

Ueber den Jodgehalt einiger Algenarten.

Von

Dr. med. **Eschle,**

Director der Kreispflegeanstalt Hub (Baden).

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium der medicinischen Fakultät in Freiburg.

Director † Hofrath E. Baumann.)

(Der Redaction zugegangen am 19. Januar 1897.)

Da ich bereits im Jahre 1885 in Hamburg den *Fucus vesiculosus* und seine Präparate nach dem Vorgange verschiedener französischer und englischer Aerzte mit nicht in Abrede zu stellendem Erfolge gegen Kropf und Fettsucht therapeutisch verwendet hatte, drängte sich mir nach Auf-
findung des Jodothyrens durch E. Baumann die Vermuthung auf, dass diese Seepflanze und möglicherweise auch andere der Gruppe der Algen angehörige Gewächse, deren Gehalt an Jod längst zu den verbürgten Thatsachen gehörte, dieses Element wohl in einer dem Jodothyren entsprechenden oder ähnlichen Verbindung enthalten dürften.

Man nahm bisher an, dass die Meeresalgen die Spuren von Jodverbindungen, welche im Meerwasser enthalten sind, assimiliren und concentriren. Ob diese Annahme die richtige ist, oder ob die betreffenden Meeresalgen auch aus dem Boden und Gestein, auf dem sie fest aufsitzen, jodhaltige Substanz entnehmen, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen. W. Autenrieth¹⁾ hat sich vor Kurzem gelegentlich seiner Untersuchungen von Malachiten und anderen Mineralien auf Jod in ähnlichem Sinne ausgesprochen.

¹⁾ Ueber das Vorkommen von Jod im Malachit. Diese Zeitschrift, Band XXII, Heft 6.

Was die Art der in den Seepflanzen und Seethieren vorkommenden Jodverbindungen anlangt, so war bisher die Annahme eine allgemeine, dass es sich ausschliesslich um Jodmetalle: Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium handle.

Erst nach dem Abschluss meiner Untersuchungen, Ausgangs Sommer 1896, welche, wie ich zeigen will, meine gegenwärtige Ansicht, die auch von Herrn Hofrath Baumann zunächst mit bedeutendem Zweifel entgegengenommen wurde, bestätigte, kamen mir Veröffentlichungen zu Gesicht, aus denen hervorging, dass schon von anderer Seite — wenigstens für die jodhaltigen Schwämme — der bisher geltenden Anschauung sogleich entgegengetreten war.

So hatte Vogel¹⁾ zuerst nachgewiesen, dass das Jod in den Schwämmen, entgegen der bisherigen Meinung, nicht in Form von Jodiden, sondern in organischer Verbindung enthalten ist.

Hundeshagen²⁾ ferner unterscheidet nach dem Jodreichthum Jodospongien und jodarme Schwämme. Demselben gelang es nicht, eine eigentliche Verbindung als Trägerin des Jods abzuschneiden, er nahm aber als natürlichen jodorganischen Complex ein jodirtes spongimartiges Albuminoid an, das er Jodospongien nannte. Die das Jodospongien begleitenden Brom- und Chlor enthaltenden Complexe bezeichnet er als Bromospongien und Chlorospongien. Hundeshagen steht nicht an, das Vorhandensein der gleichen oder ähnlichen Verbindungen in den zu Kelp verarbeiteten Tangen (Fucus- und Laminariaarten) zu behaupten, wenn er auch den Nachweis vorderhand schuldig bleibt.

Ferner enthält eine sehr interessante Arbeit von Drechsel³⁾ eine Mittheilung über Gorgonin, einen jodhaltigen Bestandtheil von *Gorgonia Cadolonii*. Drechsel war es gelungen, aus dieser Substanz eine krystallisirte Jodverbindung, die Jodgorgosäure, welcher die Formel $C_4H_5NJO_2$

¹⁾ Gelehrte Anzeigen. München 157 und 158.

²⁾ Ueber jodhaltige Spongien und Jodospongien. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1895, Nr. 16.

³⁾ Zeitschrift für Biologie. Band XXXIII M. F. 15. S. 96.

zukommt, abzuscheiden. Auch diese Säure enthält wie das Jodothyryn das Jod in sehr fester Bindung.

Einleitend zu meinen Versuchen will ich bemerken, dass das Jod in der angesäuerten Lösung durch Zusatz von jodfreier rauchender Salpetersäure und Ausschütteln mit Chloroform nachgewiesen und mittelst der mehrfach in den Publicationen von Baumann und seinen Schülern angegebenen colorimetrischen Methode quantitativ bestimmt wurde.

Feste Substanzen und eingedickte Rückstände wurden einer Schmelze mit chemisch reinem Natriumhydrat (e natrio) unter Zusatz von reinem Chilisalpeter unterworfen und die Lösung der Schmelze in obiger Weise behandelt.

A. *Fucus vesiculosus*.

Die zu den nachstehend geschilderten Untersuchungen verwandten getrockneten Pflanzen und ebenso das später erwähnte Extract bezog ich aus derselben Quelle¹⁾, die ich s. Z. in Hayburg für die Ausführung meiner ärztlichen Verordnungen in Anspruch genommen hatte. Der Fucus stammte von der Westküste Schleswig-Holsteins, wo er, in beträchtlichen Mengen angetrieben, gesammelt und getrocknet wird, um namentlich als Verpackungsmaterial Verwendung zu finden.

1. Der getrocknete, an der Westküste Schleswig-Holsteins gesammelte Blasentang enthält im Durchschnitt eine Jodmenge, welche auf Jodkali berechnet 0,02% entspricht.

2. Durch längeres Kochen mit grossen Mengen Wasser lässt sich annähernd die ganze Menge der jodhaltigen Verbindung extrahiren, so dass nur Spuren im Rückstande bleiben.

3. Bei kürzerem Kochen oder Anwendung geringerer Mengen Wasser lässt sich der Rest durch Kochen mit Alkohol ausziehen.

4. Bei directer Behandlung der trockenen und gepulverten Pflanzensubstanz mit Alkohol in der Siedehitze gehen nur etwa 10% der Jodverbindung in denselben über.

5. In dem Alkoholauszug des eingedampften Rückstandes des wässrigen Fucosextractes sind Jodmetalle nicht nachzu-

¹⁾ Von Herrn Apothekenbesitzer Wicke (Gr. Neumarkt-Apotheke) in Hamburg.

weisen, während sich die ganze in dem verarbeiteten Fucus vorhandene Jodmenge in der wässerigen Lösung seiner Schmelze vorfindet.

6. In den aus Apotheken erhaltenen Extracten¹⁾ von Fucus vesiculosus waren Jodmetalle gleichfalls nicht nachzuweisen.

7. In dem von der oben erwähnten Bezugsquelle gelieferten alkoholischen «Extractum fuci liquidum», das nach Art der von Amerika aus eingeführten Fluidextracte genau den gleichen Gewichtsmengen der Rohsubstanz entspricht, liess sich nur der dritte Theil der in der letzteren enthaltenen Jodmenge durch die Schmelze nachweisen.

Es ist auf Grund des Vorstehenden als sicher gestellt anzusehen, dass der Fucus vesiculosus eine organische Jodverbindung enthält, welche sowohl in Alkohol wie in Wasser löslich ist.

Es scheinen jedoch aus der getrockneten, nicht aufgeweichten Pflanze nur kleine Mengen in den Alkohol überzugehen.

Dementsprechend enthalten die in den Pharmacien bereiteten und von Hager²⁾ s. Z. als einzig rationell hingestellten alkoholischen Extracte nur den kleineren Theil der organischen Jodverbindung.

B. *Laminaria digitata*.

Das zu den Untersuchungen verwendete Material bestand aus den feinen Spähnen, wie sie bei der Fabrikation der zu medicinischen Zwecken gebrauchten Laminariastifte abfallen. Dieselben waren von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen.

1. Zunächst stellte sich heraus, dass der Jodgehalt der die Rinde und einen Theil des Holzes enthaltenden Spähne

¹⁾ Vergl. Hager, Handbuch der pharmaceutischen Praxis. 5. Auflage. Berlin 1886. Bd. I. Bd. III. p. 454.

²⁾ Vergl. l. c.

ebensowenig ein constanter war, wie der aus dem Holz bestehender Stifte selbst.

	Schwankender Jodgehalt.	Durchschnitt.
Laminariaspähne	0.368—0.754	0.59 %
Stifte	0.25 —0.13	0.19 %

Es ist dementsprechend der durchschnittliche Jodgehalt der Laminaria ein weit höherer, als wie man bisher annahm. Wenigstens bezeichnet Michaelis¹⁾ als durchschnittlichen Jodgehalt der Stengel von Laminaria digitata 0,2%, als durchschnittlichen Gehalt der Blätter 0,3%.

Schon aus dieser Angabe ist, wie auch durch meine Befunde bestätigt wird, ersichtlich, dass die einzelnen Gewebeschichten das Jod in verschiedenem Maasse aufspeichern.

Wenn auch für die von mir benutzten Spähne wesentlich Rinde in Betracht kam, so waren doch auch Schichten der Holzsubstanz, und zwar je nach der ursprünglichen Dicke der benutzten Stengel, in verschiedenem Maasse mitabgedreht, und es fanden sich dazwischen auch grössere Holzpflockchen (abgeschnittene Enden der Stifte), die bei Verwendung kleinerer Menge schon an sich die variirenden Resultate erklären. Auch ist es nicht ausgeschlossen, dass die Beimengung fremdartiger Substanzen, wie sich solche in einer Probe deutlich als Fichtenholz-Hobelspähne und Schnitzel eines Faberbleistiftes erkennen liessen, das ihrige zu der an sich beträchtlichen Differenz beigetragen haben mögen, wenn auch das zur Verwendung kommende Material nach Möglichkeit einer Durchmusterung nach dieser Richtung hin unterzogen wurde.

Nicht die variirenden Ergebnisse meiner Untersuchungen an sich, sondern die Differenz gegenüber den Befunden früherer Untersucher ist wohl mehr auf die Verschiedenheit des Stand- resp. Fundortes der Pflanzen, wie auf die mehr oder minder grosse Genauigkeit der Methoden zurückzuführen. Wenigstens ist es lange bekannt, dass die angetriebenen, zu

¹⁾ Vergl. Michaelis. ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Braunschweig 1878. P. 423 ff.

Kelp verarbeiteten Pflanzen (drift weed) etwa 3 mal so viel Jod enthalten, als die geschnittenen (cut weed).¹⁾

Eine nachträgliche Anfrage bei Gehe & Co. betreffs der Herkunft der Laminaria ergab übrigens, dass der letzte Bezug aus den Nordseegewässern stammte, dass aber vermuthlich Reste früherer Bezüge aus dem Ostseegebiet den Abfällen beigemischt waren.

2. Wenn die Substanz hintereinander mit grösseren Mengen Alkohol, darauf mit Wasser ausgekocht würde, so ergab sich in den verwandten Extractionsmitteln und im Rückstand folgendes Verhältniss der vorhandenen Jodverbindungen (auf Jodkalium berechnet):

	Schwankungen im Jodgehalt.	Durchschnitt.
Alkoholisches Extract	0,048—0,085	0,061 ‰
(Davon anorganische Jodverbindungen)	0,007—0,011)	(0,009 ‰)
Wässeriges Extract der mit Alkohol erschöpften Substanz	0,02 —0,035	0,027 ‰
Mit Alkohol und Wasser erschöpfter Rückstand	0,3 —0,5	0,4 ‰
Gesamtgehalt der Substanz		0,5 ‰
Jodgehalt der in Alkohol und Wasser löslichen Verbindungen		0,088 ‰

Die als Jodmetalle in der Pflanze vorhandenen Jodverbindungen wurden in der wässerigen Lösung des Rückstandes des alkoholischen Extractes nachgewiesen. Daneben fanden sich reichliche Brommengen gleichfalls in anorganischer Verbindung.

3. Wurde in umgekehrter Reihenfolge die Laminaria zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol erschöpft, so ergaben sich folgende Verhältnisse:

Wässeriges Extract	0,08 ‰
Alkoholisches Extract	0,008 ‰
Rückstand	0,32 ‰
Gesamtjodgehalt der Substanz	0,408 ‰
Jodgehalt der in Wasser und Alkohol löslichen Verbindungen zusammen	0,07 ‰

¹⁾ Vergl. Michaelis l. c.

Bezüglich der Gesammtheit der in Alkohol und Wasser übergehenden Verbindungen steht also dieser Versuch vollständig im Einklang mit dem vorigen.

4. Auskochung mit 5% Natronlauge:

	Schwankender Jodgehalt.	Durchschnitt.
Schmelze des Filtrats	0,38—0,42	0,4 %
(Davon anorganisch gebunden)	0,33—0,37)	(0,35 %)
Darauf folgende Auskochung mit Alkohol (Schmelze)	Spuren —	—
Rückstand-Schmelze	0,095—0,145	0,12 %
Gesamtes Jodgehalt		0,52 %

Es ergab sich demnach, dass durch Einwirkung starker Alkalien der grösste Theil der jodhaltigen Verbindungen zerlegt wird.

5. Auskochung mit 0,5%iger Natronlauge:

	Schwankender Jodgehalt.	Durchschnitt.
Schmelze des Filtrats	0,23 — 0,4	0,31 %
(Davon anorganisch gebunden)	0,004—0,006)	(0,005 %)
Rückstand-Schmelze	0,25 — 0,35	0,27 %
Gesamtes Jodgehalt		0,58 %

6. Auskochung mit 10% Ammoniak-Lösung:

Filtrat-Schmelze	0,288 % Jodgehalt.
Rückstand-Schmelze	0,466 % „
Insgesamt	0,754 % „

Demnach gelang es durch Behandlung mit schwachen Alkalien nicht, den weitaus grössten Theil der in der Laminaria enthaltenen Jodverbindungen in Lösung zu bringen.

Dass dieses ebensowenig durch schwache Säuren gelingt, beweist der folgende Versuch:

7. Einer Auskochung mit 10% Schwefelsäure:

Filtrat-Schmelze	0,08 % Jodgehalt.
(Davon anorganisch gebunden)	0,008 % „)
Rückstand-Schmelze	0,3 % „
Insgesamt	0,38 % „

8. Bei Uebergiessen der gepulverten Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und nachträglichem

Wasserzusatz entweichen durch ihre Färbung erkennbare Joddämpfe. Die Schmelze sowohl des Filtrats wie des Rückstandes ergab nur Spuren von Jod.

9. Es gelang auch nicht durch Kochen mit Aceton und noch viel weniger mit Chloroform, einen grösseren Theil jodhaltiger Substanz aus den vorher gewonnenen Rückständen in Lösung zu bekommen.

Es findet sich also in der *Laminaria digitata* ebenso wie im *Fucus vesiculosus* fast ausschliesslich das Jod in organischer Verbindung vor. Ueber die Natur letzterer lässt sich allerdings zur Zeit nichts sagen.

Für die *Laminaria* scheinen nach den geschilderten Versuchen mehrere verschiedenartige organische Jodverbindungen in Betracht zu kommen:

- a) solche, welche je ihrer Natur nach in Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnte Alkalien oder verdünnte Säuren resp. in mehrere dieser Lösungsmittel übergehen,
- b) solche, welche in diesen Substanzen unlöslich sind. Die letzteren bilden die grössere Menge.

Zum Schlusse will ich nicht versäumen, dem verstorbenen Herrn Hofrath Baumann, und in gleicher Weise Herrn Privatdocent Dr. Autenrieth, erstem Assistenten des Instituts, welche sich in liebenswürdigster Weise die Förderung meiner Arbeiten angelegen sein liessen, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.