

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität München.)

Fortschritte in der spektralanalytischen Untersuchungstechnik medizinischer Präparate.

Von

Walther Gerlach, Walter Rollwagen und Roberto Intonti¹, München.

Mit 12 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 27. September 1937.)

I.

Die starke Zunahme der für medizinische Zwecke — meist pathologische und gerichtlich-medizinische Fälle — auszuführenden Analysen von Organpräparaten und die gesteigerten Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit kleinstter Metallspuren in ihnen verlangte Vereinfachung und Verbesserung der Verfahren; hatten wir doch im Lauf des letzten Jahres 178 Präparate qualitativ, zum Teil halbquantitativ zu analysieren, wozu (ohne die zur Voruntersuchung, Eichungen und dgl. erforderlichen Aufnahmen) 396 Spektralaufnahmen zu machen waren.

Zur Analyse von Organpräparaten (ohne irgendwelche chemische Vorbereitung) auf Metalle diente bisher die *Gerlach-Schweitzersche*² Hochfrequenzmethode. Der elektrische Teil war von *K. Ruthardt*³ verbessert worden. Dieser wird auch jetzt beibehalten; doch kamen wir zu noch geeigneterer Entladung durch Verwendung einer großen Löschfunkentstrecke im primären Stoßkreis, wie sie früher in der drahtlosen Telegraphie verwendet wurde und heute vielfach noch in Kurzwellenapparaten benutzt wird. Wir benutzten 1 oder 2 Funkenstrecken von 0,3 mm Abstand und 6,4 cm Durchmesser.

Die zur Verdampfung der organischen Präparate und zur Lichterregung verwendete Funkenstrecke war zu unhandlich, der Wechsel der Glasplatten nach jeder Aufnahme, die Feuchthaltung des Filters, die Reinigung der dünnen Platten, die dazu häufig brechen, zu zeitraubend. Das mit NaNO_3 getränkte Filter liefert die Na-Linien so stark, daß eine Bestimmung des Na-Gehaltes des Präparates nicht möglich war, die Glasplatten schlugen häufig durch, so daß neben der Unterbrechung der Aufnahme auch eine Verunreinigung des Präparates mit dem Material des metallischen Auflagetellers der Glasplatte erfolgte. Als Gegenelektrode diente entweder ein Gold- oder ein Platindraht. Bei starker Anregung, die zur genügend schnellen Verdampfung der organischen Substanz, besonders aber bei der Analyse von Knochen, Gallensteinen und dgl.

¹ Stipendiat der Humboldtstiftung.

² *Gerlach, W. u. E. Schweitzer: Z. anorg. allg. Chem. 195, 255 (1931).*

³ *Ruthardt, K.: Metallwirtschaft.*

erforderlich ist, kommt diese Gegenelektrode ins Glühen und erzeugt ein relativ starkes Spektrum, in dem auch die unvermeidlichen Verunreinigungen (z. B. Cu, Ag, auch Pb) der Gegenelektrode erscheinen, so daß Spuren von diesen Elementen im Präparat nie mit Sicherheit erkannt werden können; gerade auf den Nachweis von Spuren von Ag kommt es aber oft an. Ferner legiert sich die glühende Platinelektrode mit Bestandteilen des Präparates und wird so immer unreiner.

Die neuen Verfahren vermeiden alle diese Nachteile und haben bis jetzt in hunderten von Aufnahmen noch keinen neuen Nachteil gezeigt. Jetzt verwenden wir zwei verschiedene sehr einfache Analysenfunkenstrecken, deren Bau sich aus Abb. 1 und 2 ergibt.

Als Gegenelektrode dient in beiden ein 1 mm dicker, etwa 2—3 cm langer Wolframstift. Der Dampfdruck des Wolframs ist so klein, daß nur die stärksten Linien in unmittelbarer Nähe der Elektrode emittiert werden, das Metall ist so rein erhältlich, daß es als beinahe spektroskopisch rein bezeichnet werden kann. Entgegen der Erwartung oxydiert es im Luftfunken fast gar nicht; ohne daß irgendeine Störung oder eine erkennbare dauernde Verunreinigung aufgetreten ist, haben wir mit der gleichen Elektrode schon viele Tausend von Aufnahmen gemacht. Es genügt, die Elektrode zur Reinigung kurz in konzentrierte Salpetersäure zu tauchen.

Funkenstrecke A (Abb. 1a und b). Die Elektrode ist im Kugelgelenk (*K*) allseits beweglich und am Hartgummikopf (*D*) während der Aufnahme durch ein großgängiges Gewinde (*G*) in der Höhe verstellbar. Das Präparat (*P*) liegt auf dem Kohlescheibchen (*C*). Das Quarzröhrrchen (*Qu*) (lichte Weite 7 mm) steht etwas über die Kohleoberfläche hinaus, um ein Wegspringen des Präparates zu vermeiden. Die Höhe des Randes wird mit der Auflagemutter (*A*) eingestellt. Der obere Teil der Elektrode steckt federnd in der Hülse (*B*), um zum Reinigen leicht herausgenommen werden zu können. Brennt der Funke einmal zu einer seitlichen Stelle des Präparates, so kann man dieses durch Drehen von *Qu* während des Entladungsüberganges so wenden, daß der Funken nach vorne (also

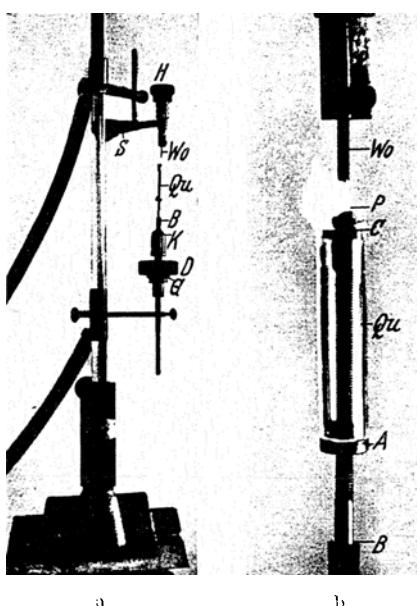


Abb. 1a und b. Funkenstrecken für die Hochfrequenzentladung.

dem Spalt zu) übergeht. Die Wolframgegenelektrode (W_o) wird durch Höhen- (H) und Seitentreib (S) genau in die optische Achse justiert. Alle Metallteile werden am besten aus Stahl gearbeitet.

Funkentstrecke B (Abb. 2). Die Kohleelektrode¹ (K) steckt federnd in der Stahlhülse (A), die mit Höhen- (H) und Seitentreib (S) (in Richtung der optischen Achse) an den Hartgummiknöpfen (G) während der Aufnahme justierbar ist, um die günstigste Anregung des Präparates (P), in der Abbildung ein Sonnenblumenkern, zu ermöglichen.

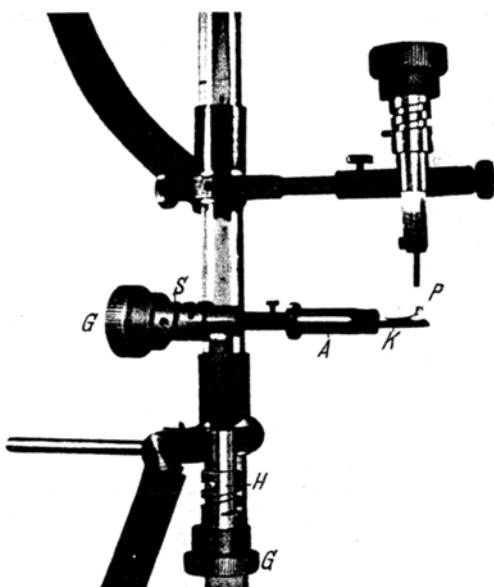


Abb. 2. Funkentstrecken für die Hochfrequenzentladung.

von etwa 15 Amp. unter Zugabe von etwas Salzsäure auf die Elektroden. Man schneidet zunächst die gewünschten Formen aus Rundkohle aus, entweder Scheibchen von 2 mm Dicke für das Modell *A* oder Streifen von Kohlenbreite (3 mm Dicke) für Modell *B* und glüht letztere direkt als Elektrode einer Bogenentladung gegen eine sehr reine Rundkohle aus, erstere legt man auf eine ebenfalls gereinigte Kohle, so daß auch sie bei einer Bogenentladung in helles Glühen kommt.

Das Modell *A* benützen wir meist, wenn genügend Präparatmenge zur Verfügung steht. Mit einem Doppelmesser wird ein 2–3 mm dickes Scheibchen abgeschnitten und aus diesem mit einem scharf zugeschliffenen Stahlrohr (Durchschläger, Lochstanzer) eine 6 mm runde Scheibe herausgeschnitten. Die in Formol aufbewahrten Präparate werden nach dem Stanzen der Scheibchen auf Filterpapier oberflächlich getrocknet,

Die Reinheit der Kohlen ist natürlich wichtig. In dieser Schwierigkeit lag unsere frühere Ablehnung aller Kohlen als Hilfselektroden verwendenden Verfahren begründet. Heute liegt dies anders. Die Firma Ruhstrat-Göttingen stellt sog. spektralreine Kohlen her. Spektralrein sind sie nun meist nicht, wenn auch schon sehr sauber. Sie enthalten regelmäßig außer Bor, das sich überhaupt noch nicht entfernen ließ, Magnesium, Silicium, Kupfer, Silber, Eisen, wenn auch in kleinen Mengen. Man kann sie aber völlig reinigen durch mehrfaches Ausglühen in einer Bogenentladung

¹ Geeignete Formen der Kohleelektroden liefert die Firma Ruhstrat-Göttingen.

dann ungefähr 10 Min. in Alkohol gebadet und danach eine Viertelstunde im Ofen bei 70° C getrocknet. Mit Modell *B* verfunken wir vor allem Präparate, welche sich nicht so formen lassen, auch Knochen und Konkremeante. Die Kohleunterlage nimmt stets etwas Verunreinigungen auf: eine jedesmalige Reinigung ist aber nur erforderlich, wenn es auf den Nachweis kleinsten Spuren von Metallen ankommt. Das Quarzrohr in Modell *A* wird durch Eintauchen in HCl oder HNO₃ leicht gereinigt.

Diese beiden Funkenstrecken liefern äußerst lichtstarke Spektren.

Zur Beleuchtung des Spektrographen sind 2 Anordnungen zu empfehlen: Entweder setzt man den Funken in 3—5 cm Abstand vor den Spalt oder man bildet mit einer direkt vor dem Spalt stehenden Linse den Funken in das Objektiv des Kollimators ab. Im ersten Fall haben die Linien des Elementes an jeder Stelle der Spektrallinien ungefähr die Intensität, welche der einzelnen Stelle des Funkens entspricht. Man kann so unter Umständen entscheiden, ob das Element wirklich aus dem Präparat kommt oder von der Gegenelektrode. Für die quantitative Analyse müssen aber die Linien zur Photometrierung gleichmäßige Intensität haben. Man muß also die beschriebene Abbildung wählen. Dies ist auch aus einem anderen Grund für die quantitative Analyse unbedingt nötig. Es kommt häufig vor, daß das zur quantitativen Auswertung zugesetzte Element zu einer anderen Zeit an einer anderen Stelle verdampft als das Metall des Präparates. Dann haben die zu vergleichenden Linien in der gleichen Höhe des Spektrums nicht die gleiche Intensität und die quantitative photometrische Auswertung wird gefälscht.

Aus Abb. 3 ist der Unterschied der beiden Beleuchtungsarten zu erkennen. Mit der Elektrode *A* wurde je ein Gallenstein von 30 mg Gewicht verfunkt (Qu 24, Spalt 2, Belichtungszeit 90 Sek., Superrapidplatte, Abstand Funke—Spalt bei der Aufnahme ohne Abbildungslinse 4,5 cm). Spektrum *a*, ohne Linse, zeigt deutlich die getrennten Emissionszonen: den begrenzten Raum der Emission der Wolframlinien von der Gegenelektrode im oberen Teil und die Zone des vom brennenden Präparat entwickelten Dampfes mit den Linien von Ca, Mn, K, Pb, Fe, deren Linien in der Mitte am stärksten sind und einen kontinuierlichen Helligkeitsabfall nach oben und unten zeigen. Spektrum *b*, mit Abbildungslinse, zeigt dieselben Linien, aber über die ganze Länge mit gleicher Helligkeit. Das gilt natürlich auch für die Wolframlinien, so daß das Spektrum linienreicher wird. Da aber nur die stärksten Wolframlinien schwach erscheinen, kann keine Störung der Analyse durch Wolframlinien-Koinzidenz eintreten. Die Mn-, Pb- usw. Linien scheinen schwächer als im Spektrum *a*, weil die Intensität nicht mehr an einer Stelle der Platte liegt, sondern über die ganze Länge verteilt ist. Deshalb ist auch das Abbildungsverfahren ein wenig lichtschwächer. *Wir machen die qualitative Analyse ohne, die quantitative Analyse, wenn irgend möglich, mit Abbildung.*

Als ein Beispiel für letztere zeigt Abb. 4 das Spektrum der Leber eines Goldvergiftungsfalles (Zeiß-Spekt. für Chem. Mod. III, Spalt 30μ ,

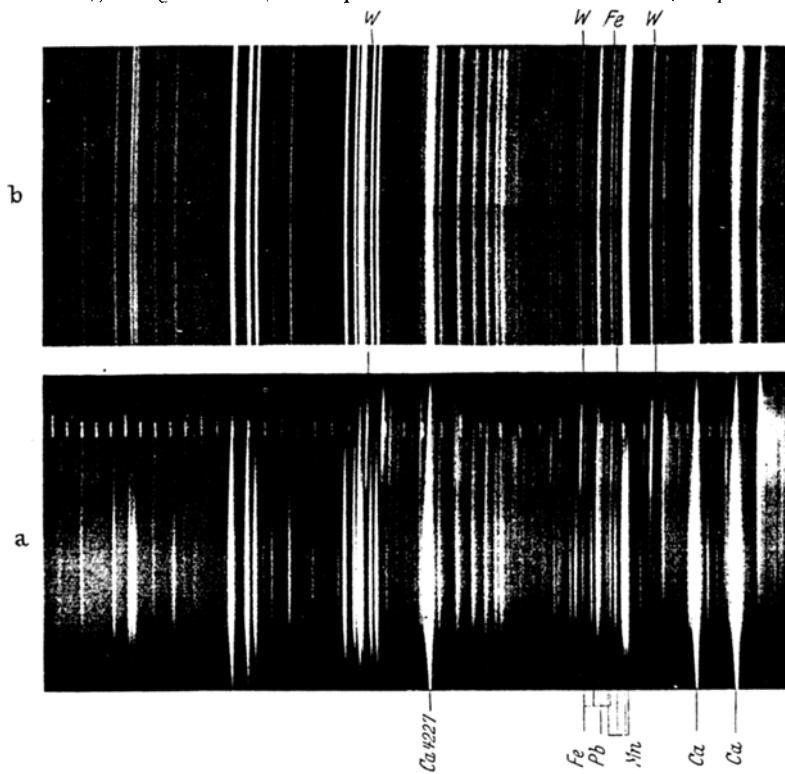


Abb. 3 a und b. Teil des Spektrums eines Gallensteines. a ohne, b mit Linse vor dem Spalt.

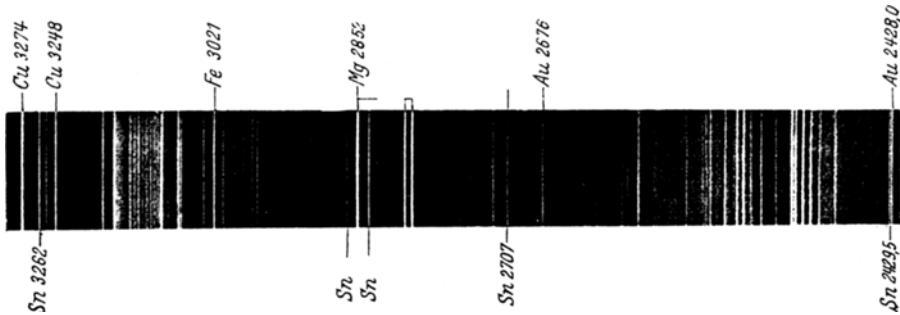


Abb. 4. Aufnahme zur quantitativen Goldbestimmung.

Präparatmenge 240 mg Feuchtgewicht, Zugabe von Zinn zur quantitativen Bestimmung von Gold und Kupfer; Goldgehalt 50—100 γ pro Gramm).

II.

Wir haben eingehend den Nachweis von Blei und Thallium in organischen Präparaten mit folgenden Ergebnissen untersucht.

Der Bleinachweis in organischen Präparaten.

Die sichere Erkennung von kleinen Mengen von Blei bereitete bisher ziemliche Schwierigkeiten; gerade diese Aufgabe kommt aber häufiger vor, wenn z. B. in kleinen Präparaten von Zahnfleisch von einer mikroskopisch nachgewiesenen Saumbildung festgestellt werden soll, ob sie von einer Bleiablagerung herrührt. Hierfür bekommt man fast immer nur sehr kleine Präparate. Auch bei Sektionspräparaten, von denen manchmal größere Mengen zur Verfügung stehen, ist nach unseren bisherigen Erfahrungen der Nachweis kleinstter Bleimengen wichtig, obwohl in diesem Fall auch die ausgezeichnet ausgearbeitete chemische Bestimmung möglich ist; aber diese ist viel zeitraubender und oft genügt es völlig, wenigstens für eine erste Orientierung zu wissen, ob überhaupt Blei oberhalb einer bestimmten Menge in den Organen vorhanden ist.

Die Nachweigrenze, die mit unserem Verfunktionsverfahren auf die im folgenden beschriebene Weise bestimmt wurde, liegt bei $0,5 \gamma$ Pb; d. h. diese Menge wird immer sicher gefunden. Verwendet man ein Präparat von 0,5 g Feuchtgewicht, so bedeutet dies einen Prozentgehalt von 0,0001% oder 100γ pro 100 g Feuchtgewicht.

Der Nachweis erfolgt am sichersten mit dem großen Quarzspektrographen Q 24 der Firma Zeiß mit der Linie 2833 Å¹. Die Spaltbreite soll gleich oder kleiner als 25μ sein. Dann liegt diese Linie in einer ganz klaren Lücke eines an sich nicht sehr intensiven Bandensystems und kann mit einiger Übung mit einer 8—10fach vergrößernden guten Lupe und hell durchleuchteter Platte, besonders gut aber im Zeißschen Spektrenprojektor neben der in blutreichen Präparaten immer auftretenden Fe-Linie 2832,4, in der Nähe der Wolframlinie 2831,4 leicht gefunden werden.

Es wurde eingehend geprüft, ob an der Stelle der Pb-Linie 2833 ÅE eine störende Linie eines anderen Elementes oder etwa eine Bandenlinie auftreten kann. Ersteres ist zu verneinen; ob an dieser Stelle eine äußerst schwache Bande liegt, kann nicht mit letzter Sicherheit entschieden werden. Wir haben sehr viele Aufnahmen von organischem Material nachgeprüft und eine völlig freie Lücke neben der Eisenlinie 2832,4 gehabt. Aber auf manchen Aufnahmen lag hier eine sehr schwache Linie, oft aus der Nähe der Gegenelektrode emittiert. Hier ist nicht zu entscheiden, ob dies eine Bande ist oder ob etwa das Material eine Spur Blei enthielt.

¹ Mit dem Zeiß-Spektrograph für Chem. Mod. III (13×18) ist auch bei engem Spalt die Entscheidung über das Auftreten von 2833 schwieriger und deshalb die Analyse nicht so empfindlich.

Wir können hierzu nur sagen, daß wenige Zehntel γ Pb schon eine Blei-linie liefern, die ungleich stärker ist als die erwähnte zweifelhafte schwache Linie.

In Abb. 5 sind 3 Ausschnitte aus Spektren (Q 24, $20 \times$ vergrößert) gegeben von organischen Präparaten (500 mg); a) ohne Blei; b) dasselbe nach Zugabe von $0,5 \gamma$ Pb; c) eine fragliche Pb-Vergiftung: Pb $\pm \pm$;

außerdem viel Fe (Milz). $0,5 \gamma$ sind sogar auf der Reproduktion zu erkennen.

Die Linie 2833 ist an sich schwächer als die Pb-Linien 4058 und 3683, dennoch hat sie wegen ihrer günstigen Lage die höchste Nachweisempfindlichkeit. Bei 4058 liegt im Spektrum des Hochfrequenzfunks stets eine Bande¹, ihre Intensität und ihr Aussehen (schräfer oder diffuser) schwankt sehr stark mit der Art des Präparates. Bei einem trockenen, „gut brennenden“ Leberpräparat kann sie sehr schwach sein, bei einer fett- oder wasserreichen Probe oder bei Knochen kann sie sehr stark werden. Sie wird besonders stark dann emittiert, wenn der Funken arm an Dampf ist. Mit dem Quarzspektrographen Q 24 und dem Spektrograph für Chemiker Mod. III erscheint sie wegen der kleinen Dispersion oft so scharf wie eine Linie. Ob ihr die Pb-Linie 4058 überlagert ist, kann nur bei etwa 10mal mehr Blei als zum Nachweis mit 2833 genügt, zweifels-

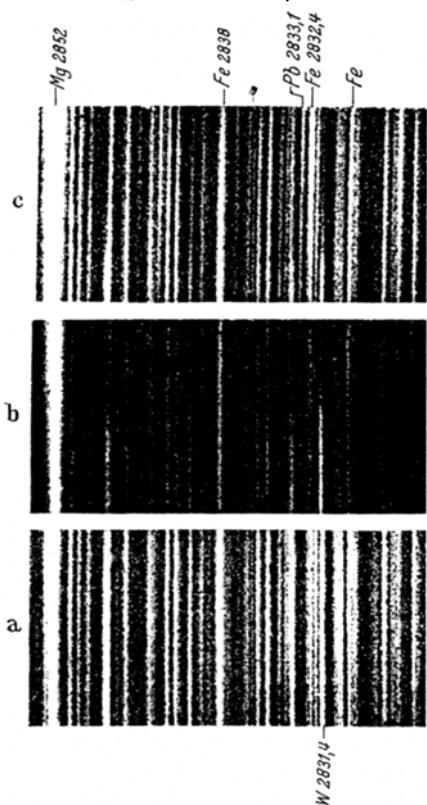


Abb. 5 a-c. Bleinachweis mit 2833,1.
a Pb 0, b Pb $0,5 \gamma$, c Milz: Pb $\pm \pm$.

frei festgestellt werden. Günstiger liegen die Verhältnisse bei Verwendung eines *Glasspektrographen* wegen dessen großer Dispersion bei 4058. Jetzt erscheint die Bande diffus, und schon bei recht kleinen Pb-Mengen ist sie auf der langwelligen Seite verstärkt oder mindestens verschärft (vgl. Abb. 6). Mit genügender Übung kann man hiermit 2γ Pb immer sicher erkennen (Glasspektograph G 12 von Zeiss).

Bei 3683 liegen die Verhältnisse ziemlich ähnlich, aber etwas günstiger

¹ In Abb. 6a (s. u.) ist diese Bande mit β bezeichnet, vgl. auch Abb. 7.

als bei 4058, weil die Pb-Linie unmittelbar neben einer Bande liegt, welche durch 3683 verbreitert erscheint.

Wir hatten für eine medizinische Untersuchung 111 Sektionspräparate auf Pb zu untersuchen. Sämtliche Aufnahmen wurden *gleichzeitig* mit 2 Apparaten gemacht, dem Glas- (Gl 12) und dem Quarzspektrograph (Q 24); die geringere Lichtstärke des ersten wurde durch entsprechend kleineren Abstand Funke-Spalt ausgeglichen. Das Ergebnis¹ war:

Diese Zusammenstellung lehrt die größere Empfindlichkeit des Pb-Nachweises mit 2833; denn mit 2833 war in weiteren 23 Präparaten Pb *sicher* nachweisbar, in denen es mit 4058 nicht oder nicht sicher gefunden wurde; in 12 Fällen konnte die Entscheidung nicht sicher getroffen werden, z. B. weil aus irgend-einem Grund der Untergrund nicht klar war, und weil wegen Mangel an Präparat-mengen eine zweite Aufnahme nicht möglich war. Hier muß nämlich auf eine Täuschung hingewiesen werden, der der weniger Erfahrene leicht unterliegen kann. Eine photographische Platte hat selten einen völlig reinen Untergrund an der nichtbelichteten Stelle. Einzelne entwickelte Körner, Staubteilchen usw., die regellos zerstreut zwischen 2 Bandenlinien liegen, ordnet man leicht zu einer zusammenhängenden Linie.

Es sei noch ein Analysenspektrum eines Bleisaumes (für das pathologische Institut Heidelberg) gezeigt: „Die bereits vorgenommene mikroskopische Untersuchung ergab unter dem Epithel, in der bindegewebigen Schleimhaut die Anwesenheit eines schwärzlichen Pigmentes, das sich bei histochemischer Untersuchung zum Teil als Eisen erweist“. Das Formolgewicht des übersandten Zahnfleischpräparates wurde zu weniger als 5 mg geschätzt. Abb. 7 zeigt das Spektrum (Glas 12, bel. 60 Sek.); Ergebnis: Sehr viel Pb, Ca, Al, Fe, Spur Mn, im nicht wieder-

| Benutzter Spektrograph und Wellenlänge | Gl 12, λ 4058 | Q 24, λ 2833 |
|--|-----------------------|----------------------|
| Gefunden wurde | 0 ? + | 0 ? + |
| in Fällen | 68 17 25 | 51 12 48 |

(eine Aufnahme mißglückt)

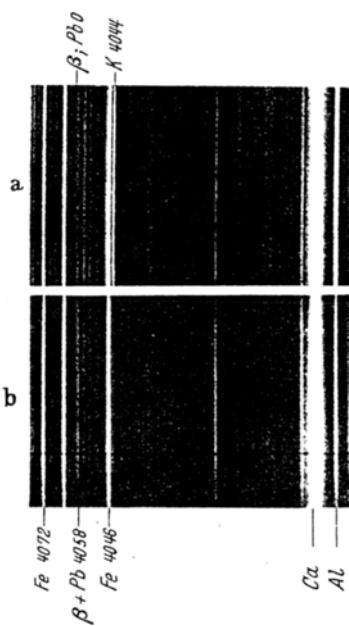


Abb. 6 a und b. a Bleifrei, Bande β ; b 2 % Pb, Bande $\beta + 1\beta$ 4058.

¹ Von vielen Präparaten konnten 2 Aufnahmen gemacht werden, die ausnahmslos das gleiche Ergebnis lieferten.

gegebenen U-V-Spektrum Mg, Cu, vielleicht eine Spur Sn. Hingewiesen sei auf das Auftreten von *Gallium* (4033, 4172), welches stets mit Aluminium verbunden vorkommt und daher auch in allen Al-reichen Organpräparaten ganz regelmäßig gefunden wird.

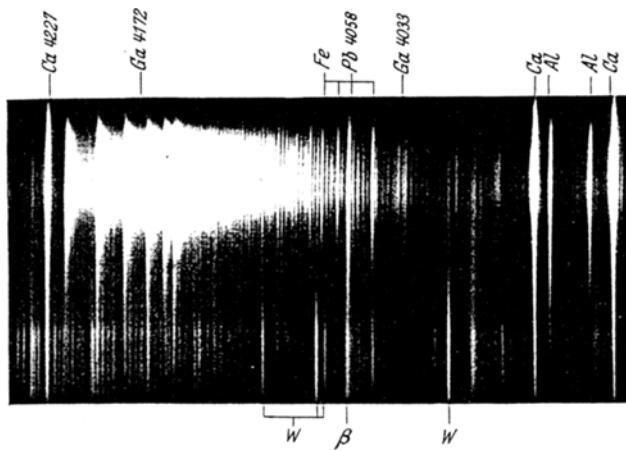


Abb. 7. Bleisäure.

Zum *Bleinachweis im Blut* ist die Hochfrequenzmethode nicht geeignet. Wir rauchen 10 ccm Blut mit Salpeter- und Schwefelsäure ab, bis der größte Teil der organischen Substanz verbrannt ist und analysieren den hauptsächlich aus Eisenoxyden bestehenden Rest im Abreißbogen auf reinsten Kohleelektroden im Kohlensäurestrom oder auf geprüften Kupferelektroden. Die Substanzmenge genügt für mehrere Aufnahmen.

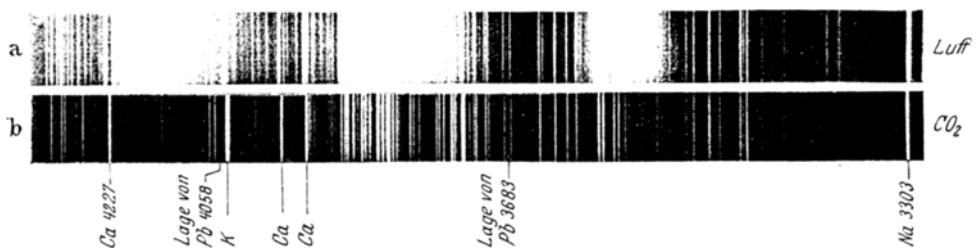


Abb. 8 a und b. Spektrum von Blut im Kohlebogen; a. in Luft, b. in Kohlensäure.

Bezüglich des Abreißbogenverfahrens muß auf die Literatur verwiesen werden¹. In Luft liefert der Kohlebogen äußerst starke Banden (Abb. 8, Spektrogramm a). Die beiden Aufnahmen wurden mit derselben Blutprobe gemacht², man sieht leicht, wieviel mehr Linien (hier fast aus-

¹ Die neuesten Erfahrungen sind dargestellt in W. Gerlach und W. Rollwagen, Metallwirtschaft, 16. Nr 43. S. 1083. 1937.

² Aufnahmedaten: Q 24, Spalt 2 (20 μ), Stromstärke 5 Amp. (110 V), Bel. Zeit 3 Min., Superrapidplatte.

schließlich von Bluteisen) im Bandengebiet hervortreten, in welchem aber gerade die medizinisch wichtigen Nachweislínien von Blei und Thallium liegen.

Harn wird mit etwas HNO_3 eingedampft, das Salz in gleicher Art im Abreißbogen analysiert.

Der Nachweis von Thallium.

Der Nachweis von Thallium in organischen Präparaten bietet gewisse Schwierigkeiten, die aber bei geeigneten Verfahren sicher zu überwinden sind. Die beiden empfindlichsten Nachweislínien 5350 und 3776 Å liegen ungünstig: Erstere im photographisch unempfindlichen Spektralgebiet, letztere im Bereich der starken Kohlenverbindungsbanden. 5350 fällt außerdem mit einer schwachen Calciumlinie zusammen, 3776 ist ungestört und somit die beste Nachweislínie. Da der Zeißsche Glasspektrograph in diesem langwelligen Ultraviolet noch ziemlich lichtstark ist bei sehr großer Dispersion, empfiehlt sich dessen Benutzung besonders. Aber auch mit dem Spektralapparat für Chemiker mit Quarzoptik, Modell III (Platte 13×18), sind gute Ergebnisse zu erzielen.

Wir haben zunächst den Nachweis im nichtbehandelten organischen Präparat mit der Hochfrequenzmethode unter Verwendung der Funkenstrecke B untersucht. Es wurden Leberproben von 200—500 mg Feuchtgewicht verschiedene Thalliummengen zugesetzt (Lösung von Thalliumchlorid), die Proben wurden dann im Ofen ziemlich weitgehend getrocknet und in 3—4 cm Abstand von dem Glasspektrographen GI 12 verfunkt, Spaltbreite 2 (etwa 20μ). Das Spektrum zeigt im fraglichen Gebiet eine lange Folge von Bandenlinien, die bei Betrachtung mit 8fach vergrößernder Lupe das Aussehen der folgenden Abbildungen haben. Man sieht $2\gamma \text{Tl}$ immer sicher an der auffällig verstärkten Intensität einer Bandenlinie, welche durch ihre isolierte Lage und ihre etwas größere Intensität sich im Tl-freien Spektrum abhebt (Abb. 9a). Mit 60μ

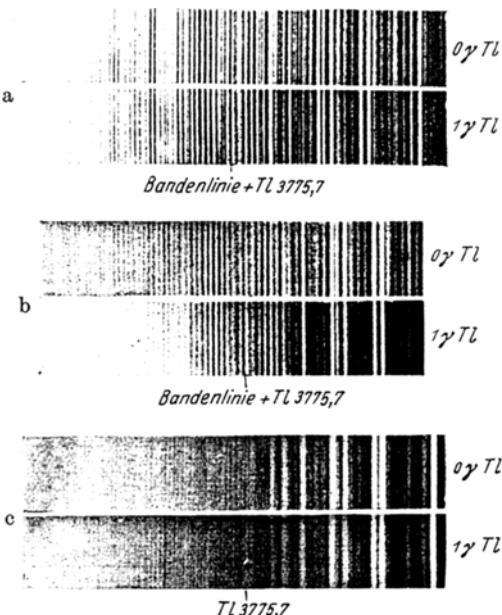


Abb. 9. 1γ Thallium in organischen Präparaten. Einfluß der Spaltbreite auf die Erkennbarkeit von $\text{Tl} 3775,7 \text{ Å}$.

weitem Spalt werden die Bandenlinien breiter, 1γ Tl erkennt man an der deutlichen Verbreiterung einer Bande (Abb. 9b). Noch deutlicher

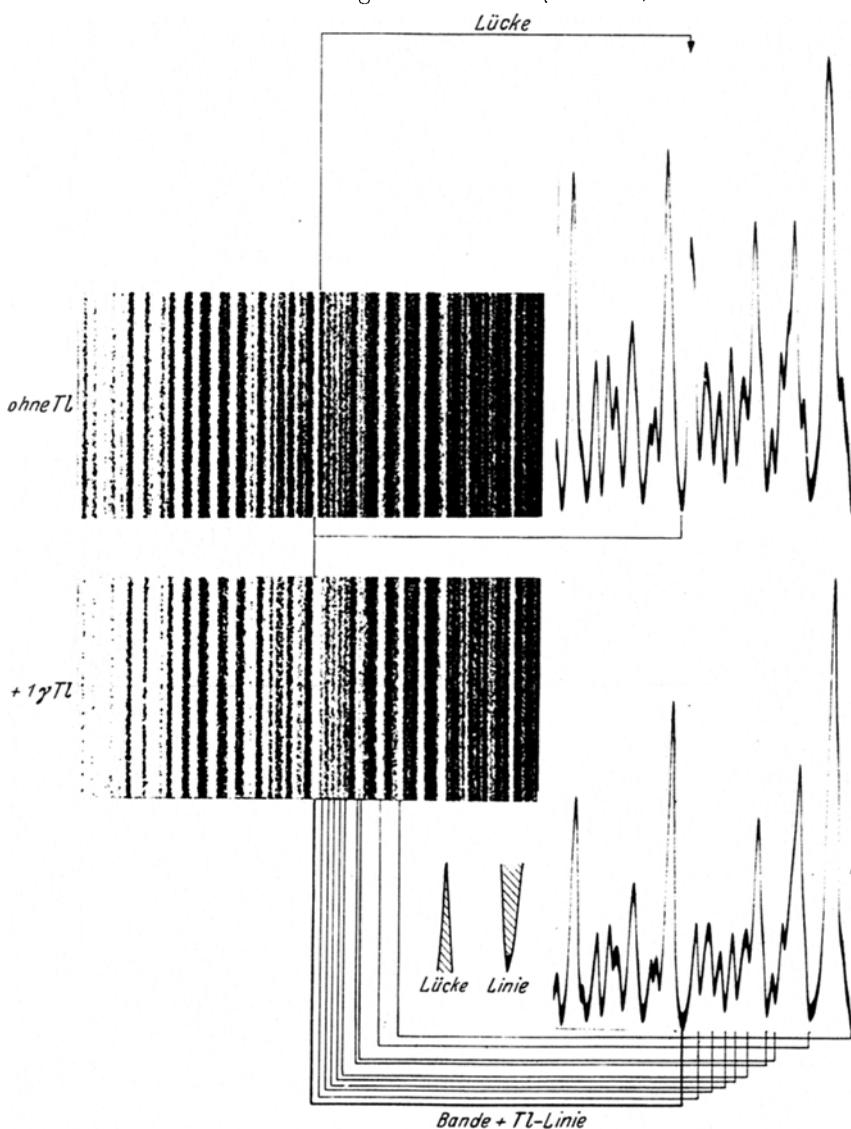


Abb. 10. Photometrische Auswertung zum objektiven Nachweis von Thallium in organischen Präparaten. Obere Aufnahme Tl 0, untere Aufnahme 1γ Tl.

erscheint die Tl-Linie bei noch weiterem Spalt — am besten war Spaltbreite 95 (Abb. 9c), weil sich hier sowohl durch günstige Überlagerung der Banden als auch aus physiologischen Gründen die Zusatzschwärzung

durch die Tl-Linie gut abhebt. Mit dieser Anordnung ist $0,5 \gamma$ Tl immer sicher, $0,25 \gamma$ manchmal mit schwach vergrößernder Lupe zu finden.

Dieses Beispiel zeigt, daß man die Empfindlichkeit des Nachweises einer schwachen Spektrallinie durch geeignete Hilfsmaßnahmen wesentlich erhöhen kann.

Ein ganz besonders sicherer Nachweis von Thallium gelingt mit Hilfe des Spektrallinienphotometers, welches hier

nicht zur quantitativen, sondern zur qualitativen Analyse verwendet wird. Da der Nachweis von wenig Thallium durch die Schätzung der Verstärkung oder Verbreiterung einer Bandenlinie erfolgt (was das Auge ohne große Übung und Erfahrung mehr als Intensitätssteigerung denn als Verbreiterung zu sehen glaubt), haftet diesem Verfahren eine gewisse Subjektivität an, zumal man ja stets mit den benachbarten Bandenlinien vergleichen muß, die sämtlich viel schwächer sind. So mag *in wichtigen Entscheidungen über die Anwesenheit von Thallium* in einem Präparat *dieses subjektive Urteil* vielleicht *nicht genügend sicher* erscheinen. Das Photometer liefert aber eine völlig eindeutige objektive Klärung. In Abb. 10 sind 2 Spektren von 50 mg ziemlich stark getrockneter Leber¹ ohne und mit 1γ Tl und die zugehörigen Photometerkurven² gegeben. Man erkennt bei der Tl-freien Aufnahme eine starke Zacke nach oben, also eine Lücke im Spektrum, welche auf der Tl-haltigen Aufnahme durch die Schwärzung der Tl-Linie 3776 aufgehoben ist, während alle anderen Banden die gleiche Form auf beiden Aufnahmen besitzen. Auch bei $0,5 \gamma$ Tl gelingt dieser photometrische Nachweis noch völlig einwandfrei. Die Grenze liegt bei etwa $0,25 \gamma$.

Rechnet man vorsichtig mit $0,5 \gamma$, so bedeutet dies für ein Präparat von 250 mg (formolfixiert, vor der Trocknung) einen Nachweis von 2γ pro Gramm oder von $2 \cdot 10^{-4}\%$. In Wirklichkeit liegt die Nachweissgrenze aber noch tiefer; denn $0,5 \gamma$ Tl auf 1000 mg formolfixiertem

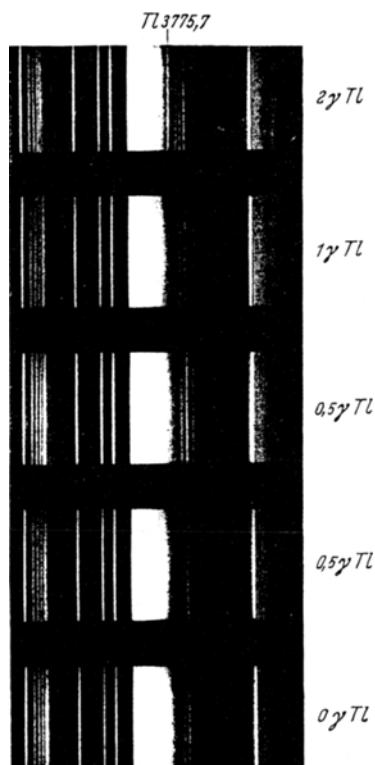


Abb. 11. Die Erkennbarkeit von Tl 3775,7 im Spektrograph für Chem. Modell III.

¹ Feuchtwicht (Formol) 200—250 mg.

² Mit einem Registrierphotometer. Mit dem Zeißschen Spektrallinienphotometer erhält man die gleiche Sicherheit.

Präparat sind mit Spaltbreite 2 auch noch nachweisbar. Noch größere Präparate können meist nicht mehr verwendet werden, da sie, besonders wenn sie fetthaltig sind, dann so intensive Banden geben, daß die Struktur zu sehr verwaschen wird.

Das Aussehen der Spektrogramme mit dem Zeißschen Quarzspektrographen für Chemiker, Modell III (13×18) zeigt Abb. 11. Trotz der gleichen Präparate und Verfunkung sehen die Platten wegen des anderen Spektrographen völlig anders aus. Bei diesen Aufnahmen wurde der Hochfrequenzfunk mit einem Quarzflußspatachromaten ($f = 10$ cm) in die Linse des Kollimators abgebildet. In der Reproduktion sind 2γ

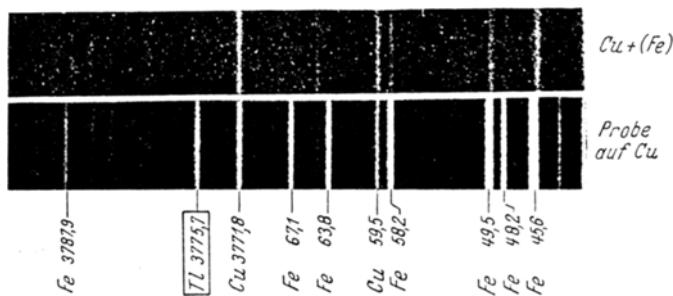


Abb. 12. Thalliumnachweis in Haaren.

gut, auf der Platte $0,5\gamma$ gerade noch mit 3776 erkennbar, wenn man Spaltbreite 2,0 verwendet. Wir geben in Abb. 11 5 Spektren von 5 Präparaten, um auch die Gleichmäßigkeit der Lichtstärke der Banden und Eisenlinien solcher Aufnahmen zu zeigen.

Die zweite Nachweislinie des Tl bei 5350 AE ist manchmal zu sehen, manchmal nicht: Das hängt davon ab, ob ein in dieser Gegend liegender kontinuierlicher Bandenuntergrund vorhanden ist oder nicht; ist er da, so sieht man auch die Linie, da sie durch die Bande verstärkt wird; fehlt er, so genügt die Intensität der Linie allein nicht zur Schwärzung.

Zum Nachweis von Thallium in Blut behandelt man dasselbe so wie zum Pb-Nachweis, nimmt aber statt des Abreibbogens mit Kohlehilfselektrode einen solchen mit 8 mm-Kupferelektrode. Dieser Bogen ist ärmer an Banden, vor allem wenn die organische Substanz weitgehend zerstört ist, und sehr empfindlich.

Als Beispiel geben wir den Nachweis von Thallium bei einer fraglichen Thalliumvergiftung¹ in Haaren, der unseres Wissens zum ersten Male geführt wurde. Etwa 3 g ausgefallene Frauenhaare wurden naß verascht

¹ Diese Aufgabe war uns von Herrn Dozent Dr. med. Jungmichel, Institut für gerichtliche Medizin Heidelberg, gestellt worden, welcher auf die näheren Begleitumstände selbst an anderer Stelle eingehen wird.

und in Salz übergeführt, dieses im Kupferabreißbogen verbrannte. Die Salzmenge reichte für 6 Aufnahmen. Abb. 12 zeigt eines der so erhaltenen Spektren und als Vergleich ein Spektrum des leeren Kupfers, das leicht durch Fe verunreinigt war, beide in 20facher Vergrößerung, Aufnahme mit Zeiß-Glasspektrograph Gl 12, Bel.-Zeit 3 Min.

Zusammenfassung.

1. Es werden einfach zu handhabende und lichtstarke Spektren liefernde Hochfrequenz-Funkenstrecken beschrieben.
 2. Nachweisempfindlichkeit von Pb in organischer Substanz.
 3. Nachweisempfindlichkeit von Tl in organischer Substanz.
 4. Einige *gerichtliche* Analysenfälle.
-