

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

Die polarographische Thalliumbestimmung im Knochen.

Von

Dr. Anton Philippow,

Assistent am Institut für gerichtliche Medizin der Universität Sofia.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. November 1943.)

Die Toxikologie des Thalliums ist weitgehend erforscht. Fälle von Thalliumvergiftungen sind von vielen Autoren^{2, 3, 4, 10, 11, 13, 14} beobachtet und veröffentlicht worden, seitdem *Haberda*⁸ als erster eine solche Vergiftung mit tödlichem Ausgang erkannt und beschrieben hat. Weiter sind im Schrifttum viele Methoden zum Nachweis von Thallium in Leichenteilen bekannt. Wenn in der vorliegenden Arbeit über eine neue Thalliumbestimmung im Knochen berichtet wird, so hat dies folgenden Grund: In einem *Mordfall* (gegen d. *Maurischat*, Leipzig) wurden nur wenige Knochenreste einer verkohlten menschlichen Leiche auf dem Schmiedeherd eines stillgelegten Betriebes entdeckt. Die Untersuchungen und aus ihnen hervorgehende Erörterungen führten zu dem Verdacht, daß die betreffende Person zunächst vergiftet, dann zerstückelt und schließlich verbrannt worden ist. Durch den Nachweis von Thallium auf spektroskopischem Wege^{7, 16} wurden die bisherigen Erörterungsergebnisse bestätigt. Es galt nun, für die zur weiteren Beurteilung des Falles unumgänglichen quantitativen Untersuchungen eine Methode zu finden, die mit Sicherheit zu einem eindeutigen Ergebnis führt.

Es gibt zahlreiche Methoden der quantitativen Untersuchung des Thalliums in Leichenteilen, von denen folgende von größerer Bedeutung geworden sind:

Bodnar und *Tereny*¹ bringen die organische Substanz zur Verkohlung, extrahieren die verkohlte Masse mit heißer verdünnter Schwefelsäure und bestimmen maßanalytisch das Thallium durch Oxydation von Thallo- zu Thalliionen mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure. *Schee*¹² oxydiert die im Auszug vorhandenen Thalloionen mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung bis zu dem unlöslichen Thallihydroxyd und filtriert. Das bei der Reaktion entstandene Kaliumferrocyanid wird in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. *Stich*¹⁷ bestimmt das Thallium kolorimetrisch mit der Sulfid-

methode. *Shaw*¹⁵ zerstört die organische Substanz nach *Fresenius-Babo*, oxydiert Thallochlorid zu Thallchlorid und reduziert darauf Thallchlorid mit Kaliumjodid zu Thallochlorid. Das entwickelte Jod bestimmt er colorimetrisch. *Fridli*^{5, 6} bestimmt das Thallium bei größeren Mengen titrimetrisch mit Kaliumjodidlösung, bei geringeren Mengen jodometrisch, indem er die organische Substanz verascht, die Asche mit Schwefelsäure extrahiert, die Thalloionen mit Bromwasser zu Thallionen oxydiert, die Thallionen zu Thalloionen mit Kaliumjodid reduziert und das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Bei dieser Arbeitsweise lassen sich 1–10 mg Thallium in 50–100 g organischer Substanz bestimmen.

Die meisten dieser Methoden beruhen auf der Reduktionsfähigkeit des Thalliions zum Thalloion. Doch befinden sich in einer Lösung von Leichteilen als ständige Bestandteile auch andere Metalle wie Eisen, Kupfer, Zink u. a., die eine ähnliche Reduktionsfähigkeit besitzen, so daß diesen Methoden viele Fehlerquellen anhaften. Ein weiterer Nachteil dieser Bestimmungen ist eine geringe Empfindlichkeit, die bei kleinerem Thalliumgehalt das Analysenergebnis unsicher oder gar unmöglich macht, insbesondere, wenn nur geringe Mengen Untersuchungsmaterial zur Verfügung stehen. Auf diese Methoden durfte im vorliegenden Falle nicht zurückgegriffen werden, wenn man nicht Gefahr laufen wollte, daß die Untersuchungen zu ungenau oder sogar ergebnislos verlaufen würden, zumal nur ganz geringe Mengen des Untersuchungsmaterials für diese Untersuchung zur Verwendung kommen durften. Vermittels der polarographischen Methode, auf deren große Bedeutung für die gerichtliche Medizin und Kriminalistik *Weinig*^{18, 21} erstmalig aufmerksam gemacht hat, läßt sich bei sehr geringem Material ein sicherer, bequemer und schneller Nachweis durchführen.

Zunächst ist daran gedacht worden, entsprechend der Bleibestimmung im Knochen nach *Weinig*¹⁹ zu verfahren, das 3wertige Thallium zusammen mit Calcium als Oxalat niederzuschlagen, das Oxalat zu zerstören und die Lösung des Rückstandes zu polarographieren. Bei Vorversuchen ergab sich jedoch, daß die Schwerlöslichkeit des Thalliumoxalats nicht groß genug ist, um alles Thallium quantitativ zu erfassen. Auch die von *Prát*, *Babička* und *Polívková*⁹ angegebene polarographische Analyse von Aschen und Pflanzenwurzeln, nach der im salpetersauren Auszug Thallium, Blei und Cadmium nebeneinander bestimmt werden, ließ sich bei der Untersuchung des Knochens nicht anwenden, weil einerseits die Auflösung der Knochenasche erst in konz. Salpetersäure, gelegentlich durch Hinzufügen von Perhydrol, vor sich geht, andererseits die großen Mengen von Phosphaten stören würden.

Bei weiteren Vorversuchen hat sich ergeben, daß das Thallium quantitativ erscheint, wenn nach Lösen der Knochenasche zunächst

das Calciumphosphat gefällt wird. Aus dem Rückstand des eingedampften Filtrats läßt sich Thallium mittels alkalischer Seignette-Salzlösung quantitativ extrahieren.

Die Behandlung des Knochens gestaltet sich wie folgt:

Die Knochenstücke werden in Duranglasschalen über Nacht bei 110—150° getrocknet und daran anschließend im Muffelofen bei höchstens 500° verascht. Eine genügend vollständige Veraschung der Knochenteile, wobei sie keine reduktionsfähigen organischen Stoffe mehr enthalten, erzielt man durch 4—6stündiges Erhitzen bei 500 bis 550°. (Die Versuche, die zur Feststellung der Flüchtigkeit des Thalliums durchgeführt wurden, zeigten, daß seine Flüchtigkeit bei reinen Thalliumverbindungen sehr groß, in Knochenteilen aber gering ist. Ein Verlust von Thallium wird beim Erhitzen bis zu 10 Stunden nicht festgestellt, während bei 24stündigem Erhitzen der Verlust durch Verdampfen etwa 20—30% beträgt.) Von den fein zerriebenen veraschten Knochenteilen werden genau 0,20 g in einem etwa 100 ccm fassenden Zentrifugenglas in 2 ccm konz. Salpetersäure unter Erwärmen aufgelöst. Unter Umständen müssen zur Klärung der Lösung einige Tropfen Perhydrol hinzugefügt werden. Die Lösung wird mit 80 ccm destilliertem Wasser verdünnt, darauf konz. Ammoniak bis zum Umschlag von Methylorangepapier, und dann unter Umrühren 2 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen fällt ein weißer Niederschlag aus, der hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht, während das Thallium in Lösung bleibt. Ein praktisch vollständiger Ausfall des Calciumphosphates ist nach 4stündigem Stehenlassen erreicht. Der gewonnene Niederschlag, der sich nun auf dem Boden des Zentrifugenglases abgesetzt hat, wird zentrifugiert, und die überstehende Lösung in ein Becherglas abgegossen. Das Sediment wird zweimal mit Ammoniakwasser aufgewirbelt, zentrifugiert und darauf dekantiert. Die Lösungen werden in dem Becherglas gesammelt, auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1 ccm 20proz. Lösung von Kalium-Natrium-Tartrat unter Hinzufügen von 1—2 Tropfen Natronlauge versetzt und ab und zu leicht geschüttelt. Nach 2 Stunden wird mit destilliertem Wasser auf 2 ccm aufgefüllt und durch ein kleines Filter filtriert. Ein Teil des Filtrates wird zur Entfernung des Luftsauerstoffs in ein Gerät übergegossen, das von *Weinig*²⁰ angegeben worden ist und auf dem Prinzip der Flüssigkeitszerstäubung unter Stickstoffzufuhr beruht. Die polarographische Analyse wird in dem Elektrolysiergefäß nach *Weinig* durchgeführt und erfolgt mit dem Polarographen von E. Leybold's Nachf., Köln, Modell 35 unter Verwendung des *Leybold'schen* Gegenstromgerätes bei Empfindlichkeit 1/2 und Galvanometerabstand 1,6 m. Durch Aufsuchen des Halbstufenpotentials der gefundenen Stufe, das bei Thallium bei —0,5 V liegt,

und bei saurer, neutraler, alkalischer und ammoniakalischer Lösung, sowie auch in Gegenwart von komplexbildenden Anionen, wie Oxalaten, Tartraten, Citraten usw. nahezu unverändert ist, wird der *qualitative Nachweis* geführt. Durch diese Eigenschaft läßt sich das Thallium von Kationen mit ähnlichem Halbwellenpotential gut unterscheiden. Die Höhe der Stufe gibt durch Vergleich mit einem angelegten Eichdiagramm

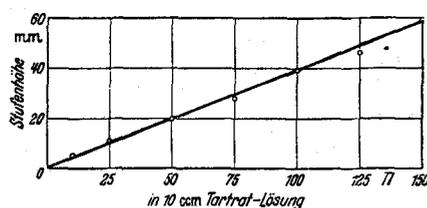


Abb. 1.

die Thalliumkonzentration an. Die Eichwerte werden durch Zusatz von bekannten Thalliumacetatmengen zu salpetersaurer Lösung von Knochenasche unter Vorgehen nach dem geschilderten Verfahren erzielt. Die erhaltenen Werte ergeben das Diagramm in Abb. 1, dessen

Abszisse die Thalliumkonzentration in Gamma ausdrückt, während die Ordinate die Stufenhöhe in Millimetern darstellt.

Das in Abb. 2 wiedergegebene Polarogramm ist die nach unserem Verfahren erhaltene polarographische Kurve eines Knochens. Die bei

—0,5 V liegende Stufe von 24 mm Höhe entspricht einem Gehalt von 62 γ Thallium in 0,2 g Knochenasche.

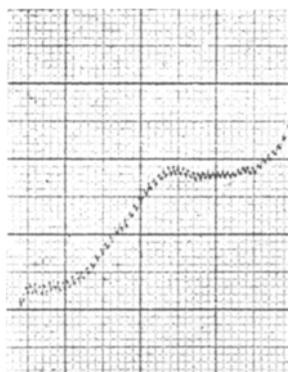


Abb. 2.

Wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, stellt diese polarographische Bestimmung des Thalliumgehaltes im Knochen gegenüber den bisherigen quantitativen Verfahren einen wesentlichen Fortschritt dar, wodurch es nicht nur möglich ist, in einem minimalen Untersuchungsmaterial das Thallium quantitativ zu erfassen, sondern auch die Bestimmung in einfacher und exakter Weise durchzuführen. Diese Vorteile

haben es ermöglicht; in dem angeführten Fall aus geringen calcinierten Knochenresten den Vergiftungsnachweis zu führen, der ohne diese neue Methode nicht ermöglicht worden wäre. Eine ausführliche kriminalistische Veröffentlichung des Falles wird später erfolgen.

Zusammenfassung.

Es ist eine neue Methode der Thalliumbestimmung im Knochen beschrieben worden, die den bisherigen in jeder Beziehung überlegen ist. Sie unterscheidet sich von den anderen Verfahren besonders durch die

große Empfindlichkeit, die eine Bestimmung von mindestens 0,2—0,5 γ Thallium in 0,2 g Knochenasche erlaubt und zeichnet sich durch eine Spezifität aus, bei der Fehlerquellen durch die Gegenwart anderer Metalle ausgeschaltet sind. Schließlich ist zu betonen, daß diese Untersuchungen in geringer Zeit durchführbar sind.

Schrifttum.

- ¹ Bodnar u. Tereny, Z. anal. Chem. **69**, 29 (1926). — ² Böhmer, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **30**, 146 (1938). — ³ Böhmer, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **30**, 270 (1938). — ⁴ Buschke u. Peiser, Erg. Path. **25** (1931). — ⁵ Fridli, Ber. ung. pharmaz. Ges. **4**, 43. — ⁶ Fridli, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **15**, 478 (1930). — ⁷ Gerlach, Virchows Arch. **301**, 588. — ⁸ Haberda, Beitr. gerichtl. Med. **7**, 1 (1928). — ⁹ Prát, Babička u. Poltková, Publ. Fac. Sci. Univ. Charles Praque **1932**, Nr 121. — ¹⁰ Klauer, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **32**, 386 (1940). — ¹¹ Ritterkamp, Thalliumvergiftung. Slg. v. Vergiftungen **7 A** 201. — ¹² Schee, Beitr. gerichtl. Med. **7**, 14 (1928). — ¹³ Schenk, Dtsch. med. Wschr. **1939 I**, 643. — ¹⁴ Schneider, Beitr. gerichtl. Med. **7**, 10. — ¹⁵ Shaw, Ind. a. Eng. Chem. anal. Edit. **5**, 93 (1933). — ¹⁶ Späth, Mikrochem. **61**, 107 (1932). — ¹⁷ Stich, Pharmaz. Ztg **74**, 27 (1927). — ¹⁸ Weinig, Die Bedeutung der Polarographie für die gerichtliche Medizin und Kriminalistik. Habil.-Schr. Leipzig 1941. — ¹⁹ Weinig, Hoppe-Seylers Z. **273**, 158 (1942). — ²⁰ Weinig, Z. angew. Chem. **14**, 361 (1941). — ²¹ Weinig, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **37**, 322 (1943).