

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

gar nicht gezogen werden kann. Dieser Fehlmeinung muß auf das Entschiedenste entgegengetreten werden.

Bei der Routineuntersuchung auf Metallgifte in der toxikologischen Analyse werden Anreicherungsverfahren zum Nachweis nur in den seltensten Fällen notwendig sein. Allgemein üblich sind Methoden, die physiologisch bedingte Spuren von Metallen nicht erfassen. Bei dem von uns vorgeschlagenen Untersuchungsgang (MACHATA und NEUNINGER) ist dies der Fall, er gestattet jedoch den Nachweis von nicht-physiologischen Metallspuren. Die Analyse erfolgt ohne besondere Anreicherung, nach normalem Aufschluß. Die trockenen Verfahren sind für den Thalliumnachweis nicht zugänglich, da Thalliumsalze bei den für die trockene Veraschung angewendeten Temperaturen flüchtig sind, worauf auch GEILMANN hinwies. Nach unseren Versuchen werden z. B. von  $20\mu\text{g}$  Thallium im Knochen nach 4 Std Glühen ( $450^\circ$ ) nur mehr  $7,5\mu\text{g}$  gefunden. Die Nachweisgrenze bei unserem Routineverfahren (Emissionsspektralanalyse) beträgt etwa  $2\mu\text{g}$  Thallium pro Gramm Substanz (d. s. bei 10 mg Probeinsatz  $0,02\mu\text{g}$  absolut), verwendet werden die Emissionslinien bei 2767 und 3519 Å. Zur Unterdrückung der Cyanbanden kann eine Schutzgascuvette angewendet werden, oder man verwendet im speziellen Fall der Thalliumanalyse Aluminiumelektroden (MAYER und HOLIK).

Die Analyse von übersandten Knochen (Femur und Lendenwirbel) eines bestimmten Falles ergab emissionsspektralanalytisch mit einem mittleren Quarzspektrographen  $0,6\text{--}0,7\text{ mg}$  Thallium/100 g als Mittelwert einer Querschnittsprobe. Flammenphotometrisch und durch Röntgenfluoreszenzanalyse konnten diese Werte bestätigt werden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse liegt bezüglich der Empfindlichkeit im Bereich der Emissionsspektralanalyse.

Für die Thalliumbestimmung sind außerdem Verfahren wie die Polarographie (WEINIG, PHILIPPOV), Aktivierungsanalyse (SPECHT) und Colorimetrie mit Rodamin B (FEIGL), Methylviolett (KOVÁŘIK und MOUČKA) und anderen Farbstoffen herangezogen worden. Eine neu entwickelte fluorometrische Methode (KISSER) ergab bei den erwähnten Knochen an verschiedenen Stellen Werte von  $0,23\text{--}1,56\text{ mg}/100\text{ g}$  Tl (entsprechend dem emissionsspektralanalytischen Querschnittswert). Fluorometrisch lassen sich noch  $0,5\mu\text{g}$  Tl absolut quantitativ bestimmen.

Wegen dieser ungleichmäßigen Verteilung des Thalliums im Knochen, ist eine Lokalanalyse — besonders wenn Untersuchungsmaterial ausreichend zur Verfügung steht — nicht zweckmäßig.

Nach aller toxikologischen Erfahrung, gewonnen bei der Untersuchung zahlreicher Fälle, können diese Befunde zwingend als von einer Vergiftung herrührend angesehen werden.

Trotzdem wurden noch 30 Oberschenkelknochen von ausgesuchten Leichen der verschiedensten Altersklassen und von verschiedensten Wohngegenden in Wien und Umgebung auf Thallium untersucht. Die Analysen mit dem normalen Routineverfahren ergaben emissions-spektralanalytisch kein Thallium.

Da noch die Möglichkeit bestand, daß in gewissen Gegenden durch industrielle Betriebe eine verstärkte Exponierung erfolgen könnte, wurden Versuche in der Gegend von Lenzing, in der Nähe einer Zellstoffherzeugung unternommen. Die chemische Untersuchung des gesamten Erzeugungsvorganges bei der Herstellung von Sulfitzellstoff zeigte eine starke Anreicherung von Thallium im Flugstaub der Kiesrösterei. Drei in Lenzing und Umgebung verstorbene Personen wurden auf Thallium untersucht. In den Leichenteilen konnten mit den Routinemethoden kein Thallium aufgefunden werden.

Da im besagten Fall nur Femur und Lendenwirbel untersucht werden konnten, wollten wir experimentell die Verteilung von Thallium im Knochenmaterial feststellen. Wir haben nun im Rahmen einer Versuchsserie Kaninchen etwa 10 mg/kg radioaktives Thallium eingegeben. Diese Thalliummenge entspricht rund der Hälfte der  $LD_{50}$ . Die gesamte Strahlungs-dosis war jeweils ein Millicurie. Schon früher wurden Versuche mit markiertem Thallium angestellt (THYRESSON, FITZGERALD, BARCLAY), jedoch nur Oberschenkelknochen untersucht. Das Ergebnis unserer Analysen nach nassem Aufschluß und Zählung der Impulse in einem Flüssigkeitszählrohr ist in einer Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

	Dosis		
	9,7 mg Tl/kg nach 24 Std	9,6 mg Tl/kg nach 43 Std	8,5 mg Tl/kg nach 144 Std
Nieren . . . . .	6540	2470	3950 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$
Leber . . . . .	713	322	200
Femur . . . . .	684	378	330
Lendenwirbel . .	642	432	287

Sie zeigt die gleichmäßige Verteilung von Thallium im Oberschenkel- und Wirbelknochen. Der Thalliumgehalt der Knochen entspricht in diesem Zeitraum etwa dem der Leber. Dies stimmt mit den Feststellungen verschiedener Autoren (GETTLER und WEISS, KECHKER) überein, die den Thalliumanteil in Knochen vergleichbar mit dem in den Muskeln fanden. Außerdem ist aus den Versuchen die sehr rasche Einlagerung des Thalliums im Knochenmaterial ersichtlich, wie schon PAULUS angegeben hat. Über weitere Versuche mit markiertem Thallium und die detaillierte Technik wird gesondert berichtet (BILLEK und MACHATA).

*Literatur*

- BARCLAY, R. K., W. C. PEACOCK and D. A. KARNOFSKY: Distribution and excretion of radioactiv thallium in the chick embryo, rat and man. *J. Pharmacol. exp. Ther.* **107**, 178 (1953).
- BILLEK, G., u. G. MACHATA: Erscheint in *Arch. Toxikol.*
- FEIGL, F., V. GENTIL u. D. GOLDSTEIN: Zum Nachweis von Thallium mit Rhodamin B in der Tüpfelanalyse und in der Spurensuche. *Anal. chim. Acta* **9**, 393 (1953).
- FITZGERALD, P. J.: Radioautography in cancer. *Cancer (Philad.)* **5**, 166 (1952).
- GELLMANN, W., K. BEYERMANN, K. H. NEEB u. R. NEEB: Thallium, ein regelmäßig vorhandenes Spurenelement im tierischen und pflanzlichen Organismus. *Biochem. Z.* **333**, 62 (1960).
- GETTLER, A., and L. WEISS: Thallium poisoning: clinical toxicology of thallium. *Amer. J. clin. Path.* **13**, 422 (1943).
- KECHKER, L.: La intoxicación por tallio. *Rev. Fac. Cienc. quim. Univ. La Plata* **20**, 109 (1945). Zit. in: Thallium poisoning. Von J. J. G. PRICK, W. G. SILLEVIS SMITT u. L. MULLER. Amsterdam: Elsevier Publ. Comp. 1955.
- KISSER, W.: Fluorometrische Mikrobestimmung von Thallium mit Rhodamin B. *Arch. Toxikol.* **20**, 108 (1963).
- KOVAŘIK, M., u. M. MOUČKA: Nachweis und Bestimmung von Thallium mit Methylviolett. *Chemia analytyczna* **3**, 615 (1958).
- MACHATA, G., u. H. NEUNINGER: Schnellverfahren zur Ermittlung von Metallgiften. *Arch. Toxikol.* **17**, 41 (1958).
- MAYER, F. X., u. L. HOLIK: Über die Verwendung von eloxierten Aluminiumelektroden zur spektrochemischen Bestimmung kleinster Mengen von Thallium, Blei, Quecksilber und Zink. *Spectrochim. Acta* **4**, 218 (1950).
- PAULUS, W.: Über die Verteilung von Thallium bei Vergiftungen. *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmac.* **204**, 186 (1947).
- PHILIPPOW, A.: Die polarographische Thalliumbestimmung im Knochen. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* **38**, 203 (1944).
- SPECHT, W., u. D. ROHNER: Bestimmung von Thalliumspuren in menschlichen Haaren mittels Neutronen-Aktivierungsanalyse. *Arch. Toxikol.* **18**, 359 (1959).
- THYRESSON, N.: Experimental investigation on Thallium poisoning in the rat. *Acta dermat. venereol. (Stockh.)* **31**, 3 (1951).
- WEINIG, E.: Die polarographische Bestimmung des Thalliums in Leichteilen. *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* **38**, 199 (1944).

Dr. G. MACHATA, Wien (Österreich), Sensengasse 2  
Institut für gerichtliche Medizin

### G. HAUCK (Freiburg i. Br.): Papierchromatographischer Nachweis von Coffein.

Die Bedeutung des Coffeins in der Verkehrsmedizin und als Bestandteil von Medikamenten wird immer größer. Die physiologischen Zusammenhänge und der Einfluß anderer Arznei- und Genußmittel wurden schon vielfach untersucht. Der Nachweis kleiner Mengen Coffein in biologischen Flüssigkeiten, besonders in Harn und Blut, ist sehr schwierig und wenig bearbeitet. Die Schwierigkeit liegt darin, daß die Absorption kurzwelligen UV-Lichtes durch Coffein von fluo-