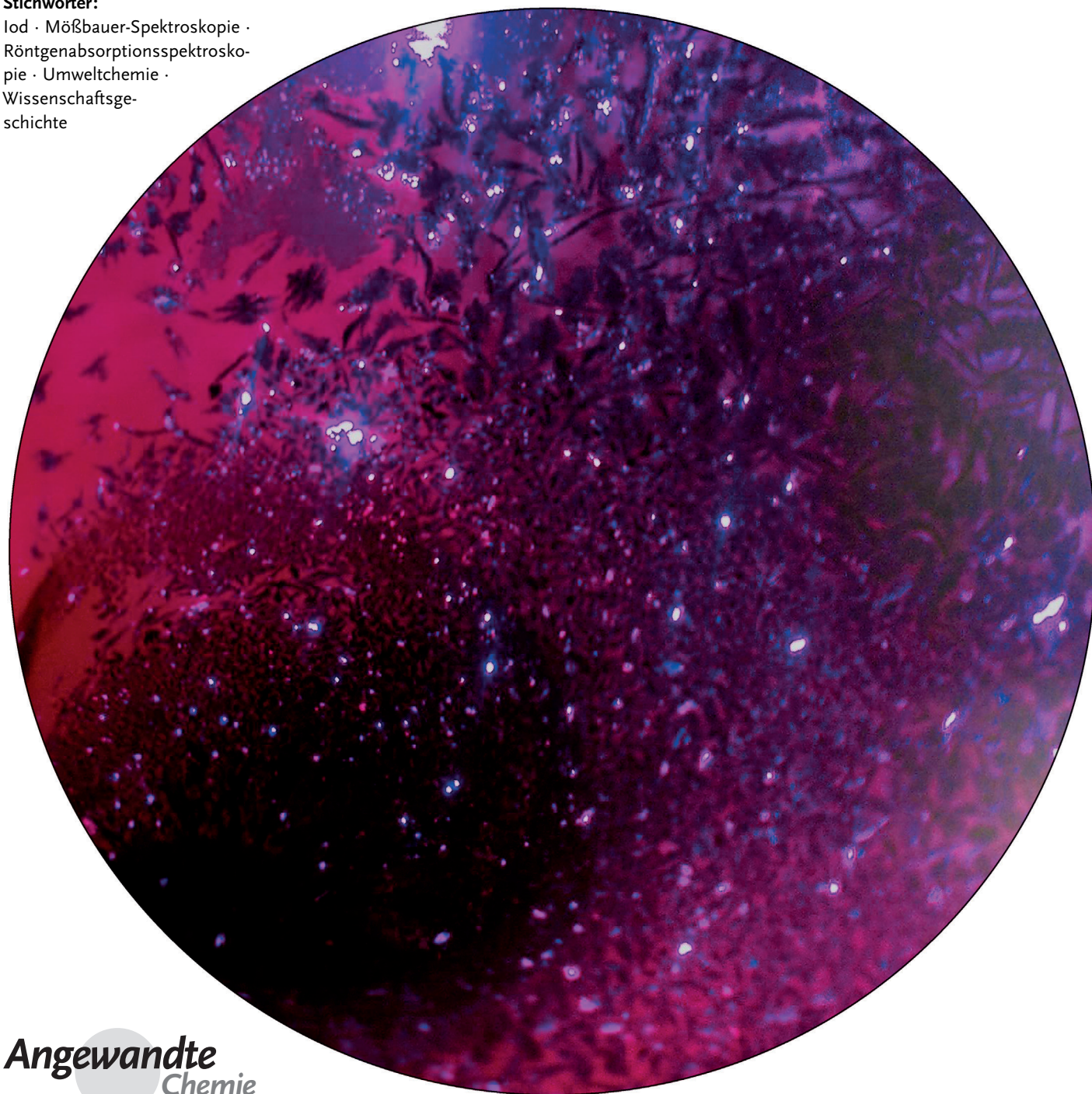


Zweihundert Jahre Iodforschung: ein interdisziplinärer Überblick über die derzeitige Forschung

Frithjof C. Küpper, Martin C. Feiters, Berit Olofsson, Tatsuo Kaiho, Shozo Yanagida, Michael B. Zimmermann, Lucy J. Carpenter, George W. Luther III, Zunli Lu, Mats Jonsson und Lars Kloo**

Stichwörter:

Iod · Mößbauer-Spektroskopie ·
Röntgenabsorptionsspektroskopie ·
Umweltchemie ·
Wissenschaftsgeschichte



Iod als neues Element wurde im Zusammenhang mit den Napoleonischen Kriegen 1811 entdeckt. Zum Anlass dieses zweihundertjährigen Jubiläums möchten wir auf die Geschichte der Erforschung und Nutzung dieses Elements zurückblicken und die vielen Facetten der Iodforschung beleuchten, die sich seit der Entdeckung herausgebildet haben. Iod beeinflusst viele Aspekte des Lebens auf der Erde und der menschlichen Zivilisation. Es wird in hohen Konzentrationen von marinen Algen akkumuliert, die die Ursache für einen bedeutenden Eintrag von Iod in die Küstenatmosphäre sind und dabei klimatische Prozesse beeinflussen. In marinen Sedimenten wird Iod als biophiles Element angesehen. Iod ist entscheidend für die Schilddrüsenfunktion von Wirbeltieren und damit von großer Bedeutung für die menschliche Gesundheit. Iod kommt in einer großen Zahl von Oxidationszuständen vor und zeichnet sich durch eine vielfältige supramolekulare Chemie aus. Iod ist einer Reihe analytischer Techniken zugänglich, und Iodverbindungen werden vielfach in organischen Synthesen eingesetzt. Elementares Iod wird in industriellen Größenordnungen produziert und findet ein breites Spektrum industrieller Anwendungen, insbesondere bei innovativen Werkstoffen wie Halbleitern – besonders auch in Solarzellen.

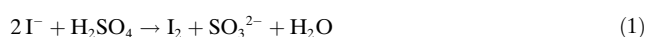
1. Historischer Hintergrund

Bereits der legendäre chinesische Kaiser Shen-Nung kannte vor rund 5000 Jahren die Kropf-verhindernden Eigenschaften von Iod in Meeresalgen, und das Wissen um diese Behandlungsmöglichkeit war in Griechenland zurzeit von Hippokrates bekannt.^[1] Trotz alledem wurde Iod nicht isoliert und als Element erkannt, bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts Bernard Courtois Braunalgen (*Laminaria* sp., *Fucus* sp.; Abbildung 1) auf ihr Potenzial als alternativer Rohstoff für Holzasche zur Produktion von Salpeter für die Napoleonische Kriegsmaschinerie untersuchte.^[2] Die Zugabe von konzen-

Aus dem Inhalt

1. Historischer Hintergrund	11803
2. Charakteristische Chemie	11805
3. Supramolekulare Wechselwirkungen von Iod, Iodid und Iodkohlenwasserstoffen	11805
4. Analytische Techniken für Iod und seine Verbindungen	11806
5. Organische Synthese	11806
6. Produktion und industrielle Anwendungen	11809
7. Materialforschung	11810
8. Solarzellen auf Grundlage der Leitfähigkeit von Polyiodiden	11811
9. Medizin und Physiologie	11814
10. Biochemie von Iod	11816
11. Atmosphärenchemie	11817
12. Marine Chemie	11818
13. Geochemie	11819
14. Radiochemie von Iod	11820

trierter Schwefelsäure führte nicht nur zu starker Korrosion seiner Kupfergefäße – er beobachtete auch die Bildung eines bisher unbekannten, violetten Dampfes aufgrund der Reaktion gemäß Gleichung (1).



Leider konnte Courtois wegen wirtschaftlicher Schwierigkeiten seine Forschung nicht fortsetzen. Es gelang ihm aller-

[*] Prof. F. C. Küpper

Scottish Association for Marine Science
Oban, Argyll, PA37 1QA, Schottland (Großbritannien)
E-Mail: fck@sams.ac.uk
Homepage: <http://www.smi.ac.uk/frithjof-kuepper>

Dr. M. C. Feiters
Dept. of Organic Chemistry, Institute for Molecules and Materials,
Radboud University Nijmegen (Niederlande)

Prof. B. Olofsson
Organic Chemistry, Stockholm University, Arrhenius Laboratory
(Schweden)

Dr. T. Kaiho
Kanto Natural Gas Development Co., Ltd., Chiba (Japan)

Prof. S. Yanagida
Center for Advanced Science and Innovation, Osaka (Japan)

Prof. M. B. Zimmermann

ETH Zürich (Schweiz)

Prof. L. J. Carpenter
Department of Chemistry, University of York (Großbritannien)

Prof. G. W. Luther III
College of Earth, Ocean and Environment, University of Delaware,
Lewes (USA)

Dr. Z. Lu
Department of Earth Sciences, Syracuse University (USA)

Prof. M. Jonsson, Prof. L. Kloo
Applied Physical Chemistry, Dept. of Chemistry, KTH Royal Institute
of Technology, SE-100 44 Stockholm (Schweden)
E-Mail: Larsa@kth.se



Abbildung 1. Braunalgen, besonders der Gattung *Laminaria* sp., sind die stärksten Iodakkumulatoren unter allen lebenden Systemen. Sie nutzen Iodid als einfaches, anorganisches Antioxidans. Bei Niedrigwasser reagieren hohe Iodidkonzentrationen an der Algenoberfläche mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon, was zu einem starken Strom von molekularem Iod in die Küstenatmosphäre führt und zur Aerosolbildung beiträgt. (Photographie: FCK, aufgenommen an der Küste von Dunstaffnage in der Nähe von Oban, Schottland, bei Niedrigwasser).

dings, zwei befreundete Chemiker, Charles Bernard Desormes und Nicolas Clément, für die Weiterführung seiner Studien zu gewinnen – zusammen mit André M. Ampère und Joseph Louis Gay-Lussac. Clément trug über die Befunde stellvertretend für Courtois am kaiserlichen Institut Frankreichs (Conservatoire des Arts et Métiers, wo er eine Professur innehatte) am 29. November 1813 vor, was in der Originalveröffentlichung in den *Annales de Chimie* resultierte (Abbildung 2).^[3] Diese Arbeit verwendete bereits den Namen „iode“ für die neue Substanz, „wegen der schönen violetten Farbe ihres Dampfes“ (abgeleitet vom griechischen *ιώδης* oder *ιοειδής* d.h. violett), und sie erwähnt das metallische Aussehen der festen, elementaren Form. Kurz danach, am 6. und 20. Dezember desselben Jahres, präsentierte Gay-Lussac seine Ergebnisse über die Verbindungen, die dieses neue Element mit anderen Elementen eingeht.^[4] Die Vorstellung, dass wissenschaftlicher Gedankenaustausch trotz



Frithjof C. Küpper wurde kürzlich auf den Lehrstuhl für Marine Biodiversität an der University of Aberdeen berufen. Zuvor war er Reader für Biochemie der Algen bei der Scottish Association for Marine Science. Er erhielt einen gemeinsamen, deutsch-französischen Doktorgrad nach einem Promotionsstudium bei Bernard Kloareg (Roscoff) und Dieter G. Müller (Konstanz) und arbeitete anschließend als Postdoktorand bei Alison Butler (Santa Barbara). Er leitete ein internationales Konsortium, das zeigen konnte, dass die Anreicherung von Iodid in großen Braunalgen ein anorganisches Antioxidans bereitstellt – das erste, das aus einem lebenden System bekannt ist.

Découverte d'une substance nouvelle dans le Vareck.

PAR M. B. COURTOIS (1).

Les eaux-mères des lessives de Vareck contiennent en assez grande quantité une substance bien singulière et bien curieuse ; on l'en retire avec facilité : il suffit de verser de l'acide sulfurique sur ces eaux-mères et de chauffer le tout dans une cornue dont le bec est adapté à une alonge, et celle-ci à un ballon. La substance qui s'est précipitée sous la forme d'une poudre noire-brillante, aussitôt après l'addition de l'acide sulfurique, s'élève en vapeur d'une superbe couleur violette quand elle éprouve la chaleur ; cette vapeur se condense dans l'alonge et dans le récipient, sous la forme de lames cristallines très-brillantes et d'un éclat égal à celui du plomb sulfuré cristallisé ; en lavant ces lames avec un peu d'eau distillée, on obtient la substance dans son état de pureté.

(1) Cette découverte a été annoncée le 6 décembre, à la séance de la première classe de l'Institut, par M. Clément.

Abbildung 2. Titelseite von Courtois' historischer Veröffentlichung, die über die Entdeckung von Iod berichtet.

des laufenden Krieges, in den der Großteil Europas damals verwickelt war, noch funktionierte, ist faszinierend. Der führende britische Chemiker dieser Zeit, Sir Humphry Davy, korrespondierte mit seinen französischen Kollegen (die Post zwischen den verfeindeten Ländern wurde von Schmugglern und Kartellen transportiert), woraufhin ihm freies Geleit nach Frankreich genehmigt wurde (mit Napoleons persönlicher Genehmigung). Ampère gab ihm eine Probe der neuen Substanz, was Davy dazu brachte, seine eigenen Forschungen über Iod zu beginnen (Davy reiste mit einem tragbaren chemischen Experimentierkasten). Anfangs glaubte Davy, dass es sich bei Iod nur um eine Chlorverbindung handele, gelangte jedoch zur Überzeugung, dass es sich um ein neues Element handeln musste,^[5] und fand sich für eine Weile in einem Disput mit Gay-Lussac über die Entdeckerrechte (obwohl sowohl Davy als auch Gay-Lussac immer Courtois als Entdecker von Iod anerkannten). Trotz des wissenschaftlichen Ruhms der Entdeckung und des wachsenden kommerziellen Interesses an Iod (z.B. zur Wundbehandlung) konnte Courtois keinen Gewinn aus seinen Entdeckungen ziehen und starb am 27. September 1838 in Armut, im Alter von nur 62 Jahren.^[6] Die Iodproduktion aus Meeresalgen wurde ein bedeutender Wirtschaftszweig in Europas Küstenregionen, besonders in Teilen der Bretagne, Normandie, Irlands und Schottlands, und wird in zahlreichen historischen und Reiseberichten dieser Gegenden erwähnt (z.B. Lit. [7]).

2. Charakteristische Chemie

Iod gehört zur 17. Gruppe des Periodensystems, den Halogenen, und teilt viele der charakteristischen Eigenschaften dieser Elemente, wie eine hohe Elektronegativität (2.66 auf der Pauling-Skala) und eine p^{n-1} -Valenzkonfiguration. Diese Eigenschaften machen Iod hoch reaktiv und tauglich für radikalische Reaktionen. Wegen seiner hohen Elektronegativität gibt es Iodide der meisten Elemente, in denen Iod den formalen Oxidationszustand $-I$ einnimmt. Iod ist in Verbindungen mit formalen Oxidationszuständen von $-I$ bis $+VII$ bekannt. Stark positive formale Oxidationszustände sind vor allem in Verbindungen mit den sehr elektronegativen Elementen Sauerstoff und Fluor anzutreffen. Wegen der hohen Polarisierbarkeit von Iod enthalten die chemischen Bindungen mit den elektropositiveren Elementen im Periodensystem einen gewissen kovalenten Bindungsanteil. Daher ist die Strukturchemie von Iodidverbindungen etwas komplexer als die von anderen Halogenen. Wie für andere Halogencongeneren werden molekulare Verbindungen dann eingegangen, wenn der Unterschied in der Elektronegativität klein ist, aber auch für größere Unterschiede werden oft ketten- und schichtartige Strukturen beobachtet – eher als einfache ionische Verbindungen, die nur von den elektrostatischen Eigenschaften und der Größe der Ionen bestimmt werden. Zu den gut bekannten Beispielen gehören AuI (kettenartige Struktur), CdI_2 (Schichtstruktur) oder ReI_3 (kettenartige Struktur von Re_3I_9 -Einheiten). Es ist auch erwähnenswert, dass Iodide hoch geladener Kationen zur Instabilität durch Reduktion tendieren, wobei Iodid sein Valenzelektron verliert und neutrales Iod bildet. Genauso wie bei anderen Halogenen führt die Valenzelektronenkonfiguration dazu, dass I_2 der stabile Elementarzustand unter Standardbedingungen ist, wobei eine direkte I-I-Einfachbindung vorliegt. Das I_2 -Molekül ist dafür bekannt, Charge-Transfer-Verbindungen mit einer großen Zahl von Reaktanten einzugehen, in denen Iod als Elektronendichteakzeptor (Lewis-Säure) fungiert – z. B. mit aromatischen Molekülen. Mit stark nucleophilen Donoren, wie organischen Aminen, tendiert molekulares Iod dazu, heterolytisch gespalten zu werden, wobei I^- -Ionen entstehen. Sowohl heterolytische als auch homolytische Spaltung wird in Alkylierungen beobachtet, in denen Alkyljodide sehr nützliche Reaktanten für Synthesen sind. Im Alltag ist Iod am besten für seine Anwendung als Desinfektionsmittel in wässriger Lösung bekannt (Iodtinktur).

3. Supramolekulare Wechselwirkungen von Iod, Iodid und Iodkohlenwasserstoffen

In Lösung nimmt I_2 typischerweise Elektronen von Molekülen des Lösungsmittels (Abbildung 3) in sein niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) auf. Dies senkt die

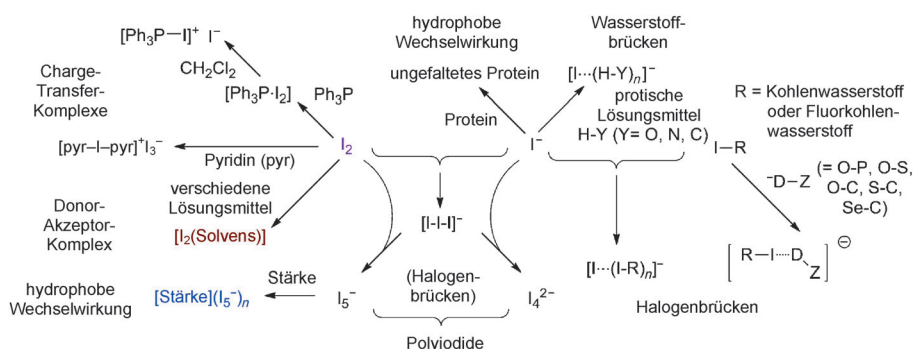


Abbildung 3. Übersicht der supramolekularen Chemie von I_2 , I^- und RI .

Übergangsenergie vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Iodmoleküls zu seinem LUMO, wobei sich die Farbe vom typischen Iodviolett zu Braun und anderen Farben ändert. Abhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels als Elektronendonator werden Absorptionsbanden von 520–540 nm in Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen, von 490–510 nm in aromatischen Lösungsmitteln und von 450–480 nm in Alkoholen und Aminen gemessen.^[8] Mit sehr guten Elektronendonoren wie Triphenylphosphin und Pyridin können Charge-Transfer-Komplexe der Typen $[Ph_3P-I]^+ I^-$ und $[pyr-I-pyr]^+ I_3^-$ gebildet werden (Abbildung 3). I_2 wird deshalb als weiche Lewis-Säure angesehen, und es ist logisch, dass es auch eine Affinität für die weiche Lewis-Base I^- zeigt ($K_{ass} = 723 M^{-1}$).^[9] I_3^- ist die aktive Spezies in Salzen mit kationischen, oberflächenaktiven Substanzen (Iodophoren) in Desinfektionsmitteln, und das Redoxpaar I^-/I_3^- ist der Elektronendonator in Solarzellen des Grätzel-Typs (siehe Abschnitt 8).^[10] Unter guten Bedingungen (wie der Stabilisierung von linearen Polyiodiden durch das hydrophobe Innere eines Stärkemoleküls)^[11] kann I_3^- mit weiteren I_2 -Molekülen assoziieren, um I_5^- -Ionen und größere Einheiten zu bilden (Abbildung 3). Assoziationen mit I^- ergeben I_4^{2-} , weitere Polyiodid-Ionen sind ebenfalls bekannt^[9] (siehe Abschnitt 7).

In seiner elementaren Form, I_2 , hat Iod das niedrigste Reduktionspotential unter den Halogenen (F, Cl, Br, I), und das resultierende Anion, I^- , ist viel größer und auch sehr viel polarisierbarer („weich“ gemäß dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (hard and soft acids and bases, HSAB))^[12] als die anderen Halogenide; es ist der schwächste H-Brückenakzeptor, und seine konjugierte Säure HI ist die stärkste in der Halogenserie. In der Koordinationschemie stellen seine Eigenschaften als σ - wie auch π -Donor das Iodid an das Ende der spektrochemischen Reihe mit extrem schwacher Ligandenfeldaufspaltung, was bedeutet, dass z. B. d-d-Übergänge ($t_{2g} \rightarrow e_g$ in einer oktaedrischen, $e \rightarrow t_2$ in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung) bei niedriger Energie stattfinden und damit auch zu High-Spin-Konfigurationen koordinierender Übergangsmetallionen führen. Das Ion ist relativ hydrophob und findet sich am extrem chaotropen Ende der so genannten Hofmeister-Serie, was bedeutet, dass es die Oberflächenspannung von Lösungsmitteln stark senkt und dass es andere gelöste Stoffe „salzig“ („salts in“) macht (z. B. Peptide). Außerdem wechselwirkt es sehr stark mit ungefalteten Proteinen.^[13] Die Solvatation von Iodid-Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln ist mit Röntgenabsorptions-

spektroskopie untersucht worden.^[14] Dabei konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln vom Ausmaß abhängt, mit dem sterische Wechselwirkungen H-Brücken von Lösungsmittelmolekülen zu Iodid ermöglichen. Iodid kann von bis zu zehn Lösungsmittelmolekülen mit H-Brücken gebunden werden (wie im Fall von Wasser) oder auch von nur wenigen (bei sperrigeren Molekülen wie Dimethylformamid oder *tert*-Butylalkohol). Das Ausmaß der Dissoziation von organischen Pyridiniumiodid-Salzen, wie 1-Ethyl-4-methoxycarbonylpyridiniumiodid, ist lösungsmittelabhängig. Dieser Effekt ermöglicht die Nutzung des λ_{max} -Wertes der Lichtabsorption dieser Salze als Polaritätsindex für Lösungsmittel (Kosower-Z-Wert).^[15]

Das Iodatome im Iodkohlenwasserstoff hat die Eigenschaften einer Lewis-Säure (Elektronenakzeptor), die in Fluorkohlenwasserstoffen wegen der stark elektronegativen Fluorsubstituenten noch ausgeprägter sind (die ihrerseits zu elektronegativer sind, um als Lewis-Säure zu fungieren).^[16] Dies führt zu einem Typ nichtkovalenter Wechselwirkung, die wegen ihrer offensichtlichen Analogie zur Wasserstoffbrücke als Halogenbrücke (halogen bond; XB, wobei X für Halogen und B für eine Lewis-Base steht) bezeichnet wird (Abbildung 3). Halogenbrücken werden nun als wichtiger Faktor in der Erforschung und Entwicklung kristalliner Substanzen angesehen,^[17] zusätzlich zu Van-der-Waals-, π - π - und H-Brücken-Wechselbeziehungen. Die Assoziation von I_2 - I^- zu I_3^- ergibt eine der stärksten bekannten Halogenbrücken [180 kJ mol^{-1}].^[18] Es wird angenommen, dass an der Wechselwirkung des wichtigsten iodhaltigen Biomoleküls, des Schilddrüsenhormons Thyroglobulin, mit seinen Rezeptoren und dem Enzym, das seine Desiodierung katalysiert, Halogenbrücken der Typen $\text{C-I}\cdots\text{O}=\text{C}$ ^[19] und $\text{C-I}\cdots\text{Se-C}$ (Selenocystein)^[20] beteiligt sind. Auf dem Gebiet supramolekularer Rezeptoren für die Bildung von Iodidkomplexen gibt es jetzt Wirt-Gast-Systeme, in denen Iodid über Halogenbrücken an einen Rezeptor mit Monoiodperfluorphenylgruppen gebunden ist^[21] [zusätzlich zu denen mit $\text{N-H}\cdots\text{I}$]^[22] und (Triazol) $\text{C-H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücken], sowie Wechselwirkungen mit weichen Lewis-Säuren wie Hg in Mercuracarboranden.^[23]

4. Analytische Techniken für Iod und seine Verbindungen

In diesem Abschnitt werden wir die Wirkung verschiedener Typen von Strahlung auf Iod diskutieren, insbesondere des gesamten elektromagnetischen Spektrums (Spektroskopie). Außerdem werden Anwendungen in der Strukturaufklärung von Iodverbindungen sowie der Einsatz von Iodverbindungen für andere Zwecke behandelt.

Einen Überblick über spektroskopische Methoden und über Anwendungen von Iod und seinen Verbindungen liefert Tabelle 1. ^{129}I ist einer der wenigen Kerne, die für die Mößbauer-Spektroskopie geeignet sind, wobei eine $27.7\text{-keV-}^{66}\text{Zn}/^{129}\text{Te}$ -Quelle verwendet wird^[24] (dieses und andere wichtige Iodisotope werden in Abschnitt 14 detailliert behandelt). In Kombination mit Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde mit dieser Technik beispielsweise die Struktur

des Iodstärkekomplexes aufgeklärt.^[11b] Der wohl wichtigste Aspekt der Wechselwirkung von Iod und Iodverbindungen mit Röntgenstrahlen ist der starke Kontrast wegen der großen Zahl von Elektronen aufgrund seiner hohen Kernladungszahl. Die Anwendung von Iod und seinen Verbindungen als Röntgenkontrastmittel wird in Abschnitt 6 diskutiert. In jüngerer Vergangenheit wurde das Potenzial der Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES, und Extended X-ray absorption Fine Structure, EXAFS) zur Aufklärung der Elektronenvalenz (XANES) und der geometrischen Struktur (EXAFS) von iodhaltigen Verbindungen erkannt.^[25]

Die iodhaltigen molekularen Kationen und Fragmente, die in der Massenspektrometrie durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) entstehen, zeigen keine Satellitenpeaks, im Unterschied zu denen von Chlor und Brom, die charakteristische $(A/(A+2))$ -Isotopenverteilungen aufweisen. Da die C-I-Bindung relativ schwach ist (die homolytische und heterolytische Bindungsdissoziationsenergie von CH_3I beträgt 234 bzw. 887 kJ mol^{-1}), wird das ursprüngliche molekulare Ion ein Elektron aus der C-I-Bindung verlieren, was in schneller Fragmentierung zu entweder R^+ und I^- oder – wegen der relativ niedrigen Ionisierungsenergie von I ($1008.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) – in R^\bullet und I^\bullet resultiert. In IR-Absorptionsspektren erscheinen die C-I-Streckschwingungen bei niedrigeren Frequenzen als diejenigen anderer Halogene, und sie hängen vom Hybridisierungszustand (sp^3 oder sp^2) der C-Atome ab – generell liegen sie bei $610\text{--}485$ für aliphatische und $1061\text{--}1057 \text{ cm}^{-1}$ für aromatische Verbindungen, wo sie mit anderen Streck- und Deformationsübergängen überlappen können. Resonanz-Raman-Spektroskopie ermöglicht die spezifische Messung von Schwingungsfrequenzen, die mit einem UV/Vis-Chromophor assoziiert sind (wie die von Polyiodiden).^[11b,24] Der Kern von ^{127}I mit seinem Spin von $5/2$ ist nicht für NMR-Spektroskopie zugänglich, im Unterschied zum häufigsten Fluorisotop (^{19}F , Kernspin $1/2$). Auch ist keine Wechselwirkung mit anderen Kernen zu verzeichnen. In einigen EPR-Spektren, beispielsweise denen von einem I-gebundenen Nitroxidradikal^[26] oder dem Halogen-verbrückten Komplex eines Nitroxidradikals mit einem Iodfluorkohlenwasserstoffmolekül,^[27] kann die erwartete Kopplung zu einem Iodkernspin nicht beobachtet werden, vermutlich wegen zu schneller Kernrelaxation. Trotzdem können in einigen Fällen, in denen Radikale mit Iodzentren (oder Iod in Zentrumsnähe) auftreten, charakteristische Sextetts von Hyperfeinkopplungsstrukturen beobachtet werden, hervorgerufen vom Kernspin von ^{127}I ($I = 5/2$) – beispielsweise im Fall des σ^* -Radikals und der Iodradikale, die aus RI durch Elektroneneinfang in Lösung entstehen,^[28] sowie bei Radikalen, die durch Bestrahlung von KIO_4 -Kristallen in Gegenwart von O^{2-} ^[29] gebildet werden. Weitere analytische Techniken werden in anderen Teilen dieses Aufsatzes diskutiert (siehe insbesondere Abschnitt 12).

5. Organische Synthese

Viele iodhaltige – organische wie anorganische – Verbindungen werden häufig als Reagentien in organischen

Tabelle 1: Überblick über die analytischen Techniken, die in der Iodchemie eingesetzt werden. Radioisotope werden in Abschnitt 14 behandelt.

Iodverbindung	Partikel	Wechselwirkung	Ergebnis	Anwendung
Iodkohlenwasserstoffe	(70 eV) Electron-Impact-Massenspektrometer	Ionisierung, Fragmentierung	$RI \rightarrow [RI]^+ \rightarrow R^+ + I^+$ oder $R^+ + I^+$	Strukturaufklärung
Iodkohlenwasserstoffe	radioaktive Quelle, Elektroneneinfang; Mikrowellenklystron	Hyperfeinaufspaltung des EPR-Signals durch den I-Kernspin ($I = 5/2$)	$RI + e \rightarrow [RI]^- \rightarrow R^- + I^-$	Elektronenkonfiguration iodhaltiger Radikale
^{129}I	27.7 keV γ -Strahlung von ^{129}Te	Kernübergänge: Mößbauer-Spektroskopie	nukleare Hyperfeinwechselwirkungen, Isomerenverschiebungen	Charakterisierung der chemischen Umgebung von Iod
$^{129}I, ^{131}I$	–	β^- -Emission (0.189 oder 0.970 MeV)	Radio-Imaging	medizinische bildgebende Verfahren
Iodverbindungen/Komplexe	Röntgenstrahlen an der K- (31 keV) oder L- Kante (4–5 keV) von Iod	röntgeninduzierte Elektronendiffraktion (EXAFS, XANES)	radiale Verteilungsfunktion	Charakterisierung der chemischen Umgebung von Iod
iodhaltige Kontrastmittel	Röntgenstrahlen	Streuung durch Iodkerne	Kontrast im Röntgenbild	medizinische bildgebende Verfahren
I_2 in Lösung oder als Komplex	UV/Vis	Absorption	Spektrum	Charakterisierung von Verbindung/Komplex
Gefärbte I-Verbindungen oder Komplexe	UV/Vis	Resonanz-Raman, IR-Emission	Schwingungsspektrum des Chromophors	Strukturaufklärung
1-Ethyl-4-methoxycarbonylpyridiniumiodid in verschiedenen Lösungsmitteln	UV/Vis	Absorption	lösungsmittelabhängiger λ_{max} -Wert	Kosower-Z-Wert: Lösungsmittelpolaritätsindex
Iodkohlenwasserstoffe	Infrarot	Absorption	C-I-Dehnung bei 610–485 (aliphatisch) oder 1061–1057 cm^{-1} (aromatisch)	Strukturaufklärung
$(I_2)_x \dots (I^-)_n$ (Polyiodide) in Stärke	sichtbares Licht	Absorption	blauer Komplex in Gegenwart von I_2 und I^-	Iodometrie: Redox titration mit dem Stärke-Iod-Iodid-Komplex als Indikator
I_2	–	Addition an C=C-Bindungen in Lipiden	Massenzunahme, korreliert mit der Zahl an C=C-Bindungen	Iodzahl: Bestimmung des Anteils ungesättigter Bindungen in Fetten
AgI	Wasser	Kristallisationskerne	größere Wolken	künstlicher Regen
I^-	Voltammetrie	HgI ₂	$Hg + 2I^- \rightarrow HgI_2 + 2e^-$	Bestimmung von I^-
IO_3^-	Voltammetrie	Reduktion	IO_3^- zu I	Bestimmung von IO_3^-
IO_3^-	sichtbares Licht	Absorption	Umwandlung zu I_3^-	Bestimmung von IO_3^-

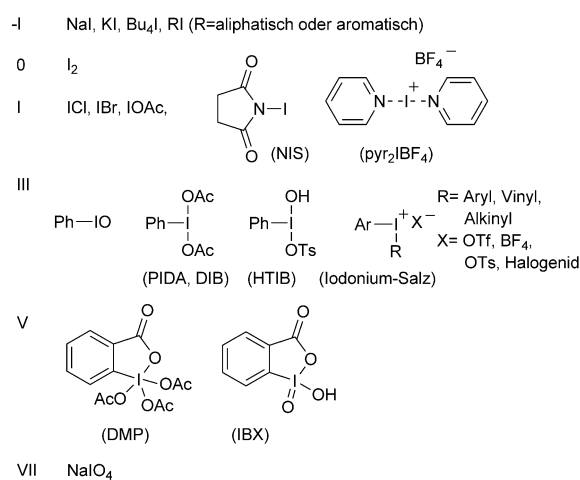
Synthesen eingesetzt. Molekulares Iod findet vor allem in Iodierungen, Oxidationen und als Lewis-Säure Verwendung.^[30] Iodreagentien mit dem Oxidationszustand $-I$ oder $+I$ liefern nucleophile bzw. elektrophile Iod. Polyvalente Iodverbindungen sind eine separate Klasse iodhaltiger Reaktanten, deren Oxidationszustand von $+III$ bis $+VII$ reicht, was das Iod hoch elektrophil macht.^[31] Zwar wurden die ersten hypervalenten Iodverbindungen bereits 1886 hergestellt,^[32] allerdings sind den Syntheschemikern die Vorzüge dieser Verbindungsklasse erst in jüngerer Vergangenheit bewusst geworden, was zu einem Aufschwung in vielzähligen Anwendungsbereichen geführt hat.^[33]

Iodierungen, Oxidationen und C-C-Bindungsbildung sind die wichtigsten Transformationen, die mit Iodreagentien erreicht werden können. Sie veranschaulichen die Vielfalt dieser selektiven, ungiftigen und umweltverträglichen Reagentien (Abbildung 4).

Iodierungen organischer Verbindungen können durch nucleophile Substitution erreicht werden, wobei Iodid als gutes Nucleophil für eine Reihe elektrophiler Verbindungen wirkt. Anorganische Salze wie NaI und KI werden oft für diesen Zweck eingesetzt, wenngleich organische Salze wie

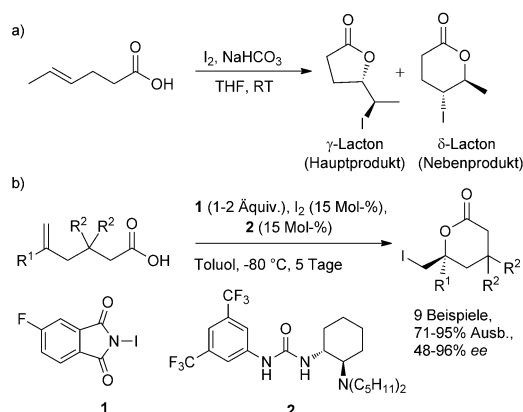
$(Bu_4N)I$ wegen ihrer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln effizienter sein können.

Oxidationsstufe:


Abbildung 4. Gängige Iodreagentien in der organischen Synthese. Tf= Trifluormethansulfonyl, Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

Molekulares Iod oder KI können zusammen als Oxidationsmittel für die elektrophile Iodierung von Arenen, Phenolen, Anilinen und Heterocyclen eingesetzt werden.^[30a] Die Iodierung von Alkenen und Alkinen mit I₂ gelingt mit cyclischen Iodonium-Ionen und anschließender Ringöffnung durch ein Nucleophil (Iodid oder das Lösungsmittel), was in stereospezifischer Disubstitution resultiert. Alkane können auch durch Umsetzung mit I₂ und einem Oxidationsmittel iodiert werden. *N*-Iodsuccinimid (NIS) wird als Iodquelle in Radikalreaktionen und für verschiedene elektrophile Iodierungen eingesetzt, beispielsweise die enantioselektive Halogencyclisierung von Polyprenoiden, die durch chirale Phosphoramidite katalysiert wird.^[34]

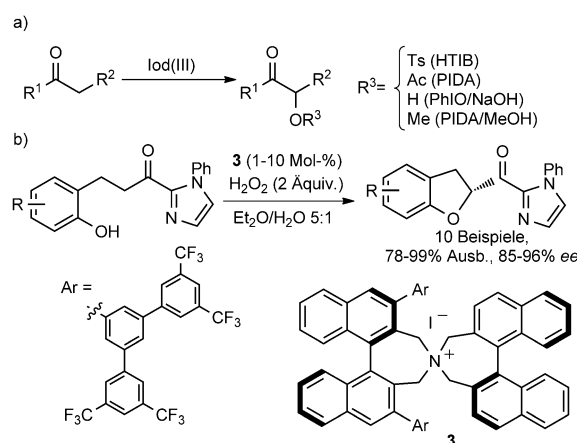
Die erste Iodlactonisierung wurde vor mehr als einem Jahrhundert beschrieben.^[35] Die Reaktion einer Alkenylsubstituierten Carbonsäure mit molekularem Iod unter basischen Bedingungen liefert ein Iodlacton durch Addition von Iod über die Doppelbindung und anschließendem Ringchluss (Schema 1).^[30b,36] Die Reaktion kann katalysiert werden, um die *endo/exo*-Selektivität zu verbessern,^[37] und wurde in zahlreichen Totalsynthesen als zuverlässiger Weg zur Schaffung neuer Stereozentren eingesetzt.^[36,38] Die Verwendung eines chiralen Organokatalysators ermöglicht eine hochgradig enantioselektive Iodlactonisierung (Schema 1 b).^[39]



Schema 1. Iodlactonisierung.

Hypervalente Iodreagentien sind milde und effiziente Oxidationsmittel für eine Reihe funktioneller Gruppen.^[31a,40] Mit Dess-Martin-Periodinan (DMP) wurde 1983 ein effizientes, mildes, selektives und metallfreies Oxidationsmittel für Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen entwickelt.^[41] Diese Reaktion wurde vielfach in Totalsynthesen angewendet, bei denen stärkere Oxidationsmittel wegen der Präsenz anderer funktioneller Gruppen unbrauchbar sind.^[42] Jüngere Entwicklungen mit 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) haben das Spektrum Iod(V)-vermittelter Reaktionen über die Oxidation von Alkoholen hinaus erweitert.^[42,43]

Die α -Oxidation von Carbonylverbindungen gelingt mit verschiedenen Iod(III)-Reagentien und liefert auf diese Weise funktionell vielseitige Zwischenprodukte für die Synthese einer Reihe von Heterocyclen und Naturstoffen



Schema 2. α -Oxidation von Carbonylverbindungen.

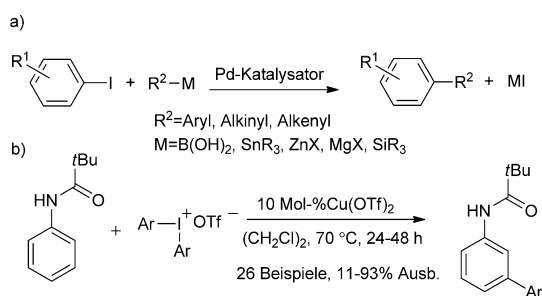
(Schema 2 a).^[44] Eine hochgradig enantioselektive oxidative Cyclooveretherung (stöchiometrisch in Wasserstoffperoxid und unter Nutzung des chiralen quartären Ammoniumiodid-Katalysators **1** als Quelle der asymmetrischen Induktion) wurde kürzlich vorgestellt (Schema 2 b).^[45] Als aktives Oxidationsmittel wurden Hypiodit (IO⁻) oder Iodit (IO₂⁻) angesehen, die infolge der Oxidation von Iodid durch Wasserstoffperoxid entstehen.

Die oxidative Desaromatisierung von Phenolen zu Cyclohexadienonen kann leicht mit Iod(III)-Reagentien oder IBX erreicht werden,^[46] was Zwischenprodukte liefert, die für die Naturstoffsynthese geeignet sind.^[47] Andere typischerweise von hypervalentem Iod vermittelte Reaktionen umfassen oxidative Arylkupplungen, Dehydrierung von Ketonen, Aziridinierung, Epoxidierung, Umlagerungen, Fragmentierungen und Entschützen von Dithianen.^[31b] In jüngerer Zeit wurden katalytische Reaktionen entwickelt, die eine stöchiometrische Menge Oxidationsmittel (wie *m*-Chlorperbenzoesäure, *m*CPBA) und eine katalytische Menge Aryliodid nutzen, um Iod(III) oder Iod(V) in situ zu bilden.^[48]

Die Oxidation von Alkoholen und Aldehyden zu Ethern, Amiden und Nitrilen kann mit Iod in basischer Lösung durchgeführt werden.^[30b] Unter diesen Bedingungen lassen sich auch Thiole effizient zu Disulfiden oxidieren, und das Gleiche gilt für die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden über die Bildung eines Iodsulfonium-Ions mit anschließendem nucleophilem Angriff durch Thiol oder Wasser. Die Reaktion wird oft in O-Glycosylierungen eingesetzt, wobei ein Sulfidsubstituent an der anomeren Position ersetzt wird.^[30b] Umsetzung eines Methylketons mit Iod unter basischen Bedingungen resultiert in oxidativer Spaltung zur entsprechenden Carbonsäure und Iodoform (CHI₃). Natriumperiodat dihydroxyliert Alkene in Gegenwart eines Metallkatalysators, und die erhaltenen vicinalen Dirole können zu zwei Carbonylverbindungen gespalten werden.^[49]

Die Bildung von C-C-Bindungen ist eine wichtige Reaktionsklasse. Metallorganische Kreuzkupplungen sind wichtige Hilfsmittel zur C-C-Kupplung geworden,^[50] wie die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2010 an Heck, Noyori und Suzuki belegt.^[51] In der klassischen Ullmann-Reaktion werden Biaryle aus Aryliodiden über eine Kupfer-vermittelte

Kupplung synthetisiert.^[52] Kreuzkupplungen umfassen nun eine Reihe von Aryl-, Alkynyl- und Alkenylhalogeniden mit verschiedenen metallhaltigen Reaktanten. Iodide sind am reaktivsten, während Bromide und Chloride generell deutlich härtere Bedingungen erfordern (Schema 3 a).^[53]



Schema 3. Metallkatalysierte C-C-Bindungsbildung: a) Kreuzkupplung; b) C-H-Aktivierung.

Alkyljodide sind hervorragende Alkylierungsreagentien für eine Reihe von Nucleophilen, inklusive Enolaten. Hypervalente Iodreagentien können auch für die Bildung von C-C-Bindungen eingesetzt werden, beispielsweise zur Arylierung von Enolaten mit Diaryliodonium-Salzen, um α -arylierte Carbonylverbindungen zu bilden.^[54] Biaryle können auch durch metallkatalysierte C-H-Aktivierung von Arenen und Kupplung mit Diaryliodonium-Salzen synthetisiert werden, wie es die *meta*-selektive Kupfer-katalysierte Arylierung von Aniliden zeigt (Schema 3 b).^[55] Ein weiterer Fortschritt jüngerer Datums ist die metallfreie Kreuzkupplung von elektronenreichen Arenen über Diaryliodonium-Zwischenprodukte.^[56]

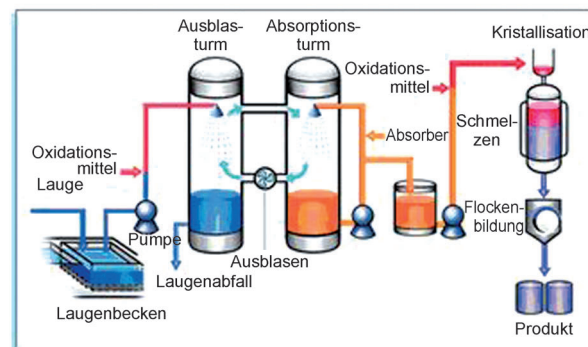
Ein Überschuss von HI wird klassischerweise in der Spaltung von Alkylethern eingesetzt. Iod wird oft als Katalysator zum Schutz von Carbonylgruppen als Acetale oder Dithioacetale eingesetzt, aber auch in der Acetylierung von Alkoholen. Unter solchen Reaktionsbedingungen wird eine Spur HI gebildet, das als der eigentliche Katalysator fungiert.^[57] Iod wird auch in der Synthese von Heterocyclen eingesetzt, beispielsweise zur Herstellung von Pyrrolen aus 1,4-Diketonen und Aminen.^[30b]

6. Produktion und industrielle Anwendungen

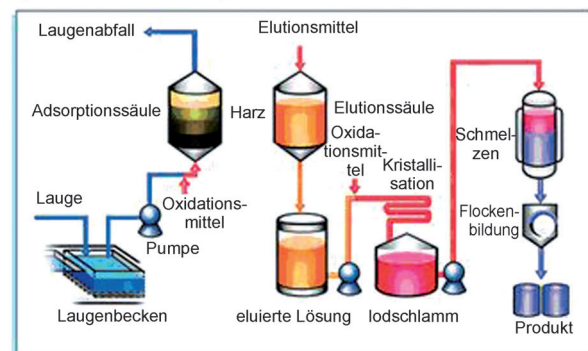
Die Konzentration von Iod in Braunalgen ist so hoch, dass diese marinen Algen seit der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts als Rohstoff für die Iodproduktion genutzt worden sind. Heute erfolgt die Iodproduktion in Gegenden, in denen Laugen aus Erdgas- und Ölfeldern hohe Iodkonzentrationen enthalten, und außerdem in chilenischen Caliche-Lagerstätten. Ungefähr $\frac{2}{3}$ der globalen Iodproduktion stammen aus Chile, und $\frac{1}{3}$ kommt aus Japan; zusammen macht dies fast 90 % der Weltproduktion aus.^[58] Die Lauge des Erdgasfeldes im südlichen Kanto, die industriell genutzte Iodressource in Japan (und eine der größten der Welt), enthält nahezu 100 ppm Iod. Das produzierte Iod wird als Flocken, Granulat

oder Pellets mit einem purpurschwarzen, metallenen Schimmer auf den Markt gebracht. In Japan werden zwei Methoden in der Produktion von Iod eingesetzt (Abbildung 5): 1) Die „Ausblasungs“-Methode nutzt den hohen Dampfdruck von molekularem Iod und ist ideal für die großtechnische Produktion, inklusive der Behandlung der Lauge bei hoher Temperatur. 2) Die „Ionenaustauscher“-Methode nutzt ein Harz, das Iodid absorbiert und eignet sich sowohl für kleine als auch für große Produktionsanlagen. Im Unterschied dazu basiert die Iodproduktion in Chile auf dem Abbau und Auslaugen von Nitraterzen (Caliches-Chilesalpeter). Caliches enthalten Lautarit, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, und Dietzeit, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$. Die Lösungen vom Auslaugen der Caliche enthalten Iod in Form von Iodat. Ein Teil des Iodats in

1) Ausblasungsprozess



2) Ionenaustauscherprozess



3) Die vielseitige Verwendung von Iod

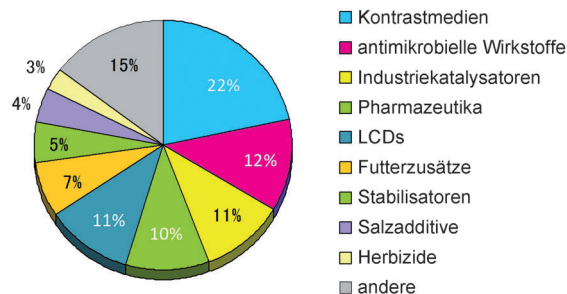
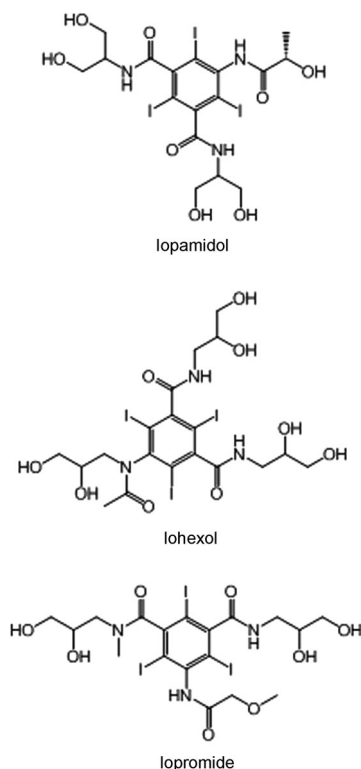


Abbildung 5. Zwei Methoden für die Produktion von Iod aus Erdgaslaugen: 1) Ausblasungsprozess, der in Japan, Chile und den USA eingesetzt wird; 2) Ionenaustauscherharzmethode, die in Japan verbreitet ist. 3) Überblick über die wesentlichen industriellen Anwendungen von Iod.

Lösung wird anschließend mit Schwefeldioxid aus der Verbrennung von Schwefel zu Iodid reduziert. Das entstehende Iodid wird mit dem Rest der unbehandelten Iodatlösung umgesetzt, um elementares Iod zu gewinnen. Das feste Iod wird im Anschluss durch Verhütten raffiniert und geflockt oder in Pellets gepresst.

Iod ist mit vielen Aspekten unseres täglichen Lebens eng verflochten. Abgesehen von seiner Nutzung in jodiertem Salz wird Iod in einer enormen Zahl von Werkstoffen, Produkten und industriellen Prozessen eingesetzt. Die Nutzung von Iod in Solarzellen wird in Abschnitt 8 diskutiert. Röntgenkontrastmittel (X-ray contrast media, XRCMs) sind Substanzen, die es ermöglichen, weiche Gewebe in Röntgenuntersuchungen zu visualisieren. Die Iodatome fungieren als Absorber für Röntgenstrahlen, was auf ihre hohe Atommasse (d. h. große Zahlen von Elektronen) zurückzuführen ist. Viele Eigenschaften sind für ideale intravaskuläre XRCMs erforderlich, darunter hohe Undurchlässigkeit (Opazität) für Röntgenstrahlen, hohe Wasserlöslichkeit, chemische Stabilität, niedrige Osmolalität, niedrige Viskosität und hohe biologische Sicherheit. Die in den 1980er Jahren entwickelten nichtionischen XRCMs, wie Iopamidol, Iohexol, und Iopromide (Schema 4), bieten eine erhebliche Sicherheitsmarge, haben wenige(r) Nebenwirkungen und bieten den Patienten ein gegenüber ionischen Verbindungen hohes Komfortniveau. Die weit verbreitete Iodtinktur ist eine alkoholische Lösung aus Iod und Kaliumiodid. Iodophore sind Iodkomplexe mit oberflächenaktiven Stoffen, die als Iodträger fungieren. Sie sind wasserlöslich und weniger reizend für die Haut und andere Gewebe als Iodtinktur. Iod und Iodophore haben ein breites Spektrum antimikrobieller Wirkungen



Schema 4. Nichtionische XRCMs.

gegen Gram-positive und -negative Bakterien, Tuberkulosebakterien, Pilze und Viren. Der am weitesten verbreitete Iodophor für die chirurgische Desinfektion und als Gurgellösung ist Povidoniod, das ungefähr 10% I_2 enthält und lokal freisetzt. Diese Anwendungsformen haben die Iodtinktur fast völlig ersetzt, da sie kein Brennen hervorrufen, wenn sie auf Gewebe und Wunden aufgebracht werden.

Der industrielle Produktionsprozess von Essigsäure wird derzeit von der Carbonylierung von Methanol dominiert. Der Dreistufenprozess involviert Iodmethan als Zwischenprodukt und erfordert einen Katalysator, meistens einen Metallkomplex wie Rhodiumiodid (Monsanto-Prozess)^[8a] oder Iridiumiodid (Cativa-Prozess).^[8b,d]

Nylon ist ein industriell wichtiges und nützliches Material mit zahlreichen Anwendungen, zu denen technische Harze und Fasern gehören. Thermoplastische Formen von Nylon werden mit Kupferiodid stabilisiert. Nylonfaserproduzenten nutzen Kaliumiodid für Nylon in Reifen und Airbags. Das Kaliumiodid reagiert in situ mit Kupferacetat, wobei Kupferiodid entsteht, das als Hitzestabilisator fungiert.

Polarisationsfilter mit der Funktion, Licht entweder durchzulassen oder zu blockieren, sind ein fundamentaler Bestandteil von Flüssigkristallanzeigen (liquid crystal displays, LCDs), zusammen mit dem Flüssigkristall, der als Lichtschalter fungiert. LCDs werden in einer Fülle von Instrumenten eingesetzt, wozu Computer und Fernsehschirme, Navigationssysteme für Autos und Instrumentendisplay gehören. Die gängigsten Materialien, die in Polarisationsfilmen eingesetzt werden, sind gestreckte Polyvinylalkoholfilme, die mit absorbierendem Iod behandelt worden sind.

7. Materialforschung

Elementares Iod ist ein Festkörper und formal eine Verbindung aus I_2 -Molekülen, zeigt aber viele Eigenschaften, die von Materialien mit ausgedehnter (nichtmolekularer) Struktur erwartet werden: Es hat metallischen Schimmer und halbleitende elektrische Eigenschaften (Leitfähigkeit von ungefähr $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).^[59] Diese Eigenschaften lassen auf extensive Wechselwirkungen zwischen den molekularen Bausteinen schließen. Dennoch deuten andere physikalische Eigenschaften auf den molekularen Charakter von festem Iod hin – wie der niedrige Schmelzpunkt (113.7°C), der hohe Dampfdruck (ungefähr 100 Pa bei Raumtemperatur; Produktion sichtbarer violetter Dämpfe!) und die niedrige Kompressibilität (7.7 GPa). Der duale Charakter von Iod als Substanz kann auf die großen Valenzorbitale zurückgeführt werden, die zu erheblichem und ungewöhnlichem Überlappen zwischen den I_2 -Molekülen in der Masse führen.^[59] Die Leitfähigkeit kann zum Teil auf einen Grotthuß-Mechanismus aufgrund von isoheterolytischer Spaltung von I_2 in I^- und I^+ zurückgeführt werden.^[60]

Wie in Abschnitt 2 angemerkt, reagiert Iod mit den meisten Elementen im Periodensystem unter Bildung von Iodiden. Als Materialien werden diese meist von den Eigenschaften des anderen Elements dominiert (d. h. des Kations), wobei Iod wegen seiner hohen Elektronegativität als negativ geladenes Gegenion oder molekulare Einheit fungiert. Ein

derartiges Material mit sehr vielfältigen und breiten Anwendungen sollte jedenfalls erwähnt werden: AgI, ein superionischer (Silberionen-)Leiter in seiner α -Modifikation; des Weiteren wird es in (konventioneller) Photographie und als Regeninitiator eingesetzt. Ausnahmen sind iodreiche Verbindungen, so genannte Polyiodide.^[61] Solche Werkstoffe werden vielfach in der Chemie eingesetzt, oft ohne genaues Wissen ihrer Struktur und/oder der Ursache ihrer Eigenschaften (insbesondere optischer Eigenschaften). Zwei solche Beispiele sind der stark violette, stärkebasierte Indikator, der

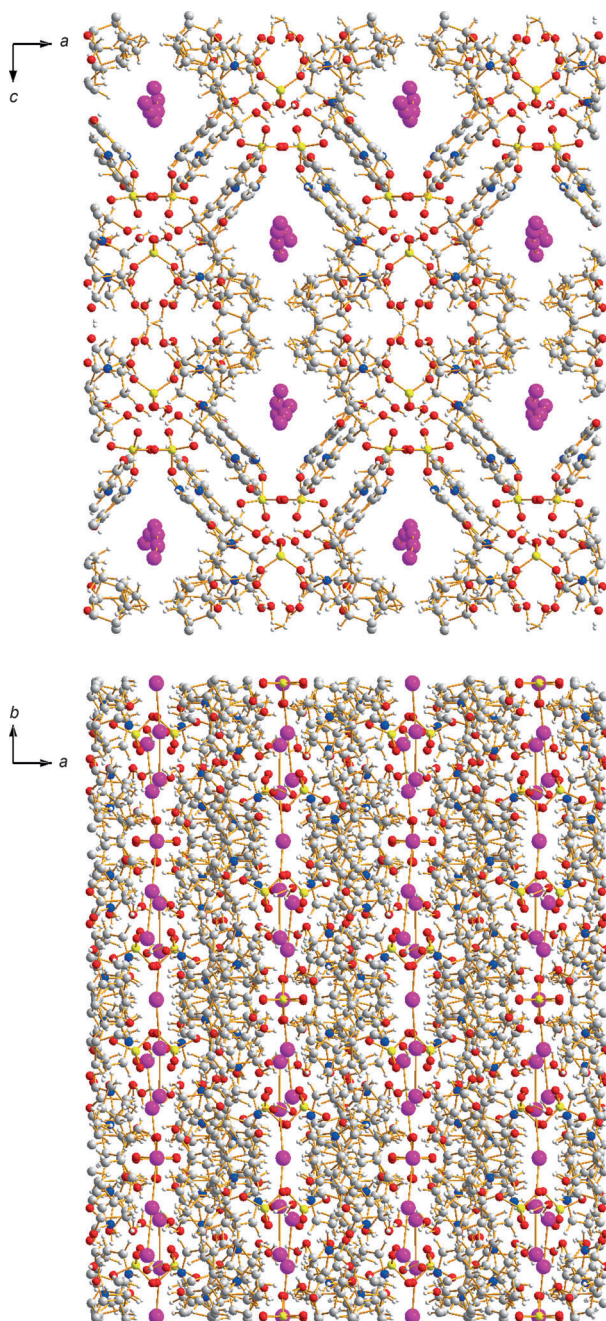


Abbildung 6. Struktur von Herapathit in der kristallographischen *b*- (oben) und *c*-Richtung (unten).^[43] Die Kette von Triiodid-Ionen verläuft entlang der *b*-Achse, was die anisotrope Ursache der optischen Eigenschaften zeigt. Grau C, rot O, gelb S, violett I, blau N, weiß H.

in iodometrischen Titrationen verwendet wird,^[11b] und Herapathit, das über 150 Jahre lang als Lichtpolarisationsfilter verwendet wurde, bevor seine Struktur und Funktion erst kürzlich aufgeklärt werden konnten: Die Kettenbildung aus Triiodid-Ionen ergibt eine niederdimensionale Struktur und damit anisotropes optisches Verhalten.^[62] Die Kristallstruktur des optisch aktiven Herapathitmaterials ist in Abbildung 6 gezeigt. Die Bildung von niederdimensionalen Strukturen in iodreichen Verbindungen ist archetypisch.

Polyiodide werden normalerweise als $[mI^- \cdot nI_2]$ formuliert, wobei für die kleinste Polyiodid-Einheit $m=1$ und $n=1$ gilt, d.h. I_3^- , das Triiodid-Ion. Triiodide bilden normalerweise isolierte Ionen in Strukturen oder alternativ verbrückte Ketten wie in Herapathit. Mit größer werdendem n -Wert wird die Struktur zunehmend komplex. Schon bei $m=1$ und $n=2$, was stöchiometrischen Pentaiodiden entspricht, gibt es mehrere Alternativen, manchmal zusammen in derselben Struktur: entweder isolierte lineare oder V-förmige Ionen oder verbrückte Zickzack-Ketten. Niederdimensionale, verkettete Strukturen kommen häufig vor und können, vom Standpunkt der Koordinationschemie aus, in drei fundamentale Bausteine unterteilt werden: I^- - und I_3^- -Ionen und dazwischen (oder solvatisiert) neutrale I_2 -Moleküle. Da typischerweise kettenförmige Strukturen daraus resultieren, sind anisotrope physikalische Eigenschaften häufig. Die iodreichste derzeit bekannte Verbindung ist I_{29}^{3-} und besteht aus $[(I_5^-) \cdot (I_{12}^{2-})_{1/2} \cdot 3I_2]$.^[63] Mit steigendem Iodgehalt nimmt auch die thermische Stabilität wegen Verdampfung von I_2 ab. In Lewis-sauren Medien können auch kationische Polyiodide isoliert werden, z.B. I_2^+ , I_3^+ , I_4^{2+} - oder I_5^+ -Polyiodoniumionen.^[61a]

Eine besondere Verbindungsklasse, in Struktur und Zusammensetzung sehr ähnlich den Polyiodiden, sind Interhalogenverbindungen.^[64] In diesem Fall reagiert Iod mit den anderen Halogenen unter Bildung gemischter Verbindungen, wobei typischerweise das elektroneigere Element (d.h. normalerweise nicht Iod) die endständige Position in den molekularen Einheiten einnimmt. Da Interhalogenverbindungen – wie Polyiodide – hypervalent sind, nehmen sie ungewöhnliche molekulare Strukturen an; z.B. das T-förmige IF_3 , das pyramidale IF_5 oder das pentagonal-bipyramidale IF_7 , in denen das Iodatome die Rolle eines Koordinationszentrums spielt – fast wie ein Metallkation. Des Weiteren ist eine Vielzahl von Interpolyhalonium-Kationen mit interessanten molekularen Strukturen bekannt.

8. Solarzellen auf Grundlage der Leitfähigkeit von Polyiodiden

Der Typ von Solarzellen, der mit Iod und Iodidmischungselektrolyten assoziiert ist, d.h. die farbstoffsensibilisierte Titandioxidsolarzelle (TiO_2 ; dye-sensitized solar cell, DSC), wurde von Grätzel erheblich verbessert und wird nun weltweit als einer der vielversprechendsten Typen von Solarzellen für die gewinnbringende und umweltfreundliche Stromerzeugung angesehen.^[65] Die Umwandlungseffizienz von Licht zu Energie solcher Solarzellen ist deutlich höher als die von Dünnschichtsiliciumsolarzellen.^[66] Abbildung 7 zeigt die schematische Struktur von effizienten DSCs, die sich aus

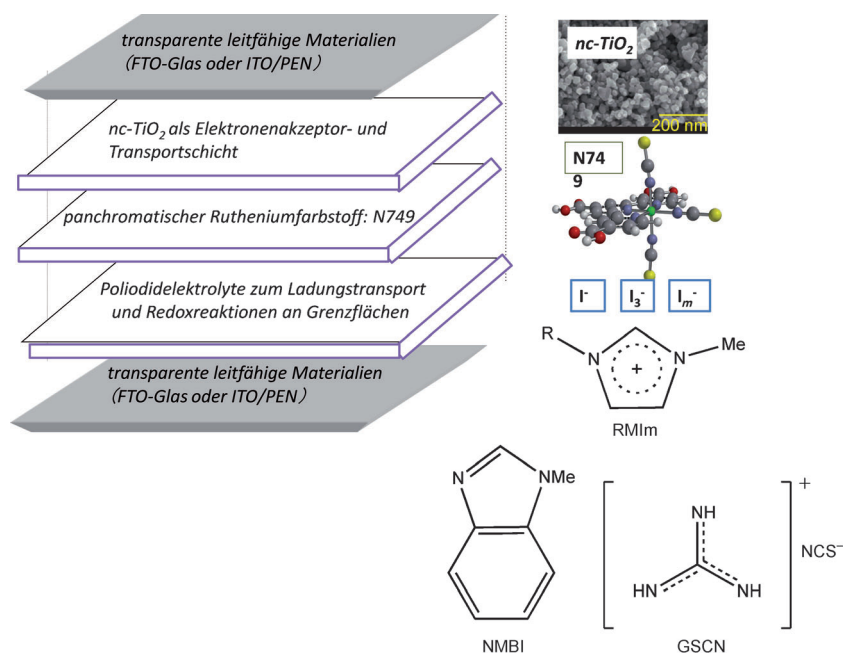


Abbildung 7. Schematische Struktur einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (DSC). FTO = Fluor-Zinn-Oxid, ITO = Indium-Zinn-Oxid, PEN = Polyethylenaphthalat.

nanokristallinem Anatas-TiO₂ (nc-TiO₂) als Elektronenakzeptor und Elektronen transportierender Schicht (Kristallgröße 15–30 nm, Dicke 10–15 µm), einem panchromatischen ($\lambda \approx 940$ nm) Rutheniumfarbstoff, N749, einem Derivat von carboxylierten Terpyridyl- und Tris(thiocyanato)-Gruppen, sowie einem I⁻/I₃⁻-Elektrolyten als Quellen von Polyiodiden für den Ladungstransport und Redoxreaktionen an den Elektrodenoberflächen zusammensetzen.

Ein typischer redoxaktiver Elektrolyt enthält Butylmethylimidazoliumiodid ([RMIIm]I; R = Butyl, M = Methyl; 0,6 M) als flüssiges und nichtflüchtiges Iodid (eine ionische Flüssigkeit), Iod (0,1–0,15 M), *tert*-Butylpyridin (TBP; 0,05 M) oder *N*-Methylbenzimidazol (NMBI; 0,1 M) und Guanidiumthiocyanat (GSCN; 0,1 M) in einer Lösungsmittelmischung aus Acetonitril/Valeronitril (75:25). Die Zugabe von TBP oder NMBI sowie von GSCN trägt zum unidirektionalen Elektronenfluss in den Solarzellen bei, in dem Elektronenrekombination oder -lecks an den Oberflächen der mesoporösen, gefärbten nc-TiO₂-Schichten unterdrückt werden. Die hohe Umwandlungseffizienz (ca. 12 %) geht auf $J_{sc} \approx 21 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} \approx 720 \text{ mV}$ und einen Füllfaktor von etwa 0,75 zurück (J_{sc} = Kurzschluss-Stromdichte, V_{oc} = Kurzschluss-Spannung, Füllfaktor = $P_{max}/(J_{sc} V_{oc})$; P_{max} = das Produkt des Photostroms und der Photospannung bei der Spannung, bei der die abgegebene Leistung der Zelle maximal ist).^[67]

Die exzellente Leitfähigkeit der Elektrolyte als flüssige p-Typ-Halbleiter wurde elegant durch Nutzung ionischer Flüssigkristallelektrolyte (ILC) untersucht ([RMIIm]I mit R = Dodecyl oder C₁₂ sowie [C₁₁MIm]I/I₂). Das ILC bildet bei Raumtemperatur (21–46 °C) eine flüssigkristalline Schmelzphase (smektisch A (SA))^[68] und ergibt einen höheren Diffusionskoeffizienten als die verwandten, aber isotropen ionischen Flüssigelektrolyte [C₁₁MIm]I/I₂ (Abbildung 8). Die

Triiodid- (I₃⁻) und Polyiodidspezies (I_m⁻) können durch Raman-Verschiebungen von 110 bzw. 150 cm⁻¹ identifiziert werden (Abbildung 9a), wobei der zweite Wert mit steigender Polyiodidkonzentration zunimmt. Außerdem wurde festgestellt, dass das Verhältnis von I_m⁻/I₃⁻ im ILC-Elektrolyten größer ist als jenes des [C₁₁MIm]I/I₂-Elektrolyten (Abbildung 9b), was dafür spricht, dass die Menge von I_m⁻ durch den Konzentrationseffekt an der SA-Schicht zunimmt.

Messungen der anisotropen Ionenleitfähigkeit haben gezeigt, dass die Leitfähigkeiten des ILC sich drastisch an der Flüssigkristall-SA-Phase ändern und entlang der Richtungsparallele der SA-Ebene ansteigen [$\sigma_{||}$ (gefüllter Kreis)], wobei sie höher als entlang der Richtung orthogonal zur Ebene werden [σ_{\perp} (offenes Dreieck)] (Abbildung 10). Dementsprechend spielt die Bildung zweidimensionaler, leitfähiger Polyiodidschichten an der SA eine wichtige Rolle in der Verstärkung von Austauschreaktions-basierter Diffusion, wie in Abbildung 10b dargestellt.

Bezüglich der Leitfähigkeit von Polyiodidsystemen ist zu erwähnen, dass einige organische und anorganische Polyiodide als Festkörper in gewissem Maße leitfähig sind (10^{-5} – $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und dass der Einfluss von Gegenkationen – wie dem Radikalanion von Tetracyanquinodimethan (TCNQ⁻) und dem Tetramethylammoniumkation [(CH₃)₄N⁺] – nur von untergeordneter Bedeutung für die beobachtete Leitfähigkeit ist.^[69] Gleiches gilt für die Leitfähigkeit von ioddotierten Polyolefinkomplexen. Seit der Entdeckung leitfähiger ioddotierter Polyacetylenfilme wurde die π -Konjugation des Polymerrückgrats als Voraussetzung für die Bildung eines leitfähigen Charge-Transfer-Komplexes durch Ioddotierung angesehen. In jedem Fall ist die Leitfähigkeit primär auf Polyiodide, gekoppelt mit iodoxidierten

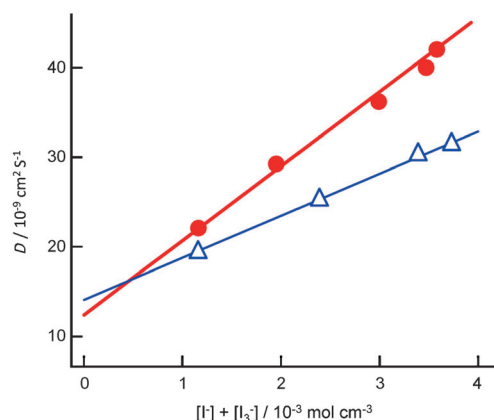


Abbildung 8. Diffusionskoeffizienten (D) von I₃⁻ in Abhängigkeit von der Konzentration ($[I^-] + [I_3^-]$) für anisotropes [C₁₂MIm]I/I₂ (●) und isotropes [C₁₁MIm]I/I₂ (△).

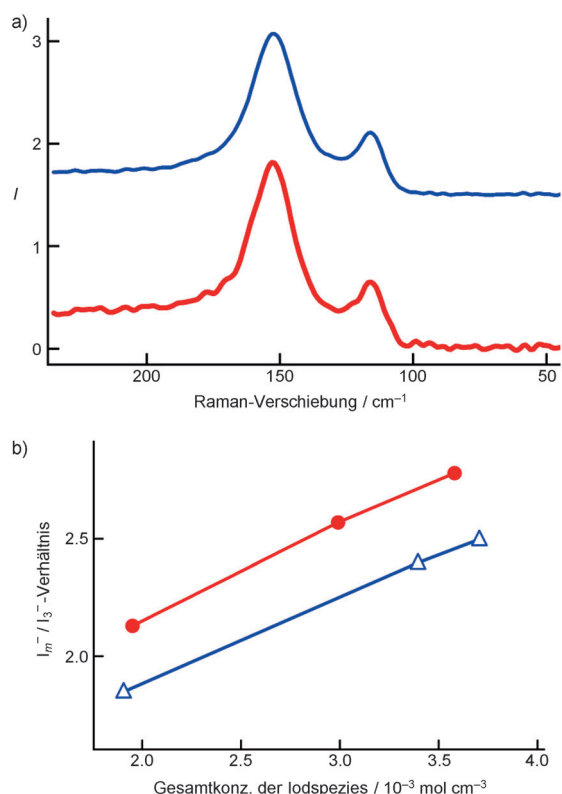


Abbildung 9. a) Raman-Spektren für [C₁₂MIm]I/I₂ (rot) und [C₁₁MIm]I/I₂ (blau) bei 40 °C. b) Iₘ⁻/I₃⁻-Verhältnis in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration von Iodidspezies für [C₁₂MIm]I/I₂ (●) und [C₁₁MIm]I/I₂ (△).

Polyolefinen, zurückzuführen.^[70] Mit anderen Worten: Ein konjugiertes Rückgrat der Polyolefine ist keine Voraussetzung, und Polyiodidspezies spielen eine entscheidende Rolle für die Leitfähigkeit der ioddotierten Polymere.

Mikawa und Mitarbeiter^[71] berichteten, dass Tetramethylammoniumpolyiodid-Kristalle $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{I}_m^-$ mit $m = 3, 5, 9$ p-Halbleiter sind und dass der elektrische Widerstand von 10^{-7} bis zu $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur reicht. Außerdem sinkt die Aktivierungsenergie (1.3–2.3 eV) für Elektronenleitung mit zunehmender Zahl der Iodatome in den Polyiodidionen. Die Autoren beobachteten weiterhin eine drastisch erhöhte Leitfähigkeit von I_5^- gegenüber jener von I_3^- sowie eine Anisotropie der Leitfähigkeit in Richtung der Iodatomenetze. Sie diskutierten die Leitfähigkeit vor dem Hintergrund publizierter Röntgenkristallstrukturdaten und wiesen darauf hin, dass I_3^- -Spezies als lineare, diskrete Einheiten vorliegen (4.03 Å in CsI_3) und dass I_5^- in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{I}_5^-$ in eine dichte Schichtenstruktur von annähernd quadratischen Netzen mit jeweils fünf Iodatomen gepackt ist. Im leitfähigsten Enneaiodid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{I}_9^-$ verbinden sich 5/9 der Iodatome zu relativ dicht gepackten I_5^- -Polyiodidionen, und die verbleibenden Iodatome liegen in Form diatomarer Iodmoleküle vor und fungieren als Bindeglieder zwischen den I_5^- -Schichten. Eine jüngere Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass die iodreichsten Polyiodide auch V-förmige I_5^- -Einheiten enthalten, die zu linearen Ketten verbunden sind.^[63]

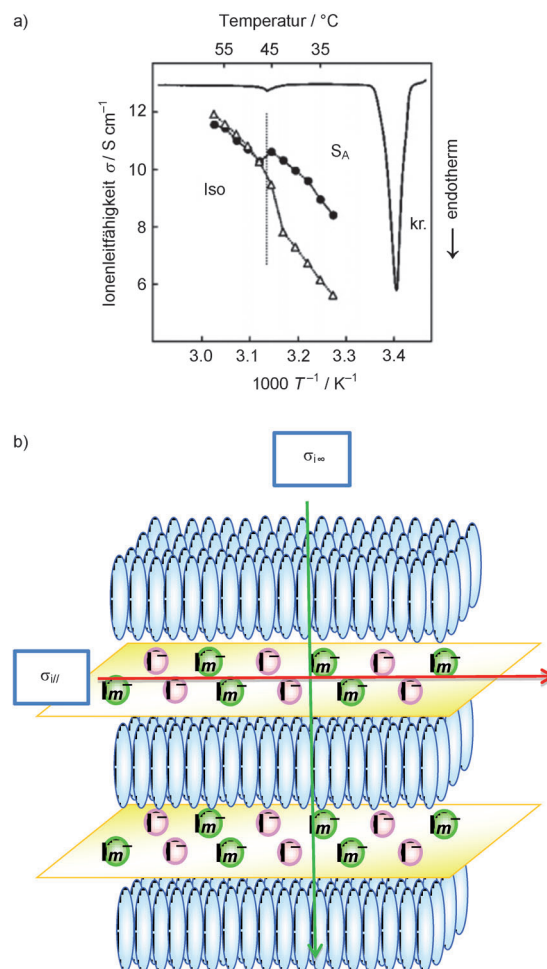


Abbildung 10. a) Differenzielles Scannen kalorimetrischer Kurven und Ionenleitfähigkeiten für eine Probe [C₁₂MIm]I/I₂ entlang der parallelen (σ_{\parallel} , Kreise) und senkrechten Richtung (σ_{\perp} , Dreiecke) zur S_A-Schichtebene der σ , des homöotrop ausgerichteten ionischen Flüssigkristalls (Iso: isotrop; S_A: smektisch A; kr.: kristallin). b) Skizze der S_A-Schicht von [C₁₂MIm]I/I₂.

Thermodynamische und strukturelle Eigenschaften sowie energetische und elektronische Strukturen isolierter Polyiodidionen (I_m^- ; $m = 1, 3, 5, 7, 9$) wurden mithilfe von Spartan'08 auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau der Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) analysiert. Ihre physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 2 gezeigt. Das Absorptionsspektrum des Polyiodidelektrolyts, der 1M Iod und Iodid enthält, erscheint gewöhnlicherweise bei $\lambda = 490\text{--}360 \text{ nm}$.^[72] Es sollte erwähnt werden, dass Iod in iodidbasierten ionischen Flüssigkeiten sehr löslich wird, z. B. in 1-Alkyl-3-methylimidazoliumiodid ($[\text{RMIm}]\text{I}$; R = Pentyl, Hexyl und Nonyl). Interessanterweise werden diese viskosen ionischen Flüssigkeiten beim Versetzen mit Iod flüssiger, und die Viskosität nimmt mit steigender Menge an zugegebenem Iod ab; gleichzeitig steigt wie erwartet die Leitfähigkeit.^[72] Diese Befunde in Kombination mit Strukturinformationen über dicht gepackte I_5^- -Einheiten im kristallinen Zustand lassen darauf schließen, dass I_3^- und I_5^- in flüssigen Polyiodidelektrolyten vorliegen und zu effektivem Elektronentransport in DSCs beitragen.

Tabelle 2: Grenzorbinalenergie, UV/Vis-Absorption, Dipolmoment und thermodynamische Änderung auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau für eine Reihe von Polyiodidionen.

Polyiodid I_m^-	E_{LUMO} [eV]	E_{HOMO} [eV]	$E_{\text{Lücke}}$ [eV] ([nm])	λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) [nm]	Dipolmoment [Debye]	E [kcal mol ⁻¹]	E pro I-Atom [kcal mol ⁻¹]
I^-	17.09	-0.03	17.12 (-)	-	0	-7198.93	7198.93
I_3^-	0.69	-2.46	3.15 (393)	433 (0.00013)	0.9	-21537.80	7179.26
I_5^-	-0.49	-3.43	2.94 (421)	533 (0.013)	0	-35855.19	7171.04
I_7^-	-1.21	-4.02	2.81 (441)	535 (0.028)	0	-50166.58	7166.65
I_7^- (2D)	-1.43	-3.96	2.53 (490)	580 (0.030)	2.43	-50164.49	7166.35
I_9^- (2D)	-2.36	-4.20	1.84 (673)	651 (0.175)	0.15	-64467.24	7163.03
I_9^- (3D)	-1.59	-4.39	2.80 (443)	568 (0.020)	0	-64472.01	7163.56

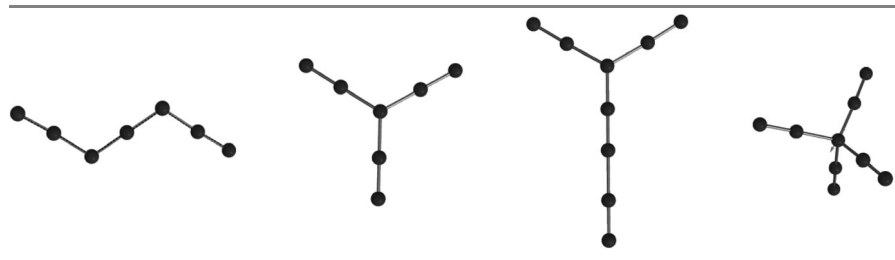
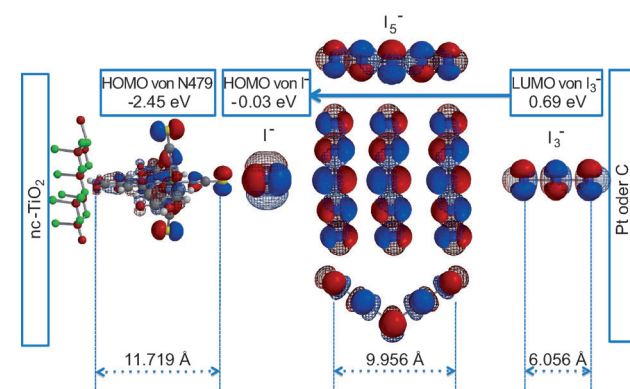


Abbildung 11 zeigt ein Molekülorbitalmodell des Elektronentransports zwischen der Anode von nc-TiO₂ und der Kathode in DSCs unter Berücksichtigung der Elektronenleitung zur orthogonalen netzförmigen Aggregation von I₅⁻. Für das Pigmentmolekül N749 wurde ein HOMO von -2.45 eV berechnet (unter Verwendung des gleichen Niveaus der DFT-Theorie, wie oben beschrieben). Das HOMO-Niveau von I⁻ ist hoch genug, um ein Elektron auf das Pigmentmolekül N749 zu übertragen, wenn der Farbstoff angeregt ist und das Elektron in das LUMO im nc-TiO₂ übertragen worden ist. Das LUMO-Niveau von I₃⁻ und I₅⁻ deutet an, dass diese gute Elektronenakzeptoren bei Reduktion an den Gegenelektroden sind. Der durchschnittliche Abstand ionischer Spezies in Elektrolyten liegt bei ungefähr 6.5 Å bei einer Konzentration von 1 M.^[73] Der Abstand scheint nicht zu groß zu sein, um effektive Kollision der großen I₅⁻-Ionen in den Elektrolyten zu ermöglichen. Der Austauschmechanismus über die polaren, V-förmigen I₅⁻-Einheiten könnte die Ursache der Leitfähigkeit von Iod/Iodid-Elektrolyten und der exzellenten Leistungsfähigkeit von DSCs sein.

**Abbildung 11.** Elektronentransportschema in DSCs, aufbauend auf dem Kollisions- und Austauschmechanismus in Polyiodidelektrolyten.

9. Medizin und Physiologie

Iod ist ein essenzieller Bestandteil von Hormonen der Schilddrüse. Schilddrüsenhormone – und damit auch Iod – spielen eine zentrale Rolle für das Leben von Säugetieren. Iod wird in mehreren chemischen Formen aufgenommen; z.B. wird Iodid schnell und nahezu vollständig im Magen und Zwölffingerdarm resorbiert. In gesunden Erwachsenen liegt die Absorption von Iodid bei > 90%.^[74] Der Verteilungsraum von absorbiertem Iod ist nahezu gleich dem des extrazellulären Flüssigkeitsvolumens. Iod wird aus dem Blutkreislauf vor allem durch die Schilddrüse und die Nieren entfernt. Während die renale Iodausscheidung relative konstant ist,

variiert diejenige der Schilddrüse mit der Iodaufnahme. Unter Bedingungen der angemessenen Iodversorgung werden ≤ 10% des absorbierten Iods von der Schilddrüse aufgenommen. Bei chronischer Ioddefizienz kann dieser Anteil auf über 80% ansteigen. Iod im Blut wird schnell umgesetzt; unter normalen Bedingungen hat Iod im Plasma eine Halbwertszeit von etwa zehn Stunden, aber diese Zeitspanne wird bei Überaktivität der Schilddrüse verkürzt, wie es bei Ioddefizienz oder Hyperthyreose der Fall ist.

Der Körper eines gesunden Erwachsenen enthält bis zu 20 mg Iod, wovon sich 70–80% in der Schilddrüse befinden. In Gegenden mit ausreichender Iodversorgung nimmt die erwachsene Schilddrüse 60–80 µg Iod pro Tag auf, um Verluste auszugleichen und die Synthese von Schilddrüsenhormonen aufrechtzuerhalten. Ein Transmembranprotein in der Basolateralmembran, der Natriumiodid-Symporter (NIS), transportiert Iodid in die Schilddrüse über einen Konzentrationsgradienten, der 20–50-mal über der Plasmakonzentration liegt. Der NIS konzentriert Iod mithilfe eines aktiven Transportprozesses, der die aus dem Natriumeinstrom entlang seinem elektrochemischen Gradienten freigesetzte Energie an die simultane Translokation von Iod nach innen koppelt. An der apikalen Oberfläche der Thyrocyten transportiert der Proteintransporter Pendrin Iodid in das Follikel-Lumen, wo die Enzyme Thyroperoxidase (TPO) und Wasserstoffperoxid Iodid oxidieren und es an Tyrosylreste auf Thyroglobulin anhängen, um Monoiodtyrosin (MIT) und Diiodtyrosin (DIT) zu produzieren – die Vorstufen des Schilddrüsenhormons. TPO katalysiert anschließend die Kupplung von Phenylgruppen der Iodtyrosine über eine Dietherbrücke, um die Thyroidhormone zu bilden. Die Verbindung von zwei DIT-Molekülen produziert Thyroxin (T₄), und die Verbindung von jeweils einem MIT und einem DIT ergibt Triiodthyronin (T₃), die aktive Form des Hormons. T₃ ist strukturentwisch zu T₄, hat jedoch ein Iodatome weniger (in der 5'-Position am äußeren Ring; Abbildung 12). Der chemische Mechanismus für die Desiodierung des inneren

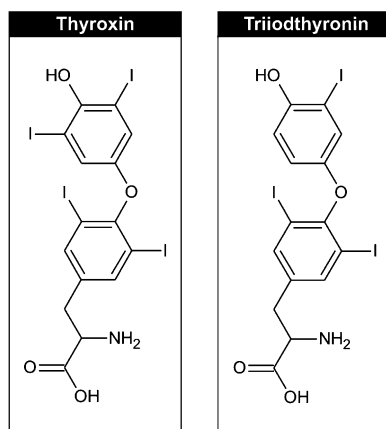


Abbildung 12. Iod ist ein essenzieller Bestandteil der Schilddrüsenhormone Thyroxin (T4) und Triiodthyronin (T3).

Rings von T4 und T3 durch die Iodthyronin-Desiodinase ID-3 wurde kürzlich aufgeklärt.^[75] Iod macht 65 bzw. 59 % der molekularen Masse von T4 und T3 aus. Im Blutkreislauf ist das Schilddrüsenhormon nichtkovalent an Carrier-Proteine gebunden, hauptsächlich an Thyroxin-bindendes Globulin. In den Zielgeweben stimulieren die Wechselwirkungen von Schilddrüsenhormon und Rezeptoren mehrere Signal- und Stoffwechselwege. T4 und T3 werden über eine komplexe Serie von Wegen abgebaut, und ihr Umsatz ist relativ langsam: Die Halbwertszeit von T4 beträgt ungefähr 5 Tage, die von T3 dagegen 1.5 bis 3 Tage. Mehr als 90 % des aufgenommenen Iods wird letztlich mit dem Urin ausgeschieden, nur ein geringer Anteil über die Faeces. Das Schilddrüsenhormon reguliert eine Reihe von physiologischen Prozessen, zu denen Fortpflanzungsfunktion, Wachstum und Entwicklung gehören.^[76] Das Schilddrüsenhormon steigert den Energiestoffwechsel in den meisten Geweben und regt den Grundumsatz an. Der wesentliche Regulator des Schilddrüsenhormonstoffwechsels ist das Schilddrüsen-stimulierende Hormon (thyroid-stimulating hormone, TSH), ein Protein-hormon (Molekülmasse ca. 28000), das von der Hypophyse sekretiert wird. Die TSH-Sekretion wird durch negative Rückkopplung über die Konzentration an zirkulierendem Schilddrüsenhormon kontrolliert. Da der primäre Stimulus für TSH-Sekretion zirkulierendes Schilddrüsenhormon ist, deutet eine gesteigerte TSH-Konzentration im Serum generell primäre Hypothyreose an, während eine niedrige Konzentration auf primäre Hyperthyreose schließen lässt.

Defizienz. Ioddefizienz hat mehrere negative Auswirkungen auf Wachstum und Entwicklung von Tieren und Menschen. Zusammenfassend werden sie als Ioddefizienzstörungen (iodine deficiency disorders, IDD; Tabelle 3) bezeichnet. Zu ihnen gehören einige der häufigsten menschlichen Krankheiten.^[77] Sie resultieren aus unzureichender Schilddrüsenhormonproduktion wegen Iodmangels. Schilddrüsenvergrößerung (Kropf) ist das klassische Zeichen für Iodmangel und eine physiologische Anpassung an chronische Ioddefizienz. Mit fallender Iodaufnahme steigt die Sekretion von TSH in dem Bestreben, ein Maximum des noch verfügbaren Iods aufzunehmen, wobei TSH Schilddrüsen-Hyper-

Tabelle 3: Die Iodmangelstörungen, nach Altersgruppe geordnet.^[73]

Altersgruppen	gesundheitliche Konsequenzen von Iodmangel
alle Altersgruppen	Kropf erhöhte Empfindlichkeit der Schilddrüse gegen radioaktive Strahlung
Fötus	Schwangerschaftsabbruch Totgeburt Geburtsfehler Geburtssterblichkeit
Neugeborene	Kindersterblichkeit endemischer Kretinismus
Kinder und Heranwachsende	gestörte geistige Funktion verzögerte physische Entwicklung
Erwachsene	reduzierte geistige Funktion reduzierte Arbeitsproduktivität toxischer nodulärer Kropf; iodinduzierte Hyperthyreose Hypothyreose bei moderatem bis schwerem Iodmangel

trophie und -Hyperplasie stimuliert. Auch wenn ein Kropf die sichtbarste Auswirkung von Iodmangel ist, sind Schäden am Fortpflanzungssystem die schwerwiegendste Folge. Schwerer Iodmangel während der Schwangerschaft wird mit einem erhöhten Auftreten von Totgeburten, Schwangerschaftsabbrüchen und Geburtsfehlern assoziiert. Iodprophylaxe mit iodiertem Öl bei schwangeren Frauen in Gegenden mit gravierendem Iodmangel reduziert die fötale und perinatale Mortalität.^[78] Die schwerste Form neurologischer Schäden aufgrund von fötaler Hypothyreose wird als Kretinismus bezeichnet. Dieser Zustand ist durch schwere geistige Zurückgebliebenheit zusammen mit kurzer Statur, Taubstummheit und Spastizität gekennzeichnet.^[79] Bis zu 10 % einer Bevölkerung mit schwerem Iodmangel können von Kretinismus betroffen sein. Neue Fälle von Kretinismus sind heutzutage zwar selten, aber selbst milde Defizienz kann die kognitive Entwicklung beeinträchtigen. Eine Meta-Analyse von 18 Studien kam zu der Schlussfolgerung, dass moderate bis schwere Ioddefizienz den Median-Intelligenzquotienten um 13.5 Punkte senkt.^[80] Ioddefizienz wird daher als eine der häufigsten Ursachen von geistiger Zurückgebliebenheit weltweit angesehen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) führte kürzlich eine Schätzung des weltweiten Vorkommens von Iodmangel durch. Knapp über zwei Milliarden Menschen haben eine unzureichende Iodversorgung, von denen 266 Million Kinder im schulpflichtigen Alter sind.^[81] Die WHO empfiehlt eine tägliche Iodaufnahme von 150 µg mit der Nahrung.^[77]

Generell werden zwei Methoden zur Korrektur von Iodmangel in einer Bevölkerung angewendet: die Verabreichung von iodiertem Öl und von iodiertem Salz. In fast allen von Iodmangel betroffenen Regionen ist Iodzugabe zum Speisesalz die effektivste Möglichkeit, Ioddefizienz vorzubeugen.^[77] Iod kann Speisesalz in Form von Kaliumiodid (KI) oder Kaliumiodat (KIO₃) zugegeben werden. Mehr als 120 Länder

haben Salziodierungsprogramme umgesetzt, und 2006 hatten etwa 70 % der Weltbevölkerung Zugang zu jodiertem Speisesalz, im Vergleich zu < 10 % im Jahr 1990.^[82] Andere Optionen zur Korrektur von Iodmangel sollten in Erwägung gezogen werden, wie jodiertes Öl oder gezielte Gaben von KI.^[77]

Überschuss. Akute Iodvergiftung, die durch Aufnahme von vielen Gramm Iod zurückzuführen ist, führt zu Magen-Darm-Störungen, Bauchschmerzen, Übelkeit, Erbrechen und Durchfall sowie kardiovaskulären Symptomen, Koma und Cyanose. Die meisten Menschen sind gegenüber hoher Iodaufnahme mit der Nahrung erstaunlich tolerant. Das U.S. Food and Nutrition Board der National Academy of Sciences hat die tolerierbare obere Schwelle (Tolerable Upper Intake Level, UL) für die Aufnahme von Iod zu 1100 µg pro Tag für Erwachsene bestimmt.^[74]

Strahlenschutz (siehe auch Abschnitt 14). Radioaktives ¹³¹I war eines der wesentlichen Isotope, denen nach dem Tschernobyl-Störfall erhebliche Sorge angesichts seiner Auswirkungen für die menschliche Gesundheit galt und auf das mehrere tausend Fälle von Schilddrüsenkrebs zurückzuführen sind. Infolgedessen wurden Radioisotope von Iod seitdem intensiv untersucht (Übersicht siehe z.B. Lit. [83]).

10. Biochemie von Iod

Es ist nicht überraschend, dass Iod als neues Element in der Asche von *Laminaria* und verwandten Braunalgen entdeckt wurde (Abbildung 1), da sie die stärksten bekannten Iodakkumulatoren unter allem lebenden Systemen sind.^[84] Obwohl Iod in der Asche von Algen gefunden wurde, dauerte es bis zum Ende des 19. Jahrhunderts, bis der Iodmetabolismus von Algen Interesse von Forschern fand. Exemplarisch für diesen Zeitraum sind die Studien von Eschle^[85] zum Iodgehalt von *Fucus vesiculosus* und *Laminaria digitata*. Schon 1894 berichtete Golenkin von der Freisetzung molekularen Iods durch die Rotalge *Bonnemaisonia asparagoides* – nachgewiesen durch eine Blaufärbung auf Stärkepapier.^[86] Mehrere Jahrzehnte vergingen, bis dieser Befund von der wissenschaftlichen Gemeinschaft wahrgenommen wurde, besonders durch die Arbeiten von Sauvageau^[87] über Rotalgen sowie die von Kylin^[88] und Dangeard^[89] über Braunalgen in den 1920er Jahren. Die beiden letztgenannten Wissenschaftler waren, obwohl sie offensichtlich konkurrierten, die ersten, die die Freisetzung von molekularem Iod (I₂) aus den Oberflächen von Kelp (*L. digitata*) beobachteten und den Prozess „Iodovolatilisation“ nannten. Der Aufstieg der Kernphysik und die Verfügbarkeit von Radioisotopen ermöglichten Studien über den Aufnahmemechanismus von Iod in Braunalgen, insbesondere die von Tong und Chaikoff an der pazifischen Kelp-Art *Nereocystis luetkeana*,^[90] die von Bailey und Kelly an *Ascophyllum nodosum*^[91] und die von Shaw an *Laminaria*.^[92]

In jüngerer Zeit wurde klar, dass Vanadium-Haloperoxidasen, eine intakte Zellwand und niedrige Konzentrationen von H₂O₂ für eine ausdauernde Iodaufnahme erforderlich sind – Protoplasten (d.h. Algenzellen, deren Zellwand enzymatisch entfernt wurde) nehmen kein Iod auf.^[84b] Nur

makroskopische *Laminaria*-Sporophyten nehmen signifikante Mengen Iod auf – nicht aber die haploiden, filamentösen Gametophyten. Erstere zeigen eine hohe Haloperoxidase-Aktivität, im Unterschied zu letzteren. Trotzdem kann Iodaufnahme in Gametophyten durch Zugabe von exogenem H₂O₂ und Haloperoxidase herbeigeführt werden. Nach diesen Befunden wurden Iodoperoxidasen aus *Laminaria* isoliert; sie stellen eine neuartige Unterklasse der Vanadium-Haloperoxidasen dar,^[93] was vielleicht die Selektivität für Iodidaufnahme in *Laminaria* erklärt. Iod wird im Apoplasten von corticalen *Laminaria*-Gewebe angereichert.^[94]

Die biologische Bedeutung der Iodanreicherung in Laminarien konnte aufgeklärt werden. Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigte, dass Iodid die angereicherte Form ist, die in einer überwiegend organischen (eher als wässrigen) Umgebung vorliegt. Es fungiert als einfaches anorganisches Antioxidans und schützt den Apoplasten (Zellwandraum) der corticalen Zellschichten,^[95] analog zur Hypothese von Venturi^[96] für tierische Systeme. Unter oxidativem Stress, wie einem „oxidative burst“,^[97] erfolgt ein Übergang zu einer eher hydratisierten Form. Gleichzeitig kommt es zu einem starken Ausstrom von akkumuliertem Iodid. Dies ist die Beschreibung des ersten anorganischen und des aus chemischer Sicht einfachsten Antioxidans aus einem lebendem System.^[95] In der Tat ist die Reaktion von Iodid mit den wichtigsten reaktiven Sauerstoffspezies sowohl thermodynamisch als auch kinetisch günstig. Unter Beteiligung von Vanadium-Haloperoxidasen und in Abwesenheit von organischen Cosubstraten baut Iodid effektiv H₂O₂ ab (Halogenid-unterstützte Disproportionierung von Wasserstoffperoxid). Außerdem sind die millimolaren Iodidkonzentrationen an der *Laminaria*-Oberfläche ein effektiver Scavenger für atmosphärisches Ozon, was zur Freisetzung von I₂ in Mengen führt, die bis zu fünf Größenordnungen über denjenigen aller Iodkohlenwasserstoffemissionen zusammengekommen liegen. Diese Studien^[95,98] haben den biochemischen Ursprung von Partikelbildenden Iodoxiden eindeutig geklärt: Molekulares Iod wird photolysiert und durch Ozon in der marinen Grenzschicht oxidiert, wodurch sich hygroskopische Iodoxide bilden. Diese bilden ultrafeine Partikel, die zur Aerosolbildung beitragen – eine einzigartige Beziehung zwischen einem biologischen Antioxidans und klimatischen Prozessen. Eine aktuelle Studie aus Irland^[99] stützt die Hypothese, dass die menschliche Iodaufnahme in Küstengebieten stärker von der Größe der Algenbestände als von der Nähe zum Meer abhängt.

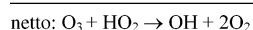
Nach wie vor gibt es wesentliche offene Fragen zur Iodanreicherung in Kelp-Algen. Bisher ist nicht klar, wie Iodid im Apoplast fixiert wird oder wie seine Mobilisierung aus diesem Speicher bei oxidativem Stress funktioniert – beide Aspekte sind auch aus biotechnologischer Sicht interessant. Kürzlich wurden die Sequenzierung und Annotierung des ersten Braunalgengenoms abgeschlossen,^[100] was auch in dieser Hinsicht zu neuen Einblicken führen sollte. Der Ausstrom von Iodid unter oxidativem Stress ist möglicherweise unter Makroalgen weit verbreitet: Außer in *Laminaria* wurde dieser Mechanismus auch in anderen Braun- und Rotalgen beobachtet.^[101] Es sollte zudem erwähnt werden, dass die Biosynthese von Iodkohlenwasserstoffen in marinen Algen^[102] nach wie vor weitgehend unbekannt ist.

Während Algen neben der Schilddrüse fraglos das größte Interesse von Biochemikern auf sich gezogen haben, ist die Rolle von Mikroben im globalen Iodkreislauf nur marginal erforscht. Iodidoxidation in Verbindung mit der Freisetzung von freiem Iod durch ein marines Bakterium, *Pseudomonas iodooxidans*, wurde zuerst in einem marinen Aquarium beobachtet, wo der Prozess für Fischsterben verantwortlich gemacht wurde.^[103] Iodid oxidierende Bakterien kommen in geringer Häufigkeit in Meerwasser vor (aus dem sie durch Zugabe höherer Iodidkonzentrationen isoliert werden können) und sehr viel häufiger in iodreichen Laugen, die Erdgaslagerstätten begleiten.^[104] Bakterielle Nitratreduktaseaktivität scheint eine Rolle bei der Reduktion von Iodat in Meerwasser zu spielen.^[105] Kürzlich wurde eine Iodat reduzierende, anaerobe *Pseudomonas* sp. aus marinem Sediment isoliert.^[106] Ein breites Spektrum von terrestrischen wie marinen Bakterien ist zur Methylierung von Iodid in der Lage,^[107] und Mikroben scheinen an der Sorption von Iod in Böden beteiligt zu sein.^[108] Vor Kurzem wurden Iod akkumulierende Bakterien aus marinem Sediment isoliert, deren Aufnahmemechanismus an den von Braunalgen erinnert.^[109]

Abgesehen von den Schilddrüsenhormonen ist relativ wenig über iodierte organische Metaboliten und Naturstoffe bekannt. Ein Übersichtsartikel^[110] erwähnt knapp über 110 derzeit bekannte iodhaltige Naturstoffe, von denen die meisten aus marinen Organismen stammen.

11. Atmosphärenchemie

Die Präsenz von Iod in der marinen Atmosphäre konnte in den frühen 1970er Jahren nachgewiesen werden, wobei die Beweislage auf eine primäre gasförmige Quelle aus dem Ozean hindeutete, die letztlich von Aerosolpartikeln aus der Gasphase entfernt wird.^[111] Wenige Jahre später ließen Modellrechnungen^[112] auf das Vorkommen von reaktiven Iodoxid(IO)-Radikalen in der niedrigen Atmosphäre (Troposphäre) in Konzentrationen schließen, die erhöhte Abbauraten von troposphärischem Ozon (ein Treibhausgas und bei höheren Konzentrationen schädlich für die menschliche Gesundheit und das Pflanzenwachstum) erklären und atmosphärische Schlüsseloxidationsprozesse beeinträchtigen könnten. Es wurde vorgeschlagen, dass IO vor allem aus der Photodissoziation von Methyljodid (CH_3I) zu Iodatomen, gefolgt von der schnellen Reaktion mit O_3 [Gl. (2)] entsteht, was zu katalytischen Zyklen für den O_3 -Abbau führt.



Ungeachtet einer Vielzahl von Ausführungen und Revisionen zum Atmosphärenmechanismus und der Kinetik der Iod-Photochemie, der Stärke und Art der gasförmigen Iodquellen sind die frühen Vorhersagen in ihren Grundzügen bestätigt worden.

Erste stichhaltige Beobachtungen für die Präsenz von IO wurden zuerst an der Küste von Mace Head (Irland) gemacht.^[113] Seitdem haben zahlreiche Studien darauf hingewiesen, dass IO in der Luft über Kelp-reichen Küsten generell verbreitet ist, mit Konzentrationen bis zu ca. 50 Teilen pro Billion nach Volumen (pptv).^[114] Außerdem ist klar geworden, dass solche Küstengebiete eine einzigartige, iodreiche Umwelt darstellen, was auf direkte Emissionen von hochreaktivem molekularem Iod aus Algen zurückzuführen ist,^[98,115] das in der Atmosphäre schnell zu Iodatomen gespalten wird, und dabei IO produziert [Gl. (2)]. Es ist seit Langem bekannt, dass Makroalgen, insbesondere Kelp-Arten (Laminarien), volatile organische Iodverbindungen (VOIC) abgeben.^[102,116] Kürzlich wurde jedoch gefunden, dass das Ausströmen von anorganischen Iodid, das zur I_2 -Bildung nach einem „oxidative burst“ führt, um drei Größenordnungen stärker ist als organische Iodemissionen.^[95]

Die Freisetzung von I_2 aus luftexponierten Kelp-Beständen scheint die Beobachtungen von Ausbrüchen iodhaltiger, ultrafeiner Aerosolpartikel in der Küstenatmosphäre bei Niedrigwasser tagsüber zu erklären.^[117a,b] Es wird angenommen, dass Iodoxidpartikel (IOP) aus den Rekombinationsreaktionen von IO und OIO (entstanden aus der Selbstreaktion von IO und Kreuzreaktionen von $\text{IO} + \text{BrO}$) hervorgehen, was zu höheren Oxiden führt, gefolgt von der Kondensation weiterer Spezies wie Schwefelsäure.^[118] Der Beweis, dass diese aus Iod entstandenen Partikel bis zu dem Punkt wachsen können, an dem sie Wolkenkondensationskerne (cloud condensation nuclei, CCN) werden und damit das Klima beeinflussen, wurde kürzlich von McFiggans et al. erbracht.^[119]

Obwohl nun ein enger Zusammenhang zwischen Iod, Partikelbildung und -wachstum nachgewiesen ist, bleibt die Chemie der partikelbildenden, höheren Iodoxide nur schlecht verstanden;^[120] diese Reaktionen hängen auch mit den Auswirkungen von Iod auf die Atmosphärenchemie zusammen. Für eine umfassendere Übersicht experimenteller Daten für derartige Reaktionen von Iod sei der Leser auf die Sonderausgabe von *Chemical Reviews* über Atmosphärenchemie 2003^[121,122a] sowie einen weiteren Übersichtsartikel über Iod in *Chemical Reviews* verwiesen.^[122b]

Jüngere Messungen von IO über dem tropischen offenen Atlantik am Cape Verde Observatory (auf einer vulkanischen Insel mit nur geringer Makroalgenvegetation) lassen auf eine möglicherweise globale Rolle der Iodchemie schließen.^[123] Die Präsenz reaktiver Iodspezies kann die Freisetzung von Brom und Chlor über heterogene Reaktionen an Meersalz-Aerosol verursachen,^[124] und das kombinierte Auftreten von Halogenen in der marinen Umwelt wirkt synergistisch zur Ozonzerstörung, z. B. über die Kreuzreaktion von IO mit Bromoxid (BrO).^[125] Diese Reaktionen verlaufen zusätzlich zu den Reaktionen gemäß den Gleichungen (2)–(4) und anderen O_3 zerstörenden Zyklen. Auf den Kapverdischen Inseln ist das Ergebnis eine Zunahme photochemischer O_3 -Zerstörungszyklen um ca. 40% (gegenüber einer hypothetischen Situation ohne Halogene), wobei Iod für ungefähr $\frac{2}{3}$ des halogenverursachten Ozonverlusts verantwortlich ist.^[123] Der in dieser Gegend beobachtete Ozonverlust kann nicht ohne

Berücksichtigung der Gegenwart von Halogenverbindungen erklärt werden.

Die Präsenz von Iod kann auch zu erhöhten OH-Konzentrationen führen (z.B. durch Gleichungen (3) und (4)). Modellrechnungen sagen eine Zunahme von [OH] an der Oberfläche um etwa 10 % in der Umwelt des offenen Ozeans voraus, in der nur wenig NO_x vorkommt,^[123b,126] was wiederum die Lebensdauer von Methan senkt und damit Auswirkungen auf das Klima hat. Das Verständnis der genauen Effekte derartiger chemischer Vorgänge erfordert die Kenntnis vertikaler Profile von Iod in der niedrigen Troposphäre (siehe z. B. Lit. [126,127]). Eine offene Frage bleibt, ob es genug Iod über dem offenen Ozean gibt, um IOPs zu bilden, die kondensieren und marine CCNs beeinflussen können.

Eine überraschende Entdeckung der jüngeren Vergangenheit war, dass erhebliche Mengen von IO in Polargebieten anzutreffen sind, sogar in Regionen, die von ozeanischen Quellen entfernt sind, wie bodenbasierte Messungen von mehreren pptv IO sowohl in der Arktis und Antarktis^[128] wie auch Satellitenmessungen atmosphärischer Säulen von IO über der Antarktis^[129] zeigen. Völlige Ozonzerstörung durch Bromchemie in so genannten „ozone-depletion events“ (ODEs) in der unteren polaren Troposphäre ist ein häufiges Vorkommnis im Frühjahr.^[130] Wegen der starken chemischen Kopplung mit BrO und der hohen Bromkonzentrationen in der polaren Umwelt^[131] können selbst wenige pptv IO die Ozonzerstörung verstärken.^[128c,132] Das Vorhandensein von Iod verstärkt vermutlich auch die Oxidation von gasförmigem elementarem Quecksilber(0) zu reaktivem gasförmigem Quecksilber(II),^[128d,133] das sich anschließend im Schnee ablagert und potenziell zur Bioakkumulation von löslichen und toxischen Formen von Quecksilber führt.

Man geht zwar davon aus, dass molekulares Iod aus Algen die wesentliche Quelle von Iod in der Küstenumwelt ist, allerdings sind die Quellen von atmosphärischem Iod über dem offenen Ozean und in Polargebieten kaum bekannt. Man weiß, dass CH_3I nicht die einzige Quelle über dem offenen Ozean ist; jüngere Befunde lassen darauf schließen, dass weitere reaktive VOICs wie CH_2ICl und CH_2I_2 eine wesentliche Rolle spielen und dass sie global ähnlich viel Iod wie CH_3I ^[134] beitragen und eine größere Quelle von Iodatomen in der atmosphärischen Grenzschicht sind.^[127] Trotzdem war es nicht möglich, Messdaten von VOICs in der Gegend von Kap Verde^[127] mit Beobachtungen von IO in Einklang zu bringen,^[123b] auch nicht unter Berücksichtigung von Unsicherheiten in kinetischen Parametern, was auf eine erhebliche, zusätzliche Quelle von Iod schließen lässt. Mehrere Mechanismen für die Freisetzung kleiner Halogenmoleküle nach atmosphärischer O_3 -Deposition an der Ozeanoberfläche wurden vorgeschlagen, inklusive der Reaktion von I^- im Meerwasser unter Freisetzung von I_2 ^[135] oder VOIC^[136] oder über die Oxidation von Halogenanionen zu ihren radikalischen Formen durch marine Photosensibilisatoren wie aromatische Ketone.^[137] Die Reaktion von O_3 mit I^- an der Grenzschicht von Luft und Wasser scheint außerdem IO neben I_2 zu produzieren, wenn auch in viel geringeren Mengen.^[138] Bisher gibt es keine zweifelsfreien Messungen von I_2 in Meerwasser oder in küstenferner mariner Luft, die

bestätigen könnten, ob diese vorgeschlagenen Mechanismen effizient in der marinen Umwelt ablaufen.

Bezüglich polarer Iodquellen lassen jüngere Messungen aus der Antarktis darauf schließen, dass sehr hohe IO-Konzentrationen in der interstitiellen Luft von Schnee auftreten.^[128a] Andererseits weisen die Beobachtungen von Mahajan et al.^[128c] darauf hin, dass die Quelle von IO die direkte Emission von iodhaltigen Verbindungen aus freiem, im Eis gebildeten Wasserströmen ist. Das Vorkommen von freiem Wasser wird mit dem Schwinden des arktischen Meereises zunehmen, was den Zustrom von Iod in die Atmosphäre erhöhen könnte.

12. Marine Chemie

Die Gesamtkonzentration von gelöstem Iod in Meerwasser mit 35 g löslichen Feststoffen pro kg Meerwasser (abgekürzt ppt oder ‰) beträgt ungefähr 450 nM. Iod liegt vorwiegend als Iodat (der thermodynamisch stabilen Form von Iod in sauerstoffreichem Wasser) und Iodid vor.^[139] In Oberflächenwasser kann Iodid bis zu 50 % des gelösten Iods ausmachen, nimmt aber unterhalb der euphotischen Zone (der obere Teil der Wassersäule, in dem genug Licht für Algenwachstum vorhanden ist) rapide ab, sodass die Iodidkonzentrationen in der Tiefsee letztlich bei 1 nM liegen.^[140] Die Kopplung analytischer Methoden zur spezifischen Bestimmung von Iodat^[141] und Iodid^[140d,142] mit einer Methode zur Bestimmung der Iodgesamtkonzentration (z. B. ICP-MS (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma)) weist darauf hin, dass nichtvolatile, gelöste organische Iodverbindungen (DOIs)^[143] auch als $[\text{I}]_{\text{DOI}} = [\text{I}]_{\text{T}} - [\text{I}^-] - [\text{IO}_3^-]$ gemessen werden können, wobei $[\text{I}]_{\text{T}}$ die Iodgesamtkonzentration ist. DOIs werden hauptsächlich in küstennahen Meeresgebieten mit hoher Primärproduktion^[144] oder Sauerstoffmangelgebieten (oxygen minimum zones, OMZs; mit Sauerstoffkonzentrationen $\leq 3 \mu\text{M}$)^[145] angetroffen. In Oberflächengewässern können DOIs Iodid durch photochemischen Abbau von organischem Material freisetzen.^[146]

Die Reduktion von Iodat zu Iodid ist seit Langem von großem Interesse, weil Iodid in Oberflächengewässern angereichert wird. Die Oxidation von Iodid zu Iodat^[139c,d] ist ein Sechs-Elektronen-Prozess und wird durch die Bildung von molekularem Iod verkompliziert, das beim pH-Wert von Meerwasser als HOI vorliegt und Iod als I^+ in organisches Material einbaut.^[143,147] In sauerstoffreichem Wasser reduziert Phytoplankton Nitrat zu Ammonium mit Nitratreduktase; es wurde vorgeschlagen, dass dieser Prozess ebenfalls Iodat reduziert.^[148] Versuche mit Nitratreduktase zur Iodatreduktion lassen allerdings darauf schließen, dass dieser Prozess nicht wesentlich sein dürfte^[149] und von verschiedenen Phytoplanktonarten mit unterschiedlichen Fähigkeiten zur Iodatreduktion abhängen dürfte.^[150]

In OMZs des äquatorialen Ostpazifiks,^[151] der Arabischen See^[140c,152] und des Orca-Beckens^[153] wie auch in Sedimenten^[154] kann Sauerstoff mit den meisten analytischen Methoden nicht detektiert werden,^[155] und die Reduktion von Iodat zu Iodid findet über den bakteriellen Abbau von organischem Material statt.^[106,140c,156] Die freie Energie für diesen Redox-

übergang ähnelt der Reduktion von Nitrat zu N_2 beim bakteriellen Abbau von organischem Material^[154b,156] (Denitrifizierung). In anoxischen Becken (z. B. im Schwarzen Meer) und sulfidhaltigen Laugen kann Iodat nicht detektiert werden, da es zu Iodid umgesetzt wird.^[26,145,157] Die Iodatreduktion in Sedimenten und die anschließende Rückkehr von Iodid in die Wassersäule wurden als Mechanismus für hohe Iodidkonzentrationen sowohl in Küstenbereichen^[158] als auch im Arabischen Meer^[152] vorgeschlagen.

Das Verhältnis des gesamten gelösten Iods zur Salinität ($\text{I}_\text{T}/\text{Sal}$ oder spezifisch gelöstes Iod) sollte einen eher konstanten Wert von $12.8 \text{ nm}\%^{-1}$ haben, falls Iod sich als konservatives Element im Meerwasser verhält. Trotzdem ist das Verhältnis typischerweise in Oberflächenwasser kleiner, was darauf schließen lässt, dass etwas Iod als I_2 oder volatile organische Verbindungen an die Atmosphäre verloren geht (siehe Abschnitt 11) oder in organische Partikel eingebaut wird,^[159] die zu den Ozeansedimenten herabfallen. Der Einbau von Iod in organisches Material inklusive Algen kann vorkommen, wenn Iodat reduziert oder Iodid unter Bildung von HOI, einem vielseitigen elektrophilen Reaktanten, oxidiert wird,^[147] was zur Bildung von C-I- oder N-I-Bindungen führen kann.^[160] Das molare I/C-Verhältnis von Algen in Oberflächenwasser liegt bei 10^{-4} ^[139a,159,161], in tiefen Ozeansedimenten hingegen bei 10^{-3} oder höher,^[162] was andeutet, dass Iod von der Oberfläche zu Sedimenten am Meeresgrund transportiert wird, wenn Algen durch die Wassersäule absinken. Während des Absinkens kann Iodid aus organischen Partikeln freigesetzt werden, was für die sehr niedrigen Konzentrationen verantwortlich ist, die in Tiefenwasser beobachtet werden.^[140a,b,d,156] Partikelgebundenes Iod in Sedimenten wird dann in Porenwasser freigesetzt, mit Konzentrationen bis zu mehreren μM ^[154,162a,b] und einer entsprechenden Zunahme von $\text{I}_\text{T}/\text{Sal}$. Das $\text{I}_\text{T}/\text{Sal}$ -Verhältnis nimmt auch in anoxischen Becken^[145,157b] und in Laugen^[26] zu, wo der Abbau von organischem Material abläuft. In Laugen von zehnfacher Salinität wie das Meerwasser fallen Halogenidsalze aus, werden abgelagert^[26,163] und wieder aufgelöst, was zur Anreicherung von Iodid und anderen Halogeniden über $\text{I}_\text{T}/\text{Sal}$ führt.

Die Oxidation von Iodid erfordert normalerweise reaktive Sauerstoffspezies oder biologische Beteiligung (wie in Abschnitt 10 für Haloperoxidasen diskutiert). Die Oxidation von Iodid durch MnO_2 ist aus Laborreaktionen bekannt^[164] und könnte für die Bildung von Iodat in Sedimenten verantwortlich sein.^[162a,b] Alle Iodidoxidationen führen zu molekularem Iod und HOI, wobei deren Konzentrationen vom pH-Wert des Systems abhängen.

Die marine Chemie von Iod hält immer noch neue Überraschungen und Einblicke seit der Entdeckung dieses Elements in Algen bereit. Die Umwandlung von Iodat und Iodid ist immer noch ein Gebiet ergiebiger Forschungen, weil dabei molekulare Iodspezies auftreten, die mit einer Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen reagieren und die Kreisläufe anderer redoxaktiver Elemente beeinflussen können. Auch die Verwendung von Iodisotopen als Tracer für marine Prozesse liefert wichtige Informationen.^[142b]

13. Geochemie

Wegen seines einzigartigen geochemischen Verhaltens und seiner Isotope hat Iod viele Anwendungen in den Geowissenschaften gefunden, vom Verfolgen von Flüssigkeitsströmungen in der Erdkruste,^[165] der Datierung von Meteoriten^[166] bis zu der Charakterisierung der hydrologischen Eigenschaften von Böden.^[167] In der Erdkruste sind mehr als 95 % des gesamten Iodreservoirs in marinen und terrestrischen Sedimenten enthalten, die nur 6–7 % des gesamten Krustenmaterials enthalten.^[168] Wegen seines großen Ionenradius wird Iodid nicht leicht in felsbildende Mineralien eingebaut. Aus diesem Grund und wegen der Volatilität von Iod sind die Iodkonzentrationen in Eruptionsgesteinen generell sehr niedrig. Die Iodanreicherung in Sedimenten hängt vor allem mit darin eingelagertem organischem Material zusammen, da marine Organismen Iod aus Meerwasser aufnehmen und anreichern.^[139a,168] Der Abbau von organischem Material in Sedimenten löst Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung von Porenwasser und den Sedimenten selbst aus (Diagenese). Die Diagenese von organischem Material setzt Iod in umgebendes Porenwasser frei, und dieses Iod kehrt letztlich in das Iodreservoir im Meerwasser zurück.^[162a]

Wegen dieses geochemischen Zyklus wurden Iodkonzentrationen in Porenflüssigkeiten genutzt, um Flüssigkeitsbewegungen über größere Distanzen an Kontinentalrändern^[169] sowie die Bildung von Methanhydraten zu studieren.^[170] Außerdem ermöglicht das kosmogene Isotopensystem von ^{129}I ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, vortan als das ^{129}I -System bezeichnet) die Bestimmung des Alters von Iod in Flüssigkeiten (d. h. die verstrichene Zeit, seitdem die organische Iodquelle begraben wurde),^[168] was zur genauen Bestimmung des geologischen Ursprungs dienen kann. Das ^{129}I -System ist kürzlich in vielen Methanhydratfeldern^[171] und Schlammvulkanen^[172] in der Forearc-Region (Region zwischen Graben und Vulkanbogen einer Subduktionszone) konvergenter Kontinentalränder eingesetzt worden, wo ozeanische Kruste unter Kontinente subduziert wird (z. B. am pazifischen Graben). Diese Befunde unterstreichen die Bedeutung organischer Quellen, die sowohl alt (ca. 50 Millionen Jahre) sind als auch tief ($> 5 \text{ km}$) in der oberen Platte begraben sind und Iod langsam über geologische Zeiträume freisetzen. Dagegen hat Iod in vulkanischen Flüssigkeiten in der tieferen Platte ähnliches Alter, was für die schnelle Freisetzung von Iod aus den subduzierten Sedimenten^[173] auf der ozeanischen Platte spricht. Anders als für konvergente Kontinentalränder gibt es nur wenige Studien von ^{129}I in passiven Kontinentalrändern.^[174] ^{129}I ist nicht allein natürlichen Ursprungs, sondern wird auch durch menschliche Aktivitäten freigesetzt (z. B. Atomwaffenversuche und die Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen), was das $^{129}\text{I}/\text{I}$ -Verhältnis um mehrere Größenordnungen im Oberflächenreservoir erhöht hat. Das anthropogene ^{129}I kann als Tracer in der Ozeanographie eingesetzt werden.^[175] Der Transport von ^{129}I in die Atmosphäre, Flüsse und den Boden^[176] als gefährliches Radionuklid ist ein weiterer wichtiger Aspekt dieses Isotopensystems.

Die chemische Form von Iod (Iodid und Iodat) hängt mit den vorherrschenden Redoxbedingungen im gegenwärtigen Meerwasser und in flachen Porenwassern zusammen. Es

konnte gezeigt werden, dass synthetische Calciumcarbonat-mineralien Iodat in die Kristalle einlagern, nicht aber Iodid.^[177] Die Konzentration von Iodat in Carbonat ist proportional zur Iodatkonzentrationen im umgebenden Wasser, was Carbonat-gebundenes Iod zu einem Parameter für Redoxveränderungen über die geologische Geschichte macht. Natürliche, durch Biomineralisation während einer weitreichenden, anoxischen Periode vor etwa 183 Millionen Jahren (Toarcian Oceanic Anoxic Event, OAE) im Weltozean entstandene Carbonate enthalten sehr viel weniger Iod als Carbonate, die vor oder nach dem OAE entstanden sind, und die I/Ca-Verhältnisse deuten darauf hin, dass der Sauerstoffgehalt im Umgebungswasser vermutlich ähnlich niedrig wie bei einem heutigen Sauerstoffmangelereignis war.^[177]

Das derzeitige Wissen über Iod liefert die Basis für einen neuartigen Ansatz, um die Coevolution von ozeanischen Redoxbedingungen^[177] und iodabhängigen Antioxidantien-systemen^[95] zu untersuchen. Es ist generell akzeptiert, dass die Erdoberfläche in zwei größeren Schritten vor etwa 2 und 0.6 Milliarden Jahren sauerstoffreich wurde.^[178] Mehrere faszinierende Fragen, die mit diesen Umwälzungen verbunden sind, konnten bisher nicht beantwortet werden: Wann wurde das Meerwasser sauerstoffreich genug, damit Iodat auftreten konnte? Wann erschienen iodabhängige Antioxidantien-mechanismen zuerst in der Evolution des Lebens auf der Erde? Wurde dieser evolutionäre Schritt durch die Sauerstoffan-reicherung des Ozeans und der Atmosphäre, die zu oxidati-ven Stress führte, ausgelöst? Wie änderte sich die Iodgesamtkonzentration im Meerwasser über Zeiträume von Mil-lionen bis zu Milliarden von Jahren aufgrund des Absinkens von organischem Material?

14. Radiochemie von Iod

Iod hat nur ein stabiles Isotop, ¹²⁷I, das nahezu 100 % des natürlich vorkommenden Iods ausmacht. Trotzdem konnten 36 weitere Isotope identifiziert werden, die als gut charakterisiert angesehen werden können.^[8e] Die Eigenschaften der wichtigsten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Radioaktive Isotope von Iod entstehen bei der Spaltung von Uran und Plutonium; einige Radionuklide können darüber hinaus durch Cyclo-tronstrahlung und ein geeignetes Zielisotop produziert werden.^[8f] Radionuklide von Iod sind auf beiden Seiten der Stabilitätslinie in der Nuklidtabelle zu finden. Daher gibt es sowohl β^- - als auch β^+ (Positronen)-emittierende Nuklide. Die Halbwertszeit des stabilsten Radioisotops, ¹²⁹I, beträgt 15.7 Millionen Jahre, die des zweitstabilsten, ¹²⁵I, nur 59 Tage. Die meisten Radioisotope von Iod sind eher kurzlebig. ¹²⁹I hat

eine zu kurze Halbwertszeit, um als primordiales (d. h. seit der Entstehung der Erde vorhandenes) Nuklid zu existieren, in Meteoriten wurden jedoch erhöhte Konzentrationen seines Zerfallsprodukts ¹²⁹Xe gefunden, was seine Existenz als primordial belegt.^[179] Der Umstand, dass seine Halbwertszeit zu kurz ist, als dass ¹²⁹I heutzutage natürlicherweise auftreten könnte, macht es zu einem Mitglied der Kategorie verschwundener primordialer Radionuklide. ¹²⁹I entsteht durch Spallation kosmischer Strahlung mit verschiedenen Xenon-isotopen in der Atmosphäre und außerdem durch Spaltung von Uran und Plutonium. (Spallation bezeichnet eine nicht-elastische Wechselwirkung eines Atomkerns mit einem Projektil (Neutron, Proton, einem anderen Kern oder einem Elementarteilchen) hoher kinetischer Energie (> 100 MeV). Der Atomkern wird dabei praktisch zerschmettert – in kleinere Bruchstücke und in der Regel mehrere Neutronen.)^[180] Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen und atmo-sphärische Atomtests haben das natürliche Signal für dieses Isotops verwischt.

Die kurzen Halbwertszeiten der übrigen Radionuklide von Iod machen sie als Tracer und Therapeutika in der Medizin geeignet. Der mögliche Einsatz hängt von der jeweiligen Halbwertszeit sowie vom Typ und der Energie des Verfalls ab.

Wegen der bevorzugten Aufnahme von Iod durch die Schilddrüse^[8f, 181] werden Radionuklide von Iod weit verbreitet in bildgebenden Verfahren zur Darstellung der Schild-drüse und zur gezielten Vernichtung (im Fall von ¹³¹I) von krankhaften Schilddrüsengewebe eingesetzt. ¹³¹I ist es eines der stabilsten Radioisotope von Iod und ein wichtiges Pro-dukt der Uranspaltung; es ist ein β^- -emittierendes Isotop mit einer Halbwertszeit von acht Tagen und bildet das stabile Isotop ¹³¹Xe.^[8e] Die durchschnittliche Energie der β^- -Strahlung liegt bei 190 keV und die maximale Energie bei 606 keV. Dies ist eine relativ hohe Energie, die zu einer Eindringtiefe von 0.6 bis 2.0 mm in Gewebe führt. Die hochenergetische β^- -Strahlung aus ¹³¹I ist auch der Grund, weshalb dieses Isotop als das am stärksten karzinogene unter allen Iodisotopen angesehen wird. Als Folge davon werden die meisten der infolge von Kontamination mit Kernspaltungsprodukten aufgetretenen Fälle von Schilddrüsenkrebs (z. B. durch den Fallout aus Atomwaffenexplosionen und Reaktorunfälle) auf dieses Isotop zurückgeführt.

¹²³I und ¹²⁵I (Halbwertszeit: 13 Stunden bzw. 59 Tage) sind γ (Photonen)-Emitter und werden deshalb in bildgebenden Verfahren (vor allem der Schilddrüse) eingesetzt.^[8f] ¹²⁵I findet darüber hinaus in der Brachytherapie mit niedrigen Dosis-raten Verwendung, besonders für die Behandlung von Pro-statakrebs. Wegen seiner relativ langen Halbwertszeit und niederenergetischen γ -Strahlung wird ¹²⁵I außerdem in Ver-suchen mit Iod als Tracer eingesetzt.^[84b]

¹²⁴I kann verwendet werden, um die Schilddrüse mithilfe von Positronenemissionstomographie (PET) darzustellen. Dieses Isotop wird ebenfalls in Radiopharmaka inkorporiert verwendet.^[182] Der wesentliche Vorteil ist hierbei seine längere Halbwertszeit gegenüber der von ¹⁸F.

¹³⁵I ist ein in Kernreaktoren häufig gebildetes Isotop.^[8f] Es hat eine relativ hohe Spaltungsausbeute (6.3 %) und zerfällt zu ¹³⁵Xe mit einer Halbwertszeit von 6.57 h. ¹³⁵Xe gilt wegen seines großen Durchschnitts thermischer Neutronen als Re-

Tabelle 4: Überblick über die wichtigsten Iodisotope.

Isotop	Kernspin	Zerfall ([MeV])	Produkt	Halbwertszeit
¹²³ I	5/2	Elektroneneinfang (1.4)	¹²³ Te	13.3 h
¹²⁵ I	5/2	Elektroneneinfang (0.15)	¹²⁵ Te	59 Tage
¹²⁷ I	5/2	–	–	∞
¹²⁹ I	7/2	β^- (0.189)	¹²⁹ Xe	1.57 × 10 ⁷ Jahre
¹³¹ I	7/2	β^- (0.970)	¹³¹ Xe	8 Tage

aktorgift. Die Anreicherung von ^{135}Xe kann erhebliche Probleme beim Neustart eines Reaktors nach einer Abschaltung verursachen. Auch ^{128}I , ^{130}I , ^{132}I und ^{133}I sind Spaltprodukte mit Halbwertszeiten im Bereich von Minuten bis wenigen Stunden. Wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten haben sie kaum praktische Bedeutung.

Der Reaktorunfall von Fukushima am 11. März 2011 war die direkte Folge eines Erdbebens und des folgenden Tsunamis.^[183] Es kam zur Freisetzung von Radionukliden und zur Verseuchung insbesondere der marinen Umwelt. Dies erfolgte durch Niederschlag (fallout) oder Auswaschung (washout) und durch Freisetzung belasteten Wassers in das Meer. Die Freisetzung von radioaktivem Material in die Atmosphäre entsprach geschätzten 10 % derjenigen des Tschernobyl-Unfalls. Ungefähr 30 m vom Punkt der Freisetzung entfernt wurden ^{131}I -Aktivitäten von bis zu 10^5 Bq L^{-1} gemessen. Weiter von der Küste entfernt, in einem Abstand von 30 km von der Kontaminationsquelle, betrug der Höchstwert ungefähr 80 Bq L^{-1} . Als Anhaltspunkt möge der Hinweis dienen, dass die Grenzwerte für ^{131}I in Milch und Trinkwasser in Japan 300 Bq L^{-1} für Erwachsene und 100 Bq L^{-1} für Kinder betragen. Die Werte in der Nähe der Kontaminationsquelle waren zeitweise tatsächlich alarmierend hoch, jedoch müssen die Auswirkungen von ^{131}I auf die marine Umwelt wegen der Verdünnung und kurzen Halbwertszeit als lokal angesehen werden. Weniger als einen Monat nach Auftreten des Maximalwerts lag die Aktivität im Bereich von 30–330 m von der Kontaminationsquelle unter 500 Bq L^{-1} . Es sollte erwähnt werden, dass die Freisetzung von ^{134}Cs und ^{137}Cs die Meeresumwelt wegen der viel längeren Halbwertszeiten dieser Isotope (2.1 bzw. 30.2 Jahre) deutlich länger beeinträchtigen wird.^[8e] Das heißt, dass deutlich größere Gebiete über viel längere Zeiträume durch diese Nuklide kontaminiert werden.

15. Zusammenfassung und Ausblick

Zu keinem Zeitpunkt in vergangenen zwei Jahrhunderten arbeiteten mehr Wissenschaftler an diesem Element und waren mehr Mittel für die Erforschung von Iod verfügbar. Eine große Herausforderung ist weiterhin, das Drittel der Weltbevölkerung, das nach wie vor von Iodmangel betroffen ist, zu erreichen – das Ioddefizit bleibt eine der wesentlichen Ursachen vermeidbarer geistiger Zurückgebliebenheit weltweit. Jüngere Forschungsergebnisse zeigen, dass Iod aus natürlichen ozeanischen Quellen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle spielt, von der Oberflächenozonezerstörung in Polargebieten, über die Aerosolbildung in Küstengebieten bis hin zu einer möglicherweise globalen Rolle bei der Beeinflussung von Ozon- und Oxidantienkonzentrationen über dem offenen Ozean. Im Ozean selbst stellt die Iodid-Iodat-Transformation immer noch Herausforderungen an biologisch und chemisch arbeitende Ozeanographen. Gerade die biogenen, evolutionären Ursprünge der hohen Iodkonzentrationen in marinen Sedimenten erfordern größere, wahrscheinlich interdisziplinäre Forschungsanstrengungen. Iod spielt auch eine zunehmend wichtige Rolle in der Synthese neuer organischer und anorganischer Substanzen und Mate-

rialien sowie von Hauptbestandteilen elektrochemischer Bauteile wie Solarzellen der dritten Generation.

F.C.K. und L.J.C. danken dem UK Natural Environment Research Council (NERC), insbesondere dem NERC-SOLAS-Programm, für langjährige Unterstützung. L.J.C. ist außerdem dem Leverhulme Trust für die Unterstützung ihrer Forschung dankbar, ebenso wie F.C.K. der Studienstiftung des deutschen Volkes und der Europäischen Kommission. B.O. und L.K. möchten dem Schwedischen Forschungsrat danken. Die Arbeit von G.W.L. wurde durch Drittmittel aus dem U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration Sea Grant program (NA09OAR4170070) und von der Chemical Oceanography Division der U.S. National Science Foundation gefördert. M.B.Z. möchte Unicef und dem International Council for the Control of Iodine Deficiency Disorders danken. Außerdem bedanken wir uns bei Eleanor A. Merritt (Universität Stockholm) für das Titelbild, Guillaume Tcherkez (Université de Paris-Sud XI/Orsay) für die Besorgung hier behandelten historischen Literatur, Prof. Bart Kahr für die Bereitstellung der Strukturinformationen für Herapathit und schließlich Gabriele Susanne Trapp (Dossenheim) für Unterstützung bei der deutschen Übersetzung.

Eingegangen am 3. Januar 2011,
veränderte Fassung am 20. Mai 2011

- [1] L. R. McDowell in *Minerals in animal and human nutrition*, Academic Press, San Diego, **1992**, S. 305–323.
- [2] L. Rosenfeld, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 984–987.
- [3] B. Courtois, *Ann. Chim.* **1813**, *88*, 304–310.
- [4] a) J.-L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1813**, *88*, 319–321; b) L.-J. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1813**, *88*, 311–318.
- [5] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1814**, *104*, 74–93.
- [6] J. Wisniak, *Educ. Quim.* **2002**, *13*, 206–213.
- [7] J. M. Synge, *The Aran Islands*, George Allen & Unwin Ltd., London, **1907**.
- [8] a) J. F. Roth, *Platinum Met. Rev.* **1975**, *19*, 12–14; b) A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847–2861; c) A. Lachman, *J. Am. Chem. Soc.* **1903**, *25*, 50–55; d) G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today* **2000**, *58*, 293–307; e) N. N. D. Centre; f) G. Choppin, J. Rydberg, J.-O. Liljenzin, *Radiochemistry Nuclear Chemistry*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.
- [9] J. S. McIndoe, D. G. Tuck, *Dalton Trans.* **2003**, 244–248.
- [10] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [11] a) S. Immel, F. W. Lichtenthaler, *Starch/Stärke* **2000**, *52*, 1–8; b) R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3322–3328.
- [12] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.
- [13] a) K. D. Collins, *Biophys. J.* **1997**, *72*, 65–76; b) S. R. Kabir, K. Yokoyama, K. Mihashi, T. Kodama, M. Suzuki, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 3154–3161.
- [14] T. Tanida, I. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2747–2752.
- [15] a) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253–3260; b) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3261–3267; c) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3267–3270;

- d) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 30–40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 29–40.
- [16] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6206–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114–6127.
- [17] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2311–2327.
- [18] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 386–395.
- [19] P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof, P. S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 16789–16794.
- [20] C. A. Bayse, E. R. Rafferty, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5365–5367.
- [21] A. Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14972–14973.
- [22] a) P. D. Beer, J. B. Cooper, *Chem. Commun.* **1998**, 129–130; b) K. H. Choi, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2456–2457.
- [23] H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8543–8549.
- [24] M. Cowie, A. Gleizes, G. W. Gryniewicz, D. W. Kalina, M. S. McClure, R. P. Scaringe, R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, J. A. Ibers, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2921–2936.
- [25] M. C. Feiters, F. C. Küpper, W. Meyer-Klaucke, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12, 85–93.
- [26] W. J. Ullman, G. W. Luther III, G. J. Delange, J. R. W. Woittiez, *Mar. Chem.* **1990**, 31, 153–170.
- [27] V. Mugnaini, C. Punta, R. Liantonio, P. Metrangolo, F. Recupero, G. Resnati, G. F. Pedulli, M. Lucarini, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3265–3269.
- [28] U. S. Rai, M. C. R. Symons, J. L. Wyatt, W. R. Bowman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 1199–1201.
- [29] J. R. Byberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4220–4225.
- [30] a) S. Stavber, M. Jereb, M. Zupan, *Synthesis* **2008**, 1487–1513; b) H. Togo, S. Iida, *Synlett* **2006**, 2159–2175; c) M. Jereb, D. Vrazic, M. Zupan, *Tetrahedron* **2011**, 67, 1355–1387.
- [31] a) *Hypervalent Iodine Chemistry* (Hrsg.: T. Wirth), Springer, Berlin, **2003**; b) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5299–5358.
- [32] a) A. Varvoglis, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5739–5744; b) C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 154–160.
- [33] T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3722–3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3656–3665.
- [34] A. Sakakura, A. Ukai, K. Ishihara, *Nature* **2007**, 445, 900–903.
- [35] M. J. Bougault, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1904**, 139, 864–867.
- [36] M. S. Laya, A. K. Banerjee, E. V. Cabrera, *Curr. Org. Chem.* **2009**, 13, 720–730.
- [37] S. E. Denmark, M. T. Burk, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 20655–20660.
- [38] A. N. French, S. Bissmire, T. Wirth, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 354–362.
- [39] G. E. Veitch, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7490–7493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7332–7335.
- [40] M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.* **2009**, 2086–2099.
- [41] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155–4156.
- [42] a) V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1185–1197; b) H. Tohma, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 111–124; c) J. L. F. Silva, B. Olofsson, *Nat. Prod. Rep.* **2011**, 28, 1722–1754.
- [43] a) A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1562–1590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1524–1552; b) V. Satam, A. Harad, R. Rajule, H. Pati, *Tetrahedron* **2010**, 66, 7659–7706; c) M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8019–8022; d) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 639–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 625–628.
- [44] E. A. Merritt, B. Olofsson, *Synthesis* **2011**, 517–538.
- [45] M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, 328, 1376–1379.
- [46] S. Quideau, L. Pouysegu, D. Deffieux, *Synlett* **2008**, 467–495.
- [47] L. Pouységu, D. Deffieux, S. Quideau, *Tetrahedron* **2010**, 66, 2235–2261.
- [48] a) M. Ochiai, Y. Takeuchi, T. Katayama, T. Sueda, K. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12244–12245; b) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6349–6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6193–6196; c) R. D. Richardson, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4510–4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4402–4404; d) T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073–2085; e) M. Ochiai, K. Miyamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4229–4239.
- [49] a) A. G. Wee, J. Slobodian, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *Encycl. Reagents Org. Synth.* **2001**, DOI: 10.1002/047084289X.rs095.pub2; b) M. Rezaeivalla, *Synlett* **2006**, 3550–3551.
- [50] a) B. Lipshutz, A. Abela, Ž. Bošković, T. Nishikata, C. Duplais, A. Krasovskiy, *Top. Catal.* **2010**, 53, 985–990; b) C. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5342–5346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5240–5244; c) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027–3043.
- [51] a) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, 27, 345–390; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320–2322; c) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483; d) N. Miyaoura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972–980; e) E.-i. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979–2018; f) E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340–348.
- [52] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 853–854.
- [53] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5558–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400–5449.
- [54] a) E. A. Merritt, B. Olofsson, *Synthesis* **2011**, 517–538; b) E. A. Merritt, B. Olofsson, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9214–9234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9052–9070; c) A. Bigot, A. E. Williamson, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13778–13781; d) J. S. Harvey, S. P. Simonovich, C. R. Jamison, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13782–13785; e) A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4260–4263.
- [55] R. J. Phipps, M. J. Gaunt, *Science* **2009**, 323, 1593–1597.
- [56] a) T. Dohi, M. Ito, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3334–3337; b) Y. Kita, K. Morimoto, M. Ito, C. Ogawa, A. Goto, T. Dohi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1668–1669.
- [57] S. Das, R. Borah, R. R. Devi, A. J. Thakur, *Synlett* **2008**, 2741–2762.
- [58] a) T. Kaiho, *IDD Newsletter* **2008**, 27, 12–14; b) P. A. Lyday in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 18, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 319–330.
- [59] a) L. Kloo, J. Rosdahl, P. H. Svensson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1203–1209; b) P. H. Svensson, L. Kloo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2449–2455.
- [60] C. J. D. de Grotthuß, *Ann. Chim. Phys.* **1806**, 58, 54.
- [61] a) P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684; b) K.-F. Tebbe in *Chains and macromolecules of main-group elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [62] a) W. B. Herapath, *Philos. Mag.* **1852**, 3, 161; b) B. Kahr, J. Freudenthal, S. Phillips, W. Kaminsky, *Science* **2009**, 324, 1407–1407.
- [63] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1345.
- [64] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**; b) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, **2001**.

- [65] a) K. e. Kalyanasundaram, *Dye-sensitized solar cells*, EPFL Press, Lausanne, **2010**; b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- [66] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
- [67] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- [68] N. Yamanaka, R. Kawanao, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4763–4769.
- [69] S. Kusabayashi, H. Mikawa, S. Kawai, M. Uchida, R. Kiriya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 811–817.
- [70] a) Q.-Y. Shang, S. Pramanick, B. Hudson, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1886–1889; b) D. H. Suh, G. E. Wnek, *Korea Polym. J.* **1977**, *5*, 90.
- [71] S. Kawai, R. Kiriya, M. Uchida, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 799–805.
- [72] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374.
- [73] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, South Orange, **1991**.
- [74] A.o.S. Institute of Medicine, in *Dietary reference intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc*, National Academy Press, Washington, DC, **2001**.
- [75] D. Manna, G. Muges, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9432–9435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9246–9249.
- [76] G. Morreale de Escobar, M. J. Obregon, F. Escobar del Rey, *Eur. J. Endocrinol.* **2004**, *151*, U25–37.
- [77] U.N.C.s.F. World Health Organization, International Council for Control of Iodine Deficiency Disorders, *Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: a guide for programme managers*, 3. Aufl., Weltgesundheitsorganisation, Genf, **2007**.
- [78] M. B. Zimmermann, *Am. J. Clin. Nutr.* **2009**, *89*, 668S–672S.
- [79] M. B. Zimmermann, P. L. Jooste, C. S. Pandav, *Lancet* **2008**, *372*, 1251–1262.
- [80] N. Bleichrodt, R. M. Shrestha, C. E. West, J. G. Hautvast, F. J. van de Vijver, M. P. Born, *Nutr. Rev.* **1996**, *54*, S72–S78.
- [81] B. de Benoist, E. McLean, M. Andersson, L. Rogers, *Food Nutr. Bull.* **2008**, *29*, 195–202.
- [82] U.N.C.s.F., *Sustainable Elimination of Iodine Deficiency*, UNICEF, New York, **2008**.
- [83] K. Baverstock, D. Williams, *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 1312–1317.
- [84] a) E. ArGall, F. C. Küpper, B. Kloareg, *Bot. Mar.* **2004**, *47*, 30–37; b) F. C. Küpper, N. Schweigert, E. ArGall, J. M. Legendre, H. Vilter, B. Kloareg, *Planta* **1998**, *207*, 163–171.
- [85] N. N. Eschle, *Z. Physiol. Chem.* **1897**, *23*, 30–37.
- [86] M. Golenkin, *Bull. Soc. Imp. Nat. Moscou* **1894**, *8*, 251–270.
- [87] C. Sauvageau, *Bull. Stat. Biol. d'Arcachon* **1925**, *22*, 3–43.
- [88] H. Kylin, *Hoppe-Seyler's Z. Phys. Chem.* **1929**, *186*, 50–84.
- [89] P. Dangeard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1928**, *186*, 892–894.
- [90] W. Tong, I. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.* **1955**, *215*, 473–484.
- [91] N. A. Bailly, S. Kelly, *Biol. Bull. Woods Hole* **1955**, *109*, 13–20.
- [92] a) T. Shaw, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1959**, *150*, 356–371; b) T. I. Shaw, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1960**, *152*, 109–117.
- [93] a) C. Colin, C. Leblanc, G. Michel, E. Wagner, E. Leize-Wagner, A. van Dorsselaer, P. Potin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 156–166; b) C. Colin, C. Leblanc, E. Wagner, L. Delage, E. Leize-Wagner, A. Van Dorsselaer, B. Kloareg, P. Potin, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 23545–23552.
- [94] E. F. Verhaeghe, A. Frayssé, J.-L. Guerquin-Kern, T.-D. Wu, G. Devès, C. Mioskowski, C. Leblanc, R. Ortega, Y. Ambroise, P. Potin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 257–269.
- [95] F. C. Küpper, L. J. Carpenter, G. B. McFiggans, C. J. Palmer, T. J. Waite, E. M. Boneberg, S. Woitsch, M. Weiller, R. Abela, D. Grolimund, P. Potin, A. Butler, G. W. Luther III, P. M. H. Kroneck, W. Meyer-Klaucke, M. C. Feiters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 6954–6958.
- [96] S. Venturi, M. Venturi, *Eur. J. Endocrinol.* **1999**, *140*, 371–372.
- [97] a) F. C. Küpper, E. Gaquerel, E.-M. Boneberg, S. Morath, J.-P. Salaün, P. Potin, *J. Exp. Bot.* **2006**, *57*, 1991–1999; b) F. C. Küpper, E. Gaquerel, A. Cosse, F. Adas, A. F. Peters, D. G. Müller, B. Kloareg, J. P. Salaün, P. Potin, *Plant Cell Physiol.* **2009**, *50*, 789–800; c) F. C. Küpper, B. Kloareg, J. Guern, P. Potin, *Plant Physiol.* **2001**, *125*, 278–291; d) F. C. Küpper, D. G. Müller, A. F. Peters, B. Kloareg, P. Potin, *J. Chem. Ecol.* **2002**, *28*, 2057–2081.
- [98] C. J. Palmer, T. L. Anders, L. J. Carpenter, F. C. Küpper, G. B. McFiggans, *Environ. Chem.* **2005**, *2*, 282–290.
- [99] P. P. A. Smyth, R. Burns, R. J. Huang, T. Hoffman, K. Mullan, U. Graham, K. Seitz, U. Platt, C. O'Dowd, *Environ. Geochem. Health* **2011**, *33*, 389–397.
- [100] J. M. Cock, L. Sterck, P. Rouzé, D. Scornet, A. E. Allen, G. Amoutzias, V. Anthouard, F. Artiguenave, J.-M. Aury, J. H. Badger, B. Beszteri, K. Billiau, E. Bonnet, J. H. F. Bothwell, C. Bowler, C. Boyen, C. Brownlee, C. J. Carrano, B. Charrier, G. Y. Cho, S. M. Coelho, J. Collén, E. Corre, C. Da Silva, L. Delage, N. Delaroque, S. M. Dittami, S. Doubeau, M. Elias, G. Farnham, C. M. M. Gachon, B. Gschloessl, S. Heesch, K. Jabbari, C. Jubin, H. Kawai, K. Kimura, B. Kloareg, F. C. Küpper, D. Lang, A. Le Bail, C. Leblanc, P. Lerouge, M. Lohr, P. J. Lopez, C. Martens, F. Maumus, G. Michel, D. Miranda-Saavedra, J. Morales, H. Moreau, T. Motomura, C. Nagasato, C. A. Napoli, D. R. Nelson, P. Nyvall-Collén, A. F. Peters, C. Pommier, P. Potin, P. Poulain, H. Quesneville, B. Read, S. A. Rensing, A. Ritter, S. Rousvoal, M. Samanta, G. Samson, D. C. Schroeder, B. Ségurens, M. Strittmatter, T. Tonon, J. Tregear, K. Valentin, P. von Dassow, T. Yamagishi, Y. Van de Peer, P. Wincker, *Nature* **2010**, *465*, 617–621.
- [101] a) V. Truesdale, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **2008**, *78*, 155–165; b) R. Chance, A. R. Baker, F. C. Küpper, C. Hughes, B. Kloareg, G. Malin, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **2009**, *82*, 406–414.
- [102] L. J. Carpenter, G. Malin, P. S. Liss, F. C. Küpper, *Global Biogeochem. Cycles* **2000**, *14*, 1191–1204.
- [103] R. S. Gozlan, P. Margalith, *J. Appl. Bacteriol.* **1974**, *37*, 493–499.
- [104] S. Amachi, Y. Muramatsu, Y. Akiyama, K. Miyazaki, S. Yoshiki, S. Hanada, Y. Kamagata, T. Ban-nai, H. Shinoyama, T. Fujii, *Microb. Ecol.* **2005**, *49*, 547–557.
- [105] S. Tsunogai, T. Sase, *Deep-Sea Res.* **1969**, *16*, 489–496.
- [106] S. Amachi, N. Kawaguchi, Y. Muramatsu, S. Tsuchiya, Y. Watanabe, H. Shinoyama, T. Fujii, *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, *73*, 5725–5730.
- [107] a) S. Amachi, Y. Kamagata, T. Kanagawa, Y. Muramatsu, *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 2718–2722; b) S. Amachi, M. Kasahara, S. Hanada, Y. Kamagata, H. Shinoyama, T. Fujii, Y. Muramatsu, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3885–3890.
- [108] Y. Muramatsu, S. Yoshida, *Geomicrobiol. J.* **1999**, *16*, 85–93.
- [109] S. Amachi, Y. Mishima, H. Shinoyama, Y. Muramatsu, T. Fujii, *Appl. Environ. Microbiol.* **2005**, *71*, 741–745.
- [110] V. M. Dembitsky, *Nat. Prod. Commun.* **2006**, *1*, 139–175.
- [111] a) J. E. Lovelock, R. J. Maggs, *Nature* **1973**, *241*, 194–196; b) J. L. Moyers, R. A. Duce, *J. Geophys. Res.* **1972**, *77*, 5229–5238.
- [112] W. L. Chameides, D. D. Davis, *J. Geophys. Res.* **1980**, *85*, 7383–7398.

- [113] B. Alicke, K. Hebestreit, J. Stutz, U. Platt, *Nature* **1999**, 397, 572–573.
- [114] a) R. Wada, J. Beames, A. Orr-Ewing, *J. Atmos. Chem.* **2007**, 58, 69–87; b) L. Whalley, K. Furneaux, T. Gravestock, H. Atkinson, C. Bale, T. Ingham, W. Bloss, D. Heard, *J. Atmos. Chem.* **2007**, 58, 19–39.
- [115] a) S. Dixneuf, A. A. Ruth, S. Vaughan, R. M. Varma, J. Orphal, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 823–829; b) A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, 31, L04112–L03111.
- [116] a) P. M. Gschwend, J. K. Macfarlane, K. A. Newman, *Science* **1985**, 227, 1033–1035; b) S. L. Manley, M. N. Dastoor, *Limnol. Oceanogr.* **1987**, 32, 709–715; c) P. D. Nightingale, G. Malin, P. S. Liss, *Limnol. Oceanogr.* **1995**, 40, 680–689.
- [117] a) C. D. O'Dowd, G. McFiggans, D. J. Creasey, L. Pirjola, C. Hoell, M. H. Smith, B. J. Allan, J. M. C. Plane, D. E. Heard, J. D. Lee, M. J. Pilling, M. Kulmala, *Geophys. Res. Lett.* **1999**, 26, 1707–1710; b) C. D. O'Dowd, K. Hameri, J. M. Makela, L. Pirjola, M. Kulmala, S. G. Jennings, H. Berresheim, H. C. Hansson, G. de Leeuw, G. J. Kunz, A. G. Allen, C. N. Hewitt, A. Jackson, Y. Viisanen, T. Hoffmann, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2002**, 107, 8108–8123.
- [118] a) R. W. Saunders, J. M. C. Plane, *Environ. Chem.* **2005**, 2, 299–303; b) R. W. Saunders, J. M. C. Plane, *J. Aerosol Sci.* **2006**, 37, 1737–1749.
- [119] G. McFiggans, C. S. E. Bale, S. M. Ball, J. M. Beames, W. J. Bloss, L. J. Carpenter, J. Dorsey, R. Dunk, M. J. Flynn, K. L. Furneaux, M. W. Gallagher, D. E. Heard, A. M. Hollingsworth, K. Hornsby, T. Ingham, C. E. Jones, R. L. Jones, L. J. Kramer, J. M. Langridge, C. Leblanc, J. P. LeCrane, J. D. Lee, R. J. Leigh, I. Longley, A. S. Mahajan, P. S. Monks, H. Oetjen, A. J. Orr-Ewing, J. M. C. Plane, P. Potin, A. J. L. Shillings, F. Thomas, R. von Glasow, R. Wada, L. K. Whalley, J. D. Whitehead, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 2975–2999.
- [120] a) N. Kaltsoyannis, J. M. C. Plane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1723–1733; b) J. C. Gomez Martin, S. H. Ashworth, A. S. Mahajan, J. M. C. Plane, *Geophys. Res. Lett.* **2009**, 36, L09802.
- [121] M. J. Rossi, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4823–4882.
- [122] a) R. von Glasow, U. Platt in *EGU General Assembly, Vol. 7* (Hrsg.: EGU), Geophys. Res. Abs., Wien, **2005**, S. 07581; b) A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, A. R. Baker, L. J. Carpenter, R. von Glasow, J. C. Gómez Martín, G. McFiggans, R. W. Saunders, *Chem. Rev.* **2011**, DOI: 10.1021/cr200029u.
- [123] a) A. S. Mahajan, J. M. C. Plane, H. Oetjen, L. Mendes, R. W. Saunders, A. Saiz-Lopez, C. E. Jones, L. J. Carpenter, G. B. McFiggans, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 4611–4624; b) K. A. Read, A. S. Mahajan, L. J. Carpenter, M. J. Evans, B. V. E. Faria, D. E. Heard, J. R. Hopkins, J. D. Lee, S. J. Moller, A. C. Lewis, L. Mendes, J. B. McQuaid, H. Oetjen, A. Saiz-Lopez, M. J. Pilling, J. M. C. Plane, *Nature* **2008**, 453, 1232–1235.
- [124] R. Vogt, R. Sander, R. von Glasow, P. J. Crutzen, *J. Atmos. Chem.* **1999**, 32, 375–395.
- [125] S. P. Sander, V. L. Orkin, M. J. Kurylo, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, B. J. Finlayson-Pitts, M. J. Molina, R. R. Friedl, A. R. Ravishankara, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, P. H. Wine, *JPL-NASA* **2006**, 125. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 15, pg 99.
- [126] L. K. Whalley, K. L. Furneaux, A. Goddard, J. D. Lee, A. Mahajan, H. Oetjen, K. A. Read, N. Kaaden, L. J. Carpenter, A. C. Lewis, J. M. C. Plane, E. S. Saltzman, A. Wiedensohler, D. E. Heard, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 1555–1576.
- [127] C. E. Jones, K. E. Hornsby, R. Sommariva, R. M. Dunk, R. von Glasow, G. McFiggans, L. J. Carpenter, *Geophys. Res. Lett.* **2010**, 37, L18804.
- [128] a) U. Friess, T. Deutschmann, B. S. Gilfedder, R. Weller, U. Platt, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 2439–2456; b) U. Friess, T. Wagner, I. Pundt, K. Pfeilsticker, U. Platt, *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 1941–1944; c) A. S. Mahajan, M. Shaw, H. Oetjen, K. E. Hornsby, L. J. Carpenter, L. Kaleschke, X. Tian-Kunze, J. D. Lee, S. J. Moller, P. Edwards, R. Commene, T. Ingham, D. E. Heard, J. M. C. Plane, *J. Geophys. Res.* **2010**, 115, D20303; d) A. Saiz-Lopez, A. S. Mahajan, R. A. Salmon, S. J. B. Bau-guette, A. E. Jones, H. K. Roscoe, J. M. C. Plane, *Science* **2007**, 317, 348–351.
- [129] a) A. Saiz-Lopez, K. Chance, X. Liu, T. P. Kurosu, S. P. Sander, *Geophys. Res. Lett.* **2007**, 34, L12812; b) A. Schönhardt, A. Richter, F. Wittrock, H. Kirk, H. Oetjen, H. K. Roscoe, J. P. Burrows, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 637–653.
- [130] S. J. Oltmans, R. C. Schnell, P. J. Sheridan, R. E. Peterson, S. M. Li, J. W. Winchester, P. P. Tans, W. T. Sturges, J. D. Kahl, L. A. Barrie, *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 2431–2441.
- [131] W. R. Simpson, R. von Glasow, K. Riedel, P. Anderson, P. Ariya, J. Bottenheim, J. Burrows, L. J. Carpenter, U. Friess, M. E. Goodsite, D. Heard, M. Hutterli, H. W. Jacobi, L. Kaleschke, B. Neff, J. Plane, U. Platt, A. Richter, H. Roscoe, R. Sander, P. Shepson, J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner, E. Wolff, *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 4375–4418.
- [132] R. Sander, R. Vogt, G. W. Harris, P. J. Crutzen, *Tellus Ser. B* **1997**, 49, 522–532.
- [133] J. G. Calvert, S. E. Lindberg, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 5105–5116.
- [134] a) A. L. Chuck, S. M. Turner, P. S. Liss, *J. Geophys. Res.* **2005**, 110, C10022; b) C. E. Jones, K. E. Hornsby, R. Sommariva, R. M. Dunk, R. von Glasow, G. McFiggans, L. J. Carpenter, *Geophys. Res. Lett.* **2010**, 37, DOI: 10.1029/2010GL043990; c) K. S. Law, W. T. Sturges (Hauptautoren) et al., *World Meteorological Organization*, Genf, Schweiz, **2007**; d) Y. Yokouchi, T. Saito, A. Ooki, H. Mukai, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2011**, 116, DOI: 10.1029/2010JD015252.
- [135] J. A. Garland, H. Curtis, *J. Geophys. Res.* **1981**, 86, 3183–3186.
- [136] M. Martino, G. P. Mills, J. Woeltjen, P. S. Liss, *Geophys. Res. Lett.* **2009**, 36, L01609.
- [137] a) A. Jammoul, S. Dumas, B. D'Anna, C. George, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 4229–4237; b) D. I. Reeser, A. Jammoul, D. Clifford, M. Brigante, B. D'Anna, C. George, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2071–2077.
- [138] Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7707–7713.
- [139] a) H. Elderfield, V. W. Truesdale, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1980**, 50, 105–114; b) G. T. F. Wong, *Rev. Aquat. Sci.* **1991**, 4, 45–73; c) G. W. Luther III, J. F. Wu, J. B. Cullen in *Aquatic Chemistry-Interfacial and Interspecies Processes, Vol. 244* (Hrsg.: C. P. Huang, C. R. Omelia, J. J. Morgan), **1995**, S. 135–155; d) G. W. Luther III, *Thermodynamic redox calculations for one and two electron transfer steps: Implications for halide oxidation and halogen environmental cycling. American Chemical Society (ACS) books on „Aquatic Redox Chemistry“* (Hrsg.: P. G. Tratnyek, T. J. Grundl, S. B. Haderlein), **2011**, S. 15–35..
- [140] a) M. Campos, A. M. Farrenkopf, T. D. Jickells, G. W. Luther III, *Deep-Sea Res. Part II* **1996**, 43, 455–466; b) M. Campos, R. Sanders, T. Jickells, *Mar. Chem.* **1999**, 65, 167–175; c) A. M. Farrenkopf, M. E. Dollhopf, S. NiChadhain, G. W. Luther III, K. H. Nealson, *Mar. Chem.* **1997**, 57, 347–354; d) G. W. Luther III, C. B. Swartz, W. J. Ullman, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1721–1724.
- [141] a) J. R. Herring, P. S. Liss, *Deep-Sea Res.* **1974**, 21, 777–783; b) V. W. Truesdale, C. J. Smith, *Mar. Chem.* **1979**, 7, 133–139.
- [142] a) A. R. McTaggart, E. C. V. Butler, P. R. Haddad, J. H. Middleton, *Mar. Chem.* **1994**, 47, 159–172; b) K. A. Schwehr, P. H. Santschi, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 482, 59–71; c) J. D. Smith, E. C. V. Butler, *Nature* **1979**, 277, 468–469.
- [143] V. W. Truesdale, *Mar. Chem.* **1982**, 11, 87–89.

- [144] a) G. W. Luther III, T. Ferdelman, C. H. Culberson, J. Kostka, J. F. Wu, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **1991**, *32*, 267–279; b) G. T. F. Wong, X. H. Cheng, *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 257–263; c) G. T. F. Wong, X. H. Cheng, *Mar. Chem.* **2008**, *111*, 221–232.
- [145] G. W. Luther III, T. Campbell, *Deep-Sea Res. Part A* **1991**, *38*, S875–S882.
- [146] G. T. F. Wong, X. H. Cheng, *Mar. Chem.* **2001**, *74*, 53–64.
- [147] V. W. Truesdale, G. W. Luther III, C. Canosamas, *Mar. Chem.* **1995**, *48*, 143–150.
- [148] G. T. F. Wong, A. U. Piumsomboon, W. M. Dunstan, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2002**, *237*, 27–39.
- [149] T. J. Waite, V. W. Truesdale, *Mar. Chem.* **2003**, *81*, 137–148.
- [150] a) R. Chance, G. Malin, T. Jickells, A. R. Baker, *Mar. Chem.* **2007**, *105*, 169–180; b) C. C. Hung, G. T. F. Wong, W. M. Dunstan, *Bull. Mar. Sci.* **2005**, *76*, 61–72.
- [151] E. L. Rue, G. J. Smith, G. A. Cutter, K. W. Bruland, *Deep-Sea Res. Part I* **1997**, *44*, 113–134.
- [152] A. M. Farrenkopf, G. W. Luther III, *Deep-Sea Res. Part II* **2002**, *49*, 2303–2318.
- [153] G. T. F. Wong, K. Takayanagi, J. F. Todd, *Mar. Chem.* **1985**, *17*, 177–183.
- [154] a) P. Anschutz, B. Sundby, L. Lefrancois, G. W. Luther III, A. Mucci, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2751–2763; b) G. W. Luther III, P. J. Brendel, B. L. Lewis, B. Sundby, L. Lefrancois, N. Silverberg, D. B. Nuzzio, *Limnol. Oceanogr.* **1998**, *43*, 325–333.
- [155] T. S. Moore, K. M. Mullaugh, R. R. Holyoke, A. N. S. Madison, M. Yucel, G. W. Luther III, *Annu. Rev. Mar. Sci.* **2009**, *1*, 91–115.
- [156] A. M. Farrenkopf, G. W. Luther III, V. W. Truesdale, C. H. Van der Weijden, *Deep-Sea Res. Part II* **1997**, *44*, 1391–1409.
- [157] a) Z. Jia-Zhong, M. Whitfield, *Mar. Chem.* **1986**, *19*, 121–137; b) G. T. F. Wong, P. G. Brewer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 151–159.
- [158] V. W. Truesdale, D. S. Danielssen, T. J. Waite, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **2003**, *57*, 701–713.
- [159] G. T. F. Wong, P. G. Brewer, D. W. Spencer, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1976**, *32*, 441–450.
- [160] G. R. Harvey, *Mar. Chem.* **1980**, *8*, 327–332.
- [161] P. G. Brewer, Y. Nozaki, D. W. Spencer, A. P. Fleer, *J. Mar. Res.* **1980**, *38*, 703–728.
- [162] a) H. A. Kennedy, H. Elderfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 2489–2504; b) H. A. Kennedy, H. Elderfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 2505–2514; c) T. F. Pedersen, G. B. Shimmield, N. B. Price, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, *56*, 545–551.
- [163] G. J. De Lange, J. J. Middelburg, C. H. Van der Weijden, G. Catalano, G. W. Luther III, D. J. Hydes, J. R. W. Woittiez, G. P. Klinkhammer, *Mar. Chem.* **1990**, *31*, 63–88.
- [164] a) S. Allard, U. von Gunten, E. Sahli, R. Nicolau, H. Gallard, *Water Res.* **2009**, *43*, 3417–3426; b) P. M. Fox, J. A. Davis, G. W. Luther III, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2850–2861.
- [165] U. Fehn, G. T. Snyder, *Geofluids* **2005**, *5*, 42–51.
- [166] G. F. Herzog, E. Anders, A. Ec, P. K. Davis, R. S. Lewis, *Science* **1973**, *180*, 489–490.
- [167] F. Sheng, K. Wang, R. D. Zhang, H. H. Liu, *J. Hydrol.* **2009**, *367*, 115–124.
- [168] Y. Muramatsu, K. H. Wedepohl, *Chem. Geol.* **1998**, *147*, 201–216.
- [169] J. B. Martin, J. M. Gieskes, M. Torres, M. Kastner, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 4377–4389.
- [170] P. K. Egeberg, G. R. Dickens, *Chem. Geol.* **1999**, *153*, 53–79.
- [171] a) H. Tomaru, Z. Lu, U. Fehn, Y. Muramatsu, R. Matsumoto, *Geology* **2007**, *35*, 1015–1018; b) Z. Lu, H. Tomaru, U. Fehn, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *267*, 654–665; c) Z. Lu, C. Hensen, U. Fehn, K. Wallmann, *Geochim. Geophys. Res.* **2008**, *9*, DOI: 10.1029/2008GC002156.
- [172] Z. Lu, C. Hensen, U. Fehn, K. Wallmann, *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, DOI: 22610.21029/22007GL031864.
- [173] G. T. Snyder, U. Fehn, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 3827–3838.
- [174] a) U. Fehn, G. Snyder, P. K. Egeberg, *Science* **2000**, *289*, 2332–2335; b) F. Scholz, C. Hensen, Z. L. Lu, U. Fehn, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2010**, *294*, 27–36.
- [175] a) D. R. Schink, P. H. Santschi, O. Corapcioglu, P. Sharma, U. Fehn, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1995**, *135*, 131–138; b) J. N. Smith, K. F. Moore, F. L. Eisele, D. Voisin, A. K. Ghimire, H. Sakurai, P. H. McMurtry, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D22S03.
- [176] a) F. W. Boone, M. V. Kantelo, P. G. Mayer, J. M. Palms, *Health Phys.* **1985**, *48*, 401–413; b) N. Buraglio, A. Aldahan, G. Possnert, I. Vintersved, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1579–1586; c) H. Koch-Steindl, G. Prohl, *Radiat. Environ. Biophys.* **2001**, *40*, 93–104; d) J. E. Moran, S. Oktay, P. H. Santschi, D. R. Schink, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2536–2542; e) S. D. Oktay, P. H. Santschi, J. E. Moran, P. Sharma, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4470–4476.
- [177] Z. Lu, H. C. Jenkyns, R. E. M. Rickaby, *Geology* **2010**, *38*, 1107–1110.
- [178] H. D. Holland, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **2006**, *361*, 903–915.
- [179] J. H. Reynolds, *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *4*, 351–354.
- [180] R. Edwards, *Science* **1962**, *137*, 851–853.
- [181] S. A. Rivkees, C. Sklar, M. Freemark, *J. Clin. Endocrinol. Metab.* **1998**, *83*, 3767–3776.
- [182] D. Dingli, B. J. Kemp, M. K. O'Connor, J. C. Morris, S. J. Russell, V. J. Lowe, *Mol. Imaging Biol.* **2006**, *8*, 16–23.
- [183] I.A.E. Agency.