

hergestellten ihrer Zusammensetzung nach vollkommen entsprechen, und sie unter ähnlichen, ja selbst gleichen Bedingungen vorkommen, so liegt kein Grund vor für die einen einen anderen Entstehungsgrund und Bildungsweise anzunehmen, als für die anderen. Hieraus folgt aber, dass die Thrombenlehre in zwei geradezu entgegengesetzte Richtungen getrennt werden muss, da die beiden Thrombenarten ebenso nach ihren Ursachen, wie in ihrer Bildungsweise verschieden sind. Der rothe Thrombus wird verursacht durch eine Gerinnung des Blutes, während der weisse das Product einer Abscheidung aus demselben ist. Für jenen würde also die bisherige Lehre beizubehalten sein, während für diesen das oben Mitgetheilte gelten würde.

V.

Die Zerlegung des Jodkaliums im Organismus.

Von C. Binz in Bonn.

Aus den im Ganzen indifferenten Eigenschaften des Jodkaliums lässt sich eine Erklärung für das Zustandekommen des toxiologischen Jodismus und der therapeutischen Resorptionen nicht wohl herleiten. Ich suchte deshalb nach einem Beweis der Möglichkeit, dass im Organismus Bedingungen vorhanden seien, welche vorübergehend das Jod in Freiheit setzen, und fand denselben in der Modificirung und Verwerthung einer von Schönbein beobachteten Thatsache. Sie besteht darin, dass manche mit Wasser zerriebene Pflanzentheile angesäuertes Jodkalium augenblicklich zerlegen.

Welches der zerlegende Körper sei, liess Schönbein ganz unerörtert. Gelegentlich anderer Untersuchungen ¹⁾ wies ich nach, dass dem Protoplasma der Pflanzenzelle diese Einwirkung zukommt. Es ist der active Sauerstoff, das vereinzelte hier wohl an H_2O zu Wasserstoffsperoxyd gebundene Atom ²⁾, was von dem zerriebenen Protoplasma binnen wenigen Minuten an der Luft entwickelt wird.

Indem ich dem Jodkalium keine freie Mineralsäure, sondern reine Kohlensäure zuführte, entstand eine Anordnung, wie sie in

¹⁾ Dieses Archiv Bd. XLVI. S. 145.

²⁾ Die Bedeutung der sog. Ozonreactionen. Berl. klin. Wochenschr. 1871. No. 30.

gewissen menschlichen Geweben, z. B. den Lymphdrüsen, unzweifelhaft vorhanden ist. Hierbei stütze ich mich vorzugsweise auf die übereinstimmende Behauptung Kühn e's, Haeckel's und M. Schultze's, dass zwischen dem Protoplasma der Thier- und Pflanzenzelle betreffs der gewöhnlichen Reactionen ein Unterschied nicht besteht; ferner auf die früher schon¹⁾ von mir citirten und erweiterten Beobachtungen, welche die bekannten Nachweise des activen Sauerstoffs am Thierprotoplasma mit Sicherheit ergeben.

Der einfache Versuch ist nun folgender:

Eine 1procentige Lösung von reinem Jodkalium wird mit wohl- ausgewaschener Kohlensäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gesättigt, mit Kleister gemischt und in zwei Hälften getheilt. Zu der einen Hälfte wird frisches protoplasmahaltiges Wasser, zu der anderen die gleiche Menge gewöhnlichen Wassers zugefügt. Diese letztere bleibt selbst bei langem Stehen unzersetzt, in jener beginnt entweder sogleich oder nach 4—5 Minuten, je nach der nicht leicht controlirbaren Beschaffenheit des Pflanzenwassers, die blaue Färbung und vollzieht sich dann bald bis zur vollen Sättigung.

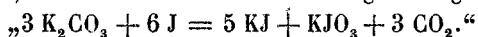
Ebenso wie die Kohlensäure allein das Zerlegen nicht bewirkt, so auch bleibt Protoplasma allein, ohne die Säure, wirkungslos. Natürlich gilt das nicht für eine unbegrenzte Zeit, denn da zersetzt sich unter dem Einfluss von Luft und organischer Materie schliesslich jede Jodkaliumlösung, auch ohne Säure.

Erhitzt man das Pflanzenwasser vorher, so tritt die Bläuung nicht ein. Dieser Punkt ist darum von Wichtigkeit, weil er zeigt, dass es sich in der That um eine fermentartige Wirkung hier handelt, nicht um die einer freigewordenen oxydirenden Säure, wie im menschlichen Speichel. Auch dieser bläut angesäuerten KJ-Kleister sofort; diese Fähigkeit wird durch Kochen aber nicht aufgehoben. Bekanntlich schliesst man hieraus die Anwesenheit salpetrigsaurer Salze im Speichel, deren freigewordene rasch sich zersetzende freie Säure das Kalium von dem Jod abtrennt.

Im Harn erscheint das Jod an Alkali gebunden wieder. Es liegt darin natürlich kein Grund gegen meine Erklärung, weil das gebildete Jodaluminat jedenfalls nicht persistent ist, und die Rückwandlung des Metalloids in Salz ebenso gut erfolgen muss, wie die Formirung von Sulfaten aus dem Eiweiss der Nahrung.

¹⁾ a. a. O.

Jene Theorie der Jodkaliumwirkung im Organismus hatte ich in einer anderen Abhandlung über das Bromkalium¹⁾ beiläufig niedergelegt. Einige Monate später erschien unter einigen wichtigen anderweitigen Daten über Jod und Quecksilber die Mittheilung Kämmerer's über den nehmlichen Gegenstand²⁾. Ohne meine Beweisführung zu kennen, war er auf dem Weg theoretischer Betrachtung in der Hauptsache zu dem nehmlichen Resultat gelangt. Eine abweichende Meinung äusserte er jedoch in einem zweiten Artikel³⁾ hinsichtlich der von mir für mein Experiment aufgestellten Formel: $2 \text{ KJ} + \text{CO}_2 + \text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ J}$, indem er sagte: „Das gleichzeitige Auftreten von freiem Jod und neutralem Kaliumcarbonat, was die Binz'sche Formel annimmt, ist factisch unmöglich, da Jod ähnlich wie Chlor und Brom auf wässrige neutrale Alkalicarbonate unter Bildung von Alkalijodid (KJ) und Alkalijodat ($\text{KJO}_3 = \text{jodsaures Kali}$) einwirkt, wie es die nachstehende Formelgleichung versinnlicht:“



Es ist der Zweck nachstehender Versuche, darzuthun, dass der Irrthum nicht auf meiner Seite liegt, d. h. dass diese Formel, worauf Kämmerer seinen Einwand gründet, wohl der Analogie mit Chlor und Brom nicht aber den thatsächlichen Verhältnissen des Jods entspricht.

$3 \text{ K}_2\text{CO}_3$ haben das Moleculargewicht 414, die 6 Atome Jod sind 762; oder beides in einfachstem Verhältniss 69 : 127.

Kämmerer's oppositionelle Formel sagt also in bestimmter Weise: Bringen wir 69 Theile gelöstes kohlen-saures Kali zusammen mit 127 Theilen Jod, so entsteht ein wasserklares, farbloses Gemisch von Jodkalium, jodsaurem Kali und freier Kohlensäure; keine Spur von Kalium bleibt an Kohlensäure gebunden übrig.

¹⁾ Deutsche Klinik 1873. No. 48. — Sie hatte nur den Zweck, auf die Nothwendigkeit eines klinisch-wissenschaftlichen Begründens der Ueberschwemmung hinzuweisen, welche mit Bromkaliumlösungen seit einigen Jahren auf fast allen Krankheitsgebieten stattfindet. — Ich benutze diese Gelegenheit, um mich gegen eine Mittheilung in der viel citirten Arbeit von Schouten (Archiv der Heilkunde 1871. S. 103) zu verwahren. Der Autor lässt mich hier das genaue Gegentheil von dem äussern, was an der von ihm angezogenen Stelle (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1867. 413.) als meine experimentelle Anschauung deponirt ist.

²⁾ Dieses Archiv Bd. LIX. S. 459 (1874).

³⁾ Dieses Archiv Bd. LX. S. 526.

Meine Versuche ergaben dagegen Folgendes:

I. Von feingepulvertem Jod werden 1,723 in etwa 60 Ccm. Wasser geschüttet. Leichte Gelbfärbung. Ihnen würde nach K. entsprechen 0,936 reines kohlensaures Kali; statt dieser Ziffer wird 1,0 Grm. des geglühten, abgewogenen und durch Titiren nochmals controlirten Carbonates zugesetzt. Beim Eingiessen schwindet die Gelbfärbung des Wassers für einen Augenblick, um aber sofort als gesättigtes Braunroth wiederzukehren. Keine Gasentwicklung. Schütteln des Kolbens ändert die Färbung nicht. Derselbe bleibt unter wiederholtem Schütteln 15 Stunden bei 20–30° C. (unter 20° C. sank zu dieser Zeit — August 1874 — die Temperatur des Zimmers nie) stehen. Alles unverändert. Am Boden ein Theil des freien Jods wie zu Anfang. Die Flüssigkeit reagirt stark basisch, brauset mit H_2SO_4 stark auf und giebt selbstverständlich eine intensive Kleisterreaction.

An die Verhältnisse der Warmblüter denkend versuchte ich die von K. supponirte Umsetzung bei ihrer Temperatur zu erreichen. Mehrere Cubikcentimeter der über dem ungelösten Jod stehenden gesättigt braunrothen Flüssigkeit wurden 4 Stunden lang im Wasserbade von constant 38–40° C. in einem Reagirglas digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit hat das Präparat sich um ein wenig aufgehellt. Der Effect ist jedoch so unbedeutend, dass zu seiner Erkennung ein Controlpräparat von der nicht erwärmten Flüssigkeit benutzt werden muss.

Am 2. Tage nach Ansetzen der Mischung nicht die geringste Veränderung wahrnehmbar. Es wird noch weiter 0,5 kohlensaures Kali in etwas Wasser gelöst hinzugefügt. Eine sofortige geringe Abnahme in der Sättigung des Präparates tritt ein. Bei fernerm Stehen in der Sommerwärme war aber auch am 4. Tage das Präparat unverändert. Die nunmehr mit Hyposulfit vorgenommene Bestimmung des freien Jods ergab: In Lösung 0,511 und am Boden liegend ungelöst 0,114 Grm.

Berechnet auf Kämmerer's Formel war hier mehr als das Anderthalbfache K_2CO_3 dem Jod zugesetzt; gleichwohl ging mehr als ein Drittel des Metalloids nicht in Jodat und Jodid über, ungeachtet der günstigsten Temperaturverhältnisse.

II. Fünf Ccm. einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali enthalten 0,391 des Salzes. Sie geben nach K. mit 0,719 Jod die farblose Mischung der beiden Verbindungen von K und J. — Ich setze zuerst 10, später wieder 10 und sodann, während immer noch keine dauernde Entfärbung eintritt, wieder 12 Ccm. einer durch Abwägen bereiteten und durch Titiren nochmals controlirten Lösung von Jod in Jodkalium und Wasser hinzu. Zimmertemperatur am Tage stets 23° C. Die 32 Ccm. Lösung enthalten 0,224 disponibles Jod. Ein Theil der ganzen Mischung wird in einem Kolben bis zum Stöpsel eingefüllt, ein anderer mit viel Luft zusammen belassen. Beides steht 3 Monate im warmen Zimmer, mehrere Wochen davon am Licht. Nach Ablauf dieser Zeit ist nur der Inhalt des zweiten Kolbens erblasst, der des ersteren ist noch strohgelb.

Für die 0,391 Kaliumcarbonat verlangt Kämmerer's Formel 0,719 Jod, wobei noch Farblosigkeit eintrete. Wir sehen aber, dass

sie unter Fernhalten der Luft, selbst bei nur etwa dem Drittel in langer Zeit noch nicht erreicht wurde.

III. Zehn Ccm. einer reinen Pottaschelösung enthalten 0,783 an Salz. Nach K. geben 1,441 Jod damit seine farblose Zersetzung. 50 Ccm. Jodlösung entsprechend 0,311 disponibles Metalloid werden hinzugefügt. Temperatur des Zimmers 21°C . Die anfänglich braunrothe Mischung ist nach öfterem Schütteln am 2. Tage orange, am 3. hellorange, und wird nach fast zweistündigem Einstellen in Wasser, das zu Anfang 52°C . und zuletzt 35°C . hat, weingelb. Zusatz von 25 Ccm. Lösung = 0,155 Jod, und am 4. Tage von 10 Ccm. = 0,062 Jod. Stehen bei 21°C . — Noch am 21. Tage ist die Farbe dunkelorange. Die Stöpselflasche enthielt über der Flüssigkeit etwa ein Viertel ihres Inhaltes Luft. Tagüber stand sie fortwährend in kräftigem Tageslicht.

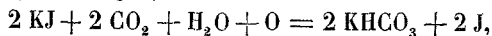
Statt der angeblich zulässigen 1,442 Jod wurden also nicht einmal 0,528 in 21 Tagen von dem Kaliumcarbonat gebunden. Die Zeit muss, da Kämmerer's Formel von irgend einer Frist uns gar nichts merken lässt, als eine sehr lange gelten. Alle anderen Bedingungen zum Erreichen der totalen Bindung des Jods waren günstig.

Aus diesen Versuchen folgt deutlich, dass $3\text{K}_2\text{CO}_3$ nicht im Stande sind, unter den gewöhnlichen Verhältnissen auch nur den grösseren Theil von 6J zu absorbiren, geschweige dann das Ganze, wie Kämmerer's Formel besagt. Als Grund dieses Verhaltens, worüber ich in einigen der besten chemischen Zeitschriften sowie in Graham-Otto's Handbuch (4. Aufl.) nichts deponirt finde ¹⁾, möchte ich dieses anführen: Das Jod hat unzweifelhaft eine starke Verwandtschaft zum Kalium, wie die rasche Bindung zu 5KJ und KJO_3 darthut, wenn man 6KHO und 6J zusammenbringt; es entsteht ein farbloses Gemisch. Aber die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kalium ist mindestens ebenso stark. Sie ist, wie mein elementarer Versuch zeigt, für sich allein im Stande, vielleicht unter intermediärer Bildung von HJ (nach der Formel $\text{KJ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 + \text{HJ}$) den Zusammenhang von K und J so zu lockern, dass es nur der

¹⁾ Nur beim Chlor ist H. I. 707 erwähnt, dass es aus kohlensaurem Kali die Säure austreibe. Auch das Brom thut es, wenn in Substanz zugesetzt. — Ich hatte gehofft, durch meine Versuche zu festen Zahlenverhältnissen und damit zum Aufstellen einer Formel zu gelangen, welche die Einwirkung von Carbonaten und Jod auf einander ausdrücke. Man wird jedoch aus Allem schliessen müssen, dass es eine solche einfacher Art wohl nicht giebt, wenn eben kein dritter Körper dazu kommt, wie in meinem Versuch.

Spur von activem Sauerstoff in dem Protoplasmawasser bedarf — was für sich allein unwirksam ist —, um das J zu befreien ¹⁾. Beim Zusammenbringen von K_2CO_3 und J, letzteres sogar in KJ gelöst, entsteht demnach nur ein kleiner Theil KJ und KJO_3 . Die dabei entbundene CO_2 entweicht nicht, sondern bildet nothwendigerweise Bicarbonat, und hiermit wächst dann bei jeder Formation eines neuen Molecüls beider farbloser Salze der Widerstand, welchen das Jod in der Pottasche findet.

Kehre ich jetzt zu der von mir aufgestellten Formel zurück, so muss ich Herrn Kämmerer zugeben, dass sie allerdings verbesserungsfähig ist, nur in anderer Weise, als er meint. Ich schrieb: $2 KJ + CO_2 + O = K_2CO_3 + 2 J$, weil ich meinen practisch-medicinischen Lesern den möglichst einfachen Ausdruck des Vorganges geben wollte. Ausserdem erwähnte ich speciell die Gegenwart des Eiweiss bei dem Vorgange, die ja, weil zwischen ihm und dem Jod starke Affinität besteht, prädisponirend auf das gänzliche Freiwerden des letzteren wirken muss. Unerwähnt liess ich den im Organismus vorhandenen Ueberschuss an CO_2 , während er in meiner Anordnung des Versuches nicht fehlt („ein kräftiger Strom CO_2 etwa $\frac{1}{4}$ Stunde“). Ich habe also 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O , was Beides in den Geweben und in dem Experiment überschüssig disponibel ist, einzufügen, und erhalte dann:



d. h. das Jod wird frei, — vielleicht erst auf dem eben beschriebenen sehr kurzen Umweg aus Jodwasserstoff, — während es Bicarbonat neben sich hat, und dieses zeigt sich ihm gegenüber fast ganz unangreifbar. Hier einige Belege dafür:

IV. Nach dem oben erklärten Verhältniss von 127:69 setze ich zu 0,580 feingepulvertem reinstem Jod in 75 Ccm. Wasser, nachdem ich vorher beim Zimmertemperatur (22° C.) einen Strom von reiner CO_2 durchgeleitet hatte, 0,315 in 5 Ccm. Wasser gelöstes reines kohlensaures Kali. — Verschwinden der sehr geringen Jodfärbung des Wassers, etwas stärkere sofortige Wiederkehr derselben. Nach 24 Stunden wird das am Boden des Kölbchens liegende ungelöste Jod mit Hyposulfit bestimmt. Es sind noch 0,568 Grm.

¹⁾ Recurirt man auf das Entstehen des Jodwasserstoffs, so ist an dessen bekanntlich ungemein leichte Zerlegung durch O zu erinnern ($2 HJ + O = H_2O + 2 J$).

Danach wäre dann auch die gleich zu besprechende Modification meiner Formel zu theilen in zwei Vorgänge.

V. 1,480 reines Jod kommen zusammen mit 45 Ccm. Wasser. Dazu 240 Ccm. des kohlensäurehaltigen Roisdorfer Mineralwassers ¹⁾ und 35 Ccm. Pottaschelösung, genau enthaltend 2,724 K_2CO_3 , während das Verhältniss der Formel von K. (127 : 69) nur 0,804 des Salzes verlangt hätte.

Kalk und Magnesia ausgefällt trüben die Flüssigkeit. Sie reagirt stark basisch, die freie Kohlensäure des Mineralwassers reicht demnach nicht zur Sättigung hin. Nachdem der Kolben so bei 21° C. noch 15 Minuten gestanden, wird CO_2 eingeleitet. Der Niederschlag löst sich und die Intensität der basischen Reaction nimmt ab.

40 Stunden später wird das unversehrte Jod am Boden des Kolbens bestimmt. Es sind 1,369 Grm. — Das freie Jod in der überstehenden neutralisirten Lösung beträgt 0,107; zusammen also 1,476, ungeachtet der numerisch günstigsten Verhältnisse zu einer completen Bindung des Jods durch das Kalium. — Dass diese unmöglich ist, geht übrigens schon aus dem Freiwerden des Jods hervor, wenn man CO_2 durch eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kali hinstreichen lässt.

Im menschlichen Körper trifft natürlich immer nur relativ wenig Jod mit vielem zweifach saurem Natron zusammen. Man könnte nun denken, dass die Massenwirkung des letzteren dennoch eine vollkommene Bindung des Metalloides bedinge, beziehentlich die Zerlegung der Jodide unmöglich mache. Aber auch das ist nicht der Fall, wie Kämmerer schon ausführt ²⁾. Ich habe diesen Punkt experimentell geprüft. In einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$, die man zur Vorsicht gegen einen etwaigen Defect an CO_2 noch eigens mit dieser versieht, halten sich ganz kleine Mengen Jod, ohne in Bindung zu gehen; z. B. 2—3 Milligramm in 10 Ccm. jener Lösung.

Nach allem glaube ich meine Ansicht von der wahrscheinlichen Zerlegung des KJ im menschlichem Organismus, und zwar mit der besprochenen Modification, aufrecht halten zu dürfen. Jedenfalls ist die Gleichung, welche gegen sie angeführt wurde, nicht stichhaltig.

Kämmerer legt in seinen sonst recht klaren biologischen Auseinandersetzungen einzig Werth auf die Möglichkeit, dass die Spaltung des Jodates im Blut geschehe, und hat seinen Gedankengang gerade für dessen ganzes Verhalten normirt. Er übersieht dabei Zweierlei.

Nach der heute fast allgemein angenommenen Auffassung der

¹⁾ Enthält in 1000 Wasser 1,11 $NaHCO_3$, 1,90 $NaCl$, 0,47 Na_2SO_4 , 0,60 $MgH_2C_2O_6$, 0,40 $CaH_2C_2O_6$ u. s. w.

²⁾ a. a. O. 461 und 470.

Physiologie¹⁾ ist dem Blut nur ein geringes Maass von Oxydationen eigen; die grosse Menge der Verbrennungen geschieht in den Organen, so in der Musculatur, den Lymphdrüsen u. s. w. — An den Blutfarbstoff ist der Sauerstoff als inertes O_2 gebunden. Dieser kann allerdings, wenn das Blut den Körper verlassen hat, in Folge einer noch nicht näher gekannten Zerlegung zum nascirenden Sauerstoff werden, also in der vielbesprochenen Bläuung des Guajakharzes die Reaction des disponiblen Einzelatoms darbieten; aber innerhalb der Gefässe ist ein solches Verhalten für den Gesamtsauerstoff nicht wahrscheinlich, jedenfalls unerwiesen. Die Activirung des Gases, d. i. seine Spaltung in zwei freie oder anderweitig ganz locker gebundene Atome geschieht dort, wo es seine Hauptaufgaben zu leisten hat. Hier muss sie geschehen, wenn anders die heutige Chemie Recht hat mit der Annahme, dass O_2 als solches überhaupt in kein Molekül eintreten könne.

Sodann haben wir, der oft so schlagenden Wirkung des Jodkaliums nachgehend, chronische Dyskrasien schwerlich im Blute zu suchen, viel eher in den Geweben, ganz besonders aber in den Lymphdrüsen. Virchow hat schon vor Jahren²⁾ darauf hingewiesen, und alle neueren Forschungen sprechen dafür. Die Lymphbahnen bieten die Eingangspforten für die Infectionsgifte, und so sind die chronisch geschwollenen Drüsen wahrscheinlich auch die Brutstätten für Vieles, womit unser Blut andauernd oder vorübergehend geschädigt wird. Und besonders in ihnen, wenn auch nicht ausschliesslich in ihnen, sind meines Erachtens alle die Bedingungen vorhanden, welche, wie im Experiment, aus dem indifferenten Jodkalium das wirksame Jod frei machen können.

¹⁾ Bedenken hiergegen bringt eine neueste Arbeit aus Ludwig's Institut von Tschiriew. (Bericht der math.-phys. Kl. der Königl. S. G. d. W. 1874. 116—127.)

²⁾ Cellularpathologie. 2. Aufl. (1859). S. 196.