom Campolungopass einen etwas erhöhten Jodgehalt (2200 γ), ebenso die beiden Vesuviane (1130, 1250 γ). Quarz, Calcit, Gips, sind alle jodarm. Unter den Erzen finden wir nebst jodarmen Proben einige mit mittlerem Jodgehalt, wie etwa Brauneisenstein (870 γ), Zink-

blende (950 γ), Uranpecherz (940 γ), einige andere mit sehr hohem Gehalt. Da ist der Wulfenit von Kärnten mit 8550 γ , und schliesslich zwei Rotkupfererze von ganz verschiedener Provenienz, England und Australien, mit dem enormen Gehalt von 38 000 bzw. 38 800 γ im kg.

Betrachten wir die gleichartigen Mineralien von verschiedener Herkunft. Aehnliche Jodgehalte haben die Apatite von Sulzbach und von Floitenturm im Zillertal (300 und 440 γ), die Vesuviane von Sibirien und von Piemont (1130 und 1250 γ), die Brauneisenerze vom Baltschiedertal und von Effingen (870 und 750 γ), die Rotkupfererze von Cornwall und von Australien (38 000 und 38 800 γ). Einen ziemlich ähnlichen Gehalt zeigen auch die Topase vom Schneckenstein und von Brasilien (540 und 380 γ). Sehr verschiedene Werte fand man bei den beiden Turmalinen von New York und dem von Brasilien (650, 400, 130 γ). Es ist aber bekannt, dass man unter Turmalin recht verschieden zusammengesetzte Mineralien versteht⁵⁴). Die vorliegenden Proben sind auch äusserlich sehr ungleich in der Farbe und Durchsichtigkeit. Nun liegt noch ein ähnlicher Fall vor, wie bei den Turmalinen. Von den beiden Pyromorphiten ist der eine, ein Grünbleierz, ausserordentlich jodreich; es enthält 10 000 γ Jod im kg; das andere, ein Braunbleierz, enthält nur 400 γ .

Auch die sehr ähnlichen Mineralien Bergkristall, Rauchtöpas, Feuerstein, unterscheiden sich ziemlich stark.

Ueerblicken wir diese Resultate, so sehen wir, dass wir im allgemeinen bei denselben Mineralien von verschiedener Herkunft ähnliche Jodmengen gefunden haben, auch wenn die Fundorte sehr weit voneinander liegen. Bei Mineralien, welche in die gleiche Gruppe gehören, wie die Pyromorphite oder Quarze, aber doch nicht identisch sind, können jedoch die Werte sehr verschieden sein. Unsere Analysen scheinen auf eine gewisse Regelmässigkeit zu deuten. Diese müsste aber noch durch weiteres Material bestätigt werden.

Nach *Chatin* ist Kupfer stets jodhaltig, ja sogar relativ jodreich. Wir erwarteten deshalb auch in den natürlichen Vorkommen von Kupfer und in Kupfererzen hohe Jodgehalte. Sie fanden sich jedoch nicht in allen Fällen. Das gediegene Kupfer von Bolivien ist ziemlich jodarm (670 γ), ebenso das schlesische Buntkupfererz (310 γ), wogegen die beiden Rotkupfererze sich durch die höchsten Jodgehalte auszeichnen. Dasjenige von Cornwall enthielt im Innern gediegenes Kupfer, welches sich beim Zerschlagen des Minerals in Form von Plättchen gewinnen liess. Man fand darin 9,5 mal weniger Jod als in dem Rotkupfererz selbst, aber immer noch 4 mal mehr als in dem Kupfer von Bolivien. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass dem ausgeklopften Kupfer noch kleine Mengen Erz anhaften konnten, da diese mechanische Trennung doch etwas roh war.

⁵⁴) Siehe *F. Klockmann*, Lehrbuch der Mineralogie.

Der grosse Unterschied im Jodgehalt des Rotkupfererzes und des damit zusammen vorkommenden gediegenen Kupfers führt uns zu der Frage: Wie kommt das Jod in die Mineralien? In welcher Form ist es darin? In welchem Sinne ändert sich der Jodgehalt bei der Metamorphose der Mineralien?

Nach *Klockmann* werden Kupfermineralien leicht zu metallischem Kupfer reduziert. Man wird deshalb annehmen müssen, dass das im Innern des Cuprits vorhandene Kupfer aus dem Cuprit entstanden ist und nicht umgekehrt der Cuprit aus dem gediegenen Kupfer. Wenn dies der Fall ist, hat der Cuprit bei der Reduktion sehr viel Jod verloren. Wir kennen aber auch einen Fall, wo ein Mineral bei der Metamorphose seinen Jodgehalt vermehrt hat. In dem Schlamm von Effingen⁵⁵⁾ fanden sich kleine, kugelige oder tränenförmige Gebilde aus Pyrit von ungefähr 5 mm Durchmesser mit mehr oder weniger vorstehenden Kristallkanten. Ausserdem fand man auch ähnliche, meist etwas weniger regelmässige Stücke aus Brauneisenerz, die durch Metamorphose aus dem Pyrit entstanden waren. Der Pyrit enthielt 200, das Brauneisenerz 750 γ Jod im kg. Das ist immer noch 18 mal weniger als der Schlamm mit 13420 γ . Bei der Metamorphose hat das Eisenerz somit Jod aus der Umgebung aufgenommen. Wahrscheinlich erhalten die Mineralien ihr Jod in vielen Fällen auf die Weise, dass sie aus jodhaltigem durchsickerndem Wasser Jod aufnehmen.

Ueber die Bindung des Jodes in den Mineralien und in den Gesteinen überhaupt, kann man sich in einzelnen Fällen gut eine Vorstellung machen. In den Kupfermineralien kann es als schwerlösliches Kupferjodür vorhanden sein. Nach *Autenrieth*⁵⁶⁾ ist das Jod im jodhaltigen Malachit als CuO , CuJ_2 , H_2O gebunden. Auch bei einigen andern Schwermetallen, wie Ag und Hg, liegt die Art der Bindung klar. Fehlen aber diese Schwermetalle, so ist man versucht, an eine komplexe Bindung des Jodes zu denken. Wie ja auch das Chlor hauptsächlich leicht lösliche Verbindungen bildet, und doch in den Apatiten und gewissen andern Mineralien in schwerlöslicher Form auftritt, so kann man sich das auch beim Jod vorstellen. Ich wurde in dieser Auffassung bestärkt durch die Untersuchung eines Superphosphates, welches die ansehnliche Menge von 5760 γ Jod im kg enthielt. Superphosphate werden ja in der Regel aus Apatiten hergestellt. Es war deshalb eine gewisse Enttäuschung, als die Untersuchung der halogenhaltigen Mineralien der Tabelle 5 in den meisten Fällen, gerade auch bei den Apatiten, durchaus nicht hohe Werte lieferte. Wir haben aber erst einige wenige Proben untersucht. Es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass das Jod in gewissen Gesteinen etwa in Form von Apatit vorliegt. Phosphate finden sich ja in jedem Gestein, in jeder Erde vor. Sie könnten gelegentlich als Apatit das Gestein durchsetzen,

⁵⁵⁾ Siehe vorhergehende Arbeit, Tab. 2, Nr. 6.

⁵⁶⁾ Siehe Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chem., 7. Aufl., 5, 949.

und die Spuren Jod, die sich darin vorfinden, gebunden halten. Dass die Apatite von Sulzbach und Floitenturm so jodarm sind, wäre dann vielleicht mehr lokalen Ursachen zuzuschreiben. Ein Apatit kann natürlich nur dann jodhaltig sein, wenn bei seiner Entstehung genügend Jod zugegen war.

Wie wir gesehen haben, sind die Urgesteine alle jodhaltig. Es ist klar, dass auch das Jod der Sedimente ursprünglich aus den Urgesteinen stammen muss. Durch Verwitterung der Urgesteine wird ein Teil des Jodes ausgelaugt und gelangt mit den Flussläufen in das Meer. Darauf weisen uns ja der Jodgehalt des Meerwassers und der Jodreichtum der Meeresorganismen hin. Dass die Auslaugung aber nur einen Teil des Jodes betrifft, lehrt uns die Tatsache, dass die verwitterten Gesteine, und ganz besonders die Erden viel jodreicher sind als das ursprüngliche Gestein. Die toten Meeresorganismen führen den Ablagerungen bereits durch ihre Gerüstsubstanzen Jod zu, ob auch durch ihre Leibessubstanz, das wird wohl ganz von den lokalen Verhältnissen abhängen. Verwesen die niedersinkenden Organismen in einem Gebiete, welches reichlich mit Sauerstoff versehen ist, so dass die ganze organische Substanz unter der Mitwirkung von Mikroorganismen oxydiert werden kann, so wird das Jod wahrscheinlich auch mineralisiert werden, und wieder in die höhern Zonen des Meeres und in die Pflanzen und Tiere gelangen. Sinken die Meeresorganismen aber in einen sauerstofffreien Schlamm, wo die organische Substanz unter anaeroben Verhältnissen einer Fäulnis oder einer allmählichen Vertorfung oder Verkohlung ausgesetzt ist, so könnte der Jodgehalt eher erhalten werden, wie ja auch fossile Kohlen und Torf jodreich sind. Das würde erklären, dass Ablagerungen derselben geologischen Formation bald jodreicher, bald jodärmer sein können. Durch spätere Vorgänge könnten natürlich unter Umständen die organischen Jodverbindungen in anorganische übergeführt werden.

Beim Diluvium und bis zu einem gewissen Grade auch bei Sandsteinen und Nagelfluh verschiedener Formationen wird wohl hauptsächlich der Jodgehalt des Primärgesteines für den Jodgehalt massgebend sein, wie ja auch bei den übrigen Sedimenten die Menge und Beschaffenheit des Eindeckungsmaterials quantitativ von Wichtigkeit ist.

Wir haben bei den Aargauer-Gesteinen⁵⁷⁾ gesehen, dass beim Uebergang der Gesteine in Erde eine Anreicherung an Jod stattfindet. Dieser Befund war so wichtig, dass wir ihn an weiteren Materialien nachprüfen mussten, und zwar an Materialien aus verschiedenen Formationen.

Wenn ein Gestein oder eine Erde mit HCl nicht aufbrauste, bestimmte man den unlöslichen Anteil nicht besonders, sondern nahm ihn als ca. 100% an, obgleich dies, besonders bei Erden, nicht streng richtig ist. Wenn im umgekehrten Fall nahezu vollständige Lösung eintrat, bestimmte man auch nicht in allen Fällen den kleinen Rest unlöslichen Schlammes.

⁵⁷⁾ Siehe vorhergehende Arbeit.

Die Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der Resultate.

*Vergleichung des Jodgehaltes verschiedener Gesteine mit den daraus
Tab. 6. hervorgegangenen Erden.*

	Organ. Substanz %	HCl- löslich %	HCl- unlöslich %	γ Jod im kg		
				HCl- löslich	HCl-un- löslich	Summe
1. Gneis, Eggishorn, 2800 m über Meer, anst.	—	—	unlöslich	—	380	380
» Erde	18,6	—	unlöslich	—	1320	1320
2. Amphibolit, Gaisspfad, 2475 m über Meer, anstehend	—	—	unlöslich	—	380	380
Amphibolit, Erde	24,9	—	unlöslich	—	3150	3150
3. Diluvium, Schotter d. letzten Eiszeit, Bern	—	77,9	22,1	310	660	970
» Erde	11,0	—	ca. 100	—	—	1570
4. Flysch, Schächental, anstehend:	—	9,9	90,1	60	180	240
» Erde	12,8	32,5	67,5	200	1500	1700
5. Malm, La Chaux-de-Fonds, aus der Erde herausgelesen	—	ca. 100	—	180	—	180
Malm, Erde	18,0	—	—	—	—	6400
6. Malm, Kinzigpasshöhe, 2076 m über Meer	—	99,2	0,8	1050	780	1760
» Erde	66,0	—	unlöslich	—	5950	5950
7. Bündnerschiefer, bei Binn	—	—	unlöslich	—	380	380
» Erde	16,8	—	unlöslich	—	1000	1000
8. Rötidolomit, Erstfelder Kontakt	—	ca. 100	—	940	60	1000
» Erde	18,3	35,5	64,5	1070	1130	2200

Wie wir bereits früher⁵⁸⁾ bei den Aargauer-Gesteinen gesehen haben, nimmt bei allen kalkhaltigen Sedimenten, die untersucht worden sind, bei der Verwitterung das in HCl Unlösliche gewaltig zu. Es sind überall grosse Mengen Calcium-, beziehungsweise Magnesiumcarbonat herausgelöst worden. Man könnte sich also bei der Betrachtung dieser kalkhaltigen Sedimente für sich allein vorstellen, die Anreicherung an Jod finde dadurch statt, dass bei der Verwitterung hauptsächlich jodarmes Gestein herausgelöst werde, wodurch sich das Jod im Rückstand in sehr schwer löslicher Form konzentriere. Solche in Wasser schwerlösliche Jodverbindungen wären dann nicht nur im salzsäureunlöslichen Anteil, im Ton, sondern auch im salzsäurelöslichen vorhanden. Das zeigen hauptsächlich die Gesteine der Tabelle 2 der vorhergehenden Arbeit, welche beim Uebergang in Erde gerade auch im salzsäurelöslichen Anteil eine starke Jodzunahme erfahren haben.

Um die Verhältnisse der Jodanreicherung in Gesteinen zu studieren, wurden einige Lösungs- und Adsorptionsversuche ausgeführt. Man wählte als Ausgangsmaterial einen jodreichen Effingerschlamm mit 10000 γ in Salzsäure löslichem Jod im kg, und stellte sich folgende Fragen:

⁵⁸⁾ Siehe vorhergehende Arbeit.

Wie viel Jod wird aus diesem Schlamm durch destilliertes Wasser herausgewaschen und wie viel durch kohlensäurehaltiges?

Löst verdünnte Essigsäure, in geringem Ueberschuss angewendet, gleich viel Jod aus dem Schlamm, wie 20%ige, in starkem Ueberschuss angewendete Salzsäure oder existieren Jodverbindungen, welche in Wasser und in verdünnter organischer Säure unlöslich und nur in starker Mineralsäure löslich sind?

Wird zugesetztes Kaliumjodid durch den Schlamm adsorbiert?

Man ging vor wie folgt:

1. 40 g Schlamm wurden mit 400 cm³ ausgekochtem Wasser 2 Stunden lang geschüttelt. Der Schlamm setzte sich nicht ab, liess sich auch nicht gut filtrieren, sondern musste durch Zentrifugieren von der wässrigen Lösung getrennt werden. Die schwach opaleszierende Lösung wurde auf Jod geprüft. Man fand 53 γ J auf 1 kg Schlamm.

2. 40 g Schlamm wurden mit 400 cm³ Wasser versetzt und das Wasser mit CO₂ gesättigt. Man schüttelte wieder 2 Stunden lang. Der Schlamm setzte sich gut ab und liess sich gut filtrieren. Im Filtrat fand man 41 γ Jod pro kg.

3. 20 g Schlamm wurden mit kalter, verdünnter Essigsäure in geringem Ueberschuss behandelt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Man zentrifugierte, wusch den Rückstand gründlich aus und behandelte ihn nun mit kalter HCl (1:1) während 30 Minuten. Es ging nicht die geringste Spur Jod in die Salzsäurelösung.

4. 40 g Schlamm wurden mit 4 γ Jod (d.i. 100 γ Jod pro kg Schlamm) versetzt und genau wie bei 2 behandelt. Man fand 66 γ Jod pro kg Schlamm im Wasser.

Sowohl durch gewöhnliches, wie durch kohlensäurehaltiges Wasser sind nur Spuren von Jod herausgelöst worden, ca. 0,4—0,5 % des vorhandenen salzsäurelöslichen. Kalte, verdünnte Essigsäure löst genau soviel Jod, wie 20%ige Salzsäure. Man kann somit auch nicht annehmen, dass bei der Verwitterung des Gesteins, bei der Auflösung des Kalkes durch Kohlensäure, etwa eine jodreiche Verbindung zurückbleibe, und dass so die Anreicherung an Jod im salzsäurelöslichen Anteil erfolge. Es verhält sich vielmehr so, dass das Jod zuerst in Lösung geht und gleich wieder durch das verwittrte, hochdisperse Gestein adsorbiert wird.

Der Versuch 4 zeigt, dass eine Adsorption von zugesetztem KJ durch den Schlamm reichlich stattfindet, sonst hätten die 100 zugesetzten Gamma nebst den normalerweise herausgelösten 53 gefunden werden müssen, während man tatsächlich nur 66 γ oder 43% dieser Menge fand.

Da Jodid durch fein verteiltes Gestein adsorbiert wird, ist es klar, dass auch Erde, je nach ihrem Dispersionsgrad mehr oder weniger, eine solche adsorbierende Wirkung ausüben muss. Wir werden zwar später sehen, dass bei der Erde noch ganz wesentlich eine chemische Bindung des Jodes erfolgt.

Aus der Tabelle 6, wie auch aus der Tabelle 2 der vorhergehenden Arbeit sehen wir, dass im allgemeinen bei höherem Gehalt an organischer Substanz eine stärkere Vermehrung des Jodgehaltes bei der Verwitterung erfolgt.

In der nächsten Versuchsreihe suchten wir nun die Adsorption bei einigen weiteren Materialien festzustellen, und zwar wurden saure und basische Gesteine und daraus hervorgegangene Erden in fein gepulvertem, zum Teil gebeuteltem Zustand geprüft. Man arbeitete unter ganz andern Bedingungen als im vorhergehenden Versuch, so dass eine direkte Vergleichung nicht zulässig ist.

Je 8 g Material wurden mit 4 cm³ einer KJ-Lösung von 20 mg J in 100 cm³ befeuchtet, so dass pro kg Gestein 100 mg KJ zur Anwendung kamen. Nach 6-stündigem Stehen wurden die Proben mit je 20 cm³ Wasser aufgeschüttelt, längere Zeit zentrifugiert und abgegossen. Der Rückstand wurde noch 3 mal mit je 20 cm³ Wasser geschüttelt, die Aufschwemmung abzentrifugiert und die Flüssigkeit abgegossen.

Die Lösungen waren in einigen Fällen etwas trüb; kleine Substanzverluste hatten sich also nicht überall vermeiden lassen, was bei der Beurteilung der Resultate zu berücksichtigen ist.

Nach dem Zentrifugieren konnte man jeweilen von den vorhandenen 24 cm³ ziemlich genau 20 cm³ abgiessen, also $\frac{5}{6}$ der Flüssigkeitsmenge. Daraus berechnet sich, dass von dem zugesetzten Jod, falls keine Adsorption eingetreten wäre, nach der 4-maligen Behandlung $\frac{1}{6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6} = \frac{1}{1296}$ im Rückstand geblieben wäre, eine Menge, die wir vernachlässigen können. Man untersuchte das zurückbleibende Material auf Jod und verglich die Werte mit dem unbehandelten.

In der Tabelle 7 sind unsere Resultate zusammengestellt.

Tab. 7. Jodadsorption durch Gesteine und Erde.

	Organ. Substanz %	HCl- lösliches %	Vor der KJ-Behandlung γ J im kg			Nach der KJ-Behandlung γ J im kg			Differenz
			HCl- löslich	HCl-un- löslich	Summe	HCl- löslich	HCl-un- löslich	Summe	
1. Bergkristall, Binnental	—	100	—	—	200	—	—	800	600
2. Gneis, Eggishorn	—	100	—	—	380	—	—	1570	1190
3. Gneis, Erde	18,6	—	—	—	1320	—	—	5400	4120
4. Meeresmolasse, Sandstein	—	59,2	150	1450	1600	500	450	950	— 650
5. Meeresmolasse, Erde	4,2	97,8	320	290	620	—	—	4200	3580
6. Dogger, Hauptrogenstein, Erde	12,7	73,2	2710	2230	4940	5300	5750	11,050	6110
7. Malm, Effingerschichten, Mergel	—	14,0	5600	2230	7830	5400	750	6150	— 1680
8. Malm, Effingerschichten, Erde	10,4	52,6	7100	4800	11,900	5600	3750	9350	— 2550

Die sauren Gesteine, Bergkristall und Gneis, haben beträchtlich Jod adsorbiert, nicht aber die kalkreichen, Meeresmolasse und Effingermergel. Dass eine Adsorption unter andern Bedingungen auch hier erfolgen kann, haben wir weiter oben an dem Effingerschlamm gezeigt. Je nach den speziellen Versuchsbedingungen wird man natürlich wechselnde Resultate erhalten. Hier sei nur festgestellt, dass die sauren Gesteine die Jodionen besser adsorbieren als die basischen. Das ist auch verständlich, da die entgegengesetzte Ladung der Ionen von Bedeutung sein muss.

Bei den Erden finden wir überall, ausser beim Malm, eine viel stärkere Adsorption als bei den entsprechenden Gesteinen. Auch bei der Erde aus Meeresmolasse mit nur 4,2% organischer Substanz, können wir sie schön konstatieren. Auch hier schreiben wir die Wirkung vorwiegend der sauren Reaktion zu. Nach Versuchen von *B. Schmitz*, Adjunkt an der schweiz. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Oerlikon ergab die genannte Molasseerde eine Wasserstoffionenkonzentration von P_H 5,03, die Malmerde von Effingen hingegen P_H 8,12. Die Bestimmungen wurden elektrometrisch in der Suspension und in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

Also auch bei den Erden adsorbiert das saure Material stark, das basische nicht.

Wie haben wir uns nun die Aufnahme des Jodes durch die Erde zu denken? Der Fundort einzelner unserer Erdproben zeigt uns mit voller Sicherheit, dass das Jod hier nur aus der Atmosphäre stammen konnte. Die Gneiserde Nr. 2 wurde einer Felsspalte 100 m unter dem Gipfel des Eggishornes in 2800 m Höhe entnommen. Die Erde war dort so selten, dass mühsam zwischen den Felsen danach gesucht werden musste. Das einzige Wasser, welches diese Erde befeuchten konnte, bestand in atmosphärischen Niederschlägen, in Regen, Schnee, Tau und Reif. Dasselbe gilt von der Amphiboliterde des Gaisspfades und der Malmerde des Kinzigpasses. Beide Erden wurden direkt auf den Passhöhen, 2475, beziehungsweise 2076 m über dem Meer entnommen. Dass so bedeutende Jodmengen von 1320, 3150, 5950 γ (siehe Tabelle 6) in diesen Höhen von der Erde aufgenommen werden können, zeigt uns, worauf bereits früher⁵⁹⁾ bei der Vergleichung der Niederschläge von Adelboden und Bern hingewiesen wurde, dass auch in der Höhe ganz beträchtliche Jodmengen in der Atmosphäre sind, wenn sie schon die in den Niederungen vorhandenen Mengen nicht erreichen. Ferner zeigt es uns, wie wunderbar solche humusreiche Erde das ihr zukommende Jod aufzuspeichern und anzureichern vermag.

Bereits an andern Orten wurde bewiesen, dass die Pflanzen ihr Jod nicht nur mit den Wurzeln, sondern auch mit den Blättern, also aus der Luft, aufnehmen. Die Erde braucht somit das in der Luft enthaltene Jod nicht nur direkt aus den Niederschlägen zu erhalten, sondern sie kann es auch aus den Pflanzen, die sie trägt, nach deren Absterben, bekommen.

⁵⁹⁾ Biochem. Zeitschr., 139, 432, 1923.

Das geht daraus hervor, dass die Algen und Flechten, die Pioniere des organisierten Lebens in den Bergen, alle recht jodreich sind, gleichviel, auf welcher Unterlage sie wachsen. In der folgenden Tabelle sind einige solche Analysen zusammengestellt.

Jodgehalte von Flechten und Algen, auf lufttrockene Substanz berechnet.

Tab. 8.	Flechten.	Unterlage	γ J im kg
1.	Laubflechte, schwarz, Nähe Hotel Jungfrau, Eggishorn	Gneis	140
2.	Laubflechte, rostrot, Mühlebach, Oberwallis	Gneis	200
3.	Laubflechte, orangerot, Konolfingen, Kanton Bern . . .	Granitblock	300
4.	Laubflechte, schwefelgelb, Nähe Köniz bei Bern . . .	Apfelbaum	480
5.	Strauchflechte, silbergrau, Eggishorn, 2900 m über Meer	Gneisboden	310
6.	Strauchflechte, isländisch Moos, Gotthardgebiet . . .	Granitboden	310
7.	Bartflechte, fadenförmig verästelt, hellgrün, Ulmizberg bei Bern	abgestorbener Tannenast	240
8.	Bartflechte, breitblättrig, hellgrün, Ulmizberg	abgestorbener Tannenast	500
Algen.			
9.	Einzellige Alge, <i>Protococcus viridis</i> (?) Dählhölzli, Bern	Buchenstamm	2420
10.	Dieselbe Alge, von anderm Buchenstamm	0,5-0,8 m über Boden	1560
11.	Dieselbe Alge, von demselben Baum, wie 10	1,7-2,1 m über Boden	980
12.	<i>Spirogyra</i> , 9. März, frisch gewachsen, Bern	Weiher	340
13.	<i>Vaucheria</i> , Bern, Nähe Eisenbahnbrücke, 11. März . .	Aare	3440
14.	Alge von moosartigem Habitus, oberhalb Bern, 11. März	Aare	7300
15.	Dieselbe Alge, Nähe Eisenbahnbrücke, Bern	Aare	8350

Diese Werte gehören zu den höchsten, die bei pflanzlichen Produkten gefunden werden, abgesehen von den Meerespflanzen⁶⁰⁾. Sie können bei Landpflanzen nur erreicht werden, wenn diese sehr langsam wachsen, und somit viel Zeit haben, um Jod aufzunehmen. Auf die Art der Unterlage kommt es bei den Flechten nicht sehr an. Bestehe diese nun aus Fels oder aus lebenden oder toten Stämmen oder Aesten, in allen Fällen wird sie kaum merkbare Mengen Jod liefern, da sie solches nicht in verfügbarer Menge in löslichem Zustand enthält. Im Urgestein wäre ja noch verhältnismässig viel Jod vorhanden. Die Flechten entziehen dem Gestein aber so wenig Material und greifen es nur so oberflächlich an, dass sie kaum merkbare Jodmengen daraus aufnehmen können. Das Jod muss also aus der Atmosphäre kommen. Das zeigt sich auch darin, dass die Höhe über dem Meer einen erkennbaren Einfluss ausübt. Die vier in der Höhe gewachsenen Flechten Nr. 1, 2, 5 und 6 enthalten im Mittel 240, die vier im Flachland gewachsenen, Nr. 3, 4, 7 und 8 hingegen 380 γ Jod im kg.

Unter den Algen haben wir einen einzigen Landbewohner untersucht, und zwar in drei Proben. Es handelt sich um eine einzellige, häufig an Buchenstämmen wachsende Art, wahrscheinlich *Protococcus viridis* (Nr. 9—11). Die Pflanze lässt sich morgens früh bei taufeuchtem Wetter be-

⁶⁰⁾ Biochem. Zeitschr., 139, 425, 1923.

friedigend rein mit einem Messer von den Stämmen abschaben. Die endgültige Reinigung geschieht dann durch Sieben durch ein feines Haarsieb.

Eine Probe dieser Alge ergab im Monat März 2420 γ im kg, also etwa 6—10 mal mehr als die Flechten. Das mag vielleicht daher rühren, dass diese Pflänzchen noch langsamer wachsen.

Am nächsten Tage wurden zwei weitere Proben derselben Alge von einem andern Baum entnommen, und zwar die eine Probe wenig über dem Boden, die andere ungefähr in zwei Meter Höhe. Die tiefere Probe enthielt deutlich mehr Jod als die höhere. Dies ist eine neue Bestätigung meines früher (l. c.) an Thuja erhaltenen Befundes. Er besagt, dass die grünen Pflanzenteile direkt über dem Boden jodreicher sind als in der Höhe, weil sie das stets aus der Erde ausströmende Jod in grösserer Konzentration erhalten.

Unter den Süsswasseralgen haben wir eine mit einem relativ niedrigen Wert, zwei andere mit noch viel höhern Gehalten, als wir sie bei der Landalge gefunden haben. Der niedrige Wert betrifft die Spirogyra, Nr. 12. Sie wurde am 9. März in einem Weiher mit fliessendem Wasser geerntet, nachdem sie erst kurz vorher gewachsen war. In der kurzen Vegetationszeit stand ihr offenbar nicht viel Jod zur Verfügung.

Von den beiden Algen aus der Aare ist die Vaucheria bereits sehr jodreich; die andere Alge übertrifft sie noch um das Doppelte. Diese letztere Alge wächst an den Uferdämmen der Aare um und in Bern, und konnte bei dem niedrigen Wasserstand im März dieses Jahres bequem gesammelt werden. Die in der Stadt selbst gewonnene Probe war jodreicher als die von oberhalb. Wir hatten früher auch das Aarewasser selbst unterhalb Bern etwas jodreicher gefunden als oberhalb der Stadt.

Bei der Verwesung der Landalgen und Flechten gelangt das in ihnen enthaltene Jod in die Erde und bildet den Humus. Gerade die Erde in den Bergen ist meist sehr humus- und auch verhältnismässig jodreich.

Dass die abgestorbenen Pflanzen ihr Jod nicht so leicht abgeben, haben wir auch früher bei der Untersuchung einer Topinambourpflanze⁶¹⁾ zu verschiedenen Jahreszeiten gefunden. Man suchte nun zu ermitteln, wie sich der Jodgehalt von Blättern während des Wachstums und nach dem Absterben ändert.

Am 12. Mai wurde im Könizbergwald bei Bern junges Buchenlaub gepflückt. Zugleich sammelte man am Boden dürres, letztjähriges Laub, reinigte es gründlich durch Erlesen und Waschen. Am 16. August entnahm man demselben Baum von neuem Laub. Alle drei Proben wurden untersucht und der Jodgehalt sowohl auf 1 kg trockene Blätter, als auch auf ein Blatt von mittlerer Grösse berechnet. Der Jodgehalt des einzelnen Blattes wird in Tausendstel $\Gamma = \Gamma - \Gamma$, $\gamma\gamma$ wiedergegeben. Man fand:

⁶¹⁾ Biochem. Zeitschr., 139, 426, 1923.

Änderung im Jodgehalt von Buchenlaub beim Altern und nach dem Absterben.

Tab. 9.

Datum	γ J im kg	Mittleres Gewicht eines Blattes g	Jodgehalt eines Blattes %
12. Mai	13	0,0932	1,2
16. August	138	0,1230	17,1
Vorjährig	107	0,0924	9,9

Der Jodgehalt der Blätter ist im Frühling, kurz nachdem sich die Bäume belaubt haben, noch ausserordentlich klein und wächst dann stark an, um bis Mitte August auf das 14-fache anzusteigen. Ob er damit sein Maximum erreicht hat, wissen wir nicht. Beim Absterben wird das Jod nicht oder höchstens in geringem Masse zurückgezogen, da es ganz vorwiegend organisch gebunden ist, und zwar in wasserunlöslicher Form. Im nächsten Mai finden wir in dem abgefallenen Laub noch ungefähr die Hälfte des Jodes. Es ist vorauszusehen, dass diese organischen Jodverbindungen bei dem allmählichen Uebergang des Blattes in Humus gewissen Umsetzungen unterliegen. Sie werden mineralisiert, also in Jodid umgewandelt. Ein Teil des Jodides gelangt mit dem Regenwasser in den Boden und tritt im Quellwasser und Flusswasser wieder auf, der Rest wird in elementares Jod übergeführt und entweicht zum Teil in die Luft, wovon wiederum ein Teil durch die Blätter aufgenommen wird. Ein anderer Teil des elementaren Jodes wird aber gleich bei seiner Entstehung durch organische Verbindungen des Humus aufgenommen und reichert so die Erde an Jod an.

Zusammenfassung. Der Jodgehalt der Urgesteine und Sedimente ist beträchtlich, verglichen mit dem der meisten pflanzlichen und tierischen Produkte. Das Jod ist zum Teil in säurelöslicher, zum Teil in säureunlöslicher Form vorhanden. Durch Wasser wird nur wenig herausgelöst. Das säurelösliche Jod wird für die Versorgung der Pflanzen mit diesem Element für wichtiger angesehen als das säureunlösliche, da es leichter abgegeben wird.

Der Jodgehalt steht in keinem genaueren Zusammenhang mit der geologischen Formation. Gesteine aus derselben Formation können je nach der Lokalität recht verschieden jodhaltig sein. In petrefaktenführenden Schichten wurde mehr Jod gefunden als in petrefaktenfreien. Die Zahlen sind aber noch zu wenig zahlreich, um sagen zu können, ob dies eine Regel ist.

Bei den rezenten Meerestieren enthalten nicht nur die Weichtiere Jod, sondern auch die Schalentheile. Ein Teil davon ist säurelöslich und anorganisch, ein Teil ist organisch.

Bei den Mineralien finden wir sehr verschiedene Jodgehalte. Ausserordentlich jodreich waren zwei Proben Rotkupfererz von Cornwall und von Australien. Bei gleichen Mineralien verschiedener Herkunft

find 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 früher⁶²⁾ 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.