

## Über jodhaltige Spongien und Jodospongien.

Von

Dr. Franz Hundeshagen.<sup>1)</sup>

Der Jodgehalt der meisten Seepflanzen und Seethiere ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache; Meeresalgen, Tange, bildeten, bevor man die Mutterlaugen des chilenischen Salpeters auf Jod verarbeitete, das Hauptmaterial, ja vielleicht das einzige Material zur technischen Gewinnung des werthvollen Halogens, welches auch schon früh als der wirksame Bestandtheil des von der alten Pharmakopoe so hochgeschätzten Kropfmittels, der Spongiae ustae erkannt wurde.

In seiner Abhandlung: Über die in den Schwämmen vorkommenden Jodverbindungen<sup>2)</sup> hat Vogel jun. wohl zuerst den Nachweis geliefert, dass das Jod in den Schwämmen in der Hauptsache nicht in Form von Jodiden enthalten ist, sondern vielmehr in organischer Verbindung. Seine Untersuchungen erstreckten sich im Besonderen auf den Badeschwamm. Dieser nun enthält, ebenso wie die sonst bisher untersuchten oder zur Gewinnung des Jods verwendeten organischen Stoffe, nur sehr geringe Mengen Jod, und man ist gewohnt, die darin vorkommenden, noch nicht näher untersuchten Jodverbindungen quasi nur als accessorische Bestandtheile zu betrachten.

Dass es jedoch Lebewesen gibt (und zwar in grösster Verbreitung), welche bedeutende Mengen Jod in organischer Verbindung in ihren Geweben zu concentriren und aufzuspeichern vermögen, und dass das Jod auch zu jenen wenigen Elementen zu zählen ist, die in hervorragender Weise an dem Aufbau der organischen Materie betheiligt sein können, war wohl bisher noch nicht bekannt, und es dürften darum die folgenden Mittheilungen über die — allerdings noch sehr unvollständigen — Ergebnisse einer vor einer Reihe von Jahren von mir begonnenen, wegen Mangels an Material und Zeit unterbrochenen Untersuchung von allgemeinerem Interesse sein.

Von meinem Freund, dem Zoologen Prof. Dr. W. Marshall in Leipzig, auf den intensiven Jodgeruch aufmerksam gemacht, den manche Hornschwämme beim Verbrennen entwickeln, unternahm ich es, dieser Erscheinung auf den Grund zu gehen, und unterwarf einige Sammlungsobjecte, welche mir

für den Zweck besonders geeignet erschienen und die mir Herr Prof. Dr. Marshall gütigst zur Verfügung stellte, einer chemischen Untersuchung. Ich fand nun, dass diese Spongien, sämmtlich tropische oder subtropische Hornschwämme aus den Familien der Aplysiniden und Spongiden, colossale Mengen Jod — bis zu 14 Proc. — und ausserdem beträchtliche Mengen Brom und Chlor in organischer Verbindung enthielten. Die untersuchten Arten, von den Antillen stammend, waren die folgenden:

	Proc. Jod
Luffaria cauliformis (Carter),	Horngerüst mit etwa 8 bis 10
Aplysina (wahrscheinlich compressa),	- - - 9 - 10
Verongia plicifera,	- - - 11 - 14
desgl. eingetrocknete Fleischmasse	- 10

alle ausserdem noch 1 bis 2 Proc. Brom und Chlor, gleichfalls organisch gebunden, enthaltend.

Diese Objecte waren meist Bruchstücke wenig macerirter und daher ziemlich dunkel gefärbter Exemplare. Ich untersuchte auch Theile von Exemplaren, welche infolge einer stärkeren Maceration, wohl durch längeres Verweilen im Meerwasser, heller gefärbt waren, und fand bei diesen regelmässig weit weniger Jod, etwa nur 4 bis 6 Proc., so bei einigen Stücken von Luffaria cauliformis, die an der Westküste von Irland aufgefunden waren, wo sie vom Golfstrom häufig an den Strand gespült werden.

Neuerdings erhielt ich durch die Güte des K. Naturaliencabinetts zu Stuttgart auch einige den obengenannten verwandte Formen aus anderen tropischen und subtropischen Meeren und fand auch hier bedeutende Mengen Jod, obwohl meist blasse, stark macerirte Exemplare vorlagen. Es waren verschiedene Stelospongios von der W.-Australküste, ferner mehrere Arten Cacospongia, theils von der australischen, theils von der südafrikanischen Küste stammend. Ein Paar kleine Stückchen westindischer Luffaria und Verongia, ebenfalls aus dem Schatz des K. Naturaliencabinetts, schienen, nach den äusserst intensiven Jodreactionen zu schliessen, hinsichtlich des Jodgehaltes den früher untersuchten, von Prof. Marshall gestifteten mindestens ebenbürtig; die Jodspongien vom westindischen Archipel dürften nach meinen Beobachtungen überhaupt die gehaltreichsten sein.

Im Gegensatz zu den genannten Arten enthielten anderen Arten angehörende Hornschwämme aus den gleichen tropischen Meeren, im Besonderen die dem Badeschwamm naheverwandten Formen (Euspongia, Euchalina, Chalinopsis und ähnliche)

<sup>1)</sup> Aus einem am 10. Mai im Württemb. Bezirksverein gehaltenen Vortrage.

<sup>2)</sup> Gelehrte Anzeiger, München, No. 157 u. 158.

nur unbedeutende Mengen Jod, wie der Badeschwamm (*Euspongia usitatissima*) selbst, sodass das reichliche Vorkommen des Jods an bestimmte Arten gebunden zu sein scheint, welche man zur systematischen Unterscheidung wohl als „Jodospongien“ zusammenfassen könnte, wenn nicht nächstverwandte Formen aus anderen Meeren arm an Jod wären. Während z. B. die untersuchten Aplysiniden der tropischen Meere Jodospongien „par excellence“ sind, konnte ich bei den Aplysiniden des Mittelländischen Meeres und der Adria (so der interessanten *Aplysina aërophoba*, die lebend orangegelb, an der Luft aber absterbend ihre Farbe in Violett wechselt) nur Spuren von Jod, wohl aber nicht geringe Mengen Brom und Chlor in organischer Verbindung nachweisen.

Ähnliche Gegensätze hinsichtlich des Jodgehalts fand ich übrigens auch bei Tangen aus tropischen Meeren (Australien) und solchen aus Meeren der gemäßigten Zone (Mittelmeer). Hiermit im Einklang steht auch die Thatsache, dass von den in Irland auf Kelp verarbeiteten Tangen der „drift weed“, d. h. der von den Fluthen des Golfstromes, also aus dem Bereich des Golfes von Mexiko und des westindischen Archipels an die Westküste von Irland angetriebene Tang, etwa 3 mal so viel Jod enthält als der „cut weed“, der an den Felsküsten Irlands selbst gewachsene und geschnittene Tang. Das heisse Klima scheint demnach für die Anreicherung des Jods in der organischen Substanz der Meeresbewohner eine wesentliche Bedingung zu sein. Dass die Assimilation des Jods bei jenen Lebewesen keine zufällige ist, sondern eine bestimmte physiologische Bedeutung hat, dürfte keinem Zweifel unterliegen; die Beantwortung der Frage, welches die Function des Jods im Stoffwechsel jener Lebewesen sein möge, müssen wir jedoch den Biologen überlassen. Erwähnen will ich hier nur noch, dass auch bei den Tangen das Jod an einen albuminoiden Körper gebunden zu sein scheint, der vielleicht dem im Folgenden näher zu besprechenden der Jodospongien identisch oder nahe verwandt ist.

Die Hornsubstanz der Jodospongien ist bei den verschiedenen untersuchten Arten in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten ausserordentlich ähnlich und wahrscheinlich im Wesentlichen gleich.

Die mehr oder weniger braungefärbte, durchscheinende hornähnliche Masse, aus dickeren oder dünneren Fasern gebildet, welche unter dem Mikroskop concentrische Schichtung zeigen und bei den Aplysiniden einen axialen Kanal erkennen lassen, ist im

feuchten Zustand ziemlich elastisch, im trockenen aber brüchig und spröde. Sie enthält lufttrocken 11 bis 12 Proc. Stickstoff (aschefrei etwa 13 Proc.) und ebensoviel oder auch mehr Jod. Die Asche, zum Theil von nicht zu beseitigenden mechanischen Verunreinigungen, zum andern von in das Faserewebe eingelagerten Kalk- und Kieselnadeln herrührend, beträgt etwa 4 bis 6 Proc. und besteht zu etwa 90 Proc. aus Calciumcarbonat; der Rest ist Kieselsäure und geringe Mengen Alkalisalze. Bei der Verbrennung der Hornsubstanz bleibt natürlich nur der geringste Theil des Jods in der Asche zurück. Chemischen Agentien gegenüber zeigt die Hornsubstanz folgendes Verhalten:

1. Beim starken Erhitzen für sich verkohlt sie, indem sie sich bläht, unter Entwicklung deutlich violett gefärbter empyreumatischer Dämpfe, die Jodgeruch verbreiten.

2. Durch Wasser wird sie, selbst beim Kochen, nur wenig angegriffen; es lösen sich vorwiegend amidartige Stoffe mit nur Spuren von Jodverbindungen. Bei erhöhter Temperatur und unter Druck bewirkt Wasser mehr oder weniger vollständige Auflösung, doch werden die jodorganischen Verbindungen unter Abspaltung von Jodammonium u. s. w. zum grössten Theil zersetzt.

3. Organische Extractionsmittel, Alkohol, Äther, Chloroform u. dergl., lösen nur geringe Mengen Substanz mit Spuren Jod.

4. Mit conc. Schwefelsäure im Reagenzrohr erhitzt, löst sich die Schwammsubstanz unter Schäumen, Schwärzung und Ausstossen violetter Joddämpfe, die sich an den kühleren Stellen des Glases zu glänzenden Kryställchen verdichten. In ähnlicher Weise wirken conc. Salzsäure und Salpetersäure.

5. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Hornsubstanz bei fortgesetztem Kochen, unter allmählicher Entbindung von Jodwasserstoff und eigenthümlich riechenden andern Jodverbindungen und unter Verflüchtigung von Ameisensäure, Essigsäure, andern Fettsäuren und etwas Schwefelwasserstoff.

6. Alkalilaugen, Barytwasser u. dergl. lösen die Substanz beim Erwärmen ziemlich leicht bis auf einen Rest von 5 bis 7 Proc. unter Entwicklung von 2 bis 3,5 Proc. Ammoniak. Ähnlich, aber weniger stark lösend, wirkt Ammoniakwasser.

Nach dem Absättigen der Base durch Kohlensäure und Ausziehen des Trockenrückstandes mit Alkohol erhält man ein Extract, das beim Eindampfen eine amorphe syrupöse Masse zurücklässt, welche viel Jod in organischer Verbindung enthält und mit Millon's Reagenz eine starke Reaction auf Tyrosin gibt.

7. In der alkalischen Lösung der Spongiensubstanz erzeugt, nach der Übersättigung mit Salpetersäure, Silbernitratlösung nur einen geringen Niederschlag von Halogen- und Schwefelsilber; das organisch gebundene Halogen wird nicht gefällt. Bei anhaltendem Erhitzen der sauren Lösung, oder Eindampfen, besonders auf Zusatz von rauchender Salpetersäure, tritt Zersetzung ein, und das organisch gebundene gewesene Halogen scheidet

sich ganz oder nahezu vollständig in Form von Jodsilber, vermischt mit etwas Brom- und Chlorsilber, ab.

8. Wird die alkalische Lösung der Spongien-substanz genau neutralisirt und dann mit Silbernitrat im Überschuss versetzt, so lässt sich alles Jod als organisches Silbersalz, allerdings stark vermischt mit anderen organischen Silbersalzen, ausfällen. Bei fractionirter Fällung sind die ersten Niederschläge am reichsten an Jodverbindungen. Sämmtliche Niederschläge sind, bis auf eine Verunreinigung mit Schwefel- und Halogensilber, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Auch durch Lösungen anderer Schwermetalle, wie Kupfer und Blei, lassen sich in Salpetersäure lösliche jodorganische Salze fällen.

9. Eine eigenartige Zersetzung unter Verflüchtigung von Jodverbindungen scheint die Jod-spongien-substanz zu erleiden, wenn sie der Wirkung gewisser Fermente unterliegt, wie folgende Beobachtung beweisen dürfte:

Durch Meersand und Fragmente aller Art verunreinigte Abfälle von *Verongia plicifera*, Gerüstsubstanz und eingetrocknetes Fleischgewebe zu etwa gleichen Theilen enthaltend, hatte während etwa einer Woche feucht in einem lose bedeckten Glas an einem mässig warmen Ort gestanden, als sich eines Tages ein erst schwacher, dann immer intensiver werdender, an Jodoform erinnernder Geruch bemerkbar machte, welcher von dem inzwischen in schimmelige Zersetzung übergegangenen Inhalt des Glases ausging. Obgleich dieser eigenthümliche Geruch das Entweichen flüchtiger Jodverbindungen anzuzeigen schien, konnte in den durch einen warmen Luftstrom aus der Masse ausgetriebenen flüchtigen Zersetzungsproducten (wesentlich kohlen-saures Ammon und Wasser) Jod in erheblicher Menge nicht nachgewiesen werden; dennoch musste, wie die Analyse ergab, der Rückstand etwa  $\frac{1}{7}$  seines ursprünglichen Jodgehaltes eingebüsst haben. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die durch Wasser nicht oder kaum auslaugbare Jodsubstanz durch eine fermentative Einwirkung, wie bei der natürlichen Maceration, wohl, sei es durch Verflüchtigung, sei es durch Auflösung, in beträchtlicher Weise eliminirt werden kann. Nicht unmöglich ist es daher, dass die untersuchten Objecte, welche (mit Ausnahme der noch mit den eingetrockneten fleischigen Theilen umkleideten und fast schwarz erscheinenden *Verongia plicifera*) meist mehr oder weniger macerirt waren, von dem ursprünglich in ihnen enthaltenen Jod schon einen Theil verloren hatten und von Natur noch jodreicher sind, als sie sich bei der Analyse darstellten<sup>3)</sup>.

10. Bei der Zersetzung der Jodspongien-substanz wurden als organische Spaltungsproducte erhalten: Glycocoll, Leucin, Tyrosin und möglicherweise noch andere Amid-säuren; ferner, wohl

<sup>3)</sup> Es sei an dieser Stelle auf die Möglichkeit hingewiesen, dass auch der am Meeresstrande häufig wahrzunehmende eigenartig aromatische Geruch von Jodverbindungen herrührt, welche sich bei der Verwesung von Seepflanzen und -Thieren verflüchtigen, und dass bei der Gährung der zur Jodgewinnung vorbereiteten Tange ebenfalls ein Verlust an Jod durch Verflüchtigung eintreten kann.

secundär auftretend, niedere Fettsäuren und Ammoniak. Unter diesen ist das Tyrosin besonders bemerkenswerth, da es bei der Spaltung des gewöhnlichen Spongins nicht erhalten wird. Jod, bez. Jodwasserstoff, und Schwefelwasserstoff treten als secundäre anorganische Spaltungsproducte auf.

Obwohl es mir bei meinen Versuchen leicht war, aus der aufgeschlossenen Spongien-substanz die jodorganischen Spaltungsproducte in Form unlöslicher Metallsalze zu fällen, in diesen durch Fractioniren das Jod mehr und mehr anzureichern und durch Zersetzung (z. B. durch Schwefelwasserstoff) metallfreie Lösungen der noch unreinen Jodsubstanz (oder -Substanzen) zu erhalten, gelang es mir doch auf keine Weise, eine einheitliche Verbindung als Trägerin des Jods abzuscheiden. Die Versuche scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der gesuchten Verbindungen und mussten, nachdem das kostbare Material bald erschöpft war, vorläufig aufgegeben werden. Ich musste mich daher bis jetzt auf Vermuthungen über die Natur der in der aufgeschlossenen Spongien-substanz primär enthaltenen jodorganischen Körper beschränken, glaubte aber, angesichts der erhaltenen Zersetzungsproducte, nicht fehlzugehen in der Annahme, es müssten jodirte Amidosäuren vorliegen und zwar Jodamidofettsäuren oder Jodtyrosine oder beiderlei zugleich. Diese Vermuthung hat nun neuerdings eine, wenigstens theilweise, Bestätigung gefunden: Herrn Prof. Dr. E. Drechsel in Bern ist es, nach einer mir freundlichst zur Verfügung gestellten Mittheilung, bei einer demnächst zu veröfentlichenden Untersuchung über einen ähnlichen Gegenstand, gelungen, aus jodhaltigen Seethieren eine jodirte Amidofettsäure in kry-stallisirter Form zu erhalten.

Als natürlicher jodorganischer Complex muss demnach wohl ein jodirtes spongin-ähnliches Albuminoid angenommen werden. Ich möchte dieses zur Unterscheidung von der jodfreien Hornsubstanz der Ceratospongien, dem gewöhnlichen Spongin, als „Jodospongien“ bezeichnen, obwohl es, da ja in den Zersetzungsproducten der Schwamm-substanz Tyrosin nachgewiesen wurde, vielleicht nicht direct vom gewöhnlichen Spongin sich ableitet, mit dem es aber, entsprechend dem sehr verschiedenen Jodgehalt der Ceratospongien, in den verschiedensten Mischungen vorkommt. Die das Jodospongien begleitenden Brom und Chlor enthaltenden Complexe der Hornsubstanz wären dann als Bromospongien und Chlorospongien zu unterscheiden. —

Was nun die praktische Seite der Frage betrifft, nämlich die Möglichkeit technischer Ausnutzung der mitgetheilten That-

sachen, so scheint sich in den Jodspongien auf den ersten Blick ein neues, ausserordentlich reichhaltiges Material für die Gewinnung des Jods zu bieten, wenn man ihren Jodgehalt mit dem der bisher zur Jodgewinnung verwendeten Seegewächse und sonstigen Producte vergleicht:

Nach Graham-Otto geben 22 Th. feuchter Tang (wohl etwa 5 Th. trockenem Tang entsprechend) etwa 1 Th. Kelp, welcher nach Anderson, je nach Art und Herkunft der verarbeiteten Seegewächse, etwa  $\frac{1}{4}$  bis 2 Proc. Jodkalium liefert, also auf 100 Th. trockne Tangsubstanz berechnet etwa 0,04 bis 0,34 Theile. Der Durchschnitt aus letzteren Zahlen scheint noch zu günstig gegenüber dem aus folgender, wohl zuverlässigerer Grundlage (ebenfalls nach Graham-Otto) abgeleiteten mittleren Jodgehalt der Tange:

Bei einem im grossen Maassstab ausgeführten Versuch nach dem 1862 von der Jury der Londoner Weltausstellung prämiirten Destillationsverfahren von Stanford, nach welchem die vollkommenste Ausnutzung des Tangs erzielt werden soll, sind aus 1 Million k trockener Tange 1300 k Jod gewonnen worden, was einem Durchschnittsgehalt der Tange von etwa 0,13 Proc. Jod entsprechen würde<sup>4)</sup>. Der Jodgehalt der gehaltsreicheren Jodspongien, zu etwa 13 Proc. angenommen, würde demnach rund 100 mal so gross sein als der der Tangmassen.

In welchem Grade sich das Jod des Meerwassers in den Jodspongien concentrirt, ergibt sich annäherungsweise aus folgenden Angaben: Die Richtigkeit der Angaben von Marchand, wonach Seewasser im Liter etwa 9 mg Jodnatrium (= 7,6 mg Jod) enthalten soll, und von Sonstadt, wonach in 250 000 Th. Seewasser 1 Th. Calciumjodat (= 0,65 Jod) enthalten wären, vorausgesetzt, würde sich, wenn man beide Angaben combinirt, der Gehalt des Seewassers an Jod auf etwa 10 mg pro Liter berechnen (eine Zahl, die allerdings etwas hoch erscheint!), und es wäre demnach in 1 Gramm Schwammtrockensubstanz (Horngerüst) das Jod aus mindestens 130 Liter Seewasser aufgespeichert, während 1 g Tangsubstanz nur das Jod aus dem 100. Theil, 1,3 l, Seewasser gebunden enthielte.

Eine technische Ausbeutung der Jodspongien ist nun allerdings nur dann als nutzbringend anzusehen, wenn das Material in

grossen Massen leicht zu haben ist — und sei es auch nur in 100 mal geringerem Grade wie beim Tang — oder wenn bei der Abscheidung des Jods werthvolle Nebenproducte entfallen. Diese Voraussetzungen scheinen nun leider nicht zuzutreffen, denn nach den mir von fachmännischer Seite gewordenen Mittheilungen kommen die untersuchten Arten nicht in sehr grossen Mengen vor, zudem ist ihr Wachsthum ein langsames, und wenn auch nur geringe Meerestiefen in Betracht kommen, so würde die Jodspongien-Fischerei nur dann Aussicht auf praktische Durchführbarkeit haben, wenn es gelänge, die Schwämme in flachen, ruhigen Meeresbecken wie in Plantagen massenhaft zu züchten. Es sollte mich freuen, wenn meine Mittheilungen zu Versuchen in dieser Richtung die Anregung geben würden.

Die Verarbeitung der Jodspongien auf Jod wäre eine verhältnissmässig einfache und wenig kostspielige, umsomehr, als sich der gesammte Stickstoffgehalt nebenbei in Form von Ammoniumsalzen gewinnen liesse, während möglicherweise der grösste Theil des Kohlenstoffs als wirksame animalische Kohle Verwerthung finden könnte. —

## Über das Auftreten von Anthracen bei der Destillation roher Carbolsäure.

Von

Dr. H. Köhler.

In der Sitzung des oberschlesischen Bezirksvereins vom 8. März (S. 468 d. Z.) besprach Herr Director Zmerzlikar die Condensationsproducte, die bei der Destillation theersaurer Aluminiumverbindungen entstehen und fügte hinzu, dass das Studium derselben schon heute einen älteren Irrthum, der sich vor etwa 12 bis 14 Jahren in die Literatur ganz allgemein eingeschlichen habe, aufzuklären verspricht. Dieser Irrthum betrifft die seiner Zeit von Schulze beschriebene Bildung von Anthracen bei der Destillation von Carbolsäure.

K. E. Schulze hat allerdings (Lieb. Ann. 227, 143) gelegentlich der Mittheilung seiner Theorie der Theerbildung darauf hingewiesen, dass er bei der Destillation hochsiedender, in Anthracenöl vorkommender Phenole die Beobachtung gemacht habe, dass sich dieselben unter Wasserabspaltung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen condensiren, er erwähnt aber nicht das Auftreten von Anthracen unter den Condensationsproducten.

<sup>4)</sup> Von den jodreichsten Meeresalgen enthalten: *Fucus siliculosus* 0,142, *Fucus saccharinus* 0,23 (*A. Sarphasi*), *Laminaria clocestoni* und *L. flexicaulis* 0,28 bis 0,415 (Flückiger) Theile Jod in 100 Th. Trockensubstanz.