

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Freiburg i. B.
(Direktor: Prof. Dr. G. WEYRICH)

Ein einfacher, empfindlicher Nachweis von Thallium*

Von

G. HAUCK

(Eingegangen am 14. Januar 1961)

Thallium nimmt unter den toxikologisch wichtigen Schwermetallen insofern eine Sonderstellung ein, als es normalerweise im menschlichen Körper nicht vorkommt, zumindest nicht in nachweisbaren Mengen. Während sonst für die Diagnose einer Schwermetallvergiftung eine quantitative Bestimmung notwendig ist, genügt bei Thallium der qualitative Nachweis. Dieser soll streng spezifisch sein und wenige Gamma noch sicher erfassen. Die polarographische Bestimmung¹ genügt diesen Anforderungen ebenso wie die Spektrographie². Beide Verfahren benötigen jedoch eine kostspielige apparative Ausrüstung, die nur in seltenen Fällen vorhanden ist.

Dem papierchromatographischen Nachweis³ von Thallium stehen bei der Untersuchung biologischen Materials einige Schwierigkeiten entgegen. Die organische Substanz muß zerstört werden, was am besten mit Salpetersäure und Schwefelsäure geschieht. Die Schwefelsäuremenge ist dabei so zu bemessen, daß alle Salze gelöst bleiben. Da nur etwa 0,005 ml Schwefelsäure auf einen Punkt des Chromatogramms aufgesetzt werden können, kommt nur ein Bruchteil der Aufschlußlösung zur Analyse. Dadurch wird die Nachweisempfindlichkeit stark herabgesetzt.

Die Analyse mit Dithizon⁴ hat den Nachteil, daß das im biologischen Material immer vorhandene Blei nur schwer abzutrennen ist und daß im Überschuß vorhandenes Eisen stört⁵. Außerdem macht der Zusatz von Kaliumcyanid zum Maskieren von Quecksilber, Kupfer, Zink u. a. das Arbeiten unter dem Abzug notwendig.

Die Analyse mit Dithizon wurde von uns mit der Papierchromatographie kombiniert. Dadurch ist es möglich, die Extraktion des Thallium mit Dithizonlösung aus der alkalischen Aufschlußflüssigkeit ohne Maskierung von anderen Metallen durchzuführen. Bei der anschließenden Überführung des Thallium in die wäßrige Phase störte jedoch, daß diese schlecht vom Chloroform abzutrennen war. Für den hier vorliegenden Zweck war es möglich, eine Lösung von Dithizon in Essigester zu verwenden. Das Thallium-Dithizonat war in Essigester ausreichend löslich, bei den kurzen Extraktionszeiten keine Verseifung des Esters zu bemerken und die wäßrige Phase in allen Fällen gut abzutrennen. Aus

* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin in Graz im Oktober 1960.

diesem Essigester-Extrakt, der neben Thallium noch Silber, Quecksilber, Kupfer, Kobalt, Blei, Wismut, Zink u. a. enthalten kann, wird das Thallium mit 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure praktisch quantitativ und gegenüber den Begleitmetallen bevorzugt extrahiert. Die Trennung von den Störmetallen und die Identifizierung wurde papierchromatographisch durchgeführt. Die von FEIGL⁶ angegebenen Tüpfelreaktionen erreichen zwar eine zum Teil noch größere Empfindlichkeit, sind aber störanfälliger. In der Praxis hat sich an unserem Institut das folgende Verfahren bewährt:

Bis 100 g des organischen Materials werden im Kjeldahl-Kolben mit 20—50 ml Salpetersäure stehenlassen, dann mit 5—10 ml Schwefelsäure versetzt und mineralisiert, eventuell unter Zusatz von Perchlorsäure. Nach dem Abkühlen wird die schwefelsaure Lösung mit 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht (p_H mindestens 13,5). Mit je 10 ml einer 0,1%igen Lösung von Dithizon in Essigester wird die alkalische Lösung ausgeschüttelt, bis die organische Phase nicht mehr rot gefärbt ist. Die Dithizonauszüge werden, eventuell nach dem Einengen, mit 1 bis 2 Tropfen 2,5%iger Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die schwefelsaure Lösung wird im spitzen Zentrifugenglas abgetrennt und auf den Startpunkt des Chromatogramms aufgesetzt. Nach DILLER und REX³ wird mit Methanol — 25%iger Schwefelsäure — Wasser (70:10:40 v/v) chromatographiert, und nach dem Trocknen mit 5%iger Kaliumjodid-Lösung besprüht. Thallium erscheint als gelber Fleck mit einem R_f -Wert von 0,35.

Die Nachweisgrenze dieser streng spezifischen und nicht störanfälligen Methode liegt bei 1 γ Thallium. Die Empfindlichkeit ist so zum Nachweis einer Thalliumvergiftung ausreichend. Bei der oft erst später bekannt werdenden forensischen Bedeutung der durchgeführten Untersuchungen liegt dann auch ein dokumentarisches Beweismittel vor, das Papierchromatogramm. Es ist auch möglich, durch Vergleich mit bekannten Thalliummengen eine annähernd quantitative Bestimmung durchzuführen.

Literatur

- 1 WEINIG, E.: Die polarographische Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **38**, 199 (1943).
- 2 PREUSS, E.: Zum spektralanalytischen Nachweis von Thallium. Biochem. Z. **320**, 258 (1950).
- 3 DILLER, H., u. O. REX: Papierchromatographischer Nachweis von Thallium in der toxikologischen Analyse. Z. anal. Chem. **137**, 241 (1952).
- 4 IWANTSCHIEFF, G.: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim 1958.
- 5 DAWSON, E. C.: New reaction between iron and dithizone. Analyst **73**, 618 (1948).
- 6 FEIGL, F.: Tüpfelanalyse. Frankfurt a. M. 1960.

Dr. G. HAUCK, Institut für gerichtl. Medizin der Universität,
Freiburg i. Br., Katharinenstr. 23