

(Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Leipzig.
Direktor: Obermedizinalrat Prof. Dr. *Kockel*.)

Der Nachweis von Barium in Menschenknochen.

Von

Dr. phil. S. Kunowski.

Mit 1 Textabbildung.

I. Problem und Aufgabe.

Die Tatsache, daß die Zahl der bisher veröffentlichten Fälle von Bariumvergiftung verhältnismäßig gering ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Barium im täglichen Leben keine nennenswerte Rolle spielt (Rattengift, Haarentfernungsmittel), während in der Industrie, speziell in der Farbenfabrikation fast ausschließlich unlösliche (Schwerspat) bzw. schwerlösliche (Witherit, Bariumsperoxyd) Verbindungen als Ausgangsmaterial dienen.

Indessen darf man nicht von der Vergangenheit auf die Zukunft schließen. Die immer steigende Verwendung des Bariums in der Röntgendiagnostik könnte die Sachlage ändern. *Würz*¹ konnte im Jahre 1924 in der Literatur 41 Fälle von Vergiftung mit Barium feststellen, und darunter waren 11 Fälle infolge Verwendung von unreinem Bariumsulfat als Kontrastmittel bzw. Verwechslung desselben mit löslichen Bariumsalzen zustande gekommen. Auch ist zu berücksichtigen, daß das Barium aus der Therapie noch nicht verdrängt ist (England, Frankreich, Italien). Anfang dieses Jahrhunderts erhoben sich auch in Deutschland Stimmen für die Wiedereinführung des Bariums in die Therapie als Ersatz für Digitalis (*Kobert, Schedel*). Als Salbe zur äußeren Verwendung und in der Tiermedizin sind überall noch Bariumpräparate in Gebrauch.

Die Literatur über Bariumvergiftungen ist trotz der geringen Zahl der bekanntgewordenen Fälle immerhin ziemlich umfangreich². Die Vergiftungserscheinungen beim Menschen sind eingehend geschildert und die Giftwirkung an Hand von Tierversuchen gründlich studiert worden. Wenn auch einzelne Fragen, wie die Toxizitätsschwelle beim Menschen und die Giftauusscheidung, noch nicht geklärt sind, so sind doch die Symptome der akuten Vergiftung im großen und ganzen so scharf umrissen, daß ein Vergiftungsfall jetzt kaum noch unerkannt

bleiben würde³. Auch ist der Nachweis des Giftes in den inneren Organen — neben dem Inhalt des Magen-Darmtractus kommt in erster Linie die Leber in Betracht — mit Hilfe der jetzt verfügbaren chemischen bzw. physikalisch-chemischen Methoden leicht und verhältnismäßig einfach.

Damit aber die Gerichtliche Medizin für jegliche Vorkommnisse gerüstet ist, muß auch der Fall ins Auge gefaßt werden, daß bei einer letal verlaufenen Vergiftung mit Barium die Giftspuren — mit oder ohne Absicht — beseitigt sind. So könnte durch Feuerbestattung, durch absichtliche Verbrennung der Leiche oder sonstige Vernichtung der Weichteile die Feststellung einer vorausgegangenen Vergiftung mit Barium unmöglich gemacht werden.

Kann nun in solchen Fällen der völligen Vernichtung entgehende Rest, nämlich die Asche, speziell die Knochenasche, dem Nachweis einer Bariumvergiftung dienen?

Vorliegende Arbeit hat zur Aufgabe die Prüfung der Frage, inwieweit die Knochen eines mit Barium vergifteten Menschen bzw. die Knochenasche von einem solchen für den Nachweis der Bariumvergiftung in Betracht kommen können, ferner, welche einfache und zuverlässige Untersuchungsmethode für diesen Nachweis verwendbar wäre.

Zwei weitere Fragen sind aber mit der gestellten Hauptfrage verknüpft, nämlich:

1. Kreist das Barium derart in der Natur, daß es durch die pflanzliche bzw. tierische Nahrung in den Organismus des Menschen gelangt?

2. Enthalten die menschlichen Knochen normalerweise nachweisbare Mengen von Barium?

An Hand der vorhandenen Literatur sowie auf Grund eigener Versuche hat sich Verf. bemüht, einiges zur Klärung dieser Fragen beizutragen.

II. Barium im Ackerboden und in Pflanzen.

In der Erdrinde ist das Barium hauptsächlich durch zwei Mineralien, Schwerapat (schwefelsaures Barium) und Witherit (kohlenensaures Barium) vertreten, von denen das erstere weit verbreitet ist. Geringe Mengen von Barium sind auch in den Urgesteinen⁴, im Kalkgestein⁵ und im Buntsandstein⁶ gefunden. Ungeachtet dieser Tatsachen enthält die bodenkundliche Literatur keine näheren Angaben über das Vorkommen von Barium im Ackerboden. Wohl hat bereits der Altmeister der Agrikulturchemie Knop⁷ diese Frage berührt, als er im Nilabsatz „Barytcarbonat“ nachwies; weitere Untersuchungen von seiten der Agrikulturchemiker sind jedoch nicht gefolgt. Der Grund hierfür dürfte darin zu sehen sein, daß das Barium, soweit es in der Ackererde vorkommt, in Form von schwefelsaurem Barium auftritt, welches mit den in der Agrikulturchemie üblichen Verfahren (wässerige und saure Bodenauszüge) nicht nachzuweisen ist. Andererseits dürfte der Umstand, daß Barium — nach dem Stand des jetzigen Wissens — kein Pflanzennahrungsstoff ist, dazu beigetragen haben, daß das Vorkommen dieses Elementes im Boden längere Zeit unerörtert geblieben ist.

Anfang des laufenden Jahrhunderts wandten amerikanische Forscher ihre Aufmerksamkeit dieser Frage zu. *McHargue*⁸ fand in der von ihm untersuchten Trockenerde („dry soil“) bis 0,08% Bariumsulfat. Nach *Robinson*⁹ zeigten amerikanische Böden einen Gehalt von 0,004—0,287% an schwefelsaurem Barium. In Frankreich wiesen vor wenigen Jahren *Bertrand* und *Silberstein*¹⁰ auf spektral-analytischem Wege das Vorkommen von Barium im Ackerboden nach. Sie fanden durchweg schwefelsaures Barium, und nach Aufschließung desselben ergab die quantitative Untersuchung von 22 Bodenproben einen Mindestgehalt von 0,082 g und einen Höchstgehalt von 1,717 g Barium je Kilogramm Boden.

Besitzen nun die Pflanzen das Vermögen, das schwefelsaure Barium mit Hilfe ihrer Wurzeln aufzuschließen und aufzunehmen? Ist aus dem Vorkommen von Barium im Ackerboden zu schließen, daß die der menschlichen und tierischen Ernährung dienenden Kulturpflanzen bariumhaltig sind?

In der neueren Literatur ist keine Antwort auf diese Fragen zu finden. Dieses überrascht um so mehr, als den älteren Forschern das Vorkommen von Barium in Pflanzen bekannt war. Bereits der Entdecker des Bariums, *Scheele*¹¹, hat dieses Element in Buchenholz gefunden. Mehrere Jahrzehnte blieb diese Tatsache unbeachtet, bis dann *Forchhammer*¹² in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und darauf auch *Eckhard* und *Boedecker*¹³ im Eichenholz wie auch in anderen Holzarten Barium festgestellt haben. *Knop*¹⁴ ist die Kultur des Klees in barythaltigen Töpfen gelungen, und in der Asche der Pflanze hat er auch Barium nachgewiesen. Dadurch war erwiesen, daß nicht nur langlebige (mehnjährige) Pflanzen, wie Bäume, während ihrer langen Wachstumsdauer Barium zu speichern vermögen, sondern daß auch einjährige Pflanzen während der kurzen Vegetationsperiode Barium in nennenswerter Menge aufnehmen können. Nachdem *Knop*, wie oben erwähnt, im Nilabsatz Barium gefunden hatte, konnte *Hugo Dworzak*¹⁵ in der Asche des ägyptischen Weizens Baryt nachweisen. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts veröffentlichte *Hornberger*¹⁶ Analysen, durch welche die älteren Untersuchungen bestätigt wurden. So fand er in der Reinasche der Rotbuche bis 1,2%, in der Holztrockensubstanz bis 0,032% Barium.

Am Anfang des jetzigen Jahrhunderts wurde die Frage des Vorkommens von Barium in Pflanzen von amerikanischen Forschern aufgerollt. Den Anstoß dazu gab die sog. Loco-Krankheit („Loco weed disease“), welche in einer Reihe westlicher Staaten der Union (im Gebiet von Kansas bis Kalifornien und von Montana bis Texas) Jahrzehnte hindurch bei Pferden, Rindern und Schafen auftrat, ohne daß es gelang, hinter das Geheimnis der Erkrankung zu kommen. Es handelte sich darum, daß Tiere, welche mit bestimmten in den betreffenden Gebieten wachsenden Astragalusarten gefüttert wurden, nach mehrmaligem Verzehren dieser Pflanzen in Erregungszustände gerieten, die zum Tode der Tiere führten. Im Jahre 1908 wies *Crawford*¹⁷ in den betreffenden Pflanzen Barium nach. In der Trockensubstanz fand er bis 0,042% Barium. Kurz darauf veröffentlichte das amerikanische Bureau of Plants¹⁸ Analysen, aus welchen hervorging, daß auch andere Futterpflanzen und z. T. auch Pflanzen, die als menschliche Nahrung dienen, wie Luzerne, Gerste, Runkelrüben und verschiedene Grasarten, namentlich solche, die in der Nähe von Barytadern in Virginia wuchsen, bariumhaltig waren. Nach *McHargue*¹⁹ enthält Mais — in den Körnern sowohl wie im Stengel und in den Wurzeln — bis 0,14% der Trockensubstanz, Kartoffeln aus der Gegend von Michigan bis 0,016% der Asche an Barium. Nach demselben Autor sind neben verschiedenen Futterpflanzen auch die Sojabohne, der Hanf und schließlich Bananestengel bariumhaltig. Auch im Weißkohl, ferner in den Blättern der Tabakspflanze konnte Barium nachgewiesen werden.

Als Gegenstück zu den Angaben der Amerikaner ist noch der Versuch von *Colin* und *Rufz*²⁰ zu erwähnen, der mit Erbsen auf bariumhaltigem Boden angestellt

wurde. Sie fanden Barium ausschließlich in den Wurzeln, nicht aber in den Blättern und Stengeln der Pflanze.

*Boresch*²¹ faßt den jetzigen Stand der Kenntnisse über das Vorkommen von Barium in Pflanzen wie folgt zusammen: „Da das Barium im Ackerboden sehr verbreitet ist (Belege werden von *Boresch* nicht angeführt!), ist anzunehmen, daß es auch in Pflanzenaschen kein seltener Bestandteil ist.“

In der Tat aber sind die der menschlichen und tierischen Ernährung dienenden Kulturpflanzen auf einen etwaigen Bariumgehalt überhaupt noch nicht untersucht worden und mit Ausnahme der amerikanischen Mitteilungen, welche sich auf Pflanzen aus bestimmten Gegenden beziehen, fehlen nähere Angaben hierüber.

III. Vorkommen von Barium im Tierorganismus.

Wenn die — freilich noch nicht durch hinreichende Analysen bestätigte — Annahme zutrifft, daß Barium in den Pflanzen verbreitet ist, so dürfte auch die Folgerung berechtigt sein, daß dieses Element, in Spuren wenigstens, auch im Tierkörper vorkommt. Wir suchen indessen vergebens nach diesbezüglichen Angaben in der Literatur.

Im Jahre 1905 berichtete *Franz Eilhard Schulze*²², daß in einer von ihm „Xenophyophora“ benannten Art von Rhizopoden aus größerer Meerestiefe stark lichtbrechende Körnchen („Granellen“) vorkommen, die er — und später auch *Hans Thierfelder* — als schwefelsaures Barium identifiziert hat. *F. E. Schulze* bemerkt dazu, daß die einzige ihm bekanntgewordene Angabe über das Vorkommen von Barium „in Organismen“ von *G. Forchammer* herrührt, der in einer Kopenhagener Universitätsschrift vom Jahre 1859 betitelt „Om Sövandets Bestanddele og deres Fordeling i Havet“ folgende Angabe gemacht hatte: „Baryt (kommt vor) in verhältnismäßig großer Menge in Seepflanzen und in verhältnismäßig geringer Menge in Kalkabsonderungen von Seetieren“*.

Außer dieser Mitteilung liegen keine Angaben vor über das Auftreten von Barium in Organen von — nicht etwa experimentell mit Barium vergifteten — Tieren.

Die neueren Untersuchungen über das Vorkommen von weniger verbreiteten Elementen haben gezeigt, daß im Organismus geringe Mengen von Kupfer, Zinn, Arsen, Mangan, Zink, Aluminium, Selen, Silicium, Bor, Brom und Fluor nachweisbar sind²³. Von Barium war bisher nicht die Rede. In einer Zusammenstellung von „Bioelementen“ führt zwar *Hackh*²⁴ auch das Barium an. Diese Angabe, für die der Autor keinerlei Beleg erwähnt, wird aber nicht nur von keiner Seite bestätigt, sondern direkt als Irrtum bezeichnet²⁵.

IV. Verbleib von zugeführtem Barium im Organismus.

Obwohl Barium im 18. Jahrhundert bereits in die Therapie eingeführt war²⁶, wurde dessen Wirkung und insbesondere dessen Verbleib im Organismus verhältnismäßig spät studiert. Noch in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts vertrat *Mialhe*²⁷ und nach ihm auch *Onsum*²⁸ die Ansicht, daß das Barium durch Bildung von unlöslichem Bariumsulfat die Blutcapillaren bzw. Lungenarterien verstopfe. *Cyon*²⁹ widerlegte diese Ansicht, indem er nachwies, daß die Giftwirkung des Bariums durch Herzlähmung zustande kommt. Das Interesse der Forscher, speziell der Pharmakologen, darunter in erster Linie *Böhm*³⁰, wandte sich dann dem Studium der Bariumwirkung auf das Herz zu. Erst in den achtziger Jahren wurde die Frage geklärt, wo das Barium im Organismus verbleibt, und zwar von *Neumann*³¹.

* Deutsche Übersetzung vom Verfasser.

Durch *Neumanns* Versuche konnte ebenfalls die Mialhe-Onsumsche Ansicht widerlegt werden. Nach einer Injektion von 0,5 g Bariumsulfat in die Vena jugularis (Hund, Kaninchen) war im Blute der Tiere nach 14 Tagen keine Spur von Barium nachzuweisen, dagegen erwiesen sich als bariumhaltig: Muskeln, Nebennieren, Leber, Thymus. Nach 14tägiger Fütterung von Kaninchen mit Chlorbarium in Lösung (die Einzeldosen wurden von 0,1 auf 0,4 g täglich gesteigert) wurde im Blut ebenfalls kein Barium gefunden, dagegen enthielten die *Knochen* Spuren von Barium. Der gleiche Versuch an einem Hund ergab ebenfalls in den Knochen Barium in Form von „Bariumphosphat oder Carbonat“. Schließlich fand *Neumann* auch im Harn und im Speichel (Selbstversuch) Barium. Hieraus folgerte *Neumann*, daß das zugeführte Barium im Organismus kreist und diesen durch die Nieren verläßt, während — was hier von Bedeutung ist — ein geringer Teil davon in den Knochen abgelagert wird. Die kurz darauf von *Linossier*³² angestellten Versuche bestätigten im wesentlichen *Neumanns* Befunde. Nach einer chronischen Vergiftung von Kaninchen mit Dosen von 0,5—1,5 kohlen-saurem Barium während einer Versuchsdauer von 30 Tagen enthielten Lunge, Muskulatur und Herz nur Spuren, die Leber etwas mehr, Gehirn, Rückenmark und Nieren noch mehr, die Knochen aber am meisten an Barium. In der Wirbelsäule konnten auf 1000 Teile Asche 0,56 Teile Barium nachgewiesen werden.

Zu erwähnen ist indessen, daß in bezug auf die Verteilung des zugeführten Bariums in den verschiedenen Organen keine Übereinstimmung unter den Autoren herrschte. Eine Erklärung hierfür dürfte, zum Teil wenigstens, den Angaben *Barys*³³ zu entnehmen sein. *Bary*, der als erster die Organe durch Veraschung derselben untersucht hatte, stellt fest, daß mit Hilfe der üblichen chemischen Methoden Barium nur dann nachweisbar ist, wenn dessen Gehalt in der Trockensubstanz nicht unter 0,03 % liegt. Kein Wunder, daß die Bariumhaltigkeit einzelner Organe manchen Autoren nicht aufgefallen war: Die chemische Methode dürfte in den betreffenden Fällen versagt haben.

Von den Autoren, die die Ablagerung von Barium in den Knochen durch Tierversuche festgestellt haben, sei noch *Schedel*³⁴ erwähnt. *Schedel* konnte bei Hühnern, denen er Chlorbarium in Gelatine-kapseln verfütterte — in einem Falle im ganzen 3,0 g, in einem anderen insgesamt 12,75 g — das Barium dann in den Knochen, und zwar nur in diesen, nachweisen. Nach subcutaner Zufuhr von insgesamt 1,125 g Chlorbarium in wässriger Lösung (Tagesdosen von etwa 0,1 g mit Unterbrechungen) fand er bei einem Kaninchen das Barium ebenfalls in den Knochen deponiert. Ihm ist aber nie gelungen, im Harn der vergifteten Tiere Barium nachzuweisen, und er schließt sich daher, im Gegensatz zu *Neumann*, der von *Funaro*³⁵ vertretenen Ansicht an, nämlich, daß der größte Teil des Bariums den Organismus nicht durch die Nieren, sondern durch die Magen- und Darm-entleerungen verläßt.

Die erwähnten Befunde, soweit der Bariumgehalt der Weichteile in Frage kommt, wurden später von verschiedenen Autoren bei letal verlaufenen Vergiftungen von Menschen bestätigt³⁶. Jedoch ist bis jetzt von keiner Seite das Knochenskelet von vergifteten Menschen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Auf Grund der erwähnten Versuche ist aber anzunehmen, daß die Knochen des Menschen ebenfalls das zugeführte Barium zu speichern vermögen.

V. Eigene Untersuchungen über das Auftreten von Barium in Knochen.

In dreierlei Richtung sollten die Untersuchungen des Verf. die Ergebnisse der angeführten Autoren ergänzen.

Erstens sollte festgestellt werden, ob die Knochen des Menschen normalerweise Spuren von Barium enthalten.

Zweitens sollte die Möglichkeit der Ablagerung von Barium in den Knochen infolge peroraler Zufuhr des Giftes durch Tierversuche überprüft werden.

Drittens sollte ein praktisches Verfahren zum Nachweis von geringen Bariummengen in Knochen ausprobiert werden.

Die letztere Aufgabe, wenn auch nicht als wichtigste gedacht, mußte aus Zweckmäßigkeitsgründen vorangestellt werden und soll hier an erster Stelle besprochen werden.

A. Untersuchungsverfahren.

Zur Untersuchung des Knochenmaterials wurde der Weg der direkten Veraschung eingeschlagen.

Die frischen Knochenstücke wurden mechanisch vom anhaftenden Fleisch und Bindegewebe befreit. Soweit notwendig, wurde die mechanische Reinigung durch Kochen in destilliertem Wasser bzw. verdünnter Kalilauge unterstützt. Von einer exakten Befreiung der Knochensubstanz vom Bindegewebe, Fett und Blutgefäßen wurde bewußt Abstand genommen. Denn es kam nicht darauf an, das reine Knochengewebe zu untersuchen, vielmehr sollte ein vom Gerichtsmediziner praktisch einzuschlagender Weg eingehalten werden. — Die Knochen wurden darauf im Thermostat etwa 3—4 Stunden bei 105—110° getrocknet, in erbsen- bis bohngroße Stücke zerkleinert, sodann in einem geräumigen Porzellantiegel über einem Bunsen- bzw. Teclu-Brenner bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt. Dieses Verfahren nahm je nach dem Alter des Individuums bzw. nach dem Skeletteil, welchem die Knochenstücke entnommen waren, also je nach der Härte und Stärke der Compacta, eine halbe bis anderthalb Stunden in Anspruch. Die so erhaltene Knochenkohle wurde dann in einem Achatmörser möglichst fein verrieben und in einem kleinen Porzellantiegel etwa 1—2 Stunden im Muffelofen über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner geglüht. Die auf diese Weise gewonnene Asche war feinpulverig, weiß und zum Teil rosa bzw. blaßrot verfärbt*.

Als sicherer und relativ einfacher Weg zum Nachweis von Barium in der Knochenasche hat sich das ultraviolett-spektrophotographische Verfahren bewährt.

Ein Quarzspektrograph von Zeiss, dessen untere Kohlenelektrode mit einer kleinen Vertiefung zur Aufnahme der zu untersuchenden

* „Die Mineralstoffe der Knochen und Zähne enthalten als wesentliche Bestandteile: Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Wasser, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlor, Fluor, außerdem eine Substanz, welche beim anhaltenden Glühen der Knochenasche deren Rotfärbung bedingt.“ [S. Gabriel, Z. physiol. Chem. **18**, H. 5, 257 (1894).] In unserem Falle konnte die Rotfärbung auch von Bluteisen herrühren.

Substanz versehen ist, wurde benutzt. Die Aufnahme erfolgte auf eine photographische Platte, unter Einschaltung eines Quarzkondensors zwischen Funkenstrecke und Camera. Die Expositionszeit betrug 60 Sekunden; der Elektrodenabstand betrug unverändert 4 mm. — Wenn die zu untersuchende Substanz flüssig oder feinpulvrig, ohne Beimengung gröberer Partikeln, war, ergab sich ein gleichmäßiger, heller Funke, ohne daß ein Verspritzen der Substanz eintrat. — Nach der üblichen „Entwicklung“ konnten auf der mit einer Skala versehenen Platte die für Barium charakteristischen Linien, evtl. unter Zuhilfenahme eines Meßmikroskops rasch gefunden werden. Eine 0,001proz. Chlorbariumlösung, welche wie angegeben spektrographisch aufgenommen wurde, zeigte auf der Platte die „letzten Linien“ des Bariums in einer sehr leicht erkennbaren Stärke.

Nach *Hartley* und *Grammont*⁸⁷ sind die spektrographisch erhaltenen Linien in ihrer Stärke von der Konzentration der in der betreffenden Substanz enthaltenen Elemente abhängig. Mit anderen Worten, aus der Stärke der Linien kann auf den Gehalt an dem gesuchten Element geschlossen werden. Diese Tatsache läßt das spektrographische Verfahren bis zu einem gewissen Grade auch als quantitative Untersuchungsmethode verwenden. Dieses, in der Gerichtsmedizin übrigens eingebürgerte, Verfahren dürfte für den qualitativen Nachweis von Barium in Knochenasche die Methode der Wahl werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Es genügen minimale Mengen von Untersuchungsmaterial.
2. Der Nachweis ist so empfindlich, daß ein Versagen bei richtiger Handhabung des Apparates fast undenkbar ist.
3. Die photographische Platte, auf der jeweilig eine bariumhaltige Testlösung, wie auch eine bestimmt bariumfreie Substanz zum Vergleich mit dem zu untersuchenden Material festgehalten wird, kann in der Beweisführung als Beleg verwendet werden.

Selbstredend kann das spektrophotographische Verfahren je nach dem Fall durch eine oder mehrere Untersuchungsmethoden ergänzt werden. Der minimale Materialverbrauch für das Spektrophotogramm ist daher ein großer Vorzug des Verfahrens.

B. Sind Menschenknochen normalerweise bariumhaltig?

Die einfache Verneinung dieser Frage auf Grund der Tatsache, daß in der Literatur Barium als Bestandteil der Knochen nicht erwähnt wird, schien unberechtigt. Die menschlichen Knochen sind ja bis jetzt mit der empfindlichen ultraviolett-spektrophotographischen Methode noch gar nicht systematisch untersucht worden*. Es konnte daher mit

* *Friedrich Timm* hat im Jahre 1927 durch spektrographische Untersuchung in der Knochenasche eines Kindes Barium festgestellt; ihm verdankt auch Verfasser die Anregung zur vorliegenden Arbeit.

der Möglichkeit gerechnet werden, daß Spuren von Barium durch die Nahrung in das Knochenskelet gelangen.

Die spektrographische Untersuchung einer Reihe von menschlichen Knochen hat diese Vermutung nicht bestätigt.

Zur Untersuchung gelangten Knochenstücke (Sektionsmaterial des Gerichtlich-Medizinischen Institutes der Universität Leipzig) aus fast allen Skeletteilen: Schädeldach, Gesichtsschädel, Wirbelsäule, Schlüsselbein, Rippen, Oberarmknochen, Beckenschaufel, Kniescheibe, Wadenbein. Diese entstammten Individuen der verschiedensten Altersstufen, vom Neugeborenen bis zum 55jährigen. Bei den meisten lag Unfalls-trauma als unmittelbare Todesursache vor. Als weitere Todesursachen waren verzeichnet: perniziöse Anämie, allgemeine Arteriosklerose bzw. Coronarsklerose, Sarkomatose, Schwefelkohlenstoffvergiftung, croupöse Pneumonie.

Die Veraschung der Knochen erfolgte in der oben geschilderten Weise. Für die spektrographische Untersuchung wurde als Testlösung eine wäßrige Chlorbariumlösung von der Konzentration 0,001 benutzt.

Die spektrophotographische Aufnahme hat nun ergeben, daß keine einzige von den 15 zur Untersuchung gelangten menschlichen Knochenaschen bariumhaltig war.

Dieses Ergebnis darf in der Tat als Bestätigung dafür angesehen werden, daß im Knochenskelet des Menschen — sowohl des jugendlichen wie des erwachsenen Organismus — Spuren von Barium nicht vorkommen. Zugleich ist die Folgerung berechtigt, daß in Fällen, wo menschliche Knochenasche sich als bariumhaltig erweist, das Barium auf irgendeine Weise, die mit der physiologischen Ernährung nichts zu tun hat, in den betreffenden Organismus gelangt ist. Freilich muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das Barium unmittelbar in die Asche gelangt ist, wenn letztere nicht vom Untersuchenden selbst gewonnen war.

C. Versuche zur Frage der Ablagerung von Barium im Skelet.

Der Zweck der angestellten Versuche war die Überprüfung der Angaben der eingangs zitierten Autoren, wonach ein Teil des dem Organismus zugeführten Bariums in den Knochen abgelagert wird. Es sollte der Effekt minimaler Bariumgaben auf die chemische Zusammensetzung von Tierknochen hinsichtlich eines Bariumgehaltes festgestellt werden.

Um eine akute Vergiftung der Versuchstiere zu vermeiden, wurde zunächst daran gedacht, Tiere mit bariumhaltigen Pflanzen zu füttern. Es stellte sich aber bald heraus, daß bariumhaltiges Futter nicht zu beschaffen war. Wenigstens hat die spektrophotographische Aufnahme der Aschen von Pflanzen, die von den amerikanischen Autoren als bariumhaltig erkannt worden waren, und zwar einiger Heusorten, Weißkohl, Futterrüben, keinerlei Gehalt an Barium ergeben. Die

ursprüngliche Absicht mußte daher aufgegeben werden, und es blieb nur der Weg übrig, Barium in irgendeiner Form dem Futter zuzusetzen.

Als Versuchstiere wurden Meerschweinchen gewählt, von denen es heißt, daß sie gegen Barium besonders empfindlich sind. Wie aus Nachstehendem ersichtlich, haben die Versuche dieses nicht bestätigt. — 3 Muttertiere, welche kurz vorher geboren haben, äußerlich ohne Krankheitszeichen, von einem Körpergewicht von annähernd je 700 g, wurden gewählt. Das eine Tier hatte 3, das andere 2 und das dritte 4 Junge. Sowohl die Mütter selbst wie deren Junge wurden dem Versuch unterworfen, denn es schien wichtig, festzustellen, ob die Zufuhr von Barium bei wachsenden Organismen sich etwa anders auswirkt als bei älteren. Der Versuch begann erst 14 Tage nach der Geburt, zur Zeit, als die Jungen bereits freßlustig und nicht mehr auf die Mutterbrust angewiesen waren. Vom letzten Muttertier wurden 2 Junge getrennt, um bariumfrei gefüttert werden und als Vergleichstiere dienen zu können.

Das 1. Muttertier mit den 3 Jungen (Stamm I) erhielt mit dem Futter eine 1proz. wäßrige Chlorbariumlösung. Das 2. Tier mit seinen 2 Jungen (Stamm II) bekamen als Zusatz zum Futter essigsäures Barium in Pulverform. Dem 3. Muttertier mit den beiden zum Versuch herangezogenen Jungen (Stamm III) wurde kohlsaures Barium, ebenfalls als Pulver, verabfolgt. Gaben und Versuchsdauer sind nachstehend angegeben.

Jeder Stamm (Mutter und Junge) wurde in einem Käfig gehalten, und das Futter wurde in einem gemeinsamen Napf vorgesetzt. Von einer Rationierung des Futters bzw. des Giftes oder gar Trennung der Tiere wurde absichtlich Abstand genommen. Der Zweck des Versuches war nicht etwa, die Intensität der Giftwirkung zu studieren, sondern, wie bereits erwähnt, den Tieren geringe Mengen von Barium zuzuführen, ohne deren Gedeihen und Wohlbefinden durch „Zwangsmaßnahmen“ zu beeinträchtigen. Die Freßlust der Tiere und deren allgemeines Befinden war natürlich weit besser, wenn Mutter und Junge in einem Käfig verblieben und keiner zwangsweisen Fütterungsprozedur ausgesetzt waren. — Als Futter wurden in der Regel Heu, Futterrüben, Mohrrüben, gekochte Kartoffeln, Hafer und Kleie gegeben. Außerdem bekamen die Tiere nach den gifthaltigen Mahlzeiten einen Zusatz von grünen Blättern jeder Art, soweit diese in der fortgeschrittenen Jahreszeit zu beschaffen waren.

Fütterungsplan.

Stamm I (Mutter und 3 Junge): 1proz. wäßrige Lösung von Chlorbarium: 6 Versuchstage zu je 50 mg, 1 Tag 100 mg, 1 Tag 150 mg, 2 Tage zu je 200 mg, 19 Tage zu je 300 mg, 7 Tage zu je 450 mg, 1 Tag (Rest) 200 mg, also insgesamt 10 g BaCl_2 .

Stamm II (Mutter und 2 Junge): Essigsaures Barium in Pulverform: 3 Versuchstage zu je 150 mg, 1 Tag 300 mg, 16 Tage zu je 600 mg, also insgesamt 10,35 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Stamm III (Mutter und 2 Junge): Kohlensaures Barium in Pulver: 3 Tage zu je 150 mg, 3 Tage zu je 300 mg, 14 Tage zu je 600 mg, also insgesamt 9,75 g BaCO_3 .

Wie aus dem Fütterungsplan ersichtlich, konnten die anfänglich geringen Bariumgaben rasch gesteigert werden, nachdem es sich zeigte, daß das Wohlbefinden der Tiere durch die betreffenden Gaben — freilich ohne Kontrolle der tatsächlichen Aufnahme — nicht gelitten hat. Zu bemerken ist noch, daß die Darreichung von Barium nur an den in die Versuchsperiode fallenden Sonntagen unterbrochen wurde.

Von einer gleichmäßigen Aufnahme des Giftes seitens der Tiere kann natürlich nicht die Rede sein. Das Fütterungsverfahren und der Umstand, daß die Muttertiere weit mehr vom Futter verzehrt haben, schlossen eine gleichmäßige Verteilung des Giftes aus. Es ist aber nicht einmal anzunehmen, daß die Tiere die gesamten dem Futter beigemengten Bariummengen wirklich zu sich genommen haben. Vielmehr ist bestimmt damit zu rechnen, daß ein sehr beträchtlicher Teil vom Barium beim Versuch verlorengegangen ist. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln — das pulverförmige Bariumsalz wurde sehr innig mit der Futtergrundlage, Heu bzw. Kleie, gemengt, während die Chlorbariumlösung als Spray dem Futter zugesetzt wurde — gelang es den Tieren, einen Teil des Giftes aus dem Futter zu beseitigen. Die gewitzigten Tierchen verstanden es, das nicht behagende Futter zu streuen, ja sogar in subtiler Weise zu „putzen“, und die wenig schmackhaften Reste wurden von ihnen hartnäckig verschmäht. Wie aber erwähnt, wurde von einer zwangsweisen Zufuhr des Giftes abgesehen.

Das Fütterungsverfahren hatte auch den gewünschten Erfolg, insofern, als eine akute Vergiftung in der Tat vermieden war. Während der ganzen Dauer des Versuches blieben die Tiere anscheinend gesund. Gelegentlich stellten sich bei den Jungen Zustände ein, die man vielleicht als Erregung hätte bezeichnen können. Sobald aber das ergänzende, aus grünen Blättern bestehende Futter gereicht wurde, beruhigten sich die Tierchen und nahmen ihr übliches Verhalten ein*. Krankheitssymptome sind nicht in Erscheinung getreten.

Kurz vor Abschluß des Versuches verstarben im Tierstall einige Meerschweinchen, die zu keinerlei Versuchen benutzt wurden. Als darauf auch 2 Junge von den Versuchstieren (je 1 vom Stamm I und vom

* *McCollum*, On the mechanism of the physiologic action of Cathartics, Berkeley 1906, weist darauf hin, daß während Mäuse nach einer BaCO_3 enthaltenden Fütterung tödlich vergiftet waren, ein Futter, welches zugleich Ba-Carbonat und Ca-Carbonat enthielt, ungiftig war. Soll der Kalkgehalt der grünen Blätter hier in gleichem Sinne gewirkt haben?

Stamm III) neben einigen giffreien Tieren mangelnde Freßlust und Schwäche zeigten, wurde der Versuch abgebrochen. Die beiden erkrankten Versuchstiere sind an dem darauffolgenden Tage eingegangen, die Sektion hat aber außer einer — wohl terminalen — Pneumonie keinen weiteren Befund ergeben. Die überlebenden Tiere wurden erst nach einiger Zeit durch Nackenschlag getötet.

Eine bestimmte Angabe über die von jedem einzelnen Versuchstier aufgenommene Bariummenge läßt sich nach dem oben Gesagten natürlich nicht machen. Nimmt man aber an, daß die von jedem Stamm (Mutter und Junge) tatsächlich aufgenommene Menge den 3. Teil des Dargereichten darstellt, so dürfte diese Schätzung nicht zu niedrig sein. Dividiert man nun — willkürlich, um einen Anhalt zu gewinnen — die betreffenden Mengen durch die Kopffzahl, so ergeben sich folgende Zahlen:

Stamm I: $\frac{1}{3}$ von 10 g = 3,33 g, mithin pro Kopf (3,33:4) rund 0,83 g BaCl_2 , d. h. 550 mg Ba.

Stamm II: $\frac{1}{3}$ von 10,35 g = 3,45 g, mithin pro Kopf (3,45:3) rund 1,15 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, d. h. 640 mg Barium.

Stamm III: $\frac{1}{3}$ von 9,75 g = 3,25 g, mithin pro Kopf (3,25:3) rund 1,08 g BaCO_3 , d. h. 750 mg Ba.

Die durch Schätzung gewonnenen Mengen sind im Verhältnis zum Gewicht der Tiere (die Muttertiere wogen bei Beginn des Versuches etwa 700 g, während das Körpergewicht der Jungen zwischen 250 und 400 g schwankte) nicht unbedeutend.

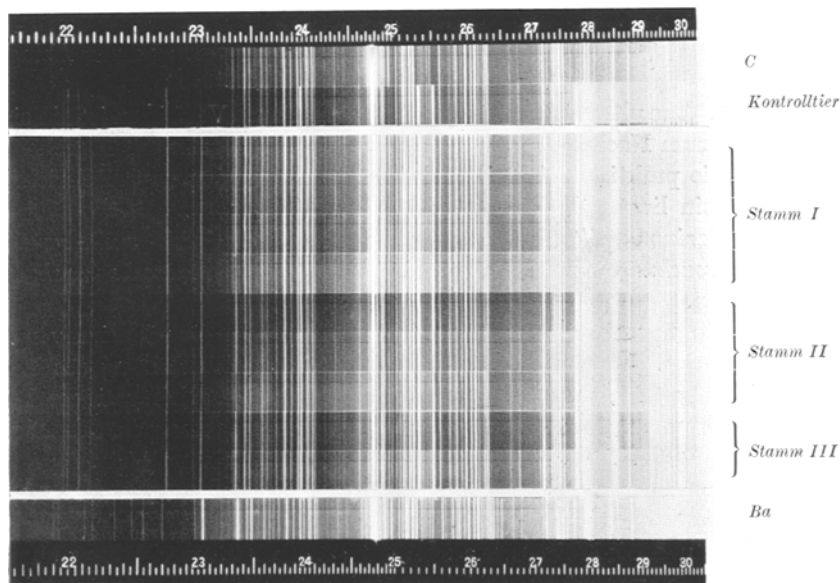


Abb. 1. Spektrogramm.

Die getöteten Tiere wurden skeletiert und die Knochen durch Kochen in destilliertem Wasser von allem anhaftenden Fleisch und Bindegewebe befreit. Hierauf wurden die vollständigen Gerippe (ohne Nägel) in der oben beschriebenen Weise verascht. — Die Vergleichstiere — ein Junges vom Stamm III und ein anderes, älteres Meer-schweinchen — wurden ebenfalls durch Nackenschlag getötet, skeletiert und die Knochen in gleicher Weise verascht.

Die spektrophotographische Aufnahme der Knochenaschen erfolgte in der üblichen, eingangs angedeuteten Weise (s. Abb. 1, S. 275).

Die Spektrogramme zeigen neben den Skeletaschen der Versuchstiere die Knochenaschen je eines Vergleichstieres wie auch die Aufnahme einer 0,01proz. Chlorbariumtestlösung. Wie aus den Aufnahmen ersichtlich, zeigen die Aschen sämtlicher Versuchstiere deutlich erkennbare Bariumlinien, während die Asche der neutralen Vergleichstiere keine solche Linien aufweisen. — Der Stärke der „letzten Linien“ nach dürfte es sich um einen Bariumgehalt in den Knochenaschen handeln, der jedenfalls unter 0,01% liegt.

Der Versuch liefert also eine Bestätigung dafür, daß ein Teil des dem Organismus zugeführten Bariums im Knochenskelet abgelagert wird.

VI. Ergebnisse der Versuche.

Aus den angestellten Versuchen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die menschlichen Knochen enthalten gewöhnlich keine Spuren von Barium.
2. Die Zufuhr von Barium mit der Nahrung kann zur Ablagerung dieses Elementes im Knochenskelet führen.
3. Das ultraviolett-spektrophotographische Verfahren ist ein sicherer Weg zum Nachweis geringer Mengen von Barium in der Knochenasche.

Die praktische Anwendung dieser Erkenntnisse in der Gerichtlichen Medizin liegt auf der Hand:

Bariumvergiftungen können post mortem durch spektrophotographische Untersuchung der Knochenasche evtl. der Leichenasche nachgewiesen werden.

Ein negatives Ergebnis schließt allerdings eine Bariumvergiftung nicht aus. Da eine untere Grenze für die letale Wirkung des Bariums nicht besteht, muß mit der Giftwirkung auch solch geringer Mengen gerechnet werden, bei denen es zu einer Ablagerung in den Knochen nicht kommt. Nur der positive Befund ist zu verwerten.

Von Bedeutung ist dieses Verfahren in solchen Fällen, wo jegliche Angaben über den Verlauf der Erkrankung und die Ursache des Todes fehlen und die Weichteile verbrannt oder beiseitegeschafft worden sind. Im Falle von Feuerbestattung ist aber noch folgendes zu berücksichtigen:

Barium wird als Basis für anorganische und organische Farben und zur Herstellung von Lacken verwendet. Neben der Gummi- und Linoleumfabrikation wird es bei der Herstellung von Tapeten und Pappen sowie zum Glätten feiner Papierwaren gebraucht. Auch Hochglanzseiden werden mittels Bariumverbindungen bearbeitet. Schließlich kommt das Barium auch bei der Fabrikation von Ziegelsteinen und manchen Tonarten — zur Verhütung des „Ausblütens“ der Steine — in Anwendung³⁸. Daß Holz bariumhaltig sein kann, ist eingangs bereits erwähnt worden.

Die Untersuchung von Krematoriumaschen auf Barium setzt also besondere Vorsichtsmaßregeln voraus. Es ist dann in erster Linie festzustellen, ob nicht der Sarg selbst und die zur Ausstattung desselben benutzten Materialien (Farben, Papier) bariumhaltig waren. (Zweitens ist die Feststellung wichtig, ob die der Leiche mitgegebenen Gegenstände (Kleidung, Bücher) nicht etwa Barium enthielten. Schließlich darf die Ofenverkleidung im Krematorium nicht außer acht gelassen werden: die sorgfältige Prüfung auf Barium dürfte in jedem einzelnen Falle angezeigt sein. Nur unter Berücksichtigung all dieser Momente darf die spektrographische Untersuchung einer Krematoriumasche verwertet werden.

Zusammenfassung.

1. Im Ackerboden und in Pflanzen ist verschiedentlich Barium festgestellt worden. Erkrankung von Tieren infolge Ernährung mit bariumhaltigen Pflanzen wurde in Amerika beobachtet. Systematische Untersuchungen über die Bariumhaltigkeit der Böden und Kulturpflanzen fehlen noch.

2. Über das Vorkommen von Barium im Tierorganismus liegen keine Angaben vor. Theoretisch ist das Auftreten von Barium in Tierorganen, zumal bei Pflanzenfressern, nicht auszuschließen*. — Untersuchungen des Verf. haben bestätigt, daß Menschenknochen bariumfrei sind.

3. Die Zufuhr von Barium — auf dem Wege von Injektion oder mit der Nahrung — kann zur Ablagerung des Giftes im Knochenskelet führen. Ein Bariumgehalt in Menschenknochen läßt auf Vergiftung schließen.

4. Die spektrographische Untersuchung der Knochenasche des Menschen kann als praktisches Verfahren zur Feststellung von Bariumvergiftung dienen. Verwertbar ist nur der positive Befund.

* *Friedrich Timm* und Verfasser haben durch spektrographische Untersuchung der Knochenaschen einer Reihe von pflanzenfressenden Tieren Spuren von Barium festgestellt.

Literaturverzeichnis.

- ¹ Würz, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **4**, 173. — ² Ausführliche Literatur bei:
a) *Rudolf Kobert*, Lehrbuch der Intoxikationen **1** (1902; **2** (1906) — b) *Schedel, H.*,
Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Chlorbariums, besonders als Herzmittel.
Stuttgart 1903. — ³ *Wolff, Ulrich*, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **1**, 522—542. — ⁴ *Mitscherlich*, Poggendorfs Ann. **111**, 351 (1860). — ⁵ *Engelbach*, Ann. Chem. **123**,
255 (1862). — ⁶ *Lutterkorth*, Ann. Chem. **100**, 296 (1856). — ⁷ *Knop*, Landw. Ver-
suchsstat. **17**, 69 (1874). — ⁸ *McHargue*, J. amer. chem. Soc. **35**, 826 (1913). —
⁹ *Robinson*, Bureau of Soils Dept. Agricult. Bullet. **551** (1917); zitiert nach *Firman*
E. Bear, Soil Management. New York-London 1927. — ¹⁰ *Bertrand et Silberstein*,
C. r. Acad. Sci. Paris **186**, 335 u. 477 (1928). — ¹¹ *Scheele*, Opuscula Chemica et
Physica. Lipsiae **1**, 258 (1788). — ¹² *Forchhammer*, Poggendorfs Ann. **91**, 568 (1854).
— ¹³ *Boedecker u. Eckhard*, Poggendorfs Ann. **100**, 294 (1856). — ¹⁴ *Knop*, Landw.
Versuchsstat. **1**, 11 (1859). — ¹⁵ *Dworzak, Hugo*, Landw. Versuchsstat. **17**, 173
(1874). — ¹⁶ *Hornberger*, Landw. Versuchsstat. **51**, 473 (1899). — ¹⁷ *Crawford*,
Bureau of Plant Industry. Bull. **1908**, Nr 129. — ¹⁸ Ebenda **1912**, Nr 246. —
¹⁹ *McHargue*, S. 8. — ²⁰ *Colin et Rufz*, C. r. Acad. Sci. Paris **150**, 1074 (1910). —
²¹ *Boresch*, In Honecamps Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre.
Abschn.: Die anorganischen Bestandteile, **1** (1931). — ²² *Schulze, F. E.*, Sitzgsber.
Ges. naturforsch. Freunde Berl. **1905**, 2. — ²³ *Spiro, K.*, Erg. Physiol. **24**, 474
(1925). — ²⁴ *Hackh, J.* Gen. Physiol. **1**, 429 (1919). — ²⁵ *Aron*, in C. Oppenheimers
Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, **1**, 62 (1924). — ²⁶ *Hufeland*,
Vollständige Darstellung der medizinischen Kräfte und des Gebrauches der salz-
sauren Schwererde. Berlin 1794. — ²⁷ *Mialhe*, Chimie appliquée à la physiologie
et à la thérapie **1856**, 282; zit. n. *Böhm*. — ²⁸ *Onsum*, Virchows Arch. **28**, 233
(1863). — ²⁹ *Cyon*, Arch. Anat. Von Reichert u. Du Bois-Reymond **1866**, 196. —
³⁰ *Böhm*, Arch. f. exper. Path. **3**, 216 (1875). — ³¹ *Neumann*, Pflügers Arch. **36**,
576 (1885). — ³² *Linossier*, C. r. Soc. Biol. Paris **1887**, 122. — ³³ *Bary*, Beiträge
zur Bariumwirkung. Inaug.-Diss. Dorpat 1888. — ³⁴ *Schedel*, zit. unter ²b. —
³⁵ *Funaro*, L'Orosi **1894**, Nr 12, zit. n. *Schedel*. — ³⁶ *Lorenz*, Wien. klin. Wschr. **37**,
Nr 51, 1310. — ³⁷ *Loewe, F.*, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners.
1925. — ³⁸ *Dammer-Tietze*, Die nutzbaren Mineralien. Stuttgart 1913—1914.