

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 29 (1938)
Heft: 4-5

Artikel: Untersuchungen über das Jodniveau von Blumenstein im Kanton Bern
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983358>

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>

einer Platinschale, laugt mit Wasser aus und filtriert durch ein Wattebäuschchen und verbrennt auch dieses. Im übrigen verfährt man wie bei Werte, wobei der Betrag des Blindversuchs bereits abgezogen ist:

Eine Schilddrüse ergab ohne und mit Zusatz von 10 γ Fluor folgende Werte, wobei der Betrag des Blindversuchs bereits abgezogen ist:

	1.	2.	3. Fraktion		1.	2.	3. Frakt.
Ohne Zusatz:	3,96	1,70	1,00 γ F	Mit 10 γ F:	9,36	4,52	1,95 γ F
	= 6,66	. 1,06	= 7,06 γ F		= 15,79	. 1,06	= 16,74 γ F
	Nach Abzug des Zugesezten =						6,74 γ F

Zusammenfassung.

Die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers und der Kropfendemie besteht, wird an Hand von 64 Trinkwasserproben aus Ortschaften mit bekannter Kropfendemie (hauptsächlich aus den Kantonen Aargau und Zürich sowie von Blumenstein im Kanton Bern) geprüft. Es wird festgestellt, dass, soweit das Versuchsmaterial einen solchen Schluss zulässt, ein nur schwaches Auftreten der Endemie stets mit einem fluorarmen Wasser zusammenfällt, während ein starkes Auftreten der Endemie sowohl an Orten mit wenig wie auch an Orten mit viel Fluor im Wasser vorkommt.

Ein endgültiger Schluss über den Zusammenhang zwischen der Aufnahme von Fluor durch den Menschen und seiner Kropfanfälligkeit wird erst gezogen werden können, wenn ausser dem Trinkwasser auch die Nahrungsmittel auf Fluor untersucht sein werden.

Die Methode der Fluorbestimmung, speziell in Wasser, wird neu überarbeitet.

Untersuchungen über das Jodniveau von Blumenstein im Kanton Bern.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

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

Im Anschluss an eingehende Untersuchungen von *F. de Quervain* und *J. Eugster* über das Vorkommen von Kropf und Kretinismus in der Gemeinde Blumenstein am Fuss des Stockhorns fiel mir die Aufgabe zu, dasselbst Untersuchungen über den Jodgehalt von Wasser, Erde und einigen Nahrungs- und Futtermitteln auszuführen.

Die erste Probeentnahme erfolgte am 7. September 1937 nach einer längern Schönwetterperiode. Am 19. Mai 1938, zu Ende der Schneeschmelze und nachdem seit einiger Zeit ziemlich regnerisches Wetter geherrscht hatte, wurden die Wasserproben ein zweites Mal erhoben.

Es wurden folgende Wasserproben entnommen:

1. Wasser von der *Blattenheid*, der Hauptwasserversorgung, welche im ganzen 16 Gemeinden versorgt. Die Fassungsstelle liegt auf der *Blattenheid*

am Nordfuss der Krummenfadenfluh in Bergsturzgebiet in ca. 1500 m Meereshöhe. Die Krummenfadenfluh erhebt sich bis 2072 m und besteht auf der Nordseite aus oberem Jura. Das Blattenheidwasser ist somit ein Jurawasser.

2. *Wasser vom Fallbach.* Der Fallbach entspringt im Sulzgraben, südlich vom Kühlauigrat, einem östlichen Ausläufer der Krummenfadenfluh in Bergsturzgebiet, geht durch Gehängeschutt, Dogger, Lias, Raet, Dolomit, dann durch Moränegebiet und Alluvium und mündet beim Längmoos in die Gürbe. Ein Zufluss kommt von der Blattenheid. Er durchfliesst vorwiegend Bergsturzgebiet und Gehängeschutt, zum Teil auch die vorgenannten Schichten. Oberhalb des Dorfes vereinigen sich die beiden Arme.

Der Fallbach führt somit ein geologisch recht komplexes Wasser. Nach dem ziemlich hohen Sulfatgehalt dürfte die Trias einen beträchtlichen Anteil der Mineralsalze liefern.

Vor Erstellung der Hauptwasserversorgung wurde das Wasser des Fallbachs von einigen Familien als Trinkwasser benutzt.

3. *Wasser vom Friedgraben.* Es entspringt aus dem Aegelsee und Hambühl, zwei kleinen Moorseen, fliesst auch nachher noch längere Zeit durch Mooregebiet und bildet dann die Grenze zwischen Moränegebiet und Alluvium. Es vereinigt sich im Dorf Blumenstein mit dem Fallbach. Es ist ein ausgesprochenes Moorwasser. Im völligen Gegensatz zum Fallbach ist das Bachbett von allerhand Wasserpflanzen dicht bewachsen. Auch dieses Wasser diente früher einzelnen Familien als Trinkwasser.

4. *Quellwasser von der Eschlimatt,* bei Gemeindepräsident Rufener entnommen; Alluvium.

5. *Quellwasser vom Eschli,* Familie Rufener; Alluvium.

6. *Quellwasser vom Allmendeggen,* Familie Messerli; Alluvium.

7. *Quellwasser,* Witwe Messerli beim Bad; Alluvium.

8. *Quellwasser von Bodenzingen;* Moräne, dicht daneben Moorboden.

9. *Quellwasser von Küferli.*

10. *Sodbrunnenwasser vom Schlatt bei Bodenzingen.*

11. *Mineralwasser vom Bad Blumenstein,* ein eisenhaltiges Moorwasser.

Früher waren neben den Quell- und Bachwässern in grösserer Zahl Sodbrunnen in Gebrauch. Seitdem aber die Wasserversorgung Blattenheid erstellt worden ist, sind sie beinahe alle eingegangen. Ich hatte erst bei der zweiten Probeentnahme Gelegenheit, das Sodwasser Nr. 10 zu fassen.

Die erste Probeentnahme diente zur allgemeinen Untersuchung und speziell zur Jod- und Fluorbestimmung; bei der zweiten Entnahme begnügte ich mich mit den beiden letztern Bestimmungen. Jede Bestimmung wurde mindestens doppelt ausgeführt.

Es wurden folgende Analysenresultate erhalten:

Tab. 1.

Untersuchung der Wasserproben von Blumenstein.

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Farbe	I	I	III	II	I	I	0	I	I	—	III
	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l	mg i. l		mg i. l
Trockenrückstand . .	130	358	435	537	267	393	425	385	406	—	625
Glührückstand . . .	127	348	406	509	260	370	399	373	385	—	579
Glühverlust	3	10	29	28	7	23	26	12	21	—	46
Carbonathärte als CaCO ₃	116	136	236	180	226	250	324	303	273	—	405
Oxydierbarkeit . . .	2,8	3,5	10,4	8,5	3,5	6,8	4,1	2,9	6,0	—	6,9
NO ₂ '	0	Spur	Spur	0	0	0	0	0	0	—	Spur
NO ₃ '	0,5	0,7	2,1	2,0	1,5	2,3	3,1	4,7	3,4	—	0
NH ₄ ' (nach Klut) . .	Spur	Spur	Spur	0	0	0	0	0	Spur	—	6,3
Cl'	0,4	0,8	1,2	0,8	0,8	0,7	4,0	1,5	1,2	—	5,7
SO ₄ "	4,3	100,0	98,4	165,3	22,2	70,2	38,5	4,3	60,7	—	115,5
SiO ₃ "	4,0	4,0	5,5	5,5	5,0	4,5	6,0	7,0	5,5	—	9,5
Ca"	43,0	72,0	114,5	114,0	79,0	88,8	105,6	83,0	71,0	—	152,0
Mg"	2,7	42,0	14,1	26,3	11,0	7,7	47,6	33,7	47,7	—	34,3
	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l	γ im l
F' 7. Sept. 1937 . .	81	102	137	76	56	85	71	92	166	—	98
19. Mai 1938 . . .	52	117	149	152	93	107	119	—	90	93	106
Mittel	67	110	143	114	75	96	95	92	128	93	102
J' 7. Sept. 1937 . .	0,30	0,23	0,69	0,14	0,16	0,11	0,15	0,36	0,19	—	1,13
19. Mai 1938 . . .	0,25	0,09	0,80	0,33	0,40	0,26	0,32	—	0,20	0,61	0,98
Mittel	0,28	0,16	0,75	0,24	0,28	0,19	0,24	0,36	0,20	0,61	1,06
Kropfhäufigkeit, %	50	—	—	75	75	79	56	—	—	52	—

Bei der 1. Probeentnahme waren alle Proben ausser Nr. 7 leicht gelblich gefärbt, am stärksten die beiden Moorwässer vom Friedgraben und vom Bad. Die Farbstärke ist in römischen Zahlen ausgedrückt.

Die Quellwässer waren bei dieser Probeentnahme alle klar, die beiden Bachwässer und das Mineralwasser leicht trüb.

Bei der zweiten Probeentnahme waren die Verhältnisse ähnlich, nur zeigte das Wasser von der Eschlimatt diesmal eine starke tonige Trübung. Das soll öfters nach Regenfällen eintreten, seit die Wiesen im Einzugsgebiet drainiert worden sind. Das Mineralwasser war diesmal klar; es zeigte einen Gehalt von 1,63 mg Ferroeisen im l.

Die Wässer von Blumenstein sind im allgemeinen ziemlich hart; einzig dasjenige der neuen Wasserversorgung von Blattenheid kann als weich angesprochen werden. Neben der erheblichen Carbonathärte kommt in einzelnen Fällen, besonders bei den beiden Bachwässern Nr. 2 und 3, beim Mineralwasser Nr. 11 und beim Quellwasser Nr. 4 ein hoher Sulfatgehalt. Sehr sulfatarm sind nur die Wässer Nr. 1 und 8. In einzelnen Fällen finden sich auch ziemlich hohe Magnesiumgehalte.

Die Oxydierbarkeit ist bei Nr. 1 am niedrigsten, beim Bachwasser Nr. 3 am höchsten. Die im Schweizerischen Lebensmittelbuch aufgeführte Grenz-

zahl 6 für normales Wasser wird ausserdem von zwei Quellwässern, Nr. 4 und 6, ferner vom Mineralwasser Nr. 11 überschritten.

Nitrit wurde bei den beiden Bachwässern und beim Mineralwasser in Spuren nachgewiesen. Der Gehalt an Nitrat und Chlorion ist nirgends besonders hoch, wohl aber enthält das Mineralwasser eine verhältnismässig hohe Ammoniakmenge.

Die Kieselsäure bewegt sich in der Regel zwischen 4 und 7 mg und steigt beim Mineralwasser auf 9,5 mg.

Der Fluorgehalt ist überall niedrig im Vergleich zu vielen andern Trinkwässern (siehe vorhergehende Arbeit); am niedrigsten ist er beim Wasser von der Blattenheid.

Der Jodgehalt ist bei den beiden Probeentnahmen in einzelnen Fällen ziemlich verschieden. Ausser beim Mineralwasser, wo er um 1 γ im l liegt, ist er am höchsten beim Wasser des Friedgrabens (0,75 γ). Die beiden Moorwässer sind also am jodreichsten, wie das nicht anders zu erwarten ist, da ja Moorboden wie jeder humusreiche Boden jodreich zu sein pflegt. Ebenfalls ziemlich hoch ist der Gehalt beim Sodwasser vom Schlatt (0,61), möglicherweise ebenfalls einem Moorwasser. Wenn wir von den übrigen 7 Wässern das Mittel ziehen, kommen wir auf 0,26 γ im l, während im Berner Leitungswasser 0,36 γ gefunden worden sind. Ziehen wir das Mittel aus allen Trinkwässern, also aus den 11 Proben abzüglich die beiden Bachwässer und das Mineralwasser, so kommen wir auf 0,30 γ , also nahezu auf den Wert des Berner Leitungswassers.

Wenden wir uns nun den übrigen untersuchten Materialien zu. Es war die Absicht vorhanden, von denselben Höfen Wasser- und Materialproben zu entnehmen. Dies liess sich aber nicht strikt durchführen, da in einzelnen Fällen mehrere Höfe mit demselben Wasser versorgt sind. So hat das Wäsemli dasselbe Wasser wie das benachbarte Eschli. Bei der Witwe Messerli beim Bad fielen die Materialproben ausser Erde und Gras fort, da Frau Messerli nicht Selbstversorgerin ist. An andern Orten wieder fallen die Wasserproben weg, da nur noch das Wasser von Blattenheid benützt und zugänglich ist.

Um für den Jodgehalt dieser Materialien einen Vergleichsmasstab zu erhalten, wurden analoge Proben von Kräyigen bei Muri, in einem Fall auch von Muri bei Bern herangezogen, da der Vergleich mit vor Jahren nach etwas anderer Methodik untersuchten und zum Teil zu anderer Jahreszeit erhobenen Proben nicht gut anging.

Kräyigen liegt auf der rechten Seite der Aare, 6 km oberhalb Bern auf einer alten Seitenmoräne des Aaregletschers. Es dürfte bezüglich der Kropfhäufigkeit nicht ungünstiger dastehen als die Umgebung von Bern im allgemeinen, jedenfalls bedeutend günstiger als Blumenstein.

Der Vollständigkeit halber setze ich in die folgende Tabelle die bei den Trinkwässern gefundenen Jodgehalte nochmals ein.

Es wurden Materialproben von folgenden Höfen entnommen:

1. *Eschlimatt*, Gemeindepräsident Rufener: Wasser, Kartoffeln, Weisskraut, Milch, Eier, Gras (Hofstatt), Erde (Kartoffelacker).

2. *Eschli*, Rufener: Wasser, Weisskraut, Milch, Eier, Gras, Erde (unter einem Apfelbaum). Man liess sich auch Kartoffeln geben, die aber vom Zelt stammen.

3. *Wäsemli*: Das Wasser ist dasselbe wie beim Eschli. Erhoben wurden Kartoffeln, Milch, Eier, Gras, Gartenerde.

4. *Allmendeggen*: Früher wohnte hier die ausgesprochene Kretinenfamilie W., jetzt die Familie Messerli. Proben: Wasser, Milch, Eier, Gras, Gartenerde.

5. *Witwe Messerli beim Bad*: Hat keine eigene Versorgung. Proben: Wasser, Gras (magere Wiese), Erde (von dieser magern Wiese).

6. *Küferli*, Familie R. (Kretinen): Kartoffeln, Milch, Eier, Gras, Garten-
erde.

7. *Kärselen*, Familie Gut: Kartoffeln, Milch, Eier, Weisskraut (auf Moorboden gewachsen), Gras (neben dem Haus, nicht Moorboden), Erde (Moorboden).

8. *Kräyigen*: Kartoffeln, Weisskraut, Milch, Eier, Gras, Erde.

9. *Muri*: Weisskraut aus eigenem Garten.

Die grossen Differenzen im Jodgehalt der einzelnen Nahrungsmittel rühren nicht nur von der Art des Materials, sondern auch davon her, dass die einen in getrocknetem Zustand (Weisskraut, Gras), die andern in wasserhaltigem Zustand (Kartoffeln mit ca. 25, Milch mit ca. 13, Eier mit ca. 26% Trockensubstanz) untersucht worden sind.

Tab. 2.

Jodgehalte sämtlicher Materialien.

[illegible]

Die Jodgehalte der Kartoffeln von Blumenstein sind unter sich und mit den Werten von Kräyigen sozusagen identisch. Das Weisskraut vom Eschli zeigt einen etwas höhern Jodgehalt als die übrigen, welche unter sich praktisch gleich sind. Die Proben von Muri und Kräyigen unterscheiden sich nicht von denen von Blumenstein. Bei der Milch finden wir in der Probe von Küferli einen niedrigeren Wert, sonst überall ungefähr denselben wie in Kräyigen. Bei den Eiern sind die von Kräyigen am jodärmsten, aber nur um wenig ärmer als die von vier andern Höfen, während Wäsemli und Allmendeggen bedeutend höhere Werte aufweisen.

Ziemlich grosse Unterschiede im Jodgehalt weist das Gras der verschiedenen Höfe auf. Den weitaus höchsten Wert finden wir bei der Probe von Kräyigen; dann folgt die Eschlimatt und in einem gewissen Abstand das Eschli, während die übrigen Proben alle bedeutend niedriger und unter sich gleich sind.

Da die Jodaufnahme auch unter sonst gleichen Bedingungen von Pflanze zu Pflanze verschieden ist, muss wohl angenommen werden, dass die verschiedene Zusammensetzung der Wiesenflora für diese Verschiedenheiten verantwortlich ist. Die Flora ihrerseits wird wieder bedingt durch die Aussaat, die Düngung, p_H des Bodens, Humusgehalt und Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens u. a. m.; auch kann die Länge des Grases, die Zeitspanne seit dem letzten Schnitt, der Reifegrad für den Jodgehalt von Bedeutung sein.

Die Erdproben wurden eingehender untersucht; es interessierte nicht nur das Gesamtjod, es interessierten auch die verschiedenen Bindungen, in denen es enthalten ist. Es ist aber recht schwierig, festzustellen, wie das Jod in der Erde gebunden ist. Durch Wasser geht kaum etwas in Lösung. Wir haben ja gesehen, dass jodreiche Moorerde an das durchfliessende Wasser kaum 1 Gamma pro l Jod abgibt. Hingegen lässt sich aus humusreicher Erde die Hauptmenge des Jods mit Leichtigkeit durch Alkalien ausziehen, während humusfreies Material, Sand und Ton, kaum Jod an verdünnte Alkalien abgibt. Der alkalische Auszug humushaltiger Erde enthält die Humussäuren. Fällt man diese durch Ansäuern mit etwas Salzsäure aus, so fällt ein beträchtlicher Teil des Jods mit aus. Dies Jod kann als an Humussäuren gebunden betrachtet werden. Man erhielt so aus der Erde von Kräyigen Humussäuren mit 11700 γ Jod pro kg.

Lässt man auf die mit Alkali ausgezogene Erde kalte Salzsäure einwirken, wobei die Carbonate zersetzt werden, so geht je nach dem Carbonatgehalt und nach der Herkunft der Erde ein mehr oder weniger grosser Anteil des noch vorhandenen Jods in Lösung. Wird die Erde nach diesen Behandlungen verbrannt, so lässt sich wiederum ein Teil ausziehen. Der Rest kann durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei schwacher Rotglut aufgeschlossen und so in bestimmbare Form übergeführt werden!

Je nach der Reihenfolge der genannten Operationen wechselt das Mengenverhältnis des Jods in den einzelnen Fraktionen. Beginnt man mit der Salzsäurebehandlung, so findet man mehr Jod in der salzsauren Lösung

als wenn man mit der Alkalibehandlung oder mit dem Verbrennen beginnt. Man muss sich daher an einen bestimmten Analysengang halten, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Ich ging so vor, wie im experimentellen Teil angegeben ist. Die Reihenfolge der Behandlungen ist: 1. Verdünnte Kalilauge, 2. kalte Salzsäure, 3. Verbrennen, 4. Aufschluss.

Zur nähern Charakterisierung der Erden wurden noch einige weitere Bestimmungen gemacht. Man stellte den Glühverlust fest. Er entspricht der organischen Substanz plus der aus den Carbonaten ausgetriebenen Kohlensäure. Es wird aber nicht die ganze Kohlensäure ausgetrieben. Durch Salzsäuretitration der geglühten Erden wurden die Carbonate bestimmt und als CaCO_3 berechnet; anderseits bestimmte man den durch die Salzsäurebehandlung eingetretenen Gewichtsverlust. Die Differenz, welche der beim Glühen nicht ausgetriebenen CO_2 entspricht, wurde zum Glühverlust geschlagen und davon die aus dem CaCO_3 berechnete CO_2 abgezogen. Die Differenz wurde als organische Substanz, bzw. Humusstoffe angenommen.

Die Erden mit hohem Humusgehalt sind im allgemeinen die jodreichsten (Nr. 8, 1, 2), humusarme Erde ist jodarm (Nr. 5). Berechnen wir den Gehalt an KOH-löslichem Jod pro g Humusstoffe, so finden wir Unterschiede von 1:2,2, während der Gesamt-Jodgehalt im Verhältnis 1:5,4 variiert.

Leider erlaubt uns unser Material nicht, Vergleiche zwischen dem Humusgehalt der Erde und dem etwa durch Kartoffeln oder Gras aufgenommenen Jod anzustellen, da die Erdproben meistens in der Hofstatt oder im Garten entnommen wurden. Es ist aber wahrscheinlich, dass Bedingungen, welche die Verbrennung der Humusstoffe begünstigen, wie gute Durchlüftung des Bodens, Anwesenheit geeigneter Katalysatoren, den Pflanzen auch das dabei mineralisierte Jod zur Verfügung stellen.

Bei den aus der Erde von Blumenstein durch Sieben abgetrennten Steinen fielen drei Typen auf, die sich sozusagen in allen Proben vorfanden: 1. Weiss, offenbar Jura oder Kreide, ziemlich selten, 2. grau, etwas grobkörnig, grob-lochig ausgewittert, häufigster Typ, 3. schwärzlicher Schiefer. Proben dieser drei Gesteinsarten sowie 4. ein Calcitgang aus dem grauen Stein wurden untersucht. Man bestimmte den salzsäurelöslichen Anteil und das darin enthaltene Jod und fand:

	1.	2.	3.	4.
% HCl-löslicher Anteil	90,67	71,94	33,62	97,5
γ HCl-lösl. J im kg auf das urspr. Gestein bezogen	1570	140	180	340
γ HCl-lösl. J im kg auf lösl. Anteil bezogen . .	1687	194	536	348

Das salzsäurelösliche Jod ist in allen diesen Gesteinen niedrig, am höchsten ist es bei dem weissen Gestein Nr. 1. Dass sich trotzdem durch Verwitterung solcher Gesteine verhältnismässig jodreiche Erde bilden kann, ist nach frühern Untersuchungen verständlich.

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Jodgehalt des Wassers und der Kropfhäufigkeit lässt sich nicht nachweisen. Zwar trifft bei Boden-zingen eine geringere Kropfhäufigkeit mit einem erhöhten Jodgehalt des

Wassers zusammen, bei Blattenheid hingegen eine ebenfalls niedrigere Kropfbefallenheit mit einem niedrigen Jodgehalt.

Können wir die hygienische Beschaffenheit des Wassers für den Kropf verantwortlich machen? Bei Eschlimatt und Allmendeggen, Höfen mit 75 und 79% Kropfanfälligkeit ist das Wasser zur Zeit der Probeentnahme wegen zu hoher Oydierbarkeit zu beanstanden, bei den jetzt nicht mehr zu Trinkzwecken verwendeten Wässern vom Fallbach und Friedgraben müsste eine Beanstandung wegen ihres Nitritgehaltes erfolgen. Das hygienisch einwandfreie Wasser von Blattenheid zeigt unter seinen Konsumenten am wenigsten Kropfträger. Eine gewisse Verstärkung der Kropfnoxe durch verdorbenes Wasser dürfte bei einzelnen Höfen nicht ganz von der Hand zu weisen sein. Im Vergleich zu Kräyigen, welches die Kropfendemie nicht in besonders starkem Mass zeigen dürfte, sind die Jodgehalte der Nahrungsmittel in einigen Fällen ähnlich (Kartoffel, Weisskraut, Milch), bei den Eiern teilweise bedeutend höher, bei Gras durchwegs niedriger. Bei den Erdproben rangiert diejenige von Kräyigen entsprechend ihrem niedrigen Humusgehalt unter die jodärmeren.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Jodgehalt der Nahrung und dem Auftreten von Kropf und Kretinismus sich in der Gemeinde Blumenstein nicht nachweisen lässt, dass aber ein die Kropfnoxe verstärkender Einfluss der hygienischen Beschaffenheit des Trinkwassers nicht ausgeschlossen ist.

Methodisches.

Die Methodik der Jodbestimmung wurde neu durchgearbeitet, besonders auch im Hinblick auf neuere Arbeiten von *Hamilton* und von *Reith* und *van Dyk*.

Nach *Hamilton*¹⁾ entsteht bei der Verbrennung der organischen Substanz im Sauerstoffstrom neben Jodid auch etwas Jodat. Da dieses in Alkohol unlöslich ist, entzieht es sich der Extraktion und geht verloren. Bei der von mir angewendeten Verbrennung im Luftstrom ist das Auftreten von Jodat weniger zu befürchten. Wenn solches entsteht, wird es in der Regel durch das nachfolgende Erhitzen des Salzurückstandes reduziert, da dieser Salzurückstand meist noch Spuren organischer Substanz enthält. *Hamilton* reduziert das Jodat durch Eindampfen der alkalischen Lösung mit Hydrazinsulfat. Ich habe bei mehreren Parallelbestimmungen ohne und mit Hydrazinsulfat sozusagen dieselben Werte erhalten. Anders wurde die Sache erst in einem Fall, wo die Verbrennung sehr vollständig erfolgt war, vollständiger als es mir in der Regel gelingt. Die Vorlagen und der Aschenauszug waren vollständig farblos. Es handelte sich um die Verbrennung von 10 g Kartoffel mit Zusatz von 50 γ Jod. Die vereinigten Lösungen wurden halbiert und die eine Hälfte ohne, die andere mit 20 mg Hydrazinsulfat auf 65 cm³ Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand

¹⁾ Journ. of the American Chem. Soc. 58, 1592, 1936.

wurde wie gewohnt durch die Flamme gezogen und mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Lösungen wurden nochmals halbiert. Man fand in der Probe ohne Hydrazinzusatz 9,25, in derjenigen mit Zusatz 11,21 γ Jod, während theoretisch 12,55 γ zu erwarten waren. Es wurden also ohne Hydrazin 73,8, mit Hydrazin 89,3% gefunden.

Nach *Reith* und *van Dyk*²⁾ lässt sich Kaliumjodid nur dann verlustlos zur beginnenden Rotglut erhitzen, wenn genügend Kaliumcarbonat zugegen ist. Das Glühen des letzten alkoholischen Auszugs hat deshalb zu unterbleiben.

Ich kann diese Beobachtung bestätigen. Bei dem eben besprochenen Versuch wurde je eine Parallelprobe vorsichtig geglüht, die andere Probe nicht. Man erhielt:

	nach dem Glühen	ohne Glühen
ohne Hydrazinsulfatbehandlung	8,65 γ	9,25 γ
mit »	7,74 γ	11,21 γ

Auf diese Resultate hin wurde in allen Fällen die Hydrazinsulfatbehandlung vorgenommen und anderseits unterblieb im Gegensatz zu meiner frühern Arbeitsweise das Erhitzen des letzten Rückstandes.

Ich will noch erwähnen, dass stets die Natriumazidbehandlung nach *Reith*³⁾ zur Zerstörung eventuell vorhandenen Nitrits vorgenommen wurde. Obschon Nitrit auch durch Hydrazinsulfat zerstört wird, bietet das Azid noch eine weitere Sicherheit.

Es ist von grosser Wichtigkeit, die Bestimmungsmethode möglichst empfindlich zu gestalten, um mit kleinen Materialmengen auszukommen. Nicht nur lässt sich so genauer arbeiten, sondern es vermindern sich auch die Fehlerquellen.

Früher kochte ich die zur Ueberführung des Jodids in das Jodat vorbereitete Lösung in einem 50-cm³-Erlenmeyerkölbchen mit Brom und Schwefelsäure unter Zusatz von Bimssteingranula bis auf 1—1,5 cm³ ein. Noch weiter lässt sie sich so nicht einkochen, weil sonst Verluste an Jodsäure kaum zu vermeiden sind. Die Erfahrung lehrt, dass Jodverluste eintreten, sobald Siedeverzug entsteht oder wenn die Wandungen des Kölbchens überhitzt werden. Dies ist verständlich, denn nach *Ditte*⁴⁾ siedet eine konzentrierte Lösung von HJO₃ bei 104°. Ueber den Siedepunkt verdünnter Jodsäurelösungen finden sich in der Literatur keine Angaben; jedenfalls ist es aber notwendig, Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers möglichst zu vermeiden.

Versuche, das Einkochen statt in Erlenmeyerkolben in kleinen Reagensgläschen auszuführen, zeigten, dass hierbei Bimsstein als siedeverzugverhinderndes Mittel nicht angewendet werden kann, weil die Partikelchen sehr rasch an die Wandungen geschleudert werden und so ihre Wirksamkeit

²⁾ The Biochem. Journ. **31**, 2128, 1937.

³⁾ Biochem. Ztschr. **216**, 249, 1929.

⁴⁾ *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie.

verlieren. Sehr gut lässt sich aber unter Benützung von Siedekapillaren arbeiten⁵⁾. Ich verwende solche von 0,5—0,7 mm äusserm Durchmesser, 120 mm Länge und einem abgeschnürten Teil von 15—20 mm. Die verwendeten Reagensgläser sind 100 mm lang und haben einen innern Durchmesser von 10 mm.

Das Abkochen der wenig mehr als 1 cm³ betragenden Flüssigkeit geschieht folgendermassen. Man hält das Reagensglas möglichst schräg und sorgt unter ständigem, leichtem Umschütteln dafür, dass nur sein Boden von der Flamme bestrichen wird. Das Sieden soll nicht unterbrochen werden, da die Kapillare sich sonst mit Flüssigkeit füllt und unwirksam wird. Sollte dies vorkommen, so nimmt man sie heraus, erhitzt den abgeschnürten Teil über einem Mikrobrenner und fängt die herausgeschleuderte Flüssigkeit mit dem Reagensglas auf. Ebenso verfährt man am Schluss des Einkochens. Die Kapillare kann dann wieder für eine nächste Bestimmung benützt werden. Das Abdampfen erfolgt bis auf 0,3 cm³; zum Vergleich dient ein gleichweites Röhrchen mit dieser Flüssigkeitsmenge.

Die Titration ist auf 0,001 cm³ 0,001 n-Natriumthiosulfat genau. Es wurden mit steigenden Jodmengen folgende Zahlen erhalten:

γ J	cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	gefunden γ J	Mittel	Fehler in γ	Fehler in %
0	0,000	0	0	—	—
0,1	0,007—8	0,097—0,110	0,104	+ 0,004	+ 4
0,2	0,014—5	0,194—0,207	0,200	0	0
0,4	0,028—9	0,386—0,400	0,393	— 0,007	— 1,8
0,7	0,051—2	0,702—0,718	0,710	+ 0,010	+ 1,4
1,0	0,072—3	0,992—1,008	1,000	0	0

Der mit 1 γ Jod erhaltene Wert dient als Titerwert. Die Fehler übersteigen auch bei der geringen Menge von 0,1 γ nicht 4%. Mit Jodmengen von 0,2—0,5 γ lassen sich bereits brauchbare Bestimmungen ausführen, was besonders bei Untersuchungen von Organen und Blut von Wert ist.

Die Schärfe der Titration, welche eine der Grundbedingungen für die Genauigkeit der Bestimmung bildet, ist in Anbetracht der kleinen Flüssigkeitsmengen in sehr hohem Grad erreicht. Fehlresultate infolge Ueberhitzens dürften bei sorgfältigem Arbeiten kaum vorkommen.

Die *Jodbestimmungsmethode* sei im folgenden zusammenfassend beschrieben:

Reagentien: Ueber Soda destilliertes Wasser.

Ueber etwas Kaliumcarbonat destillierter Alkohol von 95 Vol. %.

Daraus hergestellter Alkohol von 85 Vol. %.

Jodfreies Kaliumcarbonat. Lösen von Kaliumcarbonat puriss. Merk pro analysi in demselben Gewicht Wasser, dreimaliges Extrahieren der Lösung mit demselben Volumen über Kaliumcarbonat destilliertem 95 %igem Alkohol im Scheidetrichter.

Kalilauge 1 : 1 aus Kaliumhydroxyd pro analysi. Die Lösung muss auf einen eventuellen Jodgehalt geprüft und dieser berücksichtigt werden.

⁵⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, Verlag Wilh. Engelmann, Leipzig.

1 %ige Natriumnitratlösung.

1 %ige Natriumazidlösung.

1 %ige Kaliumjodidlösung, ist nur einige Tage aufzubehalten.

Gesättigtes Bromwasser.

0,001 n-Natriumthiosulfatlösung.

Kaliumjodidlösung von 13,06 mg in 100 cm³ zur Titerstellung; 0,01 cm³ entspricht 1 γ Jod.

1 %ige Stärkelösung aus löslicher Stärke nach Zulkowsky.

Apparatur: Gasmuffelofen oder elektrischer Muffelofen.

Quarzrohr, 40 cm lang, 2,5 cm weit, mit 20 cm langem, rechtwinklig abgebogenem, auf 1 cm verjüngtem, zu äusserst auf 0,5 cm ausgezogenem Schenkel.

3 Gaswaschflaschen mit Filterplatten.

Platinkontakt, bestehend aus einem feinmaschigem (ca. 35 Maschen pro cm), zur Spirale gewundenen Drahtnetz von 5 $\times$ 20 cm.

Nickelschalen von 8,5 cm Durchmesser.

Eiserne Verbrennungsschiffchen bzw. Rinnen.

Platinschälchen von 5,5 und 4 cm Durchmesser.

Von *Wasser* werden 2,5 l mit Kaliumcarbonatlösung gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht und in Stehkolben weitgehend eingekocht. Die Lösung muss auch nach dem Aufkochen noch rot gefärbt sein. Wenn die Flüssigkeit zu stossen beginnt, filtriert man durch ein kleines, einem grossen Trichter gut anliegendes Filter, wäscht nach und dampft das Filtrat in einem 300- oder 400-cm³-Kolben, zum Schluss unter Umschwenken von Hand, bis zum Kristallbrei ein. Man zieht diesen mehrmals mit 95%igem Alkohol aus, destilliert den Alkohol ab, spült den Rückstand in eine Nickelschale, dampft unter Zusatz von 5 Tropfen Kaliumcarbonatlösung ein und erhitzt 5 Minuten in dem auf eben beginnende Rotglut eingestellten Muffelofen. Man nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf. Wenn Kohle vorhanden ist, so setzt man einige Tropfen der 1%igen Natriumnitratlösung zu, dampft ein und erhitzt nochmals bis zum Verschwinden der Kohle. Statt des Erhitzens im Muffelofen kann die Nickelschale auch über einer leuchtenden Bunsenflamme so erhitzt werden, dass man sie abwechselnd immer 1 bis 2 Sekunden in die Flamme hält, dann herausnimmt und den Geruch feststellt und so fortfährt, bis kein Geruch mehr wahrzunehmen ist. In analoger Weise werden im spätern Verlauf der Analyse die Platinschälchen erhitzt, nur mit dem Unterschied, dass diese je nur etwa eine halbe Sekunde in die Flamme gehalten werden, da sie sich wegen ihrer geringern Masse viel rascher erwärmen. Das Erhitzen soll aber die beginnende Rotglut keinesfalls übersteigen.

Die weitere Verarbeitung des Salzurückstandes, die Behandlung mit Hydrazinsulfat, die weitere Alkoholextraktion und die Titration erfolgt wie bei den organischen Materialien.

Von *Milch* werden 25 cm³ mit 2,5 cm³ Kalilauge unter gelegentlichem Umschwenken einige Tage stehen gelassen, bis die Rahmschicht sich gelöst hat; dann wird in einer Nickelschale eingedampft und zuerst über kleiner Flamme, dann im Muffelofen vorsichtig bei ca. 450° geschwelt, indem man

die sich aufblähende Masse von Zeit zu Zeit mit einem Pistill niederdrückt. Man schwelt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, also kein Aufblähen mehr erfolgt. Die Masse darf dabei nie ins Glimmen kommen. Sie müsste in diesem Fall sofort mit einem Eisenblech bedeckt werden.

Bei *Eiern* wird ein Stück sofort nach der Probeentnahme gewogen und das Gewicht auf die Schale geschrieben. Zur Analyse wird das Ei aufgeschlagen und die Schale zurückgewogen. Der Eiinhalt wird in einem Erlenmeyerkolben mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Kalilauge und 15 cm³ 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Birnenkühler bis zur völligen Auflösung erhitzt. Dann füllt man auf 100 cm³ auf und verwendet pro Bestimmung die 5 oder 10 g Eiinhalt entsprechende Menge und geht vor wie bei der Milch.

Kartoffeln werden ebenfalls gleich nach der Probeentnahme gewogen und bis zur Analyse im Keller aufbewahrt. Man bestimmt die Gewichtsabnahme und verwendet die 10 oder 20 g Frischgewicht entsprechende Menge.

Das in dünne Scheiben zerschnittene oder mit einer Glasraspel zerkleinerte Material wird in einer Nickelschale mit etwas Wasser und 1 bzw. 2 cm³ Kalilauge übergossen, einige Zeit über kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse von der Kalilauge völlig durchdrungen ist und sodann weiter verarbeitet wie bei Milch.

Gras und Weisskraut werden unmittelbar nach der Ernte, sei es an der Sonne an einem windfreien Ort, sei es bei mässiger Wärme getrocknet. Bei Weisskraut muss das Material dazu fein zerschnitten und auf Teller gelegt werden. Man berechnet den Jodgehalt auf Trockensubstanz, da das Frischgewicht zu sehr von allerhand Zufälligkeiten wie Tageszeitpunkt der Ernte, Tau, Regen abhängt.

Von Gras werden 2 g, von Weisskraut 5 g Trockensubstanz in einem Becherglas mit 0,5 bzw. 1,25 cm³ Kalilauge und einer genügenden Menge Wasser einige Minuten vorsichtig erhitzt, bis alles gut durchtränkt ist. Man dampft nun in einer Nickelschale ein und schwelt vorsichtig wie bei Milch.

Die weitere Verarbeitung erfolgt in allen Fällen gleich. Ist das Schwelen beendet, so lässt man die Schale abkühlen, kratzt die Kohle mit einem Nickelspatel zusammen und bringt sie in ein eisernes Schiffchen oder eine beidseitig offene, aus Schwarzblech hergestellte Rinne. Der letzte, der Schale anhaftende Kohlerest wird aufgeweicht, indem man die Schale einige Sekunden über strömenden Dampf hält; dann lässt er sich in der Regel auch abkratzen. Die Schale kann dann noch mit etwas feuchtem Filtrierpapier ausgewischt und dieses ebenfalls auf die Rinne gelegt werden.

Die Rinne wird nun im Quarzrohr im Luftstrom vorsichtig durchgeglüht. Die Luft wird vorher durch eine 5%ige Kaliumcarbonatlösung geleitet, um allfällige Jodspuren zurückzuhalten. Hinter dem Schiffchen befindet sich der Platinkontakt und hinter dem Rohr werden zwei Gaswaschflaschen mit je 15 cm³ Kaliumcarbonatlösung (1 Teil konzentrierte Lösung auf 100 Teile verdünnt) angeschlossen.

Zur Verbrennung eignen sich gut zwei Heizzbrenner.

Zunächst wird der Platinkontakt zur schwachen Rotglut erhitzt; dann stellt man eine zweite Flamme unter den dem Kontakt benachbarten Teil des Schiffchens und geht damit allmählich und sehr vorsichtig rückwärts, bis die ganze Masse durchgeglüht und so weit verbrannt ist, wie sie sich bei dem gegebenen Zusatz von Kaliumcarbonat gut verbrennen lässt. Es ist übrigens gleichgültig, wieviel Kohle bei diesem ersten Durchglühen zurückbleibt.

Der Luftstrom muss ziemlich kräftig sein, damit nie Sauerstoffmangel eintritt, der sofort zum Uebertreten brauner Dämpfe Anlass geben würde.

Nach dem Durchglühen lässt man etwas abkühlen und laugt nun die im Schiffchen zurückgebliebene Kohle in einem Becherglase mehrmals mit Wasser aus und filtriert durch eine kleine Siebplatte mit aufgelegtem Filterpapier. Das Filtrat soll farblos oder höchstens schwach gelblich erscheinen. Dasselbe gilt für die Vorlagen.

Die Kohle kommt nun wieder in das Schiffchen zurück und wird fertig verbrannt und die Asche nochmals mit Wasser ausgezogen. Den unlöslichen Rückstand beseitigt man.

Das Quarzrohr und die Waschflaschen werden mit wenig Wasser gewaschen und zusammen mit den beiden Filtraten in der zum Schwelen benützten, inzwischen mit Sand ausgeriebenen Schale eingedampft.

Das Eindampfen kann auf dem Wasserbad oder sorgfältig über einem Drahtnetz geschehen. Die Schale mit dem Rückstand wird nun wieder in den auf 450° angeheizten Muffelofen gebracht und 5 Minuten erhitzt oder in der oben beschriebenen Weise durch die Flamme gezogen.

Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in wenig Wasser und beobachtet, ob noch Kohle vorhanden ist. Sollte dies der Fall sein, so fügt man einige Tropfen 1%ige Natriumnitratlösung und etwas Wasser zu, dampft wieder ein und erhitzt nochmals in gleicher Weise. Die Erhitzung soll genügend stark sein, dass das Nitrat auf die organische Substanz einwirken kann, also etwa 400—450°. Der Rückstand wird nun in 30 cm³ Wasser gelöst, mit ca. 5 mg Hydrazinsulfat versetzt und von neuem auf dem Wasserbad eingedampft, um eventuell vorhandenes Jodat zu reduzieren. Zum Schluss erhitzt man wieder in der bereits beschriebenen Weise im Muffelofen oder über der Flamme und achtet darauf, dass jeder Geruch nach Ammoniak verschwindet.

Die letzten Spuren organischer Substanz sollen nun zerstört sein und das Jod als Jodid vorliegen. Man löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, dampft soweit ein, dass nach dem Erkalten eine eben feuchte Kristallmasse vorliegt und verreibt diese hintereinander 3—4mal mit einigen cm³ Alkohol. Je nach der Konsistenz wird Alkohol von 85 oder 95% verwendet. Der verdünntere Alkohol gibt Wasser ab und erniedrigt die Konsistenz, der höher konzentrierte entzieht dem Kristallbrei Wasser und erhöht die Konsistenz. Der Kristallbrei soll beim Abgiessen des Alkohols von dick-

flüssiger Beschaffenheit sein. Ist er zu dünn, so fließt er leicht mit dem Alkohol ab und löst auch zuviel Fremdsalze. Es ist keine Gefahr vorhanden, dass die Kristalle etwa Jodid einschliessen, denn bei der Leichtlöslichkeit der Jodide müssen sich diese vollständig in der Mutterlauge befinden.

Der zur Extraktion verwendete Alkohol wird in ein Platinschälchen abgegossen. Gut eignet sich ein solches von 5,5 cm³ Durchmesser. Damit der Alkohol beim Abgiessen nicht über den Rand der Nickelschale kriecht, ist dieser zuvor mit etwas Vaseline einzufetten.

Der alkoholische Auszug wird mit demselben Volumen Wasser verdünnt, mit 4—6 Tropfen Kaliumcarbonatlösung versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird sorgfältig durch die leuchtende Flamme gezogen, wie dies weiter oben beschrieben wurde, wieder bis kein Geruch irgendwelcher Art mehr wahrzunehmen ist. Dass dies Erhitzen bei der geringen Wärmekapazität des Platins sehr sorgfältig zu erfolgen hat, sodass die Schale jedesmal nur etwa $\frac{1}{2}$ Sekunde in die leuchtende Flamme gehalten wird, darauf wurde bereits hingewiesen.

Man extrahiert nun den geringen Rückstand in der Schale wieder 3mal mit wenig Alkohol, nachdem man ihn durch Befeuchten mit Wasser und Eindampfen auf dem Wasserbad aufgeweicht hat. Dieser letzte alkoholische Auszug wird, am besten in einem frisch ausgeglühten Platinschälchen von 4 cm Durchmesser, eingedampft. Der Rückstand wird in 0,4 cm³ Wasser gelöst und in ein Reagensgläschen von 10 mm Durchmesser gegossen. Man spült das Schälchen 2—3mal mit je 0,2 cm³ Wasser nach, fügt 1 Tropfen Natriumazidlösung und 1 Tropfen n-Schwefelsäure zu und prüft den Geruch. Ein stechender Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure zeigt an, dass das Natriumazid im Ueberschuss da ist. Zur Sicherheit prüft man auch auf saure Reaktion durch Tüpfeln auf Methylorangepapier mit Hilfe einer Kapillare. Sollte die Reaktion nicht sauer sein, so müsste noch 1 Tropfen Schwefelsäure zugefügt werden. Man gibt nun 2 Tropfen Bromwasser zu, bringt eine Siedekapillare in das Reagensgläschen und kocht unter Schräghalten und ständigem leichtem Umschütteln bis auf 0,3 cm³ ab. Die Kapillare wird herausgenommen, der abgeschnürte Teil wird mit einem Mikrobrenner erhitzt, sodass die darin befindliche Flüssigkeit herausgeschleudert und im Reagensgläschen aufgefangen wird.

Das Gläschen wird nun abgekühlt. Man setzt 1 Tropfen 1%ige Kaliumjodidlösung und 1 Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung unter Benützung einer in $\frac{1}{100}$ cm³ eingeteilten, 0,1 cm³ fassenden Mikropipette. Die Zusätze geschehen durch Abstreichen der Flüssigkeit am obern Rand des Gläschens, wonach man durch Neigen des Gläschens dafür sorgt, dass sich das Reagens mit der Flüssigkeit mischt.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung geschieht, indem man 0,01 cm³ einer Lösung vom 13,06 mg KJ = 1 γ Jod in der beschriebenen Weise mit Brom und Schwefelsäure verkocht und titriert.