

(Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik der Universität
Leipzig. — Direktor: Prof. Dr. med. G. Raestrup.)

Die polarographische Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen.

Von

Dozent Dr. med. habil. Dr. phil. E. Weinig.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 24. November 1943.)

Im Rahmen von Untersuchungen auf dem Gebiet der Toxikologie der Schwermetalle haben wir uns zum Ziele gesetzt, eine polarographische Analyse der forensisch wichtigen Elemente dieser Gruppe aufzubauen. Denn die *Polarographie* (Heyrovský⁵) hat gegenüber anderen Methoden den Vorteil, daß sich die qualitative und quantitative Untersuchung in einem Arbeitsgang und in leicht auswertbarer Form vollzieht. Nach den günstigen Erfahrungen, die wir mit der polarographischen Bleibestimmung^{11, 12} gemacht haben, ist nunmehr die Bestimmung des dem Blei in mancher Beziehung nahestehenden Thalliums in Angriff genommen worden.

Während im allgemeinen der *qualitative* Nachweis des Thalliums durch die Anwendung der Spektrographie^{4, 9} keine Schwierigkeiten bietet, sind die bisherigen *quantitativen* Bestimmungen mit manchen Unsicherheiten behaftet. Die meisten Methoden, von denen die von Bodnar und Thereny¹, Schee⁷, Stich¹⁰, Shaw⁸, Fridli^{2, 3} genannt sein mögen, beruhen nach Zerstörung der organischen Substanz und der Oxydation des Thalliums auf der Reduzierbarkeit des Thalliions zum Thalloion. Da sich aber in den Extrakten der Aschen von Leichenteilen auch andere Metalle befinden, die eine ähnliche chemische Reduktionsfähigkeit aufweisen, sind diese Bestimmungen durch ihre geringe Spezifität mit Fehlerquellen behaftet. Überdies sind sie nicht empfindlich genug und daher oft nicht anwendbar, wenn nur wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht. Es war daher ein dringendes Bedürfnis nach einem empfindlicheren und zugleich spezifischeren Verfahren vorhanden.

Da Thalliumsalze ebenso wie die Bleisalze der starken Säuren in alkalischer Seignettesalzlösung leicht löslich sind, hat sich die Frage ergeben, ob Thallium nach dem von uns angegebenen Verfahren der Bleibestimmung in Organen neben dem Blei quantitativ faßbar ist.

Nach diesem Verfahren werden Organe mit Hilfe von Schwefelsäure, Salpetersäure und schließlich mit Perchlorsäure zerstört, die erhaltenen Salze mit alkalischer Kalium-Natrium-Tartratlösung extrahiert und die Lösung wird polarographiert. Dieses Verfahren bietet durch die Wahl der Seignettesalzlösung als Grundlösung den Vorteil, daß ein mehr oder weniger großer Laugenüberschuß innerhalb gewisser Grenzen auf die Stufenhöhe keinen Einfluß hat, so daß der Diffusionsstrom allein durch die Konzentration des Salzes bestimmt wird. Es hätte daran gedacht werden können, das für die Bestimmung von Thallium in Pflanzenaschen angegebene polarographische Verfahren von *Prát*, *Babička* und *Polívková*⁶ für tierische und menschliche Organe anzuwenden. Doch polarographieren diese Autoren in salpetersaurer Lösung, die wir wegen der Gefahr der störenden Nitrosegasbildung nicht anwenden.

Zur Ausarbeitung der Thalliumbestimmung haben sich vor allem Versuche erforderlich gemacht, um die Frage zu prüfen, ob Zusätze von bekannten Thalliummengen zu tierischen und menschlichen Organen quantitativ wiedergefunden werden, und ob sich die Stufe des Thalliums gegenüber denen der häufig vorkommenden benachbarten Metalle genügend scharf abgrenzt.

Zur Beantwortung der ersten Frage ist ein Eichdiagramm (Abszisse = Thalliumkonzentration, Ordinate = Stufenhöhe) durch Zusätze von steigenden Thalliumacetatmengen zu Organlösungen angelegt worden, dessen Werte auf einer Geraden lagen. Dabei ergab sich, daß das zugefügte Thallium quantitativ wiedergefunden wurde und daß eine direkte Proportionalität zwischen Thalliumgehalt und Stufenhöhe bestand. Einem Thalliumgehalt von 50 γ in 10 ccm Tartratlösung z. B. entsprach eine 20 mm hohe Stufe.

Hinsichtlich der Abgrenzung der Thalliumstufe von den benachbarten Stufen ist zu sagen, daß die Halbwellenpotentiale des Kupfers und des Cadmiums weit genug von dem des Thalliums entfernt liegen, während die Stufe des häufig vorkommenden Bleis sich direkt anschließt. Wie Zusatzversuche von Bleisalzlösungen ergeben haben, erscheint aber die Thalliumstufe von der des Bleis deutlich abgegrenzt.

Alle diese Versuche haben also ergeben, daß die für die Bestimmung von Blei in Organen angegebene Methode ohne weiteres für die quantitative Ermittlung des Thalliums anwendbar ist, und daß dabei Blei und Thallium nebeneinander bestimmt werden können. Die Methode dürfte nach unseren bisherigen Erfahrungen auch für die Bestimmung der forensisch weniger bedeutsamen Elemente, wie Kupfer und Cadmium, geeignet sein.

Die Analyse gestaltet sich demnach im einzelnen folgendermaßen:

Zu 10 g grob zerkleinertem Organ werden in einem Becherglas 25 ccm bleifreie Salpetersäure von Merck (d 1,4) und 10 ccm konzentrierte bleifreie Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch wird auf dem Sandbad langsam erwärmt. Nachdem die anfangs entstandene Schaumbildung zurückgegangen ist, wird stärker erhitzt bis die Salpetersäure verdampft ist. Dann wird die Schwefelsäure im Luftbad abgeraucht bis eine schwarze sirupartige Masse entsteht. Nach Abkühlung auf etwa 100° und Zusatz von 10 ccm 70proz. Überchlorsäure wird langsam zur Trockne eingedampft. Wenn der Rückstand noch eine bräunliche Verfärbung aufweist, wird er tropfenweise mit Überchlorsäure behandelt bis er eine rein weiße Farbe angenommen hat. Nun wird die Gefäßwand mit doppelt destilliertem Wasser abgespült, wenig konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und gut abgeraucht. Das verbleibende anorganische Salzmisch wird mit 5 ccm einer 20proz. Kalium-Natrium-Tartratlösung und einigen Tropfen gesättigter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmuspapier versetzt. Der feste Rückstand wird ab und zu mit einem Glasstab zerstoßen, aufgerührt und gegebenenfalls abermals mit Natronlauge versetzt bis die Reaktion endgültig alkalisch bleibt. Nach 2 $\frac{1}{3}$ Stunden wird die Flüssigkeit kurz erwärmt, dann mit doppeltdestilliertem Wasser auf 10 ccm aufgefüllt und filtriert. Schließlich wird in Stickstoffatmosphäre unter den gleichen Bedingungen, bei denen die Eichungen vorgenommen worden sind, polarographiert.

Als Beispiel sei das Polarogramm der Niere eines mit einer einmaligen Gabe von 0,15 g Thalliumacetat vergifteten und am 4. Tage verendeten *Kaninchens* angeführt. Die Kurve beginnt bei —0,3 Volt bei einer Gesamtspannung von 2 Volt. Die zunächst auftretende Stufe entspricht einem Thalliumgehalt von 125 γ , die sich anschließende Stufe einem Bleigehalt von 15 γ in 10 g Organ.

Die vorliegenden Untersuchungen sind mit dem Polarographen von Leybold's Nachf. Köln, Modell 35, durchgeführt worden. Der Galvanometerabstand beträgt 1,6 m statt dem üblichen von 0,8 m.

Die Bestimmung des Thalliumgehaltes im Knochen erfordert wegen des hohen Calciumphosphatgehaltes eine besondere Methode, die im hiesigen Institut von *Philippow* anlässlich eines Mordfalles (gegen d. *Maurischat*, Leipzig) ausgearbeitet worden ist.

Die angegebene Thalliumbestimmung in Organen, die gleichzeitig für Blei anwendbar ist, bedeutet nicht nur hinsichtlich der Erfassung von kleinsten Thalliummengen gegenüber den bisherigen Verfahren einen wesentlichen Fortschritt, sondern auch einen weiteren Schritt

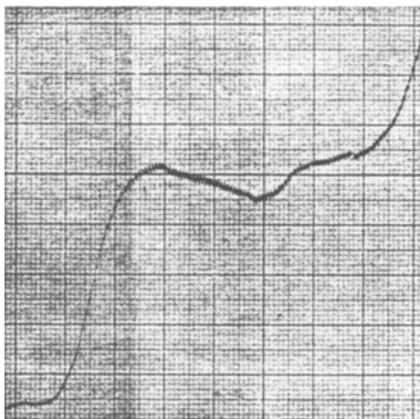


Abb. 1.

zum Ausbau einer toxikologischen Analyse der Schwermetalle auf polarographischer Basis. Durch diese Methode ist jetzt die Möglichkeit gegeben, die zur Zeit nur in spärlichem Umfange vorliegenden Bilanzversuche bei Thalliumvergiftungen wesentlich zu erweitern und damit für die toxikologische Beurteilung eine breitere Grundlage zu schaffen.

Zusammenfassung.

Die angegebene Methode zur Bestimmung von Thallium in Organen zeichnet sich gegenüber früheren neben ihrer hohen Empfindlichkeit durch die elektrochemische Spezifität aus und bietet den weiteren Vorteil, daß in *einem* Gange dazu Blei bestimmt werden kann*.

Schrifttum.

¹ Bodnar u. Tereny, Z. anal. Chem. 69, 29 (1926). — ² Fridli, Ber. ung. pharmaz. Ges. 4, 43. — ³ Fridli, Dtsch. Z. gerichtl. Med. 15, 478 (1930). — ⁴ Gerlach, Virchows Arch. 301, 588. — ⁵ Heyrovský, Polarographie. Wien: Springer 1941. — ⁶ Prát, Babička u. Polivková, Pub. Pac. Sci. Univ. Charles Prague 1932, Nr 121. — ⁷ Schee, Beitr. gerichtl. Med. 7, 14 (1928). — ⁸ Shaw, Ind. Eng. Chem. anal. Edit. 5, 93 (1933). — ⁹ Späth, Mikrochem. 61, 107 (1932). — ¹⁰ Stich, Pharmaz. Ztg 74, 27 (1927). — ¹¹ Weinig, Die Bedeutung der Polarographie für die gerichtliche Medizin und Kriminalistik. Habil.-Schr. Leipzig 1941. — ¹² Weinig, Dtsch. Z. gerichtl. Med. 37, 322 (1943).

* Die beschriebene Methode ist während der Zeit der Drucklegung in einem umfangreichen Giftmordprozeß (gegen d. Möller, Güstrow, vor dem Sondergericht Rostock) erstmalig an menschlichen Leichenteilen angewandt worden und hat hierbei als ausschlaggebendes Beweismittel gedient.