

Untersuchungen
über den
angeblichen Jodgehalt der Luft und
verschiedener Nahrungsmittel.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

im Dezember 1861

von

G. NADLER

von Frauenfeld

Assistent am analytischen Laboratorium in Zürich.

Zürich

Druck von Zürcher u. Furrer.

1861.

Seinem

hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. G. Städeler

als

geringes Zeichen der Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Seit der Entdeckung des Jods ist es bekannt, dass dasselbe im Meerwasser vorkommt, doch ist es darin in so äusserst kleiner Menge enthalten, dass Tennand, H. Davy, Gaultier, Fyfe und Saphati vergebens versuchten, es direkt darin nachzuweisen. Nur Ballard gelang es dasselbe im Wasser des mittelländischen Meeres und Pfaff in dem der Ostsee aufzufinden. — Reicher an Jod sind die im Meere lebenden Pflanzen und Thiere; die Jodverbindungen concentriren sich in diesen, und es scheint darin nicht nur in salzähnlichen Verbindungen, sondern auch als Bestandtheil der organischen Substanz vorzukommen. Sommer¹⁾ machte zuerst hierauf aufmerksam, indem er nachwies, dass die Meeresschwämme Jod enthielten und dass sich nur ein Theil davon durch Wasser extrahiren lasse, während ein anderer Theil erst beim Zerstören der Schwammsubstanz nachweisbar sei. — Hopfer de l'Orme²⁾ und Hausmann³⁾ fanden Jod im Fischthran, L. Gmelin⁴⁾ suchte es vergebens im Seehundthran, bestätigte aber das Vorkommen desselben im ächten

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. Bd. XII. 358.

²⁾ " " " " XXI. 73.

³⁾ " " " " XXII. 170.

⁴⁾ " " " " XXXI. 95. 321.

Leberthran und L. J. de Jongh¹⁾ kam zu dem Schlusse, dass das Jod im ächten Leberthran einen Elementarbestandtheil des Fettes ausmache, indem die Jodreaction erst dann zum Vorschein komme, wenn die aus dem Thran bereitete Seife durch Erhitzen zerstört werde. — Jonas²⁾ endlich fand höchst geringe Spuren von Jod in einer grösseren Menge gesalzener schottischer Häringe.

Viel auffallender und scheinbar von grosser Bedeutung war die Entdeckung von Jod in der atmosphärischen Luft. Chatin³⁾, ein französischer Chemiker, war der Erste, der die atmosphärische Luft auf Jod prüfte. Derselbe will in 4000 Liter Luft, die er im Jahre 1851 zu Paris untersuchte, etwa $\frac{1}{500}$ Milligr. Jod gefunden haben, und er behauptete, dass die ausgeathmete Luft nur $\frac{1}{5}$ des Jodgehaltes der eingeathmeten enthalte. Unabhängig von Chatin fand auch Fourcault⁴⁾ Jod in der Luft. Chatin⁵⁾ analysirte die Luft noch an andern Orten und fand, dass in der der Alpen weniger Jod vorkomme als zu Paris, und gründete hierauf seine Theorie über Kropf und Cretinismus. Dabei wurde er durch die Untersuchungen von Marchand und Nièpce⁶⁾ unterstützt, von denen der erstere das Trinkwasser zu Fécamp, der letztere Luft, Wasser und Nahrungsmittel in den Alpen Frankreichs analysirte. Beide Untersucher wollten zu denselben Resultaten gelangt sein wie Chatin.

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. ILVIII. 362.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. XXVI. 346.

³⁾ J. pharm. XIX. 421. Compt. rend. XXXII. 669.

⁴⁾ Compt. rend. XXXIII. 518 544.

⁵⁾ " " XXXIV. 14.

⁶⁾ " " XXXV. 505.

Chatin ¹⁾ bereiste nun die Schweiz, die Lombardey und Deutschland, um seine Untersuchungen über das Jod sowohl vom statistisch chemischen, als auch vom medicinischen Standpunkte aus zu vervollständigen, und es wurden in einem sehr kurzen Zeitraum so viele Analysen ausgeführt, dass jeder Chemiker darüber in gerechtes Erstaunen gerathen musste, wie es Herr Chatin möglich war, in so kurzer Zeit so viel zu leisten. — Mit genügender Sorgfalt konnten die zahlreichen Untersuchungen unmöglich ausgeführt worden sein.

Chatins Versuche wurden alsbald von verschiedenen Seiten wiederholt und geprüft. Lohmeyer ²⁾, der sich auf Stae deler 's Veranlassung mit der Untersuchung der Luft und einiger anderer Substanzen beschäftigte, konnte in 4000 Liter Luft von Göttingen keine Spur von Jod nachweisen und ebenso wenig gelang dies Macadam in Edinburgh, als er Luftquanta von 4000 bis 100,000 Cubikfuss in Untersuchung nahm.

Zu dem gleichen negativen Resultat gelangten auch Luca ³⁾, indem er 11433 Liter Luft zu Paris durch Kalilauge leitete, ebenso Kletzinsky ⁴⁾ und Clöez. — Alle diese Untersucher waren der Ansicht, dass die positiven Resultate Chatin's nur von der Unreinheit der zur Untersuchung angewandten Reagentien herrühren könnten.

¹⁾ J. pract. Chem. LXI. 361.

²⁾ Nachrichten der Ges. der Wissensch. zu Göttingen 1853. Nr. 9. 131.

³⁾ J. pharm. XXVI. 250.

⁴⁾ Institut. 1857. S. 192.

Nur Van Amkum ¹⁾ will in 5000 bis 16000 Liter Luft, die er an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten in den Niederlanden untersuchte, eine bald grössere, bald kleinere Menge Jod gefunden haben; indess dürfte dieser Angabe, gegenüber den zahlreichen negativen Resultaten anderer Forscher, kaum ein Werth beizulegen sein.

Zu gleicher Zeit, als Chatin die Luft auf Jod prüfte, berücksichtigte er auch das Süsswasser und die darin vorkommenden Pflanzen und Thiere. Ueberall war es ihm möglich, Jod nachzuweisen; selbst das destillirte Wasser soll nach seiner Angabe nicht selten Jod enthalten. — Auch verschiedene Nahrungsmittel wurden von Chatin ²⁾ untersucht. Er fand Jod in der normalen Milch; in der Eselsmilch mehr, wie in der Kuhmilch, und ebenfalls will er es in den Hühnereiern, im Wein und im Cider gefunden haben. — Dagegen prüfte Lohmeyer, nach Methoden, die völlig Sicherheit gewährten, 18 Stück Hühnereier sowie normale Kuhmilch vergebens auf Jod, und es gelang weder Macadam ³⁾ noch Martin ⁴⁾, es im Regenwasser und im Schneewasser nachzuweisen, obgleich beide in sehr grossem Maassstabe arbeiteten. Macadam z. B. stellte seine Untersuchung mit 36 Tonnen Schneewasser an.

Nachdem somit die Frage über den Jodgehalt der Luft und die Wichtigkeit kleiner Mengen von Jod in Luft und Wasser und Nahrungsmitteln und folglich

¹⁾ J. pr. Chem. LXIII. 257.

²⁾ J. pr. Chem. LI. 277.

³⁾ Chem. Soc. Qu. J. VI. 166.

⁴⁾ J. pr. Chem. LXI. 62.

die Beziehung derselben zu Kropf und Cretinismus erledigt zu sein schien, wurde dieser Gegenstand von Neuem von Dr. Rilliet in Genf¹⁾ angeregt, welcher das Fehlen von Jod in jenen Substanzen mit einer eigenthümlichen Krankheitsform, dem Jodismus, in Zusammenhang bringt.

Es wird von Interesse sein, hier in Kürze den wesentlichen Inhalt von Rilliets Schrift mitzuthemen.

Allgemein bekannt und von keiner Seite bestritten sind die toxischen Wirkungen, welche das Jod hervorrufen kann, wenn es in grossen oder mittleren Dosen gegeben wird. Sehr grosse Dosen erzeugen entzündliche Zustände der Verdauungsorgane, ähnlich wie alle irritirenden Gifte. In mittleren Gaben bewirkt es zuweilen jene unter dem Namen des Jodrausches bekannte nervöse Aufregung, sowie eine Reihe krankhafter Zustände der Organe, durch welche es aus dem Körper ausgeschieden wird; hieher gehören Ophthalmien, Jodschnupfen, Salivation und Exantheme.

Weniger bekannt ist eine dritte Form der Jodvergiftung, die den Namen Jodcachexie hatte und welche Rilliet constitutionellen Jodismus nennt.

1. Der constitutionelle Jodismus ist eine durchaus spezifische Krankheit. Die Hauptsymptome derselben sind: Abmagerung, Heisshunger, nervöses Herzklopfen und mancherlei andere Störungen im Nervensysteme. Die Dauer der Krankheit schwankt zwischen 2—6 Monaten. Der Ausgang in Genesung ist der gewöhnliche, doch kann sie auch den Tod zur Folge haben. Bezüglich der Differentialdiagnose ist

¹⁾ Mémoire sur l'Jodisme constitutionnel etc. Paris, Librairie de Victor Masson 1860.

zu bemerken, dass sie mit besondern chlorotischen und mit schweren auf Diathesen beruhenden Zuständen, ferner mit beginnenden Herzkrankheiten, mit latentem Diabetes und endlich mit Hypochondrie verwechselt werden kann.

2. Der constitutionelle Jodismus ist eine seltene Krankheit und kommt nur bei besonders disponirten Individuen vor. Prädisponirende Ursachen sind: ein Alter von 35–60 Jahren, ein nervös-sanguinisches Temperament, Nichtvorhandensein einer auf einer Diathese beruhenden Krankheit, eine behagliche Existenz, das Bewohnen eines Landes, in dem der Kropf endemisch ist und dessen Luft, Wasser und Nahrungsmittel wenig oder kein Jod enthalten. Endlich ist das Vorhandensein eines Kropfs als ein Kriterium der Prädisposition anzusehen.

3. Jede Dose von Jod kann den constitutionellen Jodismus erzeugen, indessen pflegt er am leichtesten bei Darreichung von kleinen Dosen aufzutreten. Jedoch hat man diese Krankheit auch schon entstehen sehen in Folge von Gebrauch von Kochsalz, dem Jodkalium im Verhältnisse von $\frac{1}{10,000}$ beigemischt war, ebenso nach seiner Anwendung in Dosen von 1 Centigr., 2 Milligr. täglich, endlich sogar nach Einathmung von Meerluft, in der es, wenn dieselbe feucht ist (nach Chatin's Angabe), in grosser Menge suspendirt ist.

Am 11. Januar 1859 hatte Rilliet der Pariser Academie seine Abhandlung über diesen Gegenstand vorgelegt, in den Sitzungen vom 6. u. 17. April 1860 wurde über dieselbe discutirt. In den sehr lebhaften Debatten bestritten die Mitglieder der Academie theils die Richtigkeit der Beobachtungen (Piorry), theils die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse (Trous-

seau, Ricord etc.). Auf's bestimmteste erklärten sich alle dahin, dass man in Paris von der Anwendung des Jods nie die von Rilliet unter dem Namen des constitutionellen Jodismus beschriebene Krankheitserscheinungen habe eintreten sehen.

Rilliet war weit entfernt, sich mit dem Ausspruche der Academie zufrieden zu stellen. In einer Nachschrift zu seiner Abhandlung hält er an sämtlichen von ihm aufgestellten Sätzen fest, nachdem er die Verhandlungen der Academie einer eingehenden Kritik unterzogen und auf die ihm gemachten Vorwürfe und Einwände geantwortet hatte. Schliesslich sagt Rilliet: Kömmt der constitutionelle Jodismus wirklich in Paris nicht vor, so hat diess seinen Grund darin, dass dort die Hauptbedingungen zum Zustandekommen der Krankheit fehlen. In Paris ist der Kropf nicht endemisch und ferner enthalten die Luft, das Wasser und die Nahrungsmittel in Paris (nach Chatin's Angabe) Jod, während in Genf der Kropf endemisch ist und Luft, Wasser und Bodenproducte jodfrei sind. Unter solchen Umständen glaubt Rilliet, fehle es den Pariser Aerzten überhaupt an Gelegenheit, Beobachtungen über diese Krankheit machen zu können und wendet er sich nun an die ärztlichen Vereine der Schweiz mit der Bitte, seine Angaben prüfen und ihm allfällige auf den Gegenstand bezügliche Beobachtungen mittheilen zu wollen.

Die Zürcher medicinisch-chirurgische Gesellschaft ging sogleich auf Rilliet's Einladung ein und beschloss, diesen Gegenstand einer ausführlichen Prüfung zu widmen. Für Zürich gerade musste diese Frage das grösste Interesse haben, da hier gleichwie in Genf der Kropf eine sehr häufige Erscheinung

und somit wenigstens eine der von Rilliet für das Zustandekommen des constitutionellen Jodismus urgirten Bedingungen vorhanden ist.

Herr Prof. Städeler, an den sich die medicinische Gesellschaft mit der Bitte um Aufschlüsse über den chemischen Theil der Frage gewandt, hatte die Güte, mir die hierauf bezüglichen Untersuchungen zu übertragen.

Die Resultate meiner Untersuchung lege ich in dem Folgenden nieder. Die Arbeit umfasst 3 Abschnitte:

- I. Fundamental-Versuche über die Nachweisung von Jod und die Grenzen der Jodreaction.
- II. Untersuchung der Luft, des Wassers und verschiedener Nahrungsmittel, auf ihren Jodgehalt.
- III. Untersuchung über das Auftreten von Jod nach Jodgenuss in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten.

I. Fundamental-Versuche über die Nachweisung des Jods und die Grenzen der Jodreaction.

Zur Nachweisung des Jods bedient man sich bekanntlich allgemein des Stärkemehls, das man am besten in Kleisterform anwendet. Höchst kleine Mengen von Jod färben den Kleister blau und Spuren geben sich noch durch eine rosenrothe Färbung zu erkennen. Ist das Jod an ein basenbildendes Metall gebunden, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wirkt es nicht direct auf das Stärkemehl ein, die Reaction kommt aber zum Vorschein, sobald das Jod aus seinen Verbindungen frei gemacht wird. Gewöhnlich bedient man sich dazu des Chlorwassers oder der Untersalpetersäure, doch verdient auch das Eisenchlorid in dieser Beziehung empfohlen zu werden, namentlich dann, wenn die Untersuchungsobjecte Schwefelcyanverbindungen enthalten, was dann vorzukommen pflegt, wenn man Stickstoff und schwefelhaltige Substanzen (also viele Nahrungsmittel) behufs der Jodprüfung unter Zusatz von Alkalien verkohlt. Vermischt man nämlich eine verdünnte Lösung, welche Schwefelcyankalium oder Schwefelcyanatrium enthält, mit Untersalpetersäure oder mit Chlorwasser, so tritt durch Bildung von Pseudoschwefelcyan, je nach der Concentration der Lösung, eine zwiebelrothe bis rosenrothe, unter Umständen sogar eine bläuliche Färbung ein, die für Jodreaction gehalten werden kann. Die Färbungen haben in der That so grosse Aehnlichkeit, dass ich im Laufe meiner Untersuchung zu der Ueber-

zeugung gelangt bin, dass die Röthung, welche die Schwefelcyanverbindungen durch die genannten Reagentien erleiden, häufig mit einer Jodreaction verwechselt worden ist, und es finden darin, wie mir scheint, manche widersprechende Angaben über den Jodgehalt der gewöhnlichsten Nahrungsmittel eine ganz einfache Erklärung. — Wendet man zur Freimachung des Jods aus seinen Verbindungen das Eisenchlorid an, so kann eine solche Verwechslung nicht stattfinden, wenn man dabei auf folgende Weise verfährt.

Die auf Jod zu prüfende Lösung, die man zuvor auf wenige Cubiccentimeter concentrirt, wird in einem gewöhnlichen Probirglase von etwa 12 Centim. Länge und 1 Centim. Durchmesser mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, worauf man die Mischung vorsichtig und unter Umschütteln bis nahe zum Kochen erhitzt, nachdem man zuvor die Mündung des Cylinders mit weissem Papier bedeckt hat, das mit frischem Stärkekleister bestrichen worden ist. Ist ein Jodmetall vorhanden, so wird es unter Bildung von Chlormetall, Eisenchlorür und Jod zersetzt, z. B. $\text{Na J} + \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 = \text{NaCl} + 2 \text{FeCl} + \text{J}$, und das freiwerdende Jod färbt den feuchten Stärkekleister blau oder bei höchst geringer Menge rosenroth.

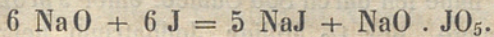
Was die Empfindlichkeit dieser Reaction anbelangt, so habe ich sie mit der auf gewöhnliche Weise mit Untersalpetersäure hervorgebrachten verglichen, und es stellte sich dabei heraus, dass zwar die Jodreaction mit Untersalpetersäure etwas empfindlicher ist, dass ihr aber die andere mit Eisenchlorid nur wenig nachsteht. Mit Hilfe von Untersalpetersäure gelang es mir, $\frac{5}{1000}$ Milligr., mit Eisenchlorid $\frac{8}{1000}$ Milligr. Jod mit aller Sicherheit nachzuweisen. Die Verdünnung

dabei war eine immerhin sehr bedeutende; im ersten Falle war dieselbe eine 200,000fache, im andern sogar eine 250,000fache.

Hierbei muss ich noch bemerken, dass man ein so günstiges Resultat mit Untersalpetersäure nur dann erhält, wenn man nicht, wie es häufig geschieht, rothe rauchende Salpetersäure, sondern gasförmige Untersalpetersäure anwendet. Chlorwasser habe ich bei meiner Untersuchung niemals zum Freimachen des Jods benutzt, da ein Ueberschuss von Chlor die Jodreaction durch Bildung von Chlorjod wieder aufhebt und daher leicht Irrthümer entstehen können.

Nachdem ich somit die Grenzen der Jodreaction festgestellt hatte, ging ich über zur Prüfung der Methoden, welche ich bei der Abscheidung des Jodes aus Luft und organischen Substanzen in Anwendung bringen wollte.

Was zunächst die Luft anbetrifft, so kann, wie auch Chatin und andere angenommen haben, das Jod nur im freien Zustande darin enthalten sein, und um ihr dasselbe zu entziehen, ist eine innige Berührung mit Natronlösung ausreichend. Das Jod wird davon unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natron absorbiert.



Um dann ferner das entstandene Jodnatrium von dem stets in grossem Ueberschuss vorhandenen kaustischen Natron zu trennen, kann das letztere in kohlen-saures Salz verwandelt und nach dem Verdampfen zur Trockne eine Extraction mit Weingeist vorgenommen werden. Das Jodnatrium ist im Weingeist sehr leicht löslich, während das kohlen-saure Natron nicht davon gelöst wird. Aber nach den vorhandenen

Angaben soll auch das jodsaure Natron in Weingeist unlöslich sein, und da durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff möglicherweise ein Theil, vielleicht auch die ganze Menge des zuerst entstandenen Jodnatriums in jodsaures Natron übergehen konnte, so war die Gefahr vorhanden, dass sich bei Anwendung von Weingeist alles Jod der Nachweisung entziehen könne, indem es als jodsaures Natron bei dem kohlsauren Natron zurückblieb.

Um diese wichtigen Fragen zu beantworten, habe ich zunächst jodsaures Natron dargestellt und sein Verhalten gegen Weingeist geprüft. Es stellte sich dabei heraus, dass dieses Salz allerdings zu den wenig löslichen gehört, dass es aber doch, wenn auch langsam, vollständig von Weingeist aufgenommen wird. Ich durfte mich davon überzeugt halten, dass die geringe Menge von jodsaurem Natron, welche nach der obigen Gleichung durch Einwirkung von atmosphärischem Jod auf Natron entstehen konnte, vollständig in den weingeistigen Auszug übergehen musste. — Um dann ferner zu entscheiden, ob das bei jener Reaction gebildete Jodnatrium durch Einwirkung von Sauerstoff in jodsaures Salz übergeführt werde, habe ich durch 800 Cubicc. einer 9prozentigen Natronlauge, der $\frac{1}{2}$ Milligr. Jodnatrium beigemischt war, 1000 Liter Luft geleitet, darauf mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand wiederholt mit heissem Weingeist ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des weingeistigen Auszuges bleibende Salz wurde in 2 Cubicc. Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und erhitzt, wobei sich keine Spur von Jod entwickelte. Wäre ein Gemenge von jodsaurem Natron mit Jodnatrium vorhanden ge-

wesen, so hätte, unter den angegebenen Umständen, Jod nach folgender Gleichung frei werden müssen:



Als darauf die Probe mit Eisenchlorid erhitzt wurde, trat beim Erwärmen sogleich eine sehr starke Jodreaction ein; ein auf den Cylinder gelegtes Stück Papier, das mit Stärkekleister überstrichen war, färbte sich augenblicklich tief blau.

Damit war das Vorhandensein von Jodnatrium und die Abwesenheit von jodsaurem Natron constatirt, und jeder Zweifel darüber gehoben, dass alles Jod, welches aus der Atmosphäre in die zur Absorption bestimmte Natronlauge gelangt, mit Weingeist extrahirt und ohne Schwierigkeit darin nachgewiesen werden kann, selbst wenn seine Menge nur $\frac{5}{1000}$ bis $\frac{8}{1000}$ Milligr. betragen sollte.

Um organische Materien auf Jod zu prüfen, wurde im Allgemeinen folgender Weg eingeschlagen. Die mit Natronlauge vermischte oder damit durchtränkte Substanz wurde eingetrocknet und in kleinen Quantitäten im Porzellan- oder Platintiegel verkohlt, worauf die Kohle zerrieben und mit heissem Weingeist extrahirt wurde. Der weingeistige Auszug musste das Jod in der Form von Jodnatrium enthalten; immer befand sich darin aber auch etwas kaustisches Natron, das durch Verdampfen der Lösung, Behandeln des Rückstandes mit Kohlensäure und nochmalige Extraction mit Weingeist entfernt werden konnte. Um die Reaction mit Stärkekleister zu machen, wurde schliesslich die weingeistige Lösung verdampft, der Rückstand in einem, höchstens in drei CC. Wasser aufgenommen und, wie früher angegeben, mit Eisenchlorid oder mit Untersalpetersäure behandelt.

Gegen diese Nachweismethode, die übrigens kaum durch eine andere zu ersetzen sein dürfte, kann man einwenden, dass das Jodnatrium keineswegs ein völlig feuerbeständiger Körper ist, dass sich also kleine Jodmengen dadurch der Nachweisung entziehen könnten, dass das entstandene Jodnatrium bei der zur Verkohlung der organischen Substanz nöthigen Temperatur verflüchtigt werde. Bei Versuchen, welche ich hierüber anstellte, zeigte es sich auch bald, wie begründet das aufgestellte Bedenken sei, denn Mischungen von kohlen saurem Natron und Kohle, denen $\frac{1}{20}$ bis 1 Milligr. Jodnatrium zugesetzt war, enthielten in der Regel kein Jod mehr, wenn sie etwa eine Viertelstunde lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt wurden. -- Aber zur Zerstörung der organischen Substanz ist auch keineswegs völlige Glühhitze erforderlich. — Trägt man von den mit Alkali getränkten Substanzen immer nur kleine Mengen in die zur Zerstörung bestimmten Tiegel ein und erhitzt nicht viel höher als zur Verkohlung nöthig ist, so geht die Operation allerdings sehr langsam von Statten, aber man findet dann auch die ganze Menge des Jod's in der entstandenen Kohle. $\frac{3}{1000}$ Milligr. Jod, das in Form von Jodnatrium 10 Grm. Brod beigemischt war, liess sich auf die angegebene Weise mit völliger Sicherheit nachweisen, nachdem eine gleichgrosse Menge desselben Brodes sich bei übrigens gleicher Behandlung als jodfrei erwiesen hatte.

Zum Schlusse dieses Abschnittes führe ich noch die Darstellung und Prüfung der Reagentien an, die bei meiner Untersuchung hauptsächlich in Anwendung kamen, und die durch einen etwaigen Jodgehalt leicht zu grossen Irrthümern hätten Veranlassung geben

können. — L e m b e r t¹⁾ hat Jod in der käuflichen Salpetersäure nachgewiesen, Städel er²⁾ fand es im käuflichen Kalihydrat, ebenfalls ist bekanntlich die aus Seepflanzen dargestellte Soda stets jodhaltig.

Die Untersalpetersäure, die ich zum Freimachen des Jods benutzte, entwickelte ich durch gelindes Erwärmen rother rauchender Salpetersäure, die ich aus reinem Kalisalpeter und Schwefelsäure dargestellt hatte; ausserdem überzeugte ich mich davon, dass das Gas in grösserer Menge in Stärkekleister geleitet, nicht die geringste Färbung veranlasste.

Die grösste Vorsicht war bei der Natronlauge erforderlich, da sie bei allen Analysen in ansehnlicherer Menge angewandt werden musste. — Ich habe dieselbe aus mehrfach umkrystallisirtem kohlen-sauren Natron und gebranntem Marmor dargestellt. Von dem letzteren wurde $\frac{1}{4}$ Pfund mit negativem Resultat auf Jod geprüft. Derselbe wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entstand eine sehr schwache Trübung, die sich beim Erwärmen zu einem kleinen Niederschlag ansammelte, der auf einem Filtrum gesammelt und noch feucht mit etwas Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt wurde. Es wurde kein Jod frei, Stärkekleister blieb ungefärbt.³⁾

Um das kohlen-saure Natron auf Jod zu prüfen, wurde ein halbes Pfund des entwässerten Salzes wiederholt mit siedendem Weingeist extrahirt, der Aus-

¹⁾ Journal de pharm. et de chim. I. pag. 297.

²⁾ Annal. der Chem. und Pharm. CXI. 16.

³⁾ Ich bemerke hierbei, dass auch unlösliche Jodverbindungen z. B. Jodsilber beim Erwärmen mit Eisenchlorid sogleich unter Entwicklung von Jod zersetzt werden.

zug durch Destillation von Weingeist befreit und der Rückstand zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Derselbe war sehr gering und erwies sich als völlig jodfrei.

Die aus diesen jodfreien Substanzen bereitete Natronlauge bedurfte natürlich keiner weiteren Prüfung mehr. In Betreff der Concentration bemerke ich, dass dieselbe so weit eingedampft wurde, dass sie 9% Natronhydrat enthielt.

II. Untersuchung

der Luft, des Wassers, verschiedener Nahrungsmittel etc., auf ihren Jodgehalt.

Die von mir in Untersuchung genommenen Substanzen waren atmosphärische Luft, Wasser, einige Pflanzen, Brod, Milch, Eier, Leberthran, Häringe, Sardellen, Meerschwämme und Seesterne, die ich in der angegebenen Reihenfolge besprechen werde.

1. Atmosphärische Luft.

Zur Prüfung der Luft construirte ich einen Apparat, der mir gestattete mit Leichtigkeit eine grosse Quantität zu analysiren. — Die Construction desselben ist aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Er besteht im wesentlichen aus einem Aspirator und einem Absorptionscylinder. Als Aspirator benutzte ich, wie in der Figur bei *A* zu ersehen ist, ein Fass von 600 Liter (400 Schweizer-Maass) Inhalt, das mit Wasser gefüllt und mittelst knieförmig gebogenen Glasröhren mit dem Absorptions-Cylinder *B* in Verbindung gebracht

wurde. Die Höhe des Cylinders betrug 12 Zoll, sein Durchmesser 2 Zoll; er war zu $\frac{2}{3}$ mit Natronlauge gefüllt und mit einer Kautschukkappe verschlossen, durch welche 20 Glasröhren von einem Millimeter Lumen bis nahe auf den Boden des Cylinders reichten. Die oberen Enden derselben wurden mittelst Kautschuk- und Glasröhren von gleicher Weite luftdicht mit dem Vorstosse *C* verbunden, wo dieselben ebenfalls in einer Kautschukkappe mündeten. Eine weite Glasröhre, die mit dem Vorstosse in Verbindung war, gestattete, die atmosphärische Luft von aussen zu nehmen. Sämmtliche in Anwendung gebrachten Kappen und Röhren von Kautschuk waren auf den inneren Seiten mit weingeistigem Copalfirniss überzogen.

Mit Hülfe dieses Apparates machte ich zwei Versuche, indem ich einmal 4000, das andere Mal 10,800 Liter atmosphärische Luft, die in der Nähe des Laboratoriums gesammelt wurde, durch die zur Absorption des Jods bestimmte Natronlauge streichen liess. Der Luftstrom wurde durch Oeffnen eines am Boden des Fasses sich befindenden Hahnes bewerkstelligt und konnte durch einen bei *D* angebrachten Quetschhahn regulirt werden. Derselbe wurde so weit geöffnet, dass durch die 20 Röhren in der Stunde 25 Liter Luft in sehr kleinen Blasen streichen konnten.

Wegen des Kohlensäuregehaltes der Luft war dafür zu sorgen, dass bei der Ausführung des Versuches nie alles kaustische Natron in kohlen-saures überging, weil sonst die Absorption des Jods hätte erschwert werden müssen. Es wurde desshalb nicht versäumt, die Natronlauge von Zeit zu Zeit mit der passenden Quantität Wasser zu verdünnen und mit wenig Aetzkalk zu kochen. Die verdünnte Lauge wurde

dann durch Abdampfen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und die Operation fortgesetzt. — Auf diese Weise konnte sich unmöglich etwa vorhandenes Jod der Absorption entziehen.

Nach Beendigung des Versuchs wurde die Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Natron übergeführt, zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Weingeist extrahirt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge hinterliessen beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand, der nach dem Auflösen in 2 CC. Wasser auf Jod geprüft wurde. Weder auf Zusatz von Salzsäure noch beim Erwärmen mit Eisenchlorid gab sich Jod zu erkennen; der Stärkekleister blieb rein weiss.

2. Wasser.

Von Wasser habe ich Brunnenwasser, das am Zürichberg entspringt und im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und Wasser aus dem Zürich-See auf Jod geprüft, und bin dabei auf folgende Weise verfahren.

Die Wasserquanten wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht, in Porzellanschalen erst auf freiem Gasfeuer eingedampft und zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Darauf folgte eine Extraction mit Weingeist, Eindampfung der erhaltenen Lösung und Prüfung des Rückstandes. Die überschüssig zugesetzte Natronlauge ging während des Eindampfens in kohlensaures Natron über, weshalb das Einleiten von Kohlensäure unterblieb.

Vom Brunnenwasser wurden 50 Liter angewandt; das Seewasser wurde im Verlaufe von 12 Wochen dreimal untersucht und zwar in Quantitäten von 6, 36 und 50 Liter. Die in allen vier Fällen erhaltenen sehr

kleinen Rückstände wurden in 2 CC. Wasser gelöst und die Reaction einmal mit Eisenchlorid, dreimal mit Untersalpetersäure gemacht. In allen Fällen wurde ein negatives Resultat erhalten.

Die Prüfung des Seewassers habe ich desswegen dreimal ausgeführt, weil Moldenhauer ¹⁾ angegeben hat, in 4 Lit. Wasser des Zürich-See's Jod gefunden zu haben. Er sagt bei der Mittheilung seines Versuchs, dass er in der Mutterlauge des mit Aetzkali-lösung fast bis zur Trockne eingedampften Wassers nach Zusatz von Stärke durch Uebersättigung mit Salzsäure eine Bläuung erhalten habe. — Schon diese Angabe lässt auf einen Irrthum, vielleicht auf einen Redactionsfehler schliessen, denn aus Jodalkali lässt sich durch Zusatz von Salzsäure kein Jod frei machen, es konnte mithin keine Bläuung des Stärkekleisters eintreten, selbst wenn die Probeflüssigkeit wirklich Jodkalium enthalten hätte.

3. Pflanzen.

Wie bekannt haben die Meerpflanzen die Eigenschaft, Jod aufzunehmen und dasselbe, ähnlich wie einzelne Meerthiere, in ihren Organen anzuhäufen. Ich habe desshalb die im Züricher-See sehr häufig vorkommende Pflanze *Potamogeton crispus* und die als Nahrungsmittel bekannte Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*) einer Jodprüfung unterworfen, da zu erwarten stand, dass die Süßwasserpflanzen ebenso wie die Meerpflanzen die Eigenschaft haben, etwa im Wasser vorhandenes Jod in sich anzuhäufen.

¹⁾ Polytechnische Zeitschrift Band. II. S. 53.

Die Pflanzen wurden zur Untersuchung frisch angewandt. Von Potamogeton wurden 4 Pfund, von Nasturtium in 2 Versuchen jedesmal 2 Pfund genommen. Ich befeuchtete die grünen Pflanzen mit Natronlauge und trocknete dieselben auf dem Wasserbade. Hierauf wurde die organische Substanz bei möglichst gelinder Hitze zerstört und die Kohle mit Weingeist ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde bei beiden Pflanzen mit Eisenchlorid vergebens auf Jod geprüft.

Hiebei muss ich noch hervorheben, dass die Reactionsflüssigkeit von der Brunnenkresse durch Zusatz von Eisenchlorid roth gefärbt wurde, ohne dass beim Erhitzen eine Stärkebläuung eintrat. Diese Färbung rührte offenbar von der Anwesenheit von Rhodannatrium her. Bei der Prüfung der zweiten Portion Brunnenkresse, unter Anwendung von Untersalpetersäure, zeigte sich in der That eine röthliche Färbung, wie solche bei Anwesenheit von Rhodannatrium einzutreten pflegt.

Auch Marignac¹⁾ untersuchte auf Veranlassung De Candolle's die Genfer Brunnenkresse vergebens auf Jod.

4. Brod.

Dasselbe war aus dem Mehl von *Triticum Spelta* gebacken. Zur Zerstörung der organischen Substanz wurde es zerkleinert, mit Natronlauge getränkt, getrocknet und bei möglichst gelinder Hitze verkohlt. Die Kohle wurde schliesslich mit Weingeist ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Weingeistes

¹⁾ Gaz. hebdom. 1850. p. 239.

erhaltene Rückstand in 3 CC. Wasser gelöst und mit Eisenchlorid auf Jod geprüft. Der Stärkekleister blieb farblos.

5. Milch.

Ich habe Kuhmilch und Ziegenmilch in Untersuchung genommen und es schien mir von Werth zu erfahren, ob etwa vorhandenes Jod im Casein oder im Serum enthalten sei. — Es wurde daher vor der Behandlung mit Natronlauge eine Coagulation der Milch mittelst Essigsäure vorgenommen und die erhaltene Flüssigkeit und der Käsestoff besonders geprüft.

Von der Kuhmilch wendete ich 6 Liter an. Dieselbe war etwas gelblich gefärbt und hatte ein spec. Gew. von 1,03. Von der Ziegenmilch untersuchte ich 3 Liter. Dieselbe hatte ein spec. Gew. von 1,025 und war blendend weiss.

Es erwiesen sich das Serum und das Casein der Kuh- und der Ziegenmilch, nach dem bekannten Verfahren analysirt, vollständig jodfrei.

Ebenso suchte ich auch in dem Harne der Ziege vergebens nach Jod, nachdem ich zum Zwecke der Prüfung 500 CC. eingedampft hatte. Während der Untersuchungszeit wurde das Thier mit grünem Futter gefüttert, das zum grössten Theil aus *Leontodon*, *Trifolium*, *Plantago*, *Carum*, *Pastinaca* und andern gewöhnlichen Wiesenkräutern bestand.

6. Eier.

Es wurden dreimal Hühnereier in Untersuchung genommen und auf ähnliche Weise analysirt wie die Milch. Ich trennte zuerst das Eigelb von dem Eiweiss

und coagulirte dann beide unter Vermischen mit destillirtem Wasser, Erhitzen zum Kochen und Zusatz von Essigsäure. Die klaren vom Eigelb und Eiweiss abgepressten Flüssigkeiten wurden mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, zur zähen Extractconsistenz verdampft und in kleinen Quantitäten verkohlt. Ebenso behandelte ich das Eiweiss und das Eigelb.

In zwei Fällen unter Anwendung von 50 und von 20 Eiern war in allen Theilen kein Jod nachzuweisen. Bei der dritten Untersuchung wurde dagegen bei Anwendung von 18 Eiern in der vom Eiweiss abgepressten Flüssigkeit eine allerdings sehr geringe aber doch deutliche Spur von Jod gefunden. Die Reactionsflüssigkeiten betragen in allen Fällen 1,5 — 2 CC.

7. Leberthran.

Bekanntlich stammen die im Handel vorkommenden Leberthransorten aus der sehr fettreichen Leber verschiedener Gadoideen, namentlich von *Gadus Morhua*, *Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius* und *Gadus Merlangus*, zu denen sich höchst wahrscheinlich noch einige andere Gadusarten gesellen. Je nach der Gewinnung hat der Thran ein verschiedenes Aussehen, und man unterscheidet im Allgemeinen drei Handelssorten, die man übrigens gewöhnlich sämmtlich nach der Bezugsquelle Berger Leberthran zu nennen pflegt. Diese Sorten sind: 1) Der weisse, gelbe oder hellblanke Leberthran, der aus den frischen übereinander geschichteten Lebern durch freiwilliges Ausfließen erhalten wird. 2) Der hellbraune Leberthran, von dunklerer Farbe und dickflüssiger Consistenz, den man ebenfalls durch freiwilliges Aus-

fließen aus den durch längeres Liegen in Gährung übergegangenen Lebern gewinnt; und 3) der braune Leberthran, der kaum noch medicinische Anwendung finden dürfte, und durch Kochen der Leberreste mit Wasser und Abschöpfen des sich ansammelnden Fettes dargestellt wird.

Zu meiner Untersuchung nahm ich drei verschiedenen bezeichnete Leberthrane, die ich von Herrn Apotheker Lavater in Zürich bezogen hatte, und die ohne Zweifel zu den unter 1 und 2 beschriebenen Handelssorten gehörten.

1) Berger Leberthran; 1859. Derselbe war klar, durchsichtig, goldgelb, dickflüssig, von eigenthümlichem fischähnlichem Geruch und schwach bitterlichem, den Schlund unbedeutend reizendem Geschmack. Sein spec. Gewicht betrug 0,9286 bei 20° C.

2) Er trug folgende Etiquette: Feinster Dorsche Leberthran von Fredrik Hansen; Aalsund. Georg Strecker in Mainz. — Er hatte einen milden, durchaus nicht kratzenden Geschmack, ein spec. Gew. von 0,924 und war fast wasserhell.

3) Diese Sorte endlich hatte folgende Etiquette: Veritable huile de foie de Morue, préparée pour l'emploi médical dans les Iles Loffodes en Norvège et soumise à l'analyse chimique par Mr. le Docteur Louis de Jongh, de la faculté de Medecine de la Haye. — Er schmeckte auffallend bitter und stark nach Fischen, kratzte etwas im Schlunde. Die Farbe war goldgelb, das spec. Gewicht 0,927.

Alle drei Sorten behandelte ich auf dieselbe Weise. Zuerst verseifte ich 250 Gramme des Oels mit reiner Natronlauge und zerlegte die Seife kalt mit verdünnter

Salzsäure. Die ausgeschiedenen fetten Säuren wurden wiederholt mit Wasser gewaschen und die Laugen mit kohlen-saurem Natron und Natronlauge stark alkalisch gemacht, eingedampft, verkohlt und, wie bei den Fundamentalversuchen angegeben, weiter verfahren.

Die Laugen der ersten und zweiten Sorte enthielten kein Jod, während die der dritten Sorte, des Jongh'schen Leberthrans, eine sehr intensive Stärkebläuung hervorbrachte.

Die fetten Säuren aller drei Sorten wurden durch Digestion mit reiner Natronlauge wieder verseift, durch Verkohlen die organische Substanz zerstört und mit folgendem Resultate auf Jod geprüft: Der Berger Leberthran gab die schwächste Reaction, stärker war dieselbe bei dem wasserhellen Dorsch-Leberthran, und die stärkste Reaction wurde bei der dritten Sorte, dem Jongh'schen Thran erhalten.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung enthielten die beiden ersten Sorten das Jod nur in der organischen Substanz, als Bestandtheile der fetten Säuren, während in der dritten Sorte das Jod nicht nur in den fetten Säuren, sondern auch in der bei der Verseifung erhaltenen Flüssigkeit nachgewiesen werden konnte.

8. Häringe und Sardellen.

Einen 230 Grm. schweren, gesalzenen Häring und 12 Stücke Sardellen habe ich nach der üblichen Methode mit negativem Resultat auf Jod geprüft.

9. Spongia usta und Badeschwamm.

Die officinelle, hauptsächlich in früheren Zeiten, vor der Entdeckung des Jods, vielfach gegen Kropf angewandte Schwammkohle wird bekanntlich durch Rösten gewöhnlicher Meerschwämme dargestellt.

Um das Jod in dem Präparate nachzuweisen, genügte es, zwei Loth davon mit Weingeist auszuziehen und den Rückstand des zur Trockne gebrachten Auszuges nach bekannter Methode darauf zu prüfen. Auch ein Gehalt von Chlor und Brom liess sich in dieser Schwammkohle leicht und mit Sicherheit erkennen. Der Niederschlag, der in einem wässrigen Auszug durch salpetersaures Silber entstand, löste sich theilweise leicht in verdünntem Ammoniak, und ein anderer Theil des wässrigen Auszuges, mit Stärke und so viel Chlorwasser versetzt, bis die blaue Färbung verschwand, zeigte eine gelbe Färbung von ausgeschiedenem Brom.

Da der Jodgehalt dieses Präparates offenbar von dem mehr oder weniger sorgfältigen Rösten der Schwämme abhängt, so schien es mir von Interesse zu sein, das Jod auch quantitativ darin zu bestimmen. Ich benutzte dazu zwei aus hiesigen Apotheken bezogene Sorten, extrahirte von jeder 100 Grm. erschöpfend mit Wasser, dampfte die wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockne ein und concentrirte die Jodmetalle durch Ausziehen mit Weingeist. Nachdem der Weingeist abdestillirt war, wurden die Rückstände in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Palladiumchlorür gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden nach sorgfältigem Auswaschen bei 80° C. getrocknet und gewogen.

Sorte I. gab 0,1 Grm. Jodpalladium = 0,0704% Jod.

Sorte II. gab 0,3719 „ Jodpalladium = 0,2564% Jod.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, wie unsicher die Anwendung dieses Präparates ist, indem der Jodgehalt der einen Sorte mehr wie das Dreifache des Jodgehaltes der anderen beträgt.

Es war ferner von ganz besonderem Interesse zu erfahren, ob das in der *Spongia usta* enthaltene Jod nur anhängend sei oder ob es einen integrierenden Bestandtheil der Schwammsubstanz selbst ausmache. Um diese Frage zu beantworten, stellte ich reines Spongin nach dem von Städel er ¹⁾ mitgetheilten Verfahren dar. Die von den grössten Unreinigkeiten befreiten Schwämme wurden zu diesem Zwecke erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit kalter 5procentiger Natronlauge behandelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Die Zerstörung der organischen Substanz wurde unter Zusatz von reiner Natronlauge vorgenommen. Das Spongin löste sich darin beim Erwärmen unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe zu einer klaren gelben Flüssigkeit auf und bildete nach dem Eindampfen ein zähes Extract, das sich leicht verkohlen liess. Zum Versuch verwendete ich 15 Grm. des trocknen Spongins. Zur Reaction wurde die concentrirte Salzlösung in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte auf Jod und Chlor, die andere auf Brom geprüft. Die Gegenwart der sämtlichen drei Salz-bilder liess sich auf's deutlichste wahrnehmen.

10. Seesterne.

Mehrere Exemplare von 5 — 20 Gramm Gewicht, die in Weingeist aufbewahrt waren, wurden

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. CXI. 12.

getrocknet und einer zweitägigen Digestion mit verdünnter Salzsäure unterworfen. Der Auszug, der die harten Theile der Thiere enthielt, wurde abgossen, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, eingedampft und verkohlt. Die zurückbleibenden Weichtheile erlitten die gleiche Behandlung. Nach der Prüfung waren sowohl die harten als die weichen Theile der Seesterne frei von Jod. — Es ist dabei aber zu berücksichtigen, dass bereits durch den Weingeist Jodverbindungen ausgezogen sein konnten.

III. Untersuchung

über das Auftreten von Jod nach Jodgenuss in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten.

Um das Auftreten von Jod in Milch, Eiern, Harn und Schweiss nach Jodgenuss in kleinerer oder grösserer Dose kennen zu lernen, habe ich Versuche mit einer Kuh, einer Ziege, mit Hühnern und Menschen angestellt. Dabei habe ich bei der Milch und den Eiern nicht nur das Vorkommen des Jods unter den genannten Umständen berücksichtigt, sondern ich bemühte mich auch zu erfahren, in welchen Theilen dieser Substanzen dasselbe vorzukommen pflegt, und wie lange Zeit nach der Einnahme es in der Milch und den Eiern nachgewiesen werden kann.

In dieser Richtung sind zwar schon Versuche gemacht worden. So hat Liebig¹⁾ bei Gelegenheit der Wasseranalyse von Wildbad-Sulzbrunn das Jod in der Milch (resp. Molke) einer mit dem Wasser dieser

¹⁾ Wildbad-Sulzbrunn, herausgegeben von Dr. Scott.

Quelle getränkten Kuh nachgewiesen und dasselbe auch quantitativ bestimmt ¹⁾. Er macht dabei auf ein höchst merkwürdiges Resultat aufmerksam, das ich mit Liebig's eigenen Worten wiedergebe:

„Es wurde in Folge dieser Beobachtung eine Reihe von Versuchen mit Kühen sowohl wie mit einer Säugamme angestellt, denen man in Wasser gelöste verschiedene Dosen Jodkalium von 1 Drachme bis $\frac{1}{2}$ Unze gegeben hatte, und es zeigte sich das übereinstimmende Resultat, dass in der Milch oder vielmehr in den Molken derselben keine nachweisbaren Spuren von Jod gefunden werden konnten. Wenn diese Beobachtung, welche merkwürdig genug ist, sich bestätigt, so scheint demnach, dass das Jod in gewisse Körpertheile und Säfte nur bei sehr grosser Verdünnung übergeht, was von den Aerzten in Beziehung auf die zu beabsichtigende Wirkung in Betrachtung gezogen werden muss.“

In dieser Mittheilung Liebig's schien mir die Aufforderung zu liegen, dass dieser Gegenstand auch von

¹⁾ Da der Jodgehalt der im Handel vorkommenden Jodsodasalze von Wildbad-Sulzbrunn und Krankenheil bei Tölz, so viel mir bekannt, noch nicht bestimmt ist, und dieselben in neuerer Zeit häufige therapeutische Anwendung finden, so schien mir von Werth, diese käuflichen Salze einer quantitativen Jodbestimmung zu unterwerfen. Ich benutze diese Gelegenheit, das Ergebniss zu veröffentlichen.

I. Wildbad-Sulzbrunner Jodsodasalz.

4,35 Grm. Substanz gaben 0,024 Grm. Jodpalladium = 0,39% Jod.

II. Krankenheiler Jodsodasalz.

100 Grm. Substanz gaben 0,232 Grm. Jodpalladium = 0,16% Jod.

anderer Seite verfolgt werden möge, und ich sah mich daher veranlasst, bei meinen Versuchen die Jodkaliummenge bis auf $\frac{1}{2}$ Unze zu steigern.

1. Milch.

Zum Zwecke dieser Prüfung habe ich derselben Ziege, von der ich die Milch mit negativem Resultat auf Jod geprüft hatte, $\frac{1}{2}$ Grm. Jodkalium eingegeben. Bei der Untersuchung wurde der gleiche Gang befolgt, den ich bei der normalen Milch anwandte. Die erste Milch wurde nach 14 Stunden erhalten, sie hatte alle Eigenschaften normaler Ziegenmilch, durchaus keinen besondern Geschmack und betrug 500 CC. Das Serum gab, mit Stärke und Untersalpetersäure versetzt, eine intensive Jodreaction. Ebenso verhielt sich das Serum von 500 CC. nach 24 Stunden gesammelter Milch, nur war die Reaction weniger intensiv. Nach 36 Stunden wurde im Serum von 350 CC. Milch nur noch sehr wenig Jod gefunden, und nach 48 Stunden liessen sich, bei Anwendung von 400 CC. Milch, nur noch schwache Spuren nachweisen. Nach 60 Stunden war kein Jod mehr vorhanden.

Aehnlich verhielt sich der Harn der Ziege, der zu gleicher Zeit untersucht wurde. Die erste und zweite Portion des Harns gaben auf Zusatz von Stärke und Untersalpetersäure sogleich eine Jodreaction; die dritte und vierte erst nach dem Eindampfen mit Natronlauge und Verkohlen, und nach 60 Stunden war der Harn jodfrei.

Einen zweiten Versuch habe ich mit einer Kuh angestellt. Sie erhielt $\frac{1}{2}$ Unze Jodkalium in wässriger Lösung. Nach 10 Stunden wurden 750 CC. Milch erhalten, deren Serum, nach vorheriger Coagu-

lation durch Essigsäure, mit Stärke und Untersalpetersäure versetzt, eine stark blaue Jodfärbung zeigte. Auch das Serum der Milch, die nach 64 Stunden erhalten wurde, gab bei Anwendung einiger Cubiccentimeter noch direct eine Jodreaction; der Stärkekleister wurde indess nur noch bloss rosenroth gefärbt. Als dieselbe Milch darauf mit Natronlauge eingedampft und verkohlt, und die Kohle mit Weingeist extrahirt wurde, gab sich in der Probeflüssigkeit das Jod noch durch starke Bläuung zu erkennen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass unter gewöhnlichen Umständen das Jod auch dann, wenn grosse Dosen von Jodkalium gereicht werden, in die Säfte, und namentlich in die Milch, übergehen kann.

2. Eier.

Bei der Untersuchung normaler Eier habe ich angeführt, dass in einem Falle eine allerdings sehr geringe aber doch deutliche Spur von Jod gefunden worden ist. Dieser Jodgehalt rührte offenbar daher, dass eines der Hühner, von welchen die Eier herstammten, durch irgend einen Zufall eine jodhaltige Substanz verschluckt hatte, da, wie ich mich überzeugt habe, Jodpräparate sehr rasch in die Eier übergehen.

Ich habe hierüber drei Versuche mit drei verschiedenen Hühnern angestellt. Das eine Huhn erhielt 2 Decigramm, die beiden andern jedes 5 Decigramm Jodkalium. Nach 24 Stunden erhielt ich vom ersten Huhn ein Ei, das in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit, nach der Concentration des Jodkali's, eine sehr intensive Jodreaction zeigte, während im coagulirten Eiweiss nur äusserst geringe

Spuren und im Eigelb durchaus kein Jod gefunden werden konnte. Das zweite Ei erhielt ich nach 64 Stunden. Dasselbe enthielt in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit noch Spuren von Jod; das Eigelb war abermals frei davon.

Vom zweiten Huhn erhielt ich nach 12 Stunden das erste Ei. Dasselbe verhielt sich hinsichtlich des Jodgehaltes ganz wie das Ei des ersten Huhns. Die Jodreaction war in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit sehr stark, unterblieb wieder im Eigelb, wie auch vollständig bei dem nach 36 Stunden gelegten zweiten Ei. — Aehnlich verhielt sich das erste Ei des dritten Huhns, ebenfalls nach 12 Stunden gelegt. Die Flüssigkeit, die nach der Coagulation von Eiweiss abgepresst wurde, enthielt viel Jod; das Eigelb war frei davon. Im zweiten Ei, nach 36 Stunden gelegt, konnten nur noch Spuren von Jod entdeckt werden.

Nachdem ich meine Versuche beendigt hatte, bemerkte ich erst, dass auch schon Roussin¹⁾ an Hühnern mit alkalischen Bromüren und Jodüren Versuche angestellt hat. Nach seiner Angabe soll zur Legezeit das Jod in das Eiweiss sowohl wie in das Eigelb übergehen, und fast nur auf diese Weise den Organismus verlassen.

Diese Angabe weicht von meinen Beobachtungen insofern ab, als von mir immer nur in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit viel Jod, im Eiweiss selbst äusserst kleine Spuren (die wohl nur anhängend sein mochten) nachgewiesen werden konnten, während das Eigelb frei davon war. So auffallend diese

¹⁾ Bullet. de la Soc. chim. de Paris, séance d'Avril 1851.

Thatsache auch erscheinen muss, so erklärt sie sich doch, wie ich glaube, auf ganz ungezwungene Weise, wenn man den Bildungsprocess der Eier gehörig in's Auge fasst.

3. Harn und Schweiss.

Nachdem ich mich durch sechs Untersuchungen, die ich mit je 300 CC. normalem Menschenharn vorgenommen, davon überzeugt hatte, dass kein Jod in demselben vorkommt, so wurde Harn geprüft, der nach dem Genusse verschiedener Dosen Jodkalium gelassen war. Ich habe $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ bis 20 Gran Jodkalium auf einmal nehmen lassen, und bei allen Dosen dasselbe nach wenigen Stunden im Urin nachweisen können. Gelingt bei sehr geringem Jodgehalt die Nachweisung nicht direct, so braucht man den Harn nur unter Zusatz von etwas Natronlauge abzdampfen, zu verkohlen, und die Kohle mit Weingeist auszuziehen. — Ich habe mich ferner durch Versuche davon überzeugt, dass das Jod auch bei äusserlicher Anwendung ziemlich rasch in den Urin und in den Schweiss übergeht. So konnte ich es darin finden, nachdem eine Stelle am Halse, unter der sich ein scophulöser Drüsenabscess befand, mit Jodtinktur bepinselt worden war. Der Schweiss wurde durch Auflegen von reinem Filtrirpapier auf die Brust gesammelt; dass dabei mit grösster Sorgfalt eine blosser Verunreinigung des Schweisses durch Jod vermieden wurde, braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden.

Aus den in diesem letzten Abschnitte mitgetheilten Versuchen geht also deutlich hervor, dass die mit den Nahrungsmitteln in kleiner oder grosser Quantität dem Körper zugeführten Jodpräparate denselben

bald wieder verlassen. Wie angegeben, wurde dasselbe dann in der Milch, im Ei, im Harn und im Schweiße gefunden.

Kehren wir nun zu der Frage zurück, zu deren Beantwortung ursprünglich die vorliegende Arbeit unternommen wurde, so ergibt sich aus dem im zweiten Abschnitte Mitgetheilten, dass in der Luft, im Wasser und in den wichtigsten Nahrungsmitteln, Brod, Milch und Eiern, sowie in verschiedenen Pflanzen Zürich's kein Jod als normaler Bestandtheil enthalten ist. Allerdings wurde bei der Prüfung normaler Eier in einem Falle eine Spur von Jod gefunden. Dieses Auftreten von Jod war aber, wie schon angeführt, nur zufälliger Natur, da weitere Untersuchungen zu negativen Resultaten führten, wie denn auch aus den Versuchen des dritten Abschnittes deutlich hervorgeht, dass das Jod nach Jodgenuss sehr rasch in den Eiern auftritt und von denselben aus dem Körper ausgeschieden wird.

Wenn also Rilliet, wie in der Einleitung ausführlicher besprochen wurde, die Behauptung aufstellt, dass in Paris der constitutionelle Jodismus desswegen nicht vorkomme, weil dort der Kropf nicht endemisch sei, und die dortige Luft, Wasser und Lebensmittel Jod enthalten sollen (was übrigens durchaus nicht bewiesen ist), während in Genf der Kropf endemisch sei und dort alle eben genannten Substanzen jodfrei oder doch sehr jodarm seien, so folgt nach den Ergebnissen meiner Untersuchung, dass sich Zürich, wo das Vorkommen des Kropfes ebenfalls häufig ist, genau Genf anschliesst. Wären demnach die von Rilliet für das

Zustandekommen des constitutionellen Jodismus ur-
 girten Bedingungen richtig, so müsste diese Krank-
 heit von den Aerzten ebenso auch hierorts beobach-
 tet worden sein. In der Herbstsitzung der medi-
 cinisch-chirurgischen Gesellschaft des Kantons Zürich
 wurde mit aller Gründlichkeit dieser Gegenstand be-
 handelt. Hr. Prof. Griesinger, dem das Referat über
 Rilliet's Schrift übertragen war, sprach sich am
 Schlusse desselben dahin aus, dass diese Krankheit
 in Zürich nicht beobachtet worden sei. In der darauf
 folgenden Discussion in der Gesellschaft konnte auch
 von keiner Seite eine Beobachtung, die mit denen
 Rilliet's übereingestimmt hätte, vorgebracht werden.

Gewiss gerechtfertigt wird daher der Schluss
 erscheinen, dass, wenn der constitutionelle Jodismus
 überhaupt vorkömmt, die von Rilliet zu seinem
 Entstehen als nothwendig bezeichneten Momente nicht
 ausreichen, sondern dass noch andere bis jetzt un-
 bekannte Umstände vorhanden sein müssen, wodurch
 diese Krankheit bedingt wird.

