

Die Verwendung eines nichtisotopen Indicators hat gegenüber der Isotopenverdünnungsanalyse den Nachteil, daß die Aufarbeitung quantitativ sein muß. Vorteilhaft ist, daß mit einem Radioisotop mehrere Elemente bestimmt werden können, mit Kobalt-60 z. B. Pb, Hg, Cu, Ni, Fe, Bi, In, Y, Seltene Erden und wahrscheinlich auch Tl. Darunter befinden sich Elemente, die selber kein Isotop aufweisen, das hinsichtlich Halbwertszeit und spezifischer Aktivität zur Isotopenverdünnungsanalyse geeignet ist.

Die vorgeschlagene Methode unterscheidet sich bezüglich der Empfindlichkeit vorteilhaft von polarographischen und spektrophotometrischen Methoden. Für einige der aufgezählten Elemente dürfte sie auch empfindlicher sein als die Neutronenaktivierungsanalyse.

Diese Arbeit wurde durch die Stiftung für wissenschaftliche Forschung der Universität Zürich unterstützt. Für Anregungen und Hilfe ist der Autor Herrn Prof. Dr. E. SCHUMACHER sowie Herrn Dr. H. BRANDENBERGER, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, zu Dank verpflichtet.

Summary

A complexometric method for the determination of ng-amounts of Pb, Hg and other metals by using kobalt-60 as indicator is described.

Literatur

¹ SCHUMACHER, E., u. H. J. STREIFF: Über fokussierenden Ionenaustausch VII. Helv. 41, 1771 (1958).

² Eine eingehendere Beschreibung wird in einer chemischen Fachzeitschrift erfolgen.

³ RUZICKA, J., and J. STARY: Isotopic dilution analysis by solvent extraction. Talanta 8, 228 (1961).

Dr. A. FUCHS
Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität
Zürich, Zürichbergstraße 8

E. VIDIC (Berlin): Fortschritte beim toxikologischen Nachweis von basischen Stoffen.

Bei stark verunreinigten, insbesondere aus dem Magen-Darmkanal oder aus faulen Leichenteilen gewonnenen basischen Extrakt rückständen sind zum Nachweis von Gift- und Arzneistoffen mehrmalige Wiederholungen von Isolierungsverfahren notwendig, die Substanzverluste bedingen. Mit Hilfe der Adsorptionschromatographie, auf Säulen durchgeführte Versuche zur Entfernung der Verunreinigungen stießen wegen der sehr unterschiedlichen Affinitäten der Basen zu den Sorbentien auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Gefahr unkontrollierbarer Substanzverluste ist außerdem für die ganze Stoffgruppe wegen der sehr ungleichen Desorbitionsbedingungen nicht auszuschließen.

Die praktisch verlustlose Abtrennung exogener basischer Stoffe von dem Hauptanteil der Verunreinigungen gelang durch Verteilungs-chromatographie auf einer Cellulosesäule, die als stationäre Phase 10%ige Natriumbicarbonatlösung enthält (8 g Cellulosepulver + 3,4 ml NaHCO_3 -Lösung). Der Extraktionsrückstand wird mit 1 g Cellulosepulver und 0,4 ml Na HCO_3 -Lösung vermischt. Als mobile Phase eignen sich Gemische aus Cyclohexan und Chloroform (zuerst 3 + 1 Vol. Teile, dann 2 + 1 Vol. Teile). Außer Morphin werden alle toxikologisch wichtigen Alkaloide und basischen Arzneistoffe eluiert. Die Elution des Morphins erfolgt mit reinem Chloroform.

Für den Nachweis der basischen Stoffe in den Fraktionen wurde unter Mitarbeit von P. NOACK ein dünn-schichtchromatographischer Analysengang entwickelt, der auf dem Vergleich der korrigierten Rf-Werte beruht, die in den folgenden Systemen gewonnen werden.

- I $\text{Al}_2 \text{O}_3$ -Schicht, Chloroform-Aceton-Ameisensäure (16:4:1)
 II $\text{Al}_2 \text{O}_3$ -Schicht, Heptan-Aceton-Chloroform-Isopropylamin
 (12:3:1,4:0,6)
 III Kieselgel-Schicht, Cyclohexan-Diäthylamin (9:1)
 IV Kieselgel-Schicht, Methanol-Chloroform-Dimethylformamid
 (80:15:10)

Die Mitentwicklung von Testreihen ist unerlässlich und dient zur Korrektur der Rf-Werte. Grundsätzlich werden zur Auswertung auch die Ergebnisse papierchromatographischer Verfahren herangezogen. Einzelheiten der Verfahren werden ausführlicher an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Des progrès en indiquant toxicologiquement des étoffes alcalins

Pour indiquer des étoffes toxines ou des médicaments dans des restes d'extraits alcalins qui sont très souillés et qui sont surtout gagné du tube digestif ou de parties gâtés de corps morts, il faut répéter plusieurs fois des méthodes isolants et cela coute une perte d'étoffe.

A l'aide de la chromatographie par adsorption, cet à dire des expériences qui sont pratiqués sur des colonnes pour faire sortir les souillures nous sommes venues a cause de l'affinité des alcalis qui est envers les adsorbants très différente, sur des difficultés extraordinaires.

Il est d'ailleurs pour tout le groupe d'étoffes impossible d'exclure le danger de perdre incontrollablement de substance à cause des conditions de desorption très différentes.

La séparation d'étoffes exogéniques alcalins qui se fait sans perte a succédé par la chromatographie par distribution sur une colonne de cellulose qui contient comme phase stationnaire NaHCO_3 en solution 10% (8 g poudre de cellulose + 3,4 ml NaHCO_3 en solution).

On mélange le reste d'extrait avec 1 g poudre de cellulose et 0,4 ml NaHCO_3 en solution. Comme phase mobile, on peut prendre un mélange

ce cyclohexan et chloroform (d'abord 3+1 part de vol. puis 2+1 part de vol.).

Tout les alkaloides qui sont toxicologiquement important et les médicaments alcalins sauf morphine peuvent être élué. L'éluion de morphine se fait avec du chloroform pur.

Pour indiquer les étoffes alcalins dans les fractions il y a une possibilité d'analyse de façon de chromatographie sur couches minces qui a été développé sous la collaboration de P. NOACK. Cette séparation est fondé sur la comparaison des résultats de Rf qui sont corrigé et qui sont gagné par les systèmes suivants:

- I Couche de Al_2O_3 , chloroform-aceton-acid formique (16:4:1)
- II Couche de Al_2O_3 , heptan-aceton-chloroform-isopropylamine (12:3:1,4:0,6)
- III Coche de gel de silice, cyclohexan-diéthylamine (9:1)
- IV Couche de gel de silice, methanol-chloroform-dimethylformamide (80:15:10)

Il faut absolument révéler en même temps des témoins qui servent comme correction des résultats de Rf. Par principe on attire aussi pour fixer les résultats la technique de chromatographie sur papier.

On parlera plus détaillé de ces méthodes à autre place.

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

M. GELDMACHER-V. MALLINCKRODT (Erlangen-Nürnberg): Der Nachweis der insecticiden Thiophosphorsäureester mit schwefelhaltigen Acyl-Resten*.

Unter den Insecticiden nehmen die organischen Phosphorsäureester einen bedeutenden Platz ein. Schon 1937 stellten SCHRADER und KÜKENTHAL ein allgemeines Schema auf, nach dem ein organisches Phosphorsäure-Insecticid aufgebaut sein muß. Dies wurde 1950 von SCHRADER vervollständigt und besagt: Es ist mit einem biologisch aktiven Phosphorsäureester zu rechnen, wenn an fünfwertigen Phosphor Schwefel oder Sauerstoff direkt gebunden ist. Zwei Valenzen des Phosphors müssen außerdem mit Alkoxygruppen, Alkylgruppen oder Resten von Aminen (R1 und R2) besetzt sein, während eine weitere Valenz an

* Die eigenen experimentellen Arbeiten wurden mit Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.