

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 Untersuchungsganges.

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. HEYNDRICKX 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

Folge noch mehrmals gemacht wurde. Das Verbrechen wäre nicht entdeckt worden, hätte die Schuldige nicht — von Gewissensbissen geplagt — aus eigener Bewegung Geständnisse abgelegt.

Bei uns dauerte es bis 1946, bevor wir den ersten Fall beobachteten. Er betraf ein Verbrechen. Eine ganze Reihe von weiteren Fällen, entweder kriminellen, akzidentellen, oder unerklärt gebliebenen, folgte: im ganzen etwa 30. In einigen betraf es einzig Thallium, in anderen handelte es sich um gemischte Vergiftungen. Seitdem hat dieses Gift, das so gefürchtet ist wegen seiner verwirrenden Symptome und wegen der Schwierigkeit seiner Auffindung wenn das Überleben einige Zeit andauert — da, in diesem Falle, das Thallium schon größtenteils eliminiert ist — dem ebensosehr gefürchteten Parathion die Stelle eingeräumt. Dieses jedoch setzt den Gerichtsarzt vor gleich große Schwierigkeiten wie seine Vorgänger. Ich vermute, daß der Zustand in Deutschland der gleiche ist wie in Belgien. Diejenigen, denen die Erfahrung, die wir in Gent machten, und die Schwierigkeiten, die wir dabei überwinden mußten, interessieren, können sich darüber einen Begriff machen, indem sie die Publikationen lesen, die unsere beiden Laboratorien erscheinen ließen<sup>3-10</sup>.

Ich will nicht auf die Symptomatologie zurückkehren: sie ist Ihnen ebensogut bekannt wie uns.

Die Veranstalter dieses Kongresses hatten Recht, indem sie die Frage des Thalliums in den Knochen auf das Programm setzten. In der Tat, ihre Auffindung an dieser Stelle kann noch stets die größten Dienste leisten. Es ist mir eine angenehme Pflicht hierbei an die zwei grundlegenden Publikationen von WEINIG und seinem Mitarbeiter PHILPPow, aus dem Jahre 1943, zu erinnern<sup>11, 12</sup>. Wir verdanken Ihnen nicht nur, daß sie, zu jener Zeit, die Möglichkeit gezeigt haben, mit Sicherheit Thallium in einigen Gramm verkohlter menschlicher Knochen nachzuweisen, sondern auch, daß sie bei dieser Gelegenheit — zum ersten Mal, soweit uns bekannt — die Polarographie in die gerichtliche Toxikologie einführten.

Unser Beitrag zur heutigen Sachlage wird bescheiden sein. Wir nehmen uns einfach vor, die Ergebnisse in vier Fällen wovon drei auf unseren Tabellen vorkommen, zu kommentieren.

Der erste (1955/12) (Tabelle 1) betrifft einen Arbeiter von 30 Jahren, der das klassische klinische Bild der subakuten Vergiftung aufwies und am 28. Tage plötzlich gestorben ist. Sein Tod kann nur als ein Verbrechen erklärt werden.

Im zweiten Falle (1958/153) (Tabelle 2) handelt es sich um einen Drogisten, 55 Jahre alt, der, wie es scheint, seit vielen Jahren ohne die geringste Vorsorge große Mengen von Zeliokörnern führte. Auch er hatte die klassischen klinischen Kennzeichen der subakuten Vergiftung

Tabelle 1

| Fall 1955/12          | Analysierte Menge in g | Gefundene Tl-Menge in $\gamma$ | Tl-Menge in mg pro 100 g Material | Angewandte Methode |
|-----------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Schädeldach . . . . . | 17                     | 91                             | 0,5                               | 1 +<br>2 +<br>3 —  |
| Rippe . . . . .       | —                      | —                              | —                                 | —                  |
| Oberschenkelknochen   | 27                     | 733                            | 2,7                               | 1 +<br>2 +<br>3 ?  |
| Wirbel . . . . .      | —                      | —                              | —                                 | —                  |

- 1: Polarographische Dithizon-Methode.  
 2: Spektrographie.  
 3: Chemische Identifikation (KJ-Reagens).

Tabelle 2

| Fall 1958/153         | Analysierte Menge in g | Gefundene Tl-Menge in $\gamma$ | Tl-Menge in mg pro 100 g Material | Angewandte Methode |
|-----------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Schädeldach . . . . . | 32,5                   | 104                            | 0,32                              | 1 +<br>2 +<br>3 —  |
| Rippe . . . . .       | —                      | —                              | —                                 | —                  |
| Oberschenkelknochen   | 47,5                   | 73                             | 0,11                              | 1 +<br>3 —         |
| Wirbel . . . . .      | 46                     | 35                             | 0,076                             | 1 +<br>3 —         |

- 1: Polarographische Dithizon-Methode.  
 2: Spektrographie.  
 3: Chemische Identifikation (KJ-Reagens).

aufgewiesen, und er war nach einem Monat gestorben, wobei sein Tod vielleicht durch eine Coronarsklerose beschleunigt wurde. Die sehr verdächtigen Umstände dieses Todes wurden niemals aufgeklärt.

Der dritte Fall (1951/235) (Tabelle 3) bleibt ebenfalls rätselhaft. Ein Arbeiter von 37 Jahren, der in Uneinigkeit mit seiner Gattin lebt, zeigt alle Symptome einer akuten Vergiftung, der er nach 4 Std erliegt. Die toxikologische Untersuchung hat die Natur der Vergiftung nicht aufgedeckt, sie hat aber die Anwesenheit kleiner Mengen von Thallium, unter anderem in den Knochen, ans Licht gebracht.

Schließlich haben wir noch einen vierten Fall (1954/78) untersucht, der nicht in den Tabellen vorkommt, deshalb, weil der Knochen — das Schädeldach — kein Thallium enthielt. Es handelte sich um einen Mann von 56 Jahren, der Selbstmord begangen hatte, indem er 67,5 g Zeliokörner und, dazu noch, einen Farbstoff für Schuhe eingenommen hatte. Er überlebte nicht länger als 2 Tage.

Tabelle 3

| Fall 1961/235         | Analysierte Menge in g | Gefundene Tl-Menge in ‰ | Tl-Menge in mg pro 100 g Material | Angewandte Methode |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Schädeldach . . . . . | —                      | —                       | —                                 | —                  |
| Rippe . . . . .       | 39                     | Spuren*                 | Spuren*                           | 1 +<br>3 —         |
| Oberschenkelknochen   | 55                     | Spuren*                 | Spuren*                           | 1 +<br>3 —         |
| Wirbel . . . . .      | —                      | —                       | —                                 | —                  |

\* Spuren: Menge zu gering um quantitativ bestimmt zu werden.

1: Polarographische Dithizon-Methode.

2: Spektrographie.

3: Chemische Identifikation (KJ-Reagens).

### Diskussion

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die verschiedenen Resultate der aus dem Knochengewebe ermittelten Thalliummengen aufgeführt.

Die qualitativen und quantitativen Methoden, die hierbei angewandt wurden, sind bereits früher von uns beschrieben worden<sup>8</sup>. Für den qualitativen chemischen Nachweis machten wir — nach Mineralisation des Knochengewebes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$  und abschließender Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  — Gebrauch vom KJ-Reagens. Die Abweichungen, die bei der Auswertung der polarographischen Kurven auftreten können, beruhen auf Abweichungen des Reststromes, der von der Art des Leichenteils abhängt. Sie haben bereits früher ihre Klärung<sup>8</sup> gefunden, so daß wir bei dieser Untersuchung davon Gebrauch machen konnten. Noch einmal wird deutlich, daß die Spektrographie, trotz der großen Niederschlagsbildung, die nach der Zerstörung des Knochengewebes auftritt, die beste Bestimmungsmethode bleibt.

Aus Tabelle 1 und 3 kann man entnehmen, daß eine negative KJ-Reaktion auf Thallium eine Vergiftung nicht ausschließt, denn Polarographie und Spektrographie zeigten positive Ergebnisse. Der Grund für die negative KJ-Reaktion ist wahrscheinlich in der Anwesenheit störender, in der Destruktionslösung enthaltener Ionen zu suchen. Wir haben diese Feststellung oft gemacht und können nicht nachdrücklich genug darauf hinweisen. Andererseits verschaffen Spektrographie und Polarographie sowohl qualitative, als auch quantitative Informationen.

Einer von uns<sup>13</sup> hatte die Gelegenheit, im Zentrum für Kernforschung in Mol, Belgien (C.E.N.), Untersuchungen über Thallium unter Verwendung der Radioaktivierungsanalyse durchzuführen. Diese Methode ist zweifellos erheblich empfindlicher als ihre Vorgänger. Leider ist sie wegen ihrer Kompliziertheit nur begrenzt anwendbar.

Auf Grund der Tatsache, daß Thallium kein Bioelement ist, läßt sein Vorhandensein im Knochenmaterial den Schluß einer Vergiftung auch dann noch zu, wenn von der Leiche nur noch das Skelet vorhanden ist.

#### *Literatur*

- <sup>1</sup> HABERDA, A.: Giftmord durch Thallium. Beitr. gerichtl. Med. **7**, 1—9 (1928).
- <sup>2</sup> KAPS, L.: Kriminelle tödliche subakute Thallium-Vergiftung. Wien. klin. Wschr. **1927**, 967—970.
- <sup>3</sup> HECKE, W. VAN, M. SEBRUYNS et A. STEYAERT: Etude médico-légale d'un cas d'empoisonnement criminel par raticide au thallium. Ann. Méd. lég. **30**, 105—109 (1950).
- <sup>4</sup> SEBRUYNS, M., et A. LAGASSE: Nouvelle contribution à l'étude histochemique de l'empoisonnement par le thallium: détection du toxique au microscope polarisant. Ann. Méd. lég. **30**, 469—473 (1950).
- <sup>5</sup> MATTHYS, R.: Neuf observations d'empoisonnement criminel par le thallium. Ann. Méd. lég. **35**, 237—275 (1955).
- <sup>6</sup> MATTHYS, R., and F. THOMAS: Criminal thallium poisoning. J. forens. Med. **5**, 111—121 (1958).
- <sup>7</sup> HEYNDRIKX, A.: Etude toxicologique d'un cas d'empoisonnement aigu par raticide au Thallium. Ann. Méd. lég. **34**, 210—222 (1954).
- <sup>8</sup> HEYNDRIKX, A.: Etude toxicologique d'un cas d'empoisonnement subaigu par raticide au Thallium. Ann. Méd. lég. **35**, 276—282 (1955).
- <sup>9</sup> LOOS, H., and J. TIMPERMAN: A case of subacute thallium poisoning. A toxicological study. J. forens. Med. **6**, 166—170 (1959).
- <sup>10</sup> HEYNDRIKX, A.: Verh. vlaam. Akad. Geneesk. Belg. **19**, 333—368 (1957).
- <sup>11</sup> WEINIG, E.: Die polarographische Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **38**, 199—202 (1943/44).
- <sup>12</sup> PHILIPPOW, A.: Die polarographische Thalliumbestimmung im Knochen. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **38**, 203—207 (1943/44).
- <sup>13</sup> HEYNDRIKX, A.: Treatment of thallium poisoning in mice. Toxicological analysis by radioactivation. Acta pharmacol. (Kbh.) **14**, 20—26 (1957).

Professor F. THOMAS, Gent (Belgien), Kluyskensstraat 25  
Laboratorium für gerichtliche Medizin

#### **G. MACHATA (Wien): Über den Thalliumgehalt in menschlichen Knochen.**

Das Element Thallium ist, wie neuere Untersuchungen zeigen, in der Natur weit verbreitet. Im Submikrogrammbereich kann es als allgegenwärtig angesehen werden. Wie die Arbeiten von GEILMANN u. Mitarb. zeigen, tritt Thallium als Spurenbestandteil im menschlichen und tierischen Körper in der Größenordnung von 5—10 Nanogramm je 100 g ( $10^{-9}$  g-%) im Urin, in der Größenordnung  $10^{-6}$  g-% in den Haaren und Nägeln auf.

Diese Feststellungen könnten zu dem Trugschluß verleiten, daß aus dem Nachweis im biologischen Material die Folgerung auf eine Intoxikation