

## Leitthema Toxikologie

### MARIKA GELDMACHER-MALLINCKRODT (Erlangen): Nachweis von Systox und Metasystox mit Hilfe von Schwermetall-Komplexverbindungen.

Systox bildet beim Umsatz mit Natrium-methylat Äthandithiol-methyl-äthyläther  $\text{CH}_3\text{—S—C}_2\text{H}_4\text{—S—C}_2\text{H}_5$ , mit Natrium-äthylat Äthandithiol-diäthyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—C}_2\text{H}_4\text{—S—C}_2\text{H}_5$ , während Metasystox in beiden Fällen Äthandithiol-methyl-äthyläther liefert. Die beiden Dithioläther und damit Systox und Metasystox konnten bisher nur gaschromatographisch erfaßt und unterschieden werden. — Ein einfacher Nachweis ist dadurch möglich, daß Äthandithiol-diäthyläther mit einem Kupferreagenz (2 g  $\text{CuCl}_2$ , 11 ml Äthanol, 2,5 ml konz. HCl) grün-gelbe rautenförmige Kristalle (Schmelzpunkt  $130^\circ\text{C}$ ) bildet, die doppelbrechend sind und im polarisierten Licht Pleiochromismus zeigen. Äthandithiol-methyl-äthyläther ergibt bei gleicher Behandlung tief dunkelgrüne, lange, gleichfalls doppelbrechende Prismen (Schmelzpunkt  $116^\circ\text{C}$ ), die aber im polarisierten Licht einheitlich grün gefärbt bleiben. — Die Kupferchloridlösung eignet sich auch als Sprühreagenz zum Nachweis der beiden Äthandithioläther nach dünnschichtchromatographischer Auftrennung (Kieselgel G Merk; Toluol-Petroläther 2:1). — Nur Ekatin und Disyston, die beiden dem Metasystox bzw. Systox analog gebauten Ester der Dithiophosphorsäure, zeigen die gleichen Reaktionen. Eine Unterscheidung ist aber möglich durch Berücksichtigung des zweiten, phosphorhaltigen Reaktionsproduktes bei der Alkoholatspaltung (Systox und Metasystox: Dialkylphosphorsäure; Disyston und Ekatin: Dialkylthiophosphorsäure).

(Der Vortrag wird später in Arch. Toxikol. veröffentlicht.)

Frau MARIKA GELDMACHER-MALLINCKRODT, Erlangen, Universitätsstr. 22  
Institut für gerichtliche Medizin

### E. VIDIC (Berlin): Anwendung der multiplikativen Verteilung in der Toxikologie.

Bei den chemisch-toxikologischen Untersuchungen, die für forensische Zwecke in Vergiftungs- oder Suchtfällen durchzuführen sind, hat die Bedeutung neuer synthetischer Arzneistoffe derart zugenommen, daß sich die bisher gebräuchlichen Isolierungs- und Trennverfahren manchmal als unzureichend erweisen. Das bei der Untersuchung biologischen Materials zumeist angewendete Stas-Otto-Verfahren führt bei den Ausschüttelungen aus sauren und alkalischen Lösungen nur zu unvollständigen Trennungen und ermöglicht nur eine Aufgliederung der Stoffe in drei Gruppen.

Wesentlich günstigere Bedingungen für quantitative Gruppentrennungen ergeben sich durch die Anwendung des Prinzips der multiplikativen Verteilung. Zur Entwicklung eines neuen Analysenganges konnte das Gegenstromverfahren (CRAIG) mit vollständiger Entnahme beider Phasen nutzbar gemacht werden. Mit einer Verteilungsbatterie nach HECKER wurden über 100 Arzneistoffe und Pflanzenalkaloide mit je sechs Elementen der Batterie in acht annähernd gleich große Gruppen quantitativ aufgetrennt. Die Erzielung ausreichend hoher Trennfaktoren wurde durch Einstellung entsprechend ausgewählter  $p_H$ -Stufen mit Hilfe geeigneter Pufferlösungen ermöglicht. Die Substanzen werden zunächst nach ihren  $p_H$ -Werten in folgende sechs Hauptgruppen geschieden:

Gruppe I. Neutralstoffe, sehr schwache Basen und Säuren ( $pK$  etwa über 12).

Gruppe II. Schwache Säuren, wie z. B. Barbiturate ( $pK$  über 8).

Gruppe III. Stärker saure Verbindungen, wie Karbonsäuren, Abbauprodukte der Barbiturate und ähnliche ( $pK$  etwa 4—8).

Gruppe IV. Phenolische Körper, quartäre Stickstoffverbindungen.

Gruppe V. Schwache Basen ( $pK$  über 9).

Gruppe VI. Stärkere Basen ( $pK$  etwa 4—8).

Die größeren Gruppen I und V werden bei  $p_H$  7,0 bzw. 4,5 mit Cyclohexan-Toluol-Gemischen weiter in die Untergruppen a, die überwiegend hydrophile Stoffe enthalten und die Untergruppen b mit überwiegend hydrophoben Stoffen getrennt.

An Hand des mitgeteilten Trennschemas und der tabellarisch zusammengefaßten Verteilungskoeffizienten ergeben sich für spezielle Problemstellungen Möglichkeiten zur Trennung einzelner Gruppenmitglieder und auch für Abkürzungen des Untersuchungsanges.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Professor Dr. E. VIDIC, Berlin 33, Hittorfstr. 18  
Institut für gerichtliche Medizin der Freien Universität Berlin

#### F. THOMAS, A. HEYNDRIKX und W. VAN HECKE (Gent): Thalliumgehalt in menschlichen Knochen.

Es war im Jahre 1928, da der Gerichtsarzt zum ersten Mal dem Thallium als einer Art der kriminellen Vergiftung begegnete, und jeder hat noch die denkwürdige Beobachtung von HABERDA<sup>1</sup> und KAPS<sup>2</sup>, die 1928 erschien, im Gedächtnis. Sie erinnern sich, daß die klinische Diagnose nicht gestellt wurde. Die Symptome waren einer wahrscheinlichen Arsenikvergiftung zugeschrieben worden — ein Fehler, der in der