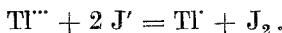


(Aus dem Staatlichen Gerichtlich-chemischen Institut Budapest.)

Über die jodometrische Bestimmung des Thalliums auch in Gegenwart von Ferri-Eisen. Seine Bestimmung in Leichenteilen.

Von
Dr. R. Fridli.

Das jodometrische Verfahren zur Bestimmung des Thalliums beruht auf der Tatsache, daß das Thalli-Ion in saurer Lösung aus dem zugesetzten Kaliumjodid Jod frei macht:



Das Prinzip wurde zuerst von *W. Feit*¹ als Grundlage eines quantitativen Verfahrens benutzt. Das ausgeschiedene Jod kann nach ihm mit einer im bekannten Überschusse zugesetzten Arsenitlösung gebunden werden. Der Überschuß an Arsenitlösung kann wieder mit Jodlösung zurücktitriert werden.

*V. Thomas*² benutzt bei seinem Verfahren dasselbe Prinzip. Das ausgeschiedene J_2 wird aber durch — im Überschusse angewandte — Thiosulfatlösung entfernt, deren Überschuß jodometrisch ermittelt werden kann.

Ph. E. Browning und *G. P. Hutchins*³ versetzen die mit K_2CO_3 -Lösung alkalisch gemachte und auf 70—80° erwärmte Thallo-Ion enthaltende Flüssigkeit mit einem Überschusse von Kaliumbichromatlösung. Der aus Thallochromat bestehende Niederschlag kann gewogen werden. Das mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Filtrat wird nun mit einer Arsenitlösung im Überschusse versetzt und der Überschuß jodometrisch bestimmt.

Mit der jodometrischen Bestimmung des Thalliums befaßte sich in der letzten Zeit auch *J. Proszt*⁴. Das Thallo-Ion wird nach ihm mit Bromwasser oxydiert, der Überschuß an Brom durch lebhaftes Kochen entfernt, die Lösung abgekühlt, mit KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod der Menge nach mit 0,02 bzw. 0,01 n-Thiosulfatlösung gemessen. Die mit dem beschriebenen Verfahren bestimmten Thalliummengen waren: 0,810—4,853 mg. Die erhaltenen Ergebnisse waren aber immer zu niedrig, welchen Umstand *J. Proszt*⁴ auf mechanische Verluste zurückzuführen dachte. Wenn er aber den Überschuß an Brom nach *E. Schulek*⁵ durch Zugabe von 5 proz. Phenollösung entfernt hatte, bekam er richtige Resultate.

Verfasser hat mehrere Versuche ausgeführt um zu entscheiden, ob die erhaltenen Minderwerte den mechanischen Verlusten beim lebhaften Kochen zugeschrieben werden müssen. Die Versuche wurden mit Thalliummengen von 1—10 mg ausgeführt; das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,01 n-Thiosulfatlösung gemessen. Die Versuche haben gezeigt, daß die Ergebnisse immer zu niedrig ausfielen, wenn der Überschuß an Brom durch Ausköchen entfernt wurde, wogegen richtige

Resultate erhalten wurden, wenn der Bromüberschuß mit 5 proz. Phenol-lösung gebunden wurde. Wenn man aber nach dem Auskochen des Bromüberschusses das Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt und das überschüssige Brom durch Zugabe von 5 proz. Phenollösung entfernt hatte, waren die Resultate recht genau und befriedigend. Diese Ergebnisse können nur so gedeutet werden, daß beim Kochen das Thallo-Ion teilweise zu Thallo reduziert wird.

Das oben geschilderte Verfahren kann zur Bestimmung des Thallo-Ions auch in Gegenwart von Ferrieisen verwendet werden. In diesem Falle aber wird das Reaktionsgemisch nach dem Entfernen des Bromüberschusses durch Phenol mit entsprechender Menge Dinatriumhydrophosphat, dann mit 10 ccm 50 proz. Phosphorsäure versetzt.

Wenn das Kaliumjodid in entsprechendem Überschusse bei einer Thallo-Ion enthaltenden Lösung verwendet wird, so scheidet sich das Thallojodid grob-krystallinisch aus. Bei längerem Stehen ändert sich manchmal die gelbe Farbe des Niederschlages und wird allmählich rötllich-gelb. (Rote Modifikation des Thallojodids!) Der grobkörnige Niederschlag kann ohne Schwierigkeit auf einen *Winklerschen*⁶ Wattefilter gesammelt und nach dem Trocknen gewogen werden. Die gravimetrische Bestimmung des Thalliums hat Verfasser ausgeführt, wie folgt:

In Bechergläsern von 150 ccm Inhalt wurden der Reihe nach Anteile einer Thallo-Ion enthaltenden Lösung, welche 1, 2, 3, 5 bzw. 10 mg Thallo-Ion entsprachen, genau eingewogen, mit dest. Wasser auf 50 ccm ergänzt und mit 2,5 ccm 10 proz. H_2SO_4 angesäuert. Die so vorbereitete Lösung wird nun tropfenweise so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende gelbe Farbe angenommen hat. Nach 3 Minuten wird der Bromüberschuß durch Hinzufügen von 2 ccm 5 proz. Phenollösung entfernt. Nach 10 Minuten wird nun der Lösung 1 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ und 10 ccm 50 proz. H_3PO_4 zugegeben. Endlich wird das Reaktionsgemisch mit 0,5 g KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten unter Anwendung von Stärkelösung, als Indikator mit 0,01 n-Thiosulfatlösung gemessen. Nach dem Titrieren versetzt man die Lösung mit 2 ccm 0,01 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung und stellt sie auf 24 Stunden beiseite. Nun wird der Niederschlag auf einem vorbereiteten *Winklerschen* Kelchtrichter gesammelt. Dies geschieht zweckmäßig mit einer kleinen Federfahne, welche schon mehrmals für den gleichen Zweck benutzt wurde. Der Niederschlag wird mit 50 ccm mit Thallojodid gesättigten Wassers* ausgewaschen und zwar in der Weise, daß neue Anteile von Waschwasser erst nach dem Ablaufen des vorherigen auf den Niederschlag gegossen werden. Nach dem Auswaschen wird Luft in kräftigem Strom durch den Filter gesaugt. Nun wird der Niederschlag 3 mal mit reinem Äther gewaschen, dann getrocknet und gewogen. Zum Trocknen wurde ein über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ getrockneter Luftstrom in einem geeigneten Apparat durch den Kelchtrichter gesaugt⁷. Ich muß noch bemerken, daß die Watte, welche in die Kelchtrichter gelegt wurde, zuerst im Soxleth-Apparat mit Äther während 2 Stunden entfettet worden war. Die vorbereiteten Kelchtrichter wurden mit

* Die Waschflüssigkeit wird so bereitet, daß man in 1 l dest. Wasser 1 g KJ und 1—2 g frisch gefälltes TlJ gibt und mehrmals durchschüttelt. Nach 1 Tage kann die Lösung als gesättigt betrachtet werden. Zum Auswaschen des Niederschlages verwendet man abfiltrierte Anteile des Niederschlag enthaltenden Wassers.

50 ccm heißem Wasser, dann 3 mal mit konzentriertem Alkohol, endlich 3 mal mit reinem Äther gewaschen, dann auf die schon oben erwähnte Weise in dem Winklerschen Trockenapparat getrocknet und gewogen.

Die mit dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse, welche ich in der Tab. I zusammengestellt habe, sind recht befriedigend.

Tabelle I.

Verwendet Thallo-Ion mg	Thallojodid berechnet mg	Thallojodid gefunden mg	Mittelwert mg	Korrektions- zahl mg
1,0	1,6	{ 1,3 1,4 1,2 }	1,3	+0,3
2,0	3,2	{ 2,9 2,8 3,0 }	2,9	+0,3
3,0	4,9	{ 4,7 4,6 4,9 }	4,7	+0,2
5,0	8,1	{ 7,9 8,0 7,8 }	7,9	+0,2
10,0	16,2	{ 16,1 16,0 16,0 }	16,0	+0,2

Das Thallium läßt sich, wenn es als Thallojodid gefällt wurde, auch noch auf einem anderen, jodometrischen Wege bestimmen. Dieses Verfahren wurde auf die bereits klassische Methode zur Bestimmung des Jodid-Ions von L. W. Winkler⁸ aufgebaut. Nach dem Prinzip dieser Methode läßt sich das Jodid-Ion in schwach angesäuertener Lösung mittels frisch bereitetem Chlorwasser zu Jodat-Ion oxydieren und nach dem Wegköchen des überschüssigen Chlors als solches bestimmen.

Bei der Anwendung dieses Prinzips muß man aber bedenken, daß beim Oxydieren von Thallojodid Thalli-Ion und Jodat-Ion sich bilden, welche dann beim Versetzen mit KJ zusammen 8 Äquivalente Jod frei machen. Somit wird das Äquivalentgewicht des Thalliums der 8. Teil seines Atomgewichtes.

Die Versuche wurden ausgeführt wie folgt:

Nachdem das Gewicht des auf dem Kelchtrichter gesammelten Thallojodid bestimmt war, wurde der ganze Kelchtrichter samt Watte und Niederschlag in einen weithalsigen Kolben von 250 ccm gelegt, mit 50 ccm frisch bereitetem Chlorwasser übergossen und mit 1 ccm normaler Salzsäure angesäuert. Während 20 Minuten wurde der Inhalt des Kolbens durch mehrmaliges Umschwenken gerührt. Nach 20 Minuten wurden der Lösung 30 ccm dest. Wasser zugefügt und der Überschuß an Chlor durch heftiges Kochen während 10 Minuten entfernt.

Um den Siedeverzug zu vermeiden ist es vorteilhaft, etwas grobes Bimsteinpulver in die Flüssigkeit zu streuen.

Die gut abgekühlte Lösung wird nun durch einen Wattefilter filtriert, mehrmals nachgewaschen, mit H_3PO_4 angesäuert und mit 0,5 g KJ versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach 5 Minuten mit 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert. Die Ergebnisse sind ausgezeichnet genau.

Die Korrektionswerte dieses Verfahrens sind mit 0,1 mg kleiner, als die des gravimetrischen Verfahrens.

Tabelle 2.

Verwendet wurde Thallo-Ion mg	Verbraucht 0,01 n- $Na_2S_2O_8$ - Lösung ccm	Thallo-Ion gefunden mg	Mittelwert mg	Differenz mg	Korrektions- zahl mg
1,00	3,20	0,82	0,82	—0,18	+0,2
	2,90	0,74			
	3,60	0,92			
	3,30	0,84			
	2,89	0,74			
	3,53	0,90			
2,00	7,07	1,81	1,83	—0,17	+0,2
	6,98	1,75			
	7,12	1,82			
	7,51	1,92			
	7,00	1,79			
	7,35	1,88			
	11,44	2,92			
3,00	11,12	2,84	2,90	—0,10	+0,1
	11,41	2,92			
	11,36	2,90			
	11,47	2,93			
	11,30	2,89			
5,00	19,88	5,08	4,98	—0,02	—
	19,14	5,04			
	19,00	4,85			
	19,41	4,96			
	19,44	4,97			
	19,58	5,00			
	39,54	10,10			
10,00	39,32	10,05	10,08	+0,08	—0,1
	39,77	10,16			
	39,10	9,99			
	39,70	10,14			
	39,28	10,03			

Aus den Ergebnissen der Versuche ist ersichtlich, daß das Thallium auch in Gegenwart von Ferrieisen jodometrisch ermittelt werden kann, wenn man bei der Bestimmung $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ und H_3PO_4 verwendet. Das ausgeschiedene, grobkörnige Thallobijodid läßt sich auf einem Wattefilter gesammelt gravimetrisch bestimmen. Endlich kann der

Niederschlag nach Behandlung mit frisch bereittem Chlorwasser wieder jodometrisch bestimmt werden. Bei dem letzten Verfahren ist das Äquivalentgewicht des Thalliums der 8. Teil seines Atomgewichtes.

Die Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen.

Es ist schon lange bekannt, daß die Thalliumverbindungen giftig sind. Die giftige Wirkung derselben gleicht der der Bleiverbindungen.

*Marmé*⁹ hat in Tierversuchen festgestellt, daß das einverleibte Thallium im Urin, im Kot, im Speichel usw. des betreffenden Tieres nachweisbar ist. *Kobert, Luck*¹⁰ und *Keil*¹¹ fanden, daß die Thalliumverbindungen ihre giftige Wirkung besonders auf die Nieren und auf das Blut ausüben und Blutungen auf der Schleimhaut von Därmen und Magen verursachen. *Keil* konnte aber keinen Unterschied zwischen den pathologischen Veränderungen wahrnehmen, welche an den roten Blutzellen durch Blei- und Thalliumvergiftungen auftreten.

Bei Tieren konnte man nach öfterem Verabreichen von kleineren Dosen Thalliumverbindungen Ernährungsstörungen und Haarausfall beobachten. *Buschke*¹² hat solche Versuche mit Mäusen, *Bettmann*¹³ mit Hasen ausgeführt. Früher wurde das Thalliumacetat in Dosen von 0,1 g innerlich gegen Schwitzen verordnet, es verursachte aber Vergiftungen.¹⁴ Die mit dem Fleisch eines mit Thalliumsalz vergifteten Hahnes gefütterten Ratten wurden selbst in kurzer Zeit vergiftet.

Dies bestätigt *Marmés* Behauptung, daß die einverleibten Thalliumverbindungen besonders in den Muskeln aufgespeichert werden. Auch das Thalliumsulfat wurde innerlich gegen Nachtschweiße in Dosen von 0,5 g verordnet. Es verursachte aber Albuminurie, Polyneuritis und Diarrhoe (*Bullard*). Die gleichen Erscheinungen sind an einem 17jährigen Burschen beobachtet worden, dem Thalliumacetat zu gleichem Zwecke verordnet wurde. 25 Tage nach der letzten Dosis Thalliumacetat konnte man noch Thallium in der Cerebrospinalflüssigkeit spektroskopisch nachweisen.

Ein Vergiftungsfall durch Thallium-Strychnin ist unlängst in Marburg a. L. vorgekommen. Ein 3jähriges Kind hatte in einer Schachtel Weizenkörner gefunden, wovon es aß. Die Weizenkörner waren teils „Zelio“-Weizen, teils Strychninweizen und zur Rattenvertilgung bestimmt. Das Kind starb nach 1½ Stunden, obwohl der Magen sofort ausgewaschen wurde.

Im Jahre 1927 ist in Ungarn eine Thalliumvergiftung vorgekommen.

Ein Lehrbursche F. B. hatte sich das Haar schneiden lassen. Am nächsten Tage bekam er einen Ausschlag am Haarboden. Es wurde ihm eine Salbe und 100 g 2,5 proz. Thalliumacetatlösung verordnet, die eingerieben werden sollten. „Die Lösung“ wurde mit der Signatur „Nach Verordnung“ versehen. Der Lehrbursche verstand die Verordnung falsch und nahm die ganze Lösung kaffeelöffelweise halbstündlich ein. Erst nach 2 Tagen klagte er über Unwohlsein. Der Junge wurde sofort auf die Klinik der ungarischen Elisabeth-Universität in Pécs transportiert, wo sein Irrtum sofort festgestellt wurde. Er ist trotz sorgfältigster Pflege nach weiteren 2 Tagen gestorben.

Klinischer Befund.

Ich will den Krankenbefund der Klinik und den Obduktionsbefund mitteilen, damit man den ganzen Krankheitsverlauf und die Intoxikationserscheinungen deutlich ersehen kann.

,17. X. Status praesens bei der Aufnahme: Gut entwickelter, mittel genährter Knabe. Starke Benommenheit. Der Zustand gleicht einer Betäubung, wie sie bei einer akuten Alkoholvergiftung leichteren Grades zu sehen ist. Das Sprechen ist ihm lästig, auf Fragen antwortet er ganz leise. Während der Untersuchung klagt er über stechende Schmerzen in der Sternumgegend und über Kribbeln in den unteren Extremitäten. Die Muskelkraft der oberen Extremitäten ist erhalten, der Muskeltonus überall normal. Am Knochensystem nichts Pathologisches. Während der Untersuchung verstärken sich die im Unterschenkel schon spontan vorhandenen Schmerzen. Die Extremitäten werden aktiv gut bewegt. Druck auf den Unterschenkel oder seine passive Bewegung verstärkt den Schmerz nicht. Die Haut hat im allgemeinen eine normale Blutfülle und fühlt sich trocken an. Haare kurz geschoren. An der behaarten Kopfhaut durch Mikrosporiasis verursachte Läsionen, welche aber infolge der intensiven Bräune der Kopfhaut nicht auffallen. An den Händen und Fingern ist die Haut wie eine beginnende Frostbeule etwas rötlich. An den unteren Dritteln der Unterschenkel ist die Haut ausgesprochen, doch nicht gleichmäßig rötlich. Gesicht etwas rot gefärbt, perioral blaß; in der Umgebung der Knöchel ist der Fuß etwas geschwollen, Fingereindrücke bleiben aber nicht. Oberhalb des linken Knöchels eine 3—5 cm lange Läsion. Augen, Ohr- und Nasenöffnung normal. Leichte linksseitige Ptosis. Dadurch ist diese Augenspalte etwas schmäler. Die Umgebung des Ohres ist schmerzlos. Perianal keine Intertrigo. Die sekundären Geschlechtscharaktere noch nicht entwickelt. Die Drüsen überschreiten die Größe einer Erbse nicht. Lippen trocken. Zunge, mit Ausnahme der Spitze, dünn belegt. Im Mund- und Rachenraume, außer einer leichten Rötung des Rachens, nichts Pathologisches. Tonsillen mittelgroß. Augenbindehaut, Zähne normal. Herzdämpfung normal. Herzschlag rhythmisch. An der Spitze ein leises systolisches Geräusch, welches auch nach Lagewechsel zu hören ist. Sonst ist kein Geräusch vernehmbar. Der 2. Ton der Pulmonalarterie ist nicht akzentuiert. Über der Lunge ein normaler Perkussionsbefund. Das Zwerchfell macht ausgiebige Bewegungen. Atmung etwas rauh. Giemende Geräusche, besonders in der Intercapulargegend. Bauchwand in Mittelstellung, Leber und Milz sind nicht tastbar. Die obere Grenze der Milz ist an der 8. Rippe. Am Anfang des Colon ascendens, ein dünner resisterenter Knoten, ohne Muskellspannung. Im übrigen ist in der Bauchhöhle weder eine pathologische Resistenz noch Empfindlichkeit zu finden. Nervensystem: leichte Ptosis am linken Augenlide. Die Funktion des rechten Levators ist auch vermindert, auch die rechte Augenspalte ist etwas schmäler als normal. Die Augen werden gut bewegt, Nystagmus ist nicht vorhanden. Die rechte Pupille erscheint etwas weiter als die linke. Auf Lichteinfall prompte Reaktion. Facialis und die übrigen Gehirnnerven zeigen nichts Krankhaftes. Die Sehnenreflexe an sämtlichen Extremitäten, der Patellar- und Achillesreflex sind normal, jedoch die Hautreflexe sowie die Bauchmuskel-, Plantar- und Cremasterreflexe sind nicht auslösbar. Klonus, Babinsky, Peroneus negativ. Das Gehen gelingt auch mit Hilfe etwas schwer, die unteren Extremitäten sind paretisch. Beim Stehen schwankt der Patient, auch wenn seine Augen geöffnet sind. Er ermüdet bald. Temperatur 36,7°. Gewicht samt Bekleidung 36,20 kg. Puls 80, voll, etwas gespannt, rhythmisch. Blutdruck 130/80 mm (*Jacquet*). Urin sauer. Alb. negativ. Pus in Spuren. Genitalien normal. Diagnose: auf Grund der Anamnese Intoxikation infolge toxischer Dose von Thallium aceticum. (Die therapeutische Dose des Thallium aceticum ist pro Körpergewichts-Kilogramm 8 mg.) Therapie: einstweilen symptomatisch. Sensorium den ganzen Tag hindurch getrübt. Der Patient klagt über heftige Schmerzen in den unteren Extremitäten. Leichte Rötung und Schwellung des Unterschenkels. Gesicht und Ohren stark gerötet. Perorale Anämie. Am linken

Auge hat sich die Ptosis verstärkt. Patellarreflex zeigt gesteigerte Erregbarkeit. Plantar-, Bauch- und Cremasterreflexe fehlen auch jetzt. Im Laufe des Nachmittags rötet sich das Gesicht noch mehr, die Hand ist sehr trocken. Das Aussehen gleicht einer Atropinvergiftung. Es sind Vasomotorenstörungen zu beobachten: Gesicht und Lippen werden cyanotisch, nach einigen Minuten tritt an Stelle der Cyanose eine intensive Rötung. Zunge und Lippen sind trocken. Die rechte Pupille ist etwas weiter als die linke. Puls 92, rhythmisch. Atmung unregelmäßig, oberflächlich, manchmal ausbleibend.

Blutbild:	Gesamtlykocytzahl	8000				
	Rote Blutkörperchen	5000000				
	Hämoglobin	78%				
J.	St.	S.	E.	B.	Mo.	Ly.
0	38	50	0	0	0	12

Urin stark sauer. Alb. leichte Opalescenz auf Sulfosalicylsäure. Eiter in Spuren. Sediment: In jedem Gesichtsfelde 1—3 Leukocyten, 1—1 Erythrocyt. Selten auch Nierenepithelien. Zylinder 0. Stuhlgang spontan und normal. Meningale Symptome zeigen sich nicht. Lumbalpunktion: erhöhter Druck, wasserklarer Liquor. Waltner, Pády negativ. Zahl der Zellen 8/3. Nachmittags temperatur 37,1°. Puls 92, rhythmisch. Wegen den zunehmenden Intoxikationserscheinungen Venaesektion. Nach Abfluß von 100 ccm Blut werden 250 ccm 3proz. Dextroselösung intravenös gegeben. Puls nach der Injektion voll und rhythmisch. Patient ist sehr durstig. Doch erfolgt nach Einnahme einiger Löffel Wasser Erbrechen. Wegen der Schmerzen in den unteren Extremitäten eine Tablette Demalgon. Nachher ruhiger Schlaf.

18. X. Temperatur und Puls unverändert. Der Patient ist sehr heiser, fast aphonisch. Die Ptose hat sich verstärkt. Im Gegensatz zum gestrigen Zustande ist sie heute am rechten Augenlide intensiver als am linken. Pupillen erscheinen gleich groß. Auf Licht reagieren sie sehr gut. Mund beständig geöffnet. Gesicht und Ohr stark gerötet, Lippen etwas cyanotisch. Patellarreflex etwas geschwächt, die übrigen Reflexe unverändert. Im Laufe des Vormittags Cheyne-Stokes-Atmung. Puls voll, etwas gespannt, rhythmisch. Die Schmerzen lassen nach. Großer Durst. Nach dem kleinsten einverleibten Wassermengen erfolgt Erbrechen. Sensorium getrübt, Sprache näseld, schwer zu verstehen. Das Sprechen verursacht große Anstrengung. Im Gesicht und an den Lippen sind noch immer Vasomotorenstörungen zu beobachten. Gesicht und Ohren sind intensiv rot, am Rumpf ist die Haut etwas gelblich. Die Hände sind rot gefärbt und fühlen sich rauh an. Die Knöchelgegend ist auch stark gerötet und etwas geschwollen. Die Haut ist hier auch rauh. An den Zähnen bilden sich braune Ringe, welche trotz mehrmaligem Abwaschen immer wieder erscheinen. Zunge sehr trocken, bräunlich-weiß belegt. Urin: sehr saure Reaktion (also keine Alkalose). Thalliumnachweis: Nach Zusatz von KJ-Lösung tritt eine gelbe Fällung auf (positive Reaktion). Im Liquor ist diese Reaktion negativ. Flammenreaktion negativ. Puls mittags 104, rhythmisch. Cheyne-Stokes-Atmung. Per os einverleibtes Wasser und andere Flüssigkeit werden baldigst erbrochen, deshalb wird mittels Katzensteins Vorrichtung 3 proz. Dextroselösung per Rectum gegeben. Auch dies gelingt schwer, denn der Patient preßt den größten Teil der Flüssigkeit heraus. Vasomotorenstörungen intensiv. Atmung unregelmäßig. Foetor ex ore. Der Kranke ist nur schwer zum Bewußtsein zu bringen, und kann die Augen spontan nicht mehr öffnen, die Ptose hat sich verstärkt. Rachen hypästhetisch, der Schluckreflex fehlt fast ganz. Der Zustand verschlimmert sich allmählich. Die bulbären Lähmungen sind ausgesprochener. Abends um 7 Uhr Venaesektion: 160 ccm Blutabnahme, nachher 90 ccm 3 proz.

Dextroselösung intra venam injiziert. Puls 112, leicht unterdrückbar. Soporöser Zustand. Nach lauten Anrufen spricht Patient noch einige näselnde Worte. Der Rachen und Kehlkopf sind mit eitrig-schleimiger Masse angefüllt, wodurch die Atmung röhelnd und erschwert wird und an das Bild eines Lungenödems erinnert. Puls noch ziemlich gut, aber sehr beschleunigt. 11 Uhr abends: Nach Blutgruppenbestimmung (Blutgruppe A) Transfusion von 90 ccm, mit Na. citricum ungerinnbar gemacht Blut. Gleich nachher 70 ccm 10 proz. Dextroselösung auch intravenös. Besonders nach der Dextroseinfusion wird der Puls kräftiger. Die Transfusion wird gut vertragen, doch folgt nach $\frac{1}{4}$ Stunde starker Schüttelfrost. Temperatur anal gemessen 37,2°. Puls 148, bald darauf 162. Atmung pro Minute 30. Nach 15 Minuten hört der Schüttelfrost auf, die Extremitäten fühlen sich nach Erwärmung wieder warm an. Der Puls verbessert sich aber nur vorübergehend. 19. X. 2 Uhr morgens: Puls 172, kaum fühlbar. Herztonen dumpf. Atmung hoch. Stosßartige Dyspnöe. Weit geöffneter Mund. Sopor. Der Kranke reagiert auf nichts mehr. Gesicht livid, rötlich. Lippen bläulich. Zunge bläulichrot, Mundschleimhaut trocken und bläulich. Corneal- und Schluckreflexe fehlen ganz. Pupillen reagieren nicht. Die rechte Pupille mittelweit, die linke stark vergrößert. Mehrmals subcutan Äthercampfer, Cardiazol, Tonogen suprarenale. Nach zunehmender Herzschwäche erfolgt durch Atemzentrumlähmung um $\frac{1}{2}$ Uhr Exitus letalis.

Obduktionsbefund.

Haut bräunlich, vorne blaß, an tieferen Stellen bläulichrote Leichenflecke. Pia mater dünn, normale Blutfülle. In den Hirnventrikeln wenig kläre, seröse Flüssigkeit. Hirnsubstanz überall weich, teigartig, hyperämisch. Die graue Masse ist auffallend rötlichgrau. Das Gehirn hat keinen besonderen Geruch. Die Muskeln sind trocken und anämisch. Die linke Lunge ist in ihrer ganzen Ausdehnung mit der Thoraxwand verwachsen. Herz: Größe normal. Die linke Herzhälfte befindet sich im Kontraktionszustande, die rechte Hälfte ist schlaff und mit Blut gefüllt. Herzmuskel von normaler Dicke, schlaff, zerreißlich, hell, grau-rötlich, blutarm, wie gekochtes Fleisch. Bronchien enthalten grünlichgelben dicken Schleim. Die Schleimhaut der Bronchien und des Rachens ist überall intensiv gerötet, hyperämisch. Im Kehlkopf und in der Trachea findet man eine zähe, schleimige Masse. Milz: Größe normal, bläulichrot, schlaff, Zeichnung gut erkennbar. Niere hyperämisch. Trübung nicht sichtbar. Magen und Därme etwas anämisch, im übrigen normal. Leber: Größe normal. Entlang der Ligamenta anämische Fleckung. Auch an der Schnittfläche sind derartige anämische Flecke zu sehen (in der Größe eines Stecknadelkopfes). Leber etwas schlaff, brüchig. Struktur an der Oberfläche gut erhalten, an der Schnittfläche ausgesprochene Trübung.

Resultat: Abgesehen von der Adhäsion der linken Pleura, war das Individuum früher ganz gesund. Aus der Trübung des Herzmuskels ist auf Herzlähmung als Todesursache zu schließen. Da aber eine die Trübung des Herzmuskels erklärende Krankheit nicht nachweisbar war, ergibt sich Verdacht auf Vergiftung. Für die Art des Giftes gibt der Sektionsbefund keinen Anhalt.

Chemische Untersuchung.

Bevor ich die chemische Untersuchung beschreibe, möge mir erlaubt sein über jene Versuche zu berichten, welche ausgeführt worden sind, um ein womöglich einfaches, aber zuverlässiges Verfahren auszuarbeiten, das dann bei dem oben beschriebenen Vergiftungsfall verwendet wurde.

F. Stuzzi¹⁵ hat sich als erster mit der Bestimmung des Thalliums in Leichenteilen befaßt. Als Zerstörungsmittel verwendet er konz. HNO_3 abwechselnd mit konz. H_2SO_4 . Die Asche wird verdampft und der Rückstand ausgeglüht, die so erhaltene Asche mit verdünnter Schwefelsäure mehrmals extrahiert, die Lösung neutralisiert und mit einer bekannten Menge 0,1 n-KJ-Lösung versetzt. Der Überschuß an KJ wird mit 0,1 n- AgNO_3 zurückgemessen.

Nach Stuzzi befaßten sich mehrere Autoren mit demselben Thema. Sie zerstörten die Leichenteile mit KClO_3 und HCl und bestimmten im Filtrat teils gravimetrisch, teils titrimetrisch das Thallium. Es sind Autoren, die eine direkte jodometrische Bestimmung in dem von Chlor befreiten Filtrat vornehmen konnten.

In der letzten Zeit beschäftigte sich Schee¹⁶ mit der Untersuchung der Kadaver der mit „Zolio“-Körnern und „Zolio“-Paste vertilgten Tiere. Er verascht die Leichenteile, zieht die Asche mit verdünnter H_2SO_4 aus. Aus der mit Ammoniak versetzten Lösung wird das Thallium mittels Ammonsulfid gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, dann verascht und geäugt. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser mehrmals extrahiert und in der so erhaltenen Lösung das Thallium nach dem Verfahren von Browning-Palmer titrimetrisch bestimmt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird mit K_3FeCy_6 -Lösung versetzt, worauf sich das im Wasser unlösliche Thallihydroxyd abscheidet. In der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung kann nun das gebildete K_4FeCy_6 mit KMnO_4 -Lösung titrimetrisch ermittelt werden.

In unserem Institute hat sich das folgende Verfahren als sehr gut bewährt:

Die fein zerkleinerten 50—100 g betragenden Leichenteile werden in einer Porzellanschale mit 10 g festem NaOH auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der ganze Inhalt der Schale zu einer homogenen dicken Paste zerfließt. Nun wird die Schale auf einem Asbestdrahtnetz unter ständigem Umrühren über freier Flamme so lange erwärmt, dann erhitzt, bis der Inhalt nicht mehr raucht. Die ausgekühlte Asche wird in der Schale mit einem Pistill zu feinem Pulver zerrieben, dann wieder bis zur Rotglut erhitzt. Die ausgekühlte Asche wird mit einem Uhrglase bedeckt und mit so viel verdünnter H_2SO_4 (10%) versetzt, bis das Reaktionsgemisch leicht sauer geworden ist. Die noch mit 20 ccm 10proz. Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umrühren 30 Minuten lang erwärmt. Die Lösung wird nun abfiltriert und mit so viel Wasser nachgewaschen, daß das Filtrat eben 200 ccm beträgt.

Um die Menge des in der Lösung befindlichen Thalliums zu schätzen, verfährt man folgendermaßen:

In einem Becherglase von 50 ccm Inhalt versetzt man 20 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Bromwasser, dessen Überschuß man durch Hinzufügen von 1 ccm 5proz. Phenollösung entfernt. Dem Reaktionsgemisch fügt man 2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 5 ccm 50proz. H_3PO_4 zu. Nach 10 Minuten löst man 0,5 g KJ in der Flüssigkeit. In Gegenwart von 0,1 mg Thallo-Ion färbt sich die Lösung gelblich, in Gegenwart von 0,2 mg erscheint die Lösung auch schwach getrübt, wenn aber 0,5 mg

oder mehr Thallo-Ion zugegen ist, so scheidet sich schon so viel Thallojodid aus, daß die Flüssigkeit ganz trübe erscheint.

In dem 180 ccm Filtrat wird nun das Thallo-Ion jodometrisch ermittelt, obwohl die Flüssigkeit auch noch Ferri-Ion enthält. Zu diesem Zwecke löst man 10 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in dem Filtrat und versetzt es mit 20 ccm 50 proz. H_3PO_4 . Das Oxydieren geschieht mittels Bromwassers, dessen Überschuß mit 2 ccm 5 proz. Phenollösung gebunden wird.

Nach der jodometrischen Bestimmung wird das ausgeschiedene Thallojodid auf ein Filter gebracht. Das Thallojodid kann mit Chlorwasser in Lösung gebracht werden. Die Lösung wird im Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Mit dem Rückstand können die Identitätsreaktionen des Thalliums leicht ausgeführt werden.

Um das oben beschriebene Verfahren zu prüfen, hat Verfasser zu je 50 g verschiedener Organe einer aus natürlicher Ursache verstorbenen Person wechselnde Mengen Thallosalz zugesetzt. Die mit dem oben geschilderten Verfahren aus den Leichenteilen zurückgewonnenen Thalliummengen sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liefert das Verfahren ausreichend genaue und gut brauchbare Werte.

Tabelle 3.

Verwend. wurde in Gegenwart von 50 g Leichenteilen Thallo-Ion mg	Verbraucht 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung ccm	Thallo-Ion gefunden mg	Mittelwert mg	Korrektionszahl mg
1,04	{ 0,96 0,95 0,99	0,98 0,97 1,01	{ 0,99	+0,05
2,08	{ 1,86 1,91 1,81	1,90 1,95 1,85	{ 1,90	+0,18
3,12	{ 3,07 3,05 3,05	3,13 3,11 3,11	{ 3,12	—
5,20	{ 4,96 5,14 4,78	5,07 5,25 4,88	{ 5,06	+0,14
10,40	{ 9,82 10,06 9,95	10,04 10,28 10,17	{ 10,16	+0,24

Es sei noch erwähnt, daß, wenn beim Veraschen das Reaktionsgemisch zu stark stößt, was beim Veraschen wasserreicher Organe oft der Fall ist, der Zerstörungsprozeß etwas abgeändert werden muß. In

diesem Falle nimmt man auf 100 g Leichenteile 100 g 16 proz. HCl und 6 g KClO₃ und läßt die mit einem Uhrglas bedeckte Schale über Nacht stehen. Nun erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade, bis das Chlor vollständig vertrieben ist.

Die filtrierte Lösung wird alkalisch gemacht, eingedampft und verascht, das Filter muß natürlich auch verascht werden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen.

Zuerst wird die Asche des Filters mit Schwefelsäure ausgezogen und mit dieser Lösung dann die Asche der mit Salzsäure behandelten Lösung extrahiert. Im übrigen verfährt man auf die oben beschriebene Weise.

Nachdem somit das beschriebene Verfahren auf seine Brauchbarkeit geprüft worden war, wurden die Leichenteile des verunglückten Jungen F. B. damit analysiert.

Es wurden vorgefunden (das Thallium als Thalliumacetat berechnet):

3,3 mg in 100 g Leber,
1,6 mg in 98 g Nieren,
5,0 mg in 100 g Urin.

Daß in den Leichenteilen relativ kleine Mengen von Thallium gefunden wurden, obwohl in kurzer Zeit eine große Menge, etwa 2,5 g Thalliumacetat einverleibt wurde, kann damit erklärt werden, daß der Verstorbene nach dem Einnehmen der Lösung noch etwa 3 Tage gelebt hat und somit der größte Teil des Thallosalzes im Harn ausgeschieden werden konnte. *Marmés* Behauptung, daß das Thalliumsalz besonders in den Muskeln aufgespeichert wird, konnte ich leider nicht nachprüfen, da ich keine Muskeln zur Untersuchung bekommen hatte.

Meinem Mitarbeiter, dem Herrn Gerichtschemiker *Béla Raffay*, danke ich herzlichst für die fleißige Hilfe, mit welcher er mich während dieser langen Arbeit unterstützte.

Literaturverzeichnis.

- ¹ Z. anal. Chem. **28**, 314 (1889). — ² C. r. Soc. Biol. Paris **134**, 655 (1902); vgl. Z. anal. Chem. **45**, 525 (1906). — ³ Z. anorg. u. allg. Chem. **22**, 380 (1899); vgl. Z. anal. Chem. **40**, 39 (1901). — ⁴ Z. anal. Chem. **73**, 401 (1928). — ⁵ Z. anal. Chem. **62**, 338 (1923). — ⁶ Z. angew. Chem. **30** I, 251 u. 259 (1917). Bestimmung der Schwefelsäure. — ⁷ Über die Zusammenstellung und Verwendung des Winklerschen Trockenapparats vgl. Trennung des Calciums vom Magnesium. Z. angew. Chem. **31** I, 214 (1918). — ⁸ Z. angew. Chem. **28** I, 496 (1915). — ⁹ Götting. gel. Anzeigen **1867**, Nr 20, 397. — ¹⁰ Luck, Wald., Beiträge zur Wirkung des Thalliums. Inaug.-Diss. Dorpat 1891. — ¹¹ Keil, Alb., Arch. internat. Pharmacodynamie **10**, 133 (1902). — ¹² Berl. klin. Wschr. **1900**, Nr 53. — ¹³ Dermat. Zbl. **1901**, Okt. — ¹⁴ Vassaux, L., L'acétate de thallium en thérapeutique. Thèse de Paris **1898**. — ¹⁵ Bull. chim. farm. **1896**, 673; durch Pharm. Zentralhalle **38**, 167. — ¹⁶ Beitr. gerichtl. Med. **7**, 14 (Wien 1928).