

- ¹² PARKER, K. D., Ch. R. FONTAN, and P. L. KIRK: Rapid gas chromatographic method for screening of toxikological extracts for alkaloids, barbiturates, sympathomimetic amines and tranquilizers. *Analyt. Chem.* **35**, 356 (1963).
- ¹³ KAZYAK, L., and E. C. KNOBLOCK: Application of gas chromatography to analytical toxicology. *Analyt. Chem.* **35**, 1448 (1963).
- ¹⁴ PROKOP, L.: Doping im Sport. *Ther. Ber.* **28**, 304 (1956).
- ¹⁵ PROKOP, L.: Sportphysiologie. *Sportmed. Schriftenreihe Wander* 1957. Doping. S. 63.
- ¹⁶ SCHÖNHOLZER, G., G. A. SPENGLER u. U. FREY: Doping und dessen Nachweis. *Festschrift Diem. Frankfurt/M. u. Wien: Wilhelm Limpert* 1962.
- ¹⁷ BERNHEIM, J., et J. U. COX: Coup de chaleur et intoxication amphetaminique chez un sportif. *Schweiz. med. Wschr.* **90**, 322 (1960).

Dozent Dr. G. MACHATA
 Institut für gerichtliche Medizin der Universität Wien
 Wien IX, Sensengasse 2

G. DÖRING und W. DOERING (Göttingen): Der infrarot-spektroskopische Nachweis von Pflanzenschutzmitteln aus Organmaterial*.

Infolge der heutigen weiten Verbreitung der Pflanzenschutzmittel werden vom Toxikologen immer häufiger chemische Untersuchungen auf diese Substanzen gefordert, und zwar sowohl Nachweise ganz bestimmter Pflanzenschutzmittel, die gezielt durchgeführt werden können, als auch Untersuchungen auf sämtliche Pflanzenschutzmittel, für die ein systematischer Analysengang zur Verfügung stehen sollte.

Für gezielte Untersuchungen auf einzelne Pflanzenschutzmittel sind bereits die verschiedensten Methoden ausgearbeitet worden. Ferner gibt es eine ganze Reihe von Verfahren, die es gestatten, eine größere Anzahl chemisch verwandter Verbindungen gleichzeitig zu erfassen. Die wichtigsten dieser Verfahren benützen die Papier- oder die Dünnschichtchromatographie (z. B. MITCHELL; BÄUMLER und RIPPSTEIN; LICHT). Für die Untersuchung auf sämtliche Pflanzenschutzmittel müssen aber eine Vielzahl von Chromatogrammen in den verschiedensten Systemen und mit den verschiedensten Färbemethoden hergestellt werden. Es fehlt daher zur Zeit noch ein einfacher, systematischer Analysengang zum Nachweis eines unbekanntes Pflanzenschutzmittels.

Ein zum Nachweis sämtlicher Pflanzenschutzmittel geeignetes Verfahren ist die IR-Spektroskopie. Da ein brauchbares IR-Spektrum aber nur bei Vorliegen sehr reiner Präparate gemessen werden kann, liegt die Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Methode nicht im eigentlichen Nachweis, sondern in der Isolierung und Reinigung der nachzuweisenden Substanz. Wir stellten uns daher die Aufgabe, ein Isolierungs- und Reinigungsverfahren zu suchen, das es gestattet, in einem Arbeitsgang

* Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

möglichst viele Pflanzenschutzmittel aus Organmaterial zu erfassen und so rein darzustellen, daß eine IR-spektroskopische Identifizierung möglich wird.

Als Isolierungsmethoden kamen vor allem die Wasserdampfdestillation mit anschließender Extraktion des Destillates mit einem organischen Lösungsmittel und die direkte Extraktion des Organmaterials mit einem Lösungsmittel und nachfolgender chromatographischer Reinigung in Betracht.

Die Methode von STAS-OTTO oder Modifikationen dieses Verfahrens eignen sich dagegen nicht als Isolierungsmethoden zum Nachweis von Pflanzenschutzmitteln, da infolge der guten Fettilöslichkeit beim Abtrennen der Fette und infolge der Wasserdampfflüchtigkeit beim Eindampfen der Extrakte große Verluste entstehen.

Die Wasserdampfdestillation schien sich als Isolierungsmethode anzubieten, weil praktisch alle gebräuchlichen Pflanzenschutzmittel wasserdampfflüchtig sind und weil Wasserdampfdestillationen bei jeder Untersuchung auf unbekannte Gifte durchgeführt werden, so daß zunächst kein zusätzlicher Arbeitsgang zur Isolierung der Pflanzenschutzmittel nötig würde. Ferner wurde die Wasserdampfdestillation auch bereits mit Erfolg zur Isolierung einzelner Pflanzenschutzmittel herangezogen. Obwohl die Brauchbarkeit der Wasserdampfdestillation als Isolierungsmethode für E 605¹ umstritten ist (G. SCHMIDT; VIDIC), dürfte der Nachweis im Wasserdampfdestillat noch heute eine der gebräuchlichsten Methoden des E 605-Nachweises sein. ALHA hat in den Petrolätherextrakten von Wasserdampfdestillaten auch schon den IR-spektroskopischen Nachweis von E 605 geführt. BASHMURIN isolierte durch Wasserdampfdestillation Hexachlorcyclohexan aus Organmaterial, charakterisierte diese Verbindung im Ätherextrakt des Destillates aber durch die unspezifische Reaktion auf Chlorid und durch die Farbreaktion mit Alkali und Aceton. Trotz dieser und vereinzelter anderer Arbeiten fehlte bisher ein größerer Überblick über die Nachweismöglichkeiten von Pflanzenschutzmitteln aus Organmaterial durch Wasserdampfdestillation und anschließende IR-Spektroskopie.

Auch die zweite Isolierungsmöglichkeit — direkte Extraktion des Organmaterials mit einem organischen Lösungsmittel und chromatographische Reinigung des Extraktes — wurde bisher nur zur Isolierung einzelner Pflanzenschutzmittel bzw. einzelner Pflanzenschutzmittelgruppen herangezogen. Mit dem Verfahren von DAVIDOW lassen sich DDT, HCCH und Toxaphen in hoher Reinheit isolieren. Wir konnten auf diesem Wege DDT und HCCH aus Organmaterial in Form sehr

¹ In der vorliegenden Arbeit werden folgende Abkürzungen benutzt:

DDT : Dichlordiphenyltrichloräthan
E 605 : Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat
HCCH : Hexachlorcyclohexan

reiner Präparate gewinnen, die ausgezeichnete IR-Spektren lieferten. Die Mehrzahl der übrigen Pflanzenschutzmittel, die nicht der Gruppe der Chlorkohlenwasserstoffe angehören, wird jedoch bei der Anwendung dieses Verfahrens zerstört. VIDIC entwickelte eine Isolierungsmethode für E 605, wandte sie aber nicht auf eine größere Zahl anderer Pflanzenschutzmittel an.

Um die Brauchbarkeit der Wasserdampfdestillation und des Verfahrens von VIDIC als Isolierungsmethode für eine größere Anzahl von Pflanzenschutzmitteln zu überprüfen, suchten wir zunächst eine Reihe von Reinsubstanzen auf diesen Wegen nachzuweisen. Der Nachweis gelang bei der Wasserdampfdestillation in allen Fällen, während bei dem Vidicschen Verfahren zunächst kleine Änderungen vorgenommen werden mußten. Anschließend überprüften wir, ob die untersuchten Verbindungen auch nach Zusatz zu homogenisiertem Organmaterial durch Wasserdampfdestillation bzw. nach dem modifizierten Vidicschen Verfahren isoliert und über die IR-Spektren nachgewiesen werden konnten.

Methodisches

1. Isolierung der Pflanzenschutzmittel durch Wasserdampfdestillation.

Bei den Versuchen zur Isolierung der Pflanzenschutzmittel durch Wasserdampfdestillation wurden die Reinsubstanzen dem Organmaterial, das hauptsächlich aus homogenisierter Leber und Niere bestand und daneben etwas Gehirn, Mageninhalt und Urin enthielt, in Mengen von 0,5—2,5 g zugesetzt. Die Destillationen wurden solange durchgeführt, bis die in 50 ml-Fractionen aufgefangenen Destillate kein Pflanzenschutzmittel mehr enthielten. Wie Modellversuche zeigten, wurden im allgemeinen für die Extraktion der einzelnen Fractionen nur zweimal 20 ml des Lösungsmittels (Äther oder Chloroform) benötigt. Bei Anwendung größerer Lösungsmittelmengen steigt nur die Menge der mitextrahierten Verunreinigungen an, während die Ausbeute an den Pflanzenschutzmitteln nicht erhöht wird.

2. Isolierung der Pflanzenschutzmittel durch Chromatographie.

Bei den Versuchen zur Isolierung der Pflanzenschutzmittel nach dem Verfahren von VIDIC wurden 6—60 mg der Reinsubstanzen zusammen mit 30 g Organmaterial und 1 g Phosphatpuffer (1,223 g KH_2PO_4 und 0,178 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) mit etwa 80 g Seesand fein zerrieben. Nach und nach wurden 80 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt, bis ein homogenes, trockenes Pulver entstand, das in einen 1 l-Rundkolben gefüllt und mit 300 ml Methanol versetzt wurde. Der Kolben blieb 5 Std unter gelegentlichem Schwenken bei Zimmertemperatur stehen. Anschließend wurde der Kolbeninhalt auf eine Nutsche gegeben und der

Filtrationsrückstand noch dreimal mit je 45 ml Methanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde in einen Erlenmeyerkolben gegossen, mit 10 g Medizinischer Kohle, DAB₆, Merck, in drei Portionen in Abständen von je einer Stunde versetzt und dabei langsam auf dem Magnetrührer durchrührt. Nach dreistündigem Rühren wurde die Aktivkohle abfiltriert und im Trockenschrank 2 Std bei 60° C getrocknet. (Wenn auch Malathion und Phosdrin nachgewiesen werden sollen, muß das Trocknen bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, bis die Kohle pulvertrocken erscheint.) Danach wurde die Aktivkohle in einem enghalsigen Erlenmeyerkolben auf dem Magnetrührer mit 250 ml Dichlormethan versetzt und zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, die Aktivkohle zweimal mit je 35 ml Dichlormethan nachgewaschen und die Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft. Für den Nachweis von Malathion und Phosdrin darf das Filtrat nur bei Zimmertemperatur eingedunstet werden. Zur chromatographischen Reinigung des Eindampfrückstandes wurde eine Säule (Durchmesser 2,5 cm, Höhe 50 cm) mit 45 g Aluminiumoxid WOELM, sauer, Aktivitätsstufe I, gefüllt. Das Aluminiumoxid wurde mit 150 ml eines Gemisches aus Dichlormethan und Aceton (10:1) vorgewaschen und durch schnelles Durchlaufenlassen von 35 ml wassergesättigtem Dichlormethan leicht deaktiviert. Auf diese Säule wurde der in 10 ml des Gemisches aus Dichlormethan: Aceton = 10:1 gelöste Eindampfrückstand gegeben. Durch Nachwaschen mit 100 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches konnten alle bisher untersuchten Pflanzenschutzmittel außer Phosdrin und Malathion von der Säule eluiert werden. Während der Elution wanderte eine gelbe Zone von Verunreinigungen etwa zwei Drittel der Säule herunter. Nach dem Auswaschen der ersten Pflanzenschutzmittelfraktion wurde diese Zone durch weiteres Nachwaschen mit dem Lösungsmittelgemisch ganz von der Säule entfernt. Durch Elution mit 100 ml eines Gemisches von Chloroform: Äther = 6:4 konnte dann Malathion und durch anschließendes Nachwaschen mit 100 ml Äther: Methanol = 7:3 Phosdrin von der Säule gewaschen werden.

Für alle Arbeitsgänge wurden nur frisch destillierte Lösungsmittel verwendet.

3. Messung der IR-Spektren.

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Infracord M 137 NaCl der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Sämtliche Spektren wurden in Kaliumbromid-Preßlingen gemessen. Um bei den öligen Präparaten eine gleichmäßige Verteilung der Substanz auf dem Kaliumbromid zu erzielen, wurden diese Präparate in wasserfreiem Äther gelöst und auf einem Uhrglas auf das vorgetrocknete Kaliumbromid gegossen. Während des Eindunstens wurde das Kaliumbromid ständig mit einem Spatel verrührt.

Ergebnisse

1. Die Wasserdampfdestillation als Isolierungsmethode.

Die Versuche mit den Reinsubstanzen des DDT, HCCH, Aldrins, Endrins, Thiodans und E 605 ergaben, daß diese Verbindungen bei der Wasserdampfdestillation sämtlich in ausreichender Ausbeute in die Destillate übergangen. In Spalte 1 der Tabelle 1 sind die Mengen ange-

Tabelle 1. *Ergebnisse der Versuche mit Wasserdampfdestillation als Isolierungsmethode*

	1 Menge in 50 ml Destillat	2 Bestes Extraktions- mittel	3 Ausbeute aus Ansätzen mit Organmaterial	4 Spektren aus Versuchen mit Organmaterial
Aldrin	50 mg ¹	Äther	ziemlich gut	++
DDT	4 mg ¹	CHCl ₃	nichts	—
Endrin	22 mg	Äther	gut	+++
HCCH	21 mg	Äther	nachweisbar bei Zusatz von >0,6 g/200 g	+++
E 605	15 mg	Äther	mäßig	++
Thiodan	4 mg	CHCl ₃	Spuren	+

¹ Teilweise schon Kondensation im Kühler.

+++ Völlige Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren.

++ Gute Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren.

+ Mäßige Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren.

— Keine Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren.

geben, die sich in 50 ml Destillat befanden. Die Werte für DDT und Aldrin sind niedriger als der abdestillierten Menge entspricht, weil die Substanzen teilweise schon im Kühler kondensierten (bei DDT nach Destillation von 250 ml 21,2 mg; bei Aldrin nach Destillation von 200 ml 462 mg). In Spalte 2 ist das von den drei Lösungsmitteln Chloroform, Äther und Benzol für die Extraktion der betreffenden Verbindung aus dem Destillat jeweils geeignetste Extraktionsmittel aufgeführt. Aus der Tabelle geht hervor, daß bei der Isolierung der Pflanzenschutzmittel aus Organmaterial außer im Falle des Endrins nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt werden konnten (Spalte 3) und daß die Qualität der gewonnenen IR-Spektren bei den einzelnen Verbindungen sehr unterschiedlich ist. Genaue Ausbeuteangaben lassen sich nicht machen, weil die gefundenen prozentualen Ausbeuten von der zugesetzten Pflanzenschutzmittelmenge abhängen. Offenbar sind die Verluste hauptsächlich durch die hohe Fettlöslichkeit der Pflanzenschutzmittel bedingt. Werden nur geringe Mengen dem Organmaterial zugesetzt, erhält man eine Ausbeute von null Prozent. Die Pflanzenschutzmittel werden dann anscheinend vollständig durch das in den Organen enthaltene Fett gebunden. Erst

nach Überschreiten einer bestimmten Konzentration im Organmaterial tritt das Pflanzenschutzmittel im Wasserdampfdestillat auf (z. B. nach Zusatz von mehr als 2,5 g Thiodan auf 200 g Organmaterial).

Auch HCCH konnte zunächst nicht nachgewiesen werden, wenn nur 0,5 g HCCH auf 200 g Organmaterial gegeben wurden. Erst bei Zusatz von weiteren 0,1 g HCCH zum Destillationsrückstand ging das Pflanzenschutzmittel in das Destillat über. Wird dem Ansatz jetzt noch mehr HCCH zugefügt, steigt die prozentuale Ausbeute stark an.

Die Wasserdampfdestillation ist also als Isolierungsmethode für Pflanzenschutzmittel nur in Einzelfällen geeignet. Sie kann gut zum Nachweis von Endrin herangezogen werden und zum Nachweis von HCCH und E 605 immer dann, wenn die Ansprüche an die Nachweisempfindlichkeit nicht besonders hoch sind. Als Untersuchungsmethode auf eine größere Zahl von Pflanzenschutzmitteln eignet sie sich nur, wenn das Untersuchungsmaterial fettfrei oder sehr fettarm ist, also z. B. bei der Untersuchung von Pflanzen, Früchten oder Urin.

2. Die chromatographische Isolierung nach VIDIC.

Das chromatographische Verfahren, das VIDIC zur Isolierung von E 605 benutzte, schien auch auf eine größere Zahl anderer Pflanzenschutzmittel anwendbar.

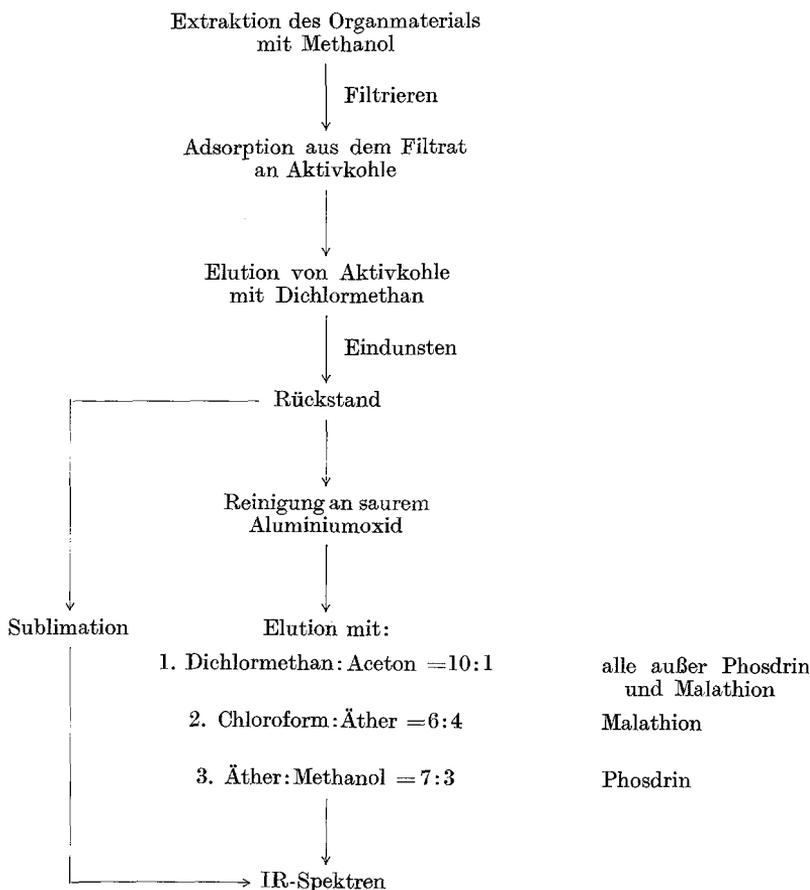
VIDIC extrahiert bei seinem Verfahren das mit Seesand verriebene Organmaterial mit Methanol. Das E 605 wird durch Adsorption an Aktivkohle aus dem Methanolextrakt entfernt, von der Kohle eluiert und an Aluminiumoxid von Verunreinigungen befreit.

Wir prüften daher zunächst bei einer größeren Anzahl von Pflanzenschutzmitteln, ob sich die vorgelegten Reinsubstanzen nach diesem Verfahren wiedergewinnen ließen. Dabei entstanden zunächst Schwierigkeiten, weil die meisten Substanzen mit dem angegebenen Lösungsmittel — Dichlormethan — nicht von der Säule gewaschen werden konnten. Es zeigte sich aber, daß sich schon bei Zusatz von wenig Aceton zum Dichlormethan alle untersuchten Verbindungen bis auf Malathion und Phosdrin eluieren ließen. Beim Malathion gelang die Elution mit einem Gemisch von Chloroform und Äther (6:4) und beim Phosdrin mit dem Gemisch Äther : Methanol = 7 : 3.

Das durch die Benutzung dieser Lösungsmittelgemische modifizierte Verfahren wurde nun auf die Wiedergewinnung vorgelegter Reinsubstanzen und auf die Isolierung der Pflanzenschutzmittel aus Ansätzen mit Organmaterial angewandt. Die schematische Übersicht zeigt die beiden eingeschlagenen Wege. Bei einem Teil der untersuchten Verbindungen können die Eindunstrückstände der Dichlormethaneluate durch Sublimation gereinigt und dann direkt die IR-Spektren der Sublimate gemessen werden. Der Weg über die chromatographische Reinigung an Aluminiumoxid ist auf alle untersuchten Pflanzenschutz-

mittel anwendbar. Bei den Versuchen mit den Reinsubstanzen allein wurden in den meisten Fällen Ausbeuten von fast 100 Prozent erreicht.

Die bei der Isolierung der Pflanzenschutzmittel aus Organmaterial mit dem obengenannten Verfahren erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2



Schematische Darstellung der beiden für den IR-spektroskopischen Pflanzenschutzmittelnachweis angewandten Isolierungsverfahren

zusammengestellt. Mit der Methode lassen sich Vertreter aus der Reihe der Halogenkohlenwasserstoffe, der Phosphorsäureester und der Verbindungen mit Sulfitstruktur wie das Thiodan erfassen. Die Ausbeuten sind als relativ gut zu bezeichnen, vor allem wenn man bedenkt, daß die Isolierungsbedingungen für jede der einzelnen Verbindungen nicht gleichzeitig optimal gestaltet werden können. Bei der Isolierung über die Sublimation sind die Ausbeuten im allgemeinen etwas besser als bei

Tabelle 2. *Ergebnisse der Versuche mit dem modifizierten Vidicschen Verfahren als Isolierungsmethode*

	Ausbeute (in %) Al ₂ O ₃ , sauer	Spektren	Ausbeute (in %) Sublimation	Spektren
Aldrin	58—61	+++	77—85	+++
Chlordan	80—87	+ bis ++	—	—
DDT	80—82	+++	—	—
Dieldrin	81—82	+++	82	+++
Endrin	74—75	+++	61—66	+++
Heptachlor	63—64	+ bis +++ ¹	78—83	+ bis +++ ¹
Hexachlor- cyclohexan	58	++	81	+++
Methoxychlor	75	+++ ²	—	—
E ₆₀₅	77—80	+++	—	—
Malathion	90	+	—	—
Phosdrin	85	+	—	—
Thiodan	68—77	+++	72—75	+++

¹ Zusätzliche Banden bei 6,8 und 6,9 μ .

² IR-Spektrum eines Umwandlungsproduktes.

Bewertung der Spektren wie in Tabelle 1.

Anwendung der chromatographischen Reinigung. Leider ist die Sublimation als Reinigungsmethode jedoch nicht allgemein anwendbar.

Durch systematische Variation der einzelnen Versuchsbedingungen suchten wir Ausbeuteverbesserungen bei der chromatographischen Isolierung zu erreichen. Bei Benutzung verschiedener Aluminiumoxid-Sorten (WOBELM, basisch und sauer, jeweils bei verschiedenen Aktivitätsstufen) und mehrerer Aktivkohlepräparate (Clarocarbon G und F, Merck, und Aktivkohle gekörnt, 1 $\frac{1}{2}$ mm, Merck) zeigte sich, daß die angewandten Bedingungen offenbar annähernd optimal waren. Ersetzt man das Extraktionsmittel Methanol durch Gemische, die aus dem Organmaterial weniger Fett herauslösen, so sinkt gleichzeitig die Ausbeute an Pflanzenschutzmitteln. Verwendet man dagegen Lösungsmittel, die mehr Fett und damit mehr Pflanzenschutzmittel aus dem Organmaterial aufnehmen, werden die Verluste bei der Reinigung an Aluminiumoxid besonders hoch.

Die Qualität der gewonnenen IR-Spektren ist fast immer sehr gut. Im Falle des Methoxychlores wird die Reinsubstanz auf der Säule verändert und liefert ein anderes, aber charakteristisches Spektrum (Abb. 1). Hier darf das IR-Spektrum also nicht mit dem IR-Spektrum der Reinsubstanz, sondern nur mit dem der gleichartig vorbehandelten Reinsubstanz verglichen werden. Als Beispiele für die Qualität der gewonnenen IR-Spektren sind in den Abb. 2, 3 und 4 die IR-Spektren von Pflanzenschutzmitteln, die aus Organmaterial isoliert wurden, im Vergleich zu den Spektren der Reinsubstanzen dargestellt. Im Falle des Thiodans (Abb. 2) findet sich bis auf eine zusätzliche Bande bei 5,72 μ und eine Doppelbande bei 3,42 μ und 3,50 μ im Spektrum des isolierten Thiodans praktisch völlige Übereinstimmung mit dem Spektrum der Vergleichs-

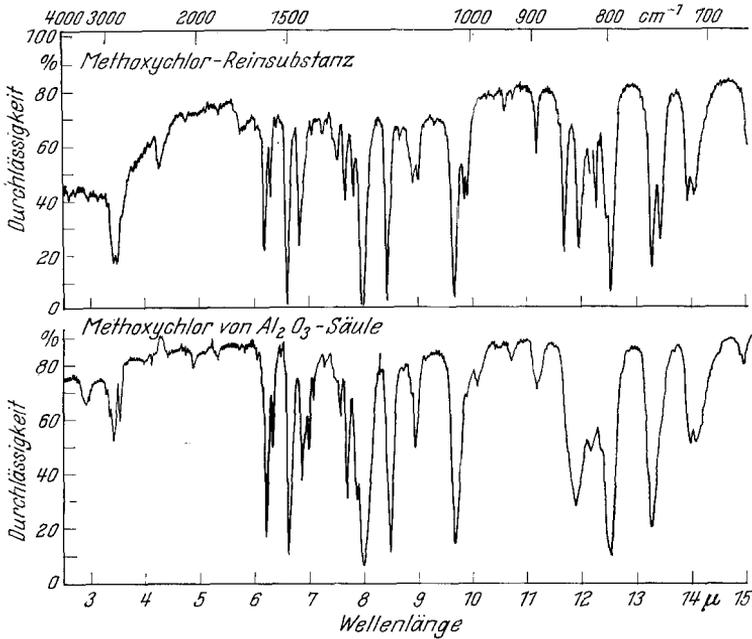


Abb. 1. IR-Spektren des Methoxychlor und seines Umwandlungsproduktes

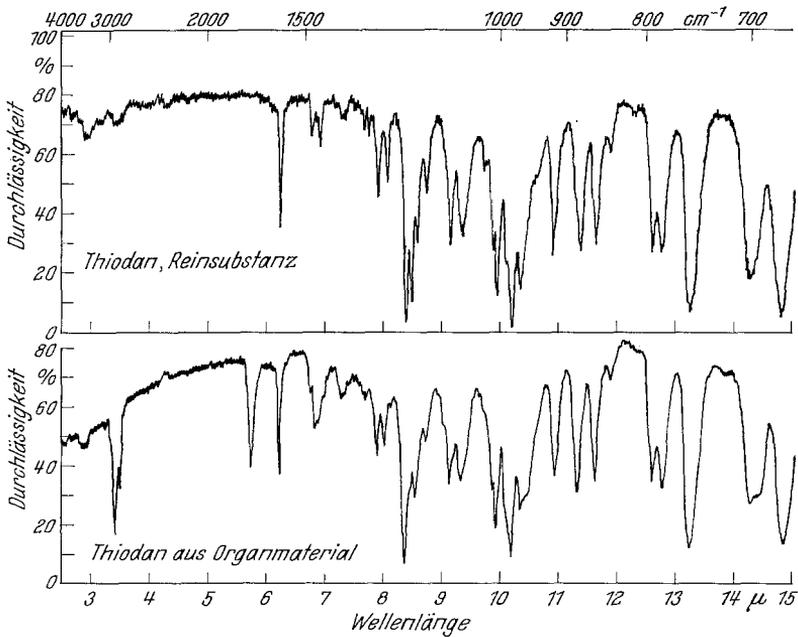


Abb. 2. IR-Spektrum eines aus Organmaterial isolierten Thiodanpräparates im Vergleich zum Spektrum der Reinsubstanz

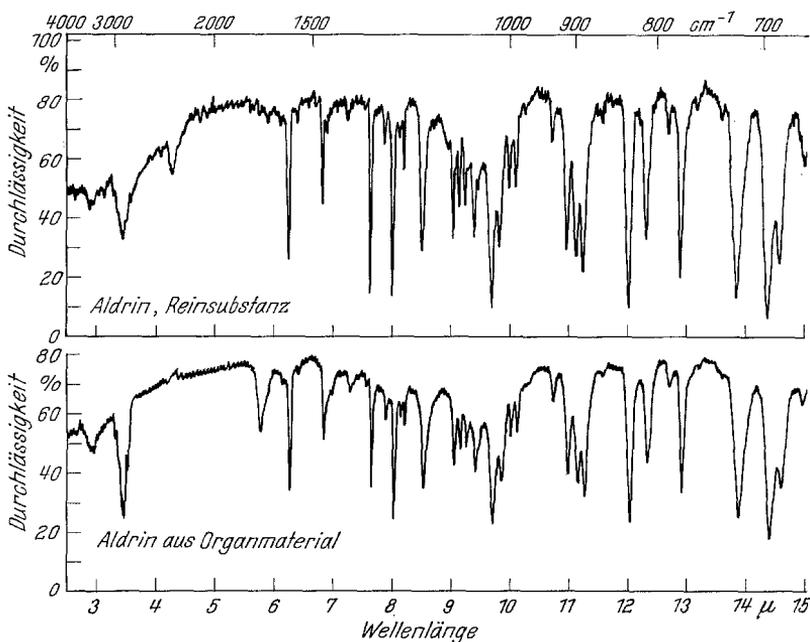


Abb. 3. IR-Spektrum eines aus Organmaterial isolierten Aldrinpräparates im Vergleich zum Spektrum der Reinsubstanz

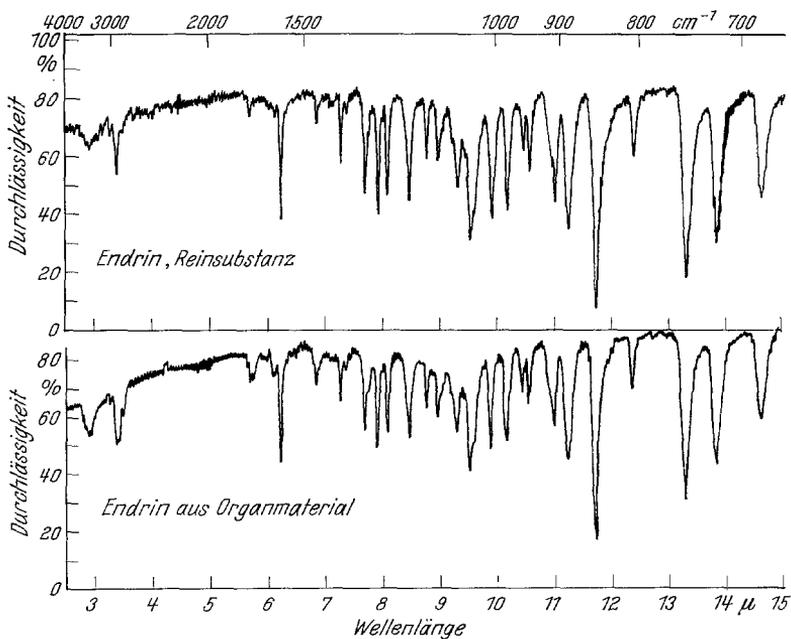


Abb. 4. IR-Spektrum eines aus Organmaterial isolierten Endrinpräparates im Vergleich zum Spektrum der Reinsubstanz

substanz. Die genannten zusätzlichen Banden, die von einem geringen Fettgehalt der Präparate herrühren, wurden in einer ganzen Reihe von Spektren beobachtet. Im zweiten Beispiel (Aldrin, Abb. 3) sind sie erheblich kleiner. Von 6μ ab, d. h. in dem Gebiet, in dem beim Aldrin und den übrigen Pflanzenschutzmitteln der charakteristische Teil des Spektrums liegt, findet sich eine hervorragende Übereinstimmung. Beim Endrin (Abb. 4) fehlen, wie in den meisten Fällen, auch die zusätzlichen Banden, so daß die Spektren der Reinsubstanz und der isolierten Substanz völlig übereinstimmen.

Die untere Grenze der Nachweisbarkeit bei Anwendung der normalen IR-spektroskopischen Technik wurde noch nicht bestimmt. 3 mg Pflanzenschutzmittel auf 100 g Organmaterial lassen sich noch bequem nachweisen. Bei Benutzung der IR-spektroskopischen Ultra-Mikro-Technik dürfte sich die Nachweisbarkeitsgrenze noch erheblich heruntersetzen lassen. Mit Versuchen in dieser Richtung haben wir begonnen.

Das einzige Pflanzenschutzmittel, das mit dem Verfahren bisher nicht nachgewiesen werden konnte, ist Metasystox. Da diese Verbindung aber einen extrem intensiven und widerwärtigen Geruch hat, dürfte eine Metasystox-Vergiftung bei einer Obduktion kaum übersehen werden. In der Praxis wird man daher Metasystox von vornherein mit einem gezielten Verfahren nachzuweisen versuchen. Damit scheint die Tatsache, daß diese Substanz mit unserer Methode nicht erfaßt wird, die Brauchbarkeit des Verfahrens nur wenig zu mindern.

Summary

The aim of the present paper was to find an analytic method which, in one operation, allows to detect in organic matter (blood and tissues) as many pesticides as possible. Steam distillation as a method of isolation with subsequent infra-red spectrophotometric identification proved to be useful in special cases only. A chromatographic procedure, however, allowed to isolate the pesticides: aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorcyclohexane, methoxychlor, parathion, malathion, phosdrin and thiodan from organic matter and to identify them by means of the infra-red spectra.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und Fräulein Gisela JURZ für sorgfältige experimentelle Mitarbeit. Ferner danken wir einigen Firmen der Pflanzenschutzmittelindustrie, die uns die Reinsubstanzen für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt haben.

Literatur

- ALHA, A. R., V. TAMMINEN, A. L. MUKULA, E. LEVONEN, A. RUOHONEN u. E. SALOMAA: Ultrarotspektroskopie in der gerichtschemischen Analytik. Arch. Toxikol. 18, 347 (1960).
 BÄUMLER, J., u. S. RIPPSTEIN: Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Insecticiden. Helv. chim. Acta 44, 1162 (1961).

- BASHMURIN, A. F.: Determination of hexachloran in pathological material. Byull. Nauch.-Tekh. Inform. Leningrad, Nauch-Issledovatel, Vet. Inst. 1958, Nr 5, 32. Zit. nach dem Referat in Chem. Abstr. 54, 17 147 g (1960).
- DAVIDOW, B.: J. Ass. Offic. Agr. Chem. 33, 130 (1950).
- LICHT, L.: Erfahrungen beim Nachweis von Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf Lebensmitteln. Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie u. gerichtliche Chemie 18, 190 (1964).
- MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated pesticides by paper chromatographie XI. A study of 114 pesticide chemicals. J. Ass. Offic. Agr. Chem. 41, 781 (1958).
- SCHMIDT, G.: Toxikologische Erfahrungen bei E₆₀₅-Vergiftungen. Arch. Toxikol. 15, 361 (1955).
- VIDIC, E.: Identifizierung und Bestimmung von Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphorsäureester in Geweben und Blut. Arzneimittel-Forsch. 8, 719 (1958).

Dipl.-Chem. Dr. G. DÖRING
 Institut für gerichtliche Medizin
 der Universität Göttingen
 34 Göttingen, Geiststr. 7

W. ARNOLD (Hamburg): Untersuchungen zum Barbiturat-Metabolismus. (Manuskript nicht eingegangen.)

Wissenschaftlicher Rat Dr. Dr. W. ARNOLD
 Hamburg-Lokstedt, Butenfeld 34

U. JANITZKI: Gaschromatographische Differenzierung von Barbituraten.

Bekanntlich zählen die Barbitursäurederivate nicht zu den leicht flüchtigen Stoffen. Es war daher die Frage, ob die Gaschromatographie überhaupt als Nachweismethode für derartige Stoffe geeignet war.

Wir arbeiten mit dem Beckman GC 2-Gerät, das mit einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle ausgerüstet ist und eine konstante Einlaßtemperatur von 240° hat. Als Trägergas verwendeten wir Wasserstoff; die Säulentemperatur betrug 220°. Die Stoffe haben wir in Äther gelöst in den Gaschromatographen eingegeben.

Mit unseren ersten Versuchen hatten wir keinen Erfolg. Die Substanzen blieben nach dem Einspritzen in dem Zuführungsrohr der Säule hängen, das nach kurzer Zeit restlos verstopft war. Es lag daher nahe, den Einlaß und das Zuführungsrohr höher als 240° anzuheizen. Unter Verwendung eines Heizbandes kann die Temperatur bis auf 450° gesteigert werden. Die Temperatur ist regelbar; die Messung erfolgt durch ein Thermolement, das dem Einlaßrohr anliegt.

Von welcher Bedeutung die Einlaßtemperatur auf die Peakhöhe ist, ersieht man aus Abb. 1.

Als Beispiel haben wir Veronal gewählt. Bei einer Einlaßtemperatur von 150° erscheint nur ein eben angedeuteter Peak, der außerdem eine