

Thallium - von Crookes' grünem Zweig zu Christies fahlem Pferd

Torsten Arndt¹, Georg Jochem² und Karsten Stemmerich¹

¹Bioscientia Institut für Medizinische Diagnostik GmbH, Konrad-Adenauer-Straße 17, 55218 Ingelheim; torsten.arndt@bioscientia.de; ²55435 Gau-Algesheim, Franz-Schubert-Straße 12

Im März des Jahres 2021 gingen Meldungen durch die Presse, dass eine Berlinerin wegen versuchten Mordes und gefährlicher Körperverletzung zu zehneinhalb Jahren Haft verurteilt wurde [1,2]. Das Urteil gilt seit Juni 2021 als rechtskräftig.

Die Frau habe ihren ehemaligen Lebenspartner durch wiederholte Beibringung einer Thalliumverbindung gesundheitlich schädigen und ihn durch ihre pflegende Hilfe an sich binden wollen. Dennoch sei es erneut zu einer Trennung gekommen und schließlich habe sie ihm mindestens 2,5 g Thalliumsulfat in ein Getränk gemischt. Das Opfer habe jedoch sein Glas nicht vollständig geleert und mglw. dadurch den Anschlag überlebt. Die durchschnittliche tödliche Dosis für Erwachsene wird mit 1 g eines löslichen Thalliumsalzes angegeben [3].

In diesem Mitteilungsblatt wurde wiederholt auf Vergiftungen mit Schwermetallen und die Notwendigkeit einer leistungsfähigen Schwermetallanalytik und Expertise bei der Interpretation der Analysenergebnisse hingewiesen [4-11]. Die heute wichtigsten Indikationen für solche Untersuchungen sind die Arbeits- und die Umweltmedizin. Darüber darf jedoch nicht ausgeblendet werden, dass, wie der o. g. Fall zeigt, immer wieder mit suizidalen, mörderischen oder akzidentellen Schwermetallvergiftungen zu rechnen ist.

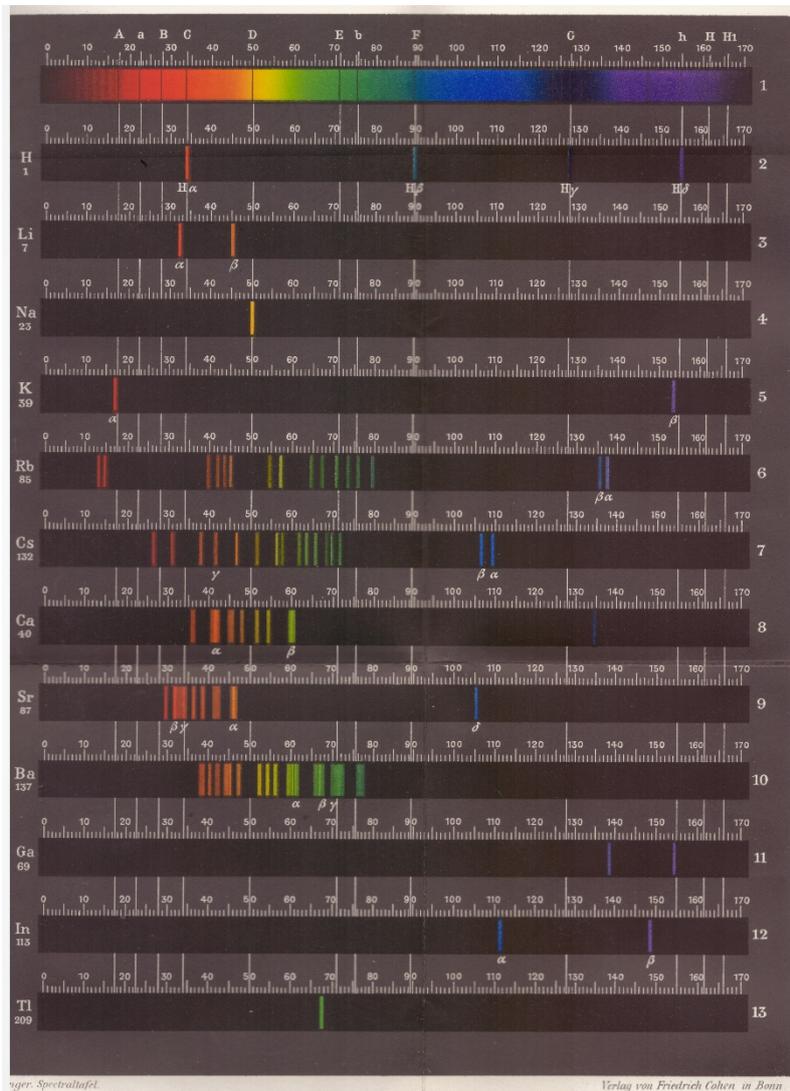
1. Entdeckung des Thalliums

Im Jahr 1850 untersuchte der englische Chemiker **William Crookes** (1832-1919) zehn britische Pfund Bleikammerschlamm, ein Abfallprodukt der Schwefelsäureherstellung, um daraus Selen zu gewinnen [12]. Die Überreste der Aufreinigung wurden aufbewahrt, da man davon ausging, dass sie noch Tellur enthielten. Elf Jahre später, 1861, benötigte Crookes für Experimente etwas Tellur und wollte dieses aus dem beiseitegelegten Material gewinnen. Nach mehreren erfolglosen Versuchen untersuchte Crookes eine Probe in der Gasflamme mit der erst kurz zuvor von **Gustav Robert Kirchhoff** (1834-1887) und **Robert Wilhelm Bunsen** (1811-1899) entwickelten Spektralanalyse. Crookes nutzte also eine hochmoderne Analysenmethode. Er berichtet [12]:

„A portion of the residue, introduced into a blue gas-flame, gave abundant evidence of selenium; but as the alternate light and dark bands due to this element became fainter, and I was expecting the appearance of the somewhat similar, but closer, bands of tellurium, suddenly a bright green line flashed into view and as quickly disappeared. An isolated green line in this portion of the spectrum was new to me. I had become intimately acquainted with the appearances of most of the artificial spectra during many years' investigation, and had never before met with a similar line to this; and as from the chemical processes through which this residue had passed the elements which could possibly be present were limited to a few, it became of interest to discover which of them occasioned this green line. After numerous experiments, I have been led to the conclusion that it is caused by the presence of a new element belonging to the sulphur group...“.

Der Engländer Crookes wollte sein neues Element auf der International Exhibition 1862 in London vorstellen und wurde von der Tatsache überrascht, dass der Franzose **Claude-Auguste Lamy** (1820-1878) dort ein Belegstück metallischen Thalliums präsentierte [13]. Es folgte ein jahrelanger heftiger Streit um die Ehre der Entdeckung von Thallium. Heute gelten Crookes und Lamy als gemeinsame Entdecker des Elements [13].

Tatsächlich hat aber Crookes u. a. die berühmte grüne Linie des Thallium-Spektrums als Erster in [12] beschrieben. Er hat auch den Namen Thallium vorgeschlagen [14]:



„Assuming that further researches on this subject [the supposed new metalloïd] will confirm the correctness of the opinion which I expressed in a former paper [Ref. 12], ..., I have thought it best to give in the present article a few additional observations which I have since made, and also to propose for it the provisional name of Thallium. From the Greek *θαλλός*, or Latin *thallus*, a budding twig, - a word which is frequently employed to express the beautiful green tint of young vegetation; and which I have chosen as the green line which it communicates to the spectrum recalls with peculiar vividness the fresh colour of vegetation at the present time.“

Abb. 1. Absorptionsspektren. Die unterste Zeile zeigt das im Spektrenvergleich sehr auffällige Spektrum von Thallium (Tl), das Crookes so gesehen haben muss. (Spektraltafel aus Klinger H. V. v. Richter's Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verlag Friedrich v. Cohen, Bonn, 1897).

Crookes' Verdienste um die Entdeckung des Thalliums wurden durch den schwedischen Geologen und Mineralogen **Adolf E. Nordenskiöld** (1832-1901) gewürdigt. Er untersuchte eine Mineralstufe aus einer Stockholmer Sammlung, isolierte daraus ein bisher unbekanntes Mineral und benannte das nach seinen Analysen kupfer-, silber- und thalliumhaltige Selenid Crookesit [13] (Abb. 2). Die von der International Mineralogical Association bestätigte Formel ist Cu_7TlSe_4 (ohne Ag) [15]. Andere geben die Summenformel als $\text{Cu}_7(\text{Tl,Ag})\text{Se}_4$ an [16].

Das relative Atomgewicht des Thalliums wurde von Crookes 1872 anhand von Thallium(I)-nitrat mit 203,642 bestimmt [17]. Eine wichtige Grundlage für diese Arbeit waren die von **Jean Servais Stas** (1813-1891) zuvor korrigierten Atomgewichte von Sauerstoff und Stickstoff. Crookes schreibt hierzu [17]:

„The atomic weights of nitrogen and oxygen have been usually represented by the numbers 14 and 16; but Professor Stas found these elements represented, according to observation, by 14'009 and 15'960.“

Zu diesem Zeitpunkt war sicher noch nicht zu ahnen, dass Thallium eine toxikologische Bedeutung erlangen und nicht selten in einem Atemzug mit Arsen genannt werden wird.

2. Vorkommen und Gewinnung

Der Thalliumgehalt in der kontinentalen Erdkruste liegt bei 0,85 ppm (g/t), in den Ozeanen bei 19 ng/L [18] (s. Kap. 6). Derzeit sind mehr als 80 thalliumhaltige Minerale bekannt [19]. Deren Thallium-Gehalt (Masse% lt. Summenformel) variiert zwischen ca. 93% für Avicennit Tl_2O_3 (eines der wenigen Thalliumminerale ohne weitere formelrelevante Anteile anderer Metalle) und ca. 0,1% für Vurroit $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$ [19,20].

Thallium ist häufig mit Arsen vergesellschaftet, z. B. im Lorandit $Tl_2S \cdot As_2S_3$ (Abb. 2) als dem häufigsten Thalliummineral, aber auch mit anderen Elementen wie zum Beispiel Schwefel, Antimon, Blei oder Kupfer (s. „Element Association of Thallium in the Mineral World“ unter [21]). Mischminerale aus mehr als 2 Schwermetallen sind nicht selten. Hutchinsonit $TlPbAs_5S_9$ (Abb. 2) vereint gleich 3 toxikologisch relevante Komponenten, Thallium, Blei, Arsen [19-21].



Abb. 2. v. l. n. r. Crookesit Cu_7TlSe_4 (schwarz) aus Tschechien, Lorandit $Tl_2S \cdot As_2S_3$ (rot) mit Auripigment As_2S_3 (gelb) aus Mazedonien, Hutchinsonit $TlPbAs_5S_9$ (metallisch-grau) aus Peru (Fotos mit freundlicher Genehmigung Crookesit (ca. 5 cm) Jiří Špalek, Doksy u Kladna, Tschechien, www.minerals.cz/crookesit.html; Lorandit (0,6 cm Kristall), Jeff Scovil, Phoenix, USA, scovilphotography.com; Hutchinsonit (11 cm) Karlheinz Gerl, Oberkotzau).

Für die Thalliumgewinnung haben diese Minerale kaum Bedeutung. Thallium wird gewöhnlich aus den Flugstäuben und Röstgasen aus der Aufbereitung sulfidischer Erze (Bleiglanz PbS , Pyrit FeS_2 , Zinkblende ZnS) gewonnen. Dort reichert sich das aus den Rohstoffen stammende Thallium in Form verschiedener Thalliumverbindungen an. Metallisches Thallium kann daraus nach wässrig-schwefelsaurer Extraktion und Abtrennung von Begleitstoffen wie Blei durch Reduktion mit unedleren Metallen (Zink) oder elektrolytisch gewonnen werden [22,23]. Für das Jahr 2019 wurde die weltweite Thallium-Produktion auf unter 8 Tonnen geschätzt. Hauptproduzenten sind China, Kasachstan und Russland [23].

3. Chemie

Thallium (relative Atommasse 204,383 [21]) weist in seinen chemischen Eigenschaften Ähnlichkeiten auf mit Blei und Silber (schwerlösliche Oxide, Sulfide und Halogenide) bzw. mit den Alkalimetallen (gut lösliche, stark basische Hydroxide und Carbonate, lösliche Sulfate) [22,24]. Natürliche Isotope sind ^{203}Tl (29,52%) [21] und ^{205}Tl (70,47%) [21]. Zum künstlich erzeugten ^{201}Tl s. Kap. 4. Metallisches Thallium wird an der Luft leicht oxidiert und verliert seinen metallischen Glanz. Gegenüber luftfreiem Wasser ist es unempfindlich, in lufthaltigem Wasser bildet sich langsam Thallium(I)-hydroxid [22]. Thallium tritt wie alle Elemente der Borgruppe in Verbindungen mit der Oxidationsstufe +1 und +3 auf. Die Beständigkeit der einwertigen Verbindungen nimmt dabei, einem Trend im Periodensystem folgend, innerhalb der Gruppe vom Aluminium zum Thallium hin zu und die der dreiwertigen Verbindungen ab. Thallium(I)-Verbindungen sind demzufolge stabiler als Thallium(III)-Verbindungen [22].

4. Verwendung

Rodentizide. Die hohe Toxizität der Thalliumverbindungen führte ab den 1920er Jahren zur Verwendung von z. B. Thallium(I)-sulfat in Rodentiziden und Insektiziden [25]. Populäre Beispiele sind „Zelio-Giftkörner“ („Giftweizen“) oder „Zelio-Paste“ (Bayer AG) [26]. Solche Produkte waren allgemein verfügbar und wurden auch für suizidale oder fremdschädigende Vergiftungen missbraucht. Thalliumhaltige Pestizide wurden auch deshalb ab 1972 stark eingeschränkt verwendet und später durch weniger problematische Wirkstoffe vollständig ersetzt [25,27,28]. In Deutschland endete die Zulassung des letzten thalliumhaltigen Pestizids „Tharattin“ mit dem Wirkstoff Tl_2SO_4 Ende 1992 [29].



Heutige Rodentizide beruhen zumeist auf Gerinnungshemmern, z. B. Cumarinderivaten wie Bromadiolon oder Phosphiden wie Trizinkdiphosphid (Zn_3P_2) [30,31]. Letzteres setzt als Fraßgift bei Kontakt mit der Magensäure das sehr giftige Phosphin (PH_3) frei.

Abb. 3. Reklameschild für Zelio-Paste (Foto mit freundlicher Genehmigung von Dr. Michael Strasser, Reklame-Schilder Austria, Salzburg, Österreich, <https://www.reklameschilder-austria.at/pflanzen.html>).

Technische Anwendungen. Thalliumverbindungen werden eingesetzt in Halbleitern und Szintillationszählern (TlS_2), in optischen Komponenten wie Linsen, Infrarot- und Lasergeräten, in niedrigschmelzenden Legierungen mit Quecksilber (in Schaltern und Niedrigtemperaturthermometern bis -95 °C), in Spezialgläsern mit niedrigem Schmelzpunkt oder Quecksilberdampflampen zur Erhöhung der Lichtausbeute und Anpassung des Spektrums (Tl^+ -Halogenide), auch in pyrotechnischen Sätzen, Edelsteinimitaten und Farbstoffen [3,22,25,27]. Die sog. Clerici-Lösung mit gleichen Teilen Thalliumformiat $Tl(CHO_2)$ und Thalliummalonat $Tl(C_3H_3O_4)$ in Wasser wurde in der Mineralogie zur Dichtebestimmung eingesetzt [32]. Sie ist mit einer Dichte von $4,23\text{ g/cm}^3$ (gesättigte Lösung bei 20 °C) eine der schwersten bekannten wässrigen Lösungen.

Medizinische Anwendungen. Thalliumverbindungen wurden schon im 19. Jahrhundert zur Behandlung von Syphilis und Tuberkulose [3], von Typhus und Malaria [25] sowie zur Epilation [25] verwendet. Dermatophytosen (engl. ringworm) der keratinreichen Hornhaut, Haare und Nägel wurden mit Thalliumacetat behandelt. Für Kinder betrug die orale Dosis 8 mg/kg - eine aus heutiger Sicht unter Umständen toxische Dosis (s. Kap. 9).

Thallium in D6-Potenzen ($1:1.000.000$ Verdünnungen), werden im Internet angeboten. Der „Hager“ [33] führt Präparationen mit Thallium aceticum oxydatum ($TlC_2H_3O_2$) bzw. Thallium sulfuricum (Tl_2SO_4) ab D4 als Verdünnungen, Tabletten, Verreibungen und Streukügelchen sowie Verdünnungen zur Injektion ab D6 zur Behandlung von Lähmungen, Gefühlsstörungen der unteren Gliedmaßen, Haarausfall und in Salben zur allopathischen Enthaarung auf [33].

Künstlich erzeugtes radioaktives ^{201}Tl wird in der Kardiologie und der Tumordiagnostik (^{201}Tl -Szintigraphie) diagnostisch eingesetzt. Hier nutzt man die Eigenschaft, dass Tl^+ -Ionen K^+ -Ionen kompetitiv von den Na^+/K^+ -ATPasen verdrängen (s. Kap. 8). Nach i. v. Injektion von $^{201}Tl^+$ -Ionen reichern sich diese z. B. im Myocard an und emittieren bei ihrem Zerfall ionisierende Strahlung. Minderdurchblutete Gebiete, wie zum Beispiel Herzinfarktgebiete, zeigen dann im Szintigramm eine geringere Färbung als gesundes Gewebe [34]. Wegen der vergleichsweise langen physikalischen Halbwertszeit ($73\text{ h }^{201}Tl$, $6\text{ h }^{99m}Tc$) und der geringeren Strahlungsausbeute, die höhere radioaktive Dosen erfordert, wendet man heute für die Myocard-Szintigraphie überwiegend ^{99m}Tc als radioaktives Agens an [34].

5. Analytik

Seit Crookes' Spektralanalyse zum qualitativen Nachweis des damals neuen Elements Thallium (s. Kap. 1) wurde eine unüberschaubare Vielfalt von Aufschlüssen, Fällungen, Extraktionen, nasschemischen, chromatographischen, optischen, elektrochemischen und massenspektrometrischen Verfahren und Methoden, oft in Kombination, publiziert [35-43]. Sie kann im Rahmen dieser Übersicht weder als Ganzes noch einzeln annähernd adäquat vorgestellt werden. Wir greifen einen Aspekt heraus, nämlich die kontinuierliche Verbesserung der analytischen Sensitivität, die es heute ermöglicht, Thalliumkonzentrationen im sub-ng/L-Bereich zu quantifizieren [44] - und dies bei gewöhnlich deutlich reduzierter Probenvorbereitung.

Abbildung 4 zeigt das Arbeitsschema für eine Thalliumbestimmung im Urin mit einem zur damaligen Zeit (1976) allgemein akzeptierten nasschemischen Verfahren [45] im Vergleich zum Arbeitsablauf in einem heutigen klinisch-chemischen Labor.

Jeder Probenaufbereitungsschritt birgt die Gefahr für u. a. Pipettierfehler und Thalliumeintrag oder Thalliumverlust und schränkt, gemessen an heutigen Maßstäben, die Zuverlässigkeit des Analyseergebnisses ein. Die in [45] vorgestellte Methode enthält folgende Bemerkungen: „Nachweisgrenze etwa $1 \mu\text{g Tl}$ “ und „Grüne Komplexe mit Brilliantgrün liefern z. B. auch Antimon, Zinn, Gold und Quecksilber.“

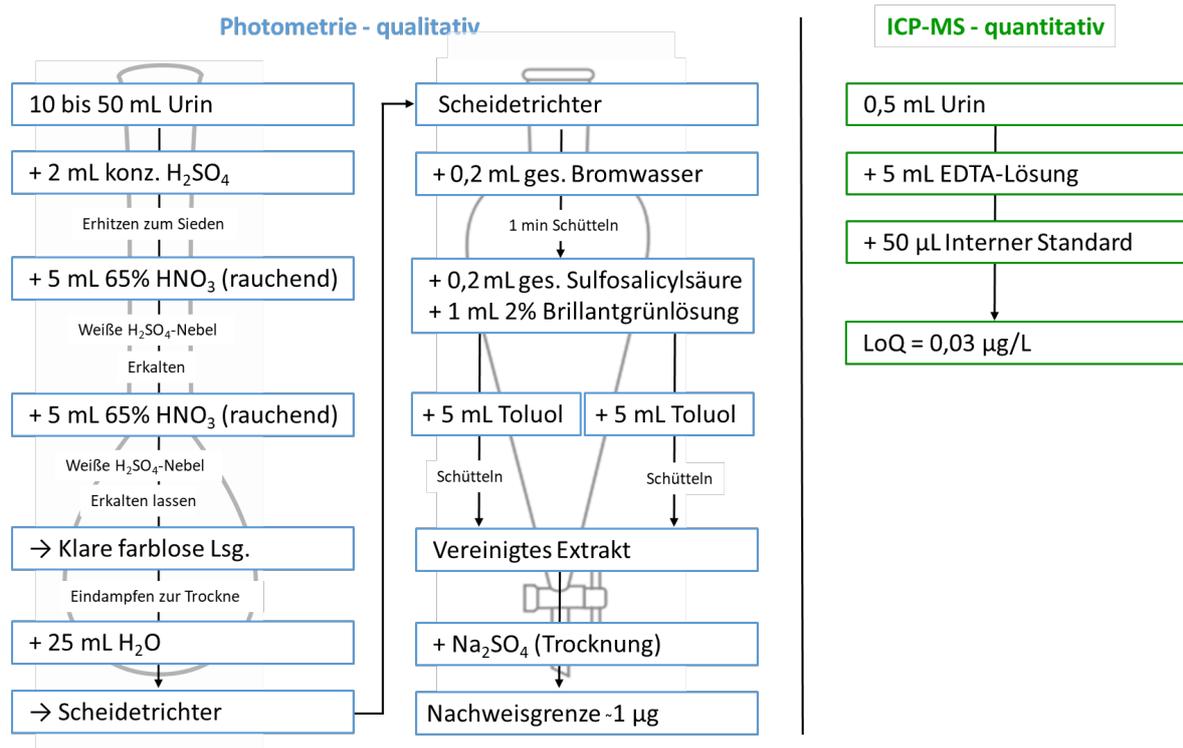


Abb. 4. Thallium im Urin: Probenvorbereitung zum spektralphotometrischen qualitativen Nachweis (Absorption bei 640 nm) nach [45] (links) und Probenvorbereitung zur quantitativen Bestimmung mit Inductively-Coupled-Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) im Labor der Autoren (rechts). (LoQ - Quantifizierungsgrenze).

Physiko-chemische Analyseverfahren haben erheblich zu einer verbesserten Patientenversorgung und zu einer größeren Rechtssicherheit beigetragen. Es wäre evtl. sinnvoll, Schwermetallanalytik wieder stärker in Instituten der Rechtsmedizin zu etablieren.

Zu Details für die einzelnen Analyseverfahren wie ICP-MS und (computergestützte) Potentiometrische Strippinganalyse verweisen wir auf die Spezialliteratur.

6. Thallium in der Umwelt

Thallium wird durch nicht-anthropogene (natürliche) und anthropogene Prozesse in die Umwelt eingetragen. Natürliche Quellen sind der Vulkanismus und die Verwitterung thalliumhaltiger Minerale und Gesteine. Anthropogene Emissionen basieren auf der Verwendung thalliumhaltiger Rohstoffe und dem vielfältigen Einsatz von Thalliumverbindungen (s. Kap. 4).

6.1. Nicht-anthropogene (natürliche) Thalliumquellen

Der Thalliumeintrag durch Wind (äolisch) aus mineralischen Stäuben in die Atmosphäre beträgt nach [46] 409 bis 680 Tonnen/Jahr (Mittelwert um 545 Tonnen/Jahr). Hiervon werden ca. 82 Tonnen in die Ozeane eingetragen. Der Rest lagert sich in der verbleibenden Hydrosphäre ein und/oder auf der Lithosphäre ab, wobei [46] hierzu keine quantitativen Angaben macht.



Terrestrische Vulkane stoßen im Mittel 940 Tonnen Tl pro Jahr aus. Hiervon werden ca. 70% zu den Ozeanen transportiert und davon ca. 50% in diese eingetragen [46].

Abb. 5. Vulcano-Fossa-Solfataren (Vulcano, Liparische Inseln, Italien) enthalten hauptsächlich Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf, aber auch viele Metallverbindungen (Foto vom 25.04.2009 mit freundl. Genehmigung von Joachim Lorenz, Karlstein am Main).

Lithosphäre. Die Lithosphäre enthält im Mittel 0,3 bis 0,6 mg Tl/kg [44], die kontinentale Erdkruste 0,49 mg Tl/kg [47] und die ozeanische Erdkruste 0,013 mg Tl/kg [47]. Abhängig von den natürlichen geologischen Bedingungen können bis zu 1000 mg Tl/kg vorliegen [44].

Hydrosphäre. Der Thalliumgehalt der Hydrosphäre wird von den Ozeanen dominiert. Hier sind nach [46] 18 Mio. Tonnen Thallium gespeichert. Jährlich sollen im Mittel etwa 300 Tonnen über die Flüsse, 100 Tonnen über Mineralstäube (s. o.) und 300 Tonnen über Gase aus Fumarolen und eruptiven Vulkanen eingetragen werden. Weitere ca. 400 Tonnen fließen unterseeisch zu. Etwa 900 Tonnen Thallium werden pro Jahr aus den Ozeanen über Sedimente und die Ozeankruste entzogen (alle Angaben, gerundet auf volle Hunderter, aus [46]).

Seewasser enthält durchschnittlich 10-15 ng Tl/L [47], nach [18] 19 ng/L. Für unbelastetes Süßwasser werden in [47] 5-10 ng/L und für belastetes Süßwasser 20-50 ng/L angegeben. Die Werte können nicht-anthropogen und anthropogen stark nach oben abweichen. Zum Beispiel wurden in der Nähe einer Gold-Eisen-Erzlagerstätte 490 ng/L gemessen [47].

Die Verweildauer für Thallium in den Ozeanen beträgt 10.000 bis 60.000 Jahre [46]. Der anthropogene Tl-Eintrag in diese Gewässer ist also recht „nachhaltig“.

Atmosphäre. Die mittlere Thalliumkonzentration der Erdatmosphäre ist $<1 \text{ ng/m}^3$ [48]. Die Thalliumaufnahme mit der Atemluft ist bei einem Atemvolumen von ca. $11 \text{ m}^3/\text{Tag}$ $<11 \text{ ng/Tag}$.

Thalliumverbindungen sind also global verbreitete, natürliche Bestandteile unserer Umwelt. Alles Leben auf der Erde, auch der Mensch, war seit Anbeginn mit toxischen Verbindungen, auch mit Thalliumverbindungen, konfrontiert. Ein thalliumassoziiertes Artensterben ist dennoch nicht überliefert. Oder gab es dieses doch? Siehe hierzu Fußnote¹ auf der nächsten Seite.

6.2. Anthropogene Thalliumquellen

Die aus globaler Sicht wichtigsten Thallium-Emittenten sind Bergbau/Hüttenwesen, Verbrennung fossiler Kohle und Zementherstellung.

Bergbau/Hüttenwesen. Ein Thalliumerzbergbau wird heute nur noch in China betrieben [47]. Thallium ist ein Nebenprodukt aus der Verhüttung von Blei-, Kupfer- und Zinkerzen [7,47]. Bei deren Aufbereitung reichert sich Thallium in den Flugaschen und Röstgasen (Hüttenrauch) an. In der Nähe erzverarbeitender Industrie wurden deshalb nicht nur erhöhte Blei- und Arsenkonzentrationen gefunden, sondern auch erhöhte Thalliumgehalte, zum Beispiel von bis zu 100 mg/kg in Böden bzw. 500 µg/L in Oberflächenwasser [27]. Normalwerte siehe Kapitel 6.1.

Kohleverbrennung. Durch Kohleverbrennung werden pro Jahr etwa 1000 Tonnen Thallium in die Umwelt abgegeben [44]. Dies entspricht in etwa dem Eintrag aus den terrestrischen Vulkanen (940 t/Jahr). Weitere Mengen könnten durch die Kohlenutzung mobilisiert werden: In den globalen Kohlelagern sollen 630.000 Tonnen Thallium gespeichert sein [23], wobei der durchschnittliche Thalliumgehalt der Kohlelager mit 3 mg/kg [48], lagerstellenabhängig auch bis zum mehr als Hundertfachen höher, angegeben wird [48].

Zementindustrie. Durch den Schadensfall in der Umgebung des Dyckerhoff-Zementwerkes in Lengerich (1979) ist Thallium in der Zementindustrie als Schadstoff relevant geworden [51]. Tatsächlich enthalten Ausgangsstoffe und Brennstoffe in der Zementindustrie Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Quecksilber und Thallium, die sich in den Abgasen finden und als Niederschläge in den Produktionsanlagen anreichern können. Die Thalliumverbindungen kondensieren bei Temperaturen zwischen 450°C und 500°C. Die Emission in die Umwelt wird heute durch effiziente Filteranlagen und Kreislaufsysteme reduziert [51,52].

Das Problem kann jedoch nicht vollständig gelöst werden, wie Winkler feststellt [51]: „*Das Thalliumproblem der Zementindustrie kann allein über die Stoffeingsangsseite zwar reduziert, jedoch nicht beseitigt werden. Es muß aufgrund des Tl-Gehaltes im Rohstoff selbst bei Tl-freien Brenn- und Zuschlagstoffen mit einer Grundlast gerechnet werden, die in der Größenordnung von 0,4 - 0,5 g Tl/t Klinker [Portlandzementklinker] liegen dürfte.*“

Das Bundeskartellamt [53] stellte für das Jahr 2013 fest: „*Die Klinker-Produktionskapazität [liegt] deutschlandweit bei ca. 29,7 Mio. Tonnen, etwa 23,1 Mio. t Klinker wurden im Jahr 2013 selbst verwendet bzw. an Dritte verkauft*“. Nimmt man letztere Zahl als Produktionsmenge und multipliziert diese mit den o. g. 0,4 - 0,5 g Tl/t Klinker, ergibt sich eine Grundlast von etwa 90 bis 120 t Thallium für das Jahr 2013. Dies entspräche ca. 1/20 bzw. 1/50 des weltweiten anthropogenen Thalliumeintrages (2000-5000 t/Jahr [44,47]).

¹Das Kreidezeit-Paläogen Massensterben (K-Pg extinction) am Übergang von der Kreidezeit zum Paläogen (früher Tertiär benannt) vor etwa 66 Millionen Jahren soll etwa ¾ der Pflanzen- und Tierwelt ausgelöscht haben. Es wurde nach einer gängigen Theorie durch den Asteroiden Chicxulub ausgelöst. Der Einschlagkrater auf der Halbinsel Yucatan (Mexiko) hat einen Durchmesser von 180 km. Die aufgewirbelten Gesteinsmassen waren dementsprechend beträchtlich [49,50]. Nun diskutiert Brindle die Möglichkeit [49], dass die schwermetallhaltigen Stäube mit Arsen, Cadmium, Blei, Quecksilber und Thallium sich auf und in Pflanzen ablagerten und so in toxischen Mengen in den Nahrungskreislauf von Herbivoren und sich von ihnen ernährenden Carnivoren eingeschleust wurden. Eine Schwermetallvergiftung wäre für Brindle denkbar, wobei er Thalliumverbindungen aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und hohen Toxizität eine besondere Rolle zuschreibt. Anmerkung: In den Gesteinsschichten wird dieser Einschlag (K-Pg Einschlag) weltweit durch eine dünne marine und terrestrische Schicht von Sedimenten mit einem ungewöhnlich hohem Iridiumgehalt markiert [49,50 und <https://de.wikipedia.org/wiki/Iridium-Anomalie>].

7. Eintrag in die Nahrungskette

Pflanzen. Thallium ist für Pflanzen nicht essentiell [48]. Der mittlere Thalliumgehalt von Landpflanzen liegt unter 0,1 mg/kg Trockenmasse [48] mit einer sehr großen Schwankungsbreite. Die Thalliumaufnahme einer Pflanze hängt unter anderem ab von [48,54]:

- Art der Thalliumverbindung (Löslichkeit, Azidität)
- Bodenbeschaffenheit (Azidität, Körnung, Zusammensetzung)
- Klima (Temperatur, Niederschläge, Winderosion), Topographie und Hydrologie
- Emissionstyp (Zementstäube enthalten gut lösliche/resorbierbare Tl-Verbindungen)
- Pflanzenart und -physiologie (Fähigkeit zur Senkung des Boden-pH in Wurzelnähe) und Pflanzenpathobiochemie (Schwermetallwechselwirkungen)

Die Thallium-Einlagerung ist zumeist gering. Einige Spezies reichern jedoch Thallium stark an. Ab einem Grenzwert von 100 mg Tl/kg Trockenmasse kann man sie als **Hyperakkumulatoren** bezeichnen [48]. Zu ihnen gehören das bei uns beheimatete Echte Labkraut (*Galium verum* L.) und das Echte Leinkraut (*Linaria vulgaris* MILL.) (Abb. 6).



Abb. 6. Hyperakkumulatoren. links: Echtes Labkraut (*Galium verum* L.), rechts: Echtes Leinkraut (*Linaria vulgaris* MILL.) (Fotos aus: https://de.wikipedia.org/wiki/Echtes_Labkraut und [.../wiki/Echtes_Leinkraut](https://de.wikipedia.org/wiki/Echtes_Leinkraut)).

Verbrennungsasche von Echtem Labkraut aus dem für seinen historischen Thalliumbergbau bekannten Alsar-Gebiet (Nordmazedonien) enthielt bis 1,7% Masseprozent Thallium [48] - also 17.000 mg/kg und damit einen zum Durchschnittswert für Landpflanzen (0,1 mg/kg [48]) 170.000fach erhöhten Tl-Gehalt. Auf Schlämmen aus dem Blei-Zink-Erzbergbau im Gebiet von Montpellier in Frankreich wachsende Schleifenblumen (*Iberis linifolia* L., syn. *I. intermedia* GUERS.) und Glatt-Brillenschötchen (*Biscutella laevigata* L.) enthielten bis 4055 mg Tl/kg bzw. bis zu 13.768 mg Tl/kg [48]. Diese Species akkumulieren Thallium extrem stark und werden deshalb zur Sanierung von belasteten Böden angepflanzt. Die Gewinnung von Schwermetallen durch Pflanzen bezeichnet man als Phytomining.

Auch die für die **Ernährung** genutzten Pflanzen zeigen bei gleichen Bodengehalten artspezifische Unterschiede in der Tl-Aufnahme. Das Landesamt für Umwelt Baden-Württemberg schreibt hierzu [54]: „Während Wurzelgemüsearten wie z. B. Sellerie und Möhren keine nennenswerte Akkumulation im Vergleich zu den Bodengehalten aufweisen ... reichern einige thallopfile Pflanzenarten (z. B. Brassicaceen wie Grünraps und Grünkohl ... das Tl auf das Mehrfache der Bodengehalte in der Pflanze an. Bei Weißkohl kann dieser Transferfaktor (mg Tl kg^{-1} Pflanze \div mg Tl kg^{-1} Boden) bis zu 250, bei Kopfsalat bis zu 20 betragen. Insbesondere zeigen einige Vertreter der Familie der Brassicaceen eine sehr hohe Akkumulation von Tl auch bei vergleichsweise geringen pflanzenverfügbaren Bodengehalten.“

Im jüngsten derzeit verfügbaren „Bericht zur Lebensmittelsicherheit - Monitoring 2019“ [55] sind Thalliumgehalte von Nahrungspflanzen gelistet. Allerdings scheint es keine gesetzliche Vorgabe zum regelmäßigen Thalliummonitoring in Lebensmitteln zu geben. Im „Handbuch Monitoring Stand 24. März 2021“ (bvl.bund.de) sind diese Angaben als freiwillig deklariert und fehlen zumeist.

Die Mittel- und Medianwerte aus [54] liegen im Bereich einstelliger $\mu\text{g Tl je kg}$ Angebotsform und damit deutlich unter dem Mittelwert von $0,1 \text{ mg Tl je kg}$ Trockenmasse [48].

Mikroorganismen. Bakterien, Algen und Pilze interagieren mit ihrem abiotischen Umfeld und können durch enzymatische und nicht-enzymatische Reaktionen Schwermetalle mobilisieren oder immobilisieren und damit in die Umwelt eintragen oder dieser durch Mineralisation entziehen. Migaszewski und Galuska [48] berichten über mikrobiotische Lebensformen und Lebensgemeinschaften, die auf stark thalliumhaltigen Arealen siedeln. Sie sind als Kandidaten für eine mikrobiotische Sanierung von thalliumhaltigen Altlasten in den Fokus geraten [48]. Phytoplankton kann Tl^+ zu Tl^{3+} oxidieren [44].

Tiere. Vielfältige Einzelfaktoren und ihr Wechselspiel, wie zum Beispiel die Bioverfügbarkeit der Thalliumverbindungen, prägen deren Aufnahme und Anreicherung im Tierorganismus. So wurden nach dem Dambruch des Absatzbeckens der Zink- und Bleimine Los Frailes in Aznal-cóllar bei Sevilla in Andalusien (Spanien) circa 4 Millionen Kubikmeter sauren Wassers und 2 Millionen Kubikmeter stark schwermetallhaltigen Schlammes mit geschätzt über 30.000 Tonnen Schwermetallen, darunter etwa 100 Tonnen Thallium, in die Umwelt, darunter das berühmte Doñana-Naturschutzgebiet, gespült. In den Folgemonaten wurden 37 Tonnen toter Fische geborgen und lebende Schalentiere waren nicht mehr nachweisbar [56]. Und dennoch zeigten einige Spezies von Fischen, Muscheln und Krabben der betroffenen Gebiete keine signifikante Thalliumanreicherung, andere dagegen 3-10fach erhöhte Tl-Konzentrationen (im niedrigen $\mu\text{g/kg}$ -Bereich) in Leber und Nieren [48].

Regelmäßige Überprüfungen des Tl-Gehaltes tierischer **Nahrungsmittel** sind in Deutschland nicht vorgesehen und Grenzwerte sind nicht definiert. Man kann dies dahingehend deuten, dass das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) aktuell keine von Thalliumverbindungen ausgehende Gefahr für die Lebensmittelsicherheit sieht.

8. Thalliumvergiftung

Thallium- und Kaliumionen haben die gleiche Ladung (+1) bei ähnlichem Ionenradius (150 pm vs. 138 pm [21]). Tl^+ -Ionen können deshalb in biochemischen Reaktionen K^+ -Ionen ersetzen und kompetitiv verdrängen [3,27,57]. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, sich einige wichtige Funktionen der K^+ -Ionen im menschlichen Organismus in Erinnerung zu rufen.

8.1. Physiologie der Kaliumionen

Das Kaliumion ist das mengenmäßig wichtigste Kation des intrazellulären Raums. Die tägliche Kaliumaufnahme mit der Nahrung beträgt ca. 39 mg/kg Körpermasse, das sind ca. 2800 mg bei 70 kg Körpermasse. Der Mindestbedarf liegt bei ca. 1000 mg/Tag . Der Kalium-Körperbestand beträgt bei 70 kg Körpermasse ca. 137.000 mg, wovon ca. 90% intrazellulär, 8% im Knochen und lediglich 2% extrazellulär lokalisiert sind (alle Angaben aus [58]).

Der K^+ -Konzentrationsgradient zwischen extra- und intrazellulären Raum wird durch die transmembranständige Na^+/K^+ -ATPase aufrecht erhalten. Sie transportiert, unter Hydrolyse von einem Molekül ATP, 2 K^+ -Ionen in die Zelle hinein und 3 Na^+ -Ionen aus der Zelle heraus [59].

Der daraus resultierende Na^+/K^+ -Gradient reguliert in tierischen Zellen das Zellvolumen, die elektrische Erregbarkeit (Nerven und Muskel) und betreibt den aktiven Transport von Zuckern und Aminosäuren [59]. Er ist damit grundlegend für die Lebensfähigkeit der tierischen Zellen. Mehr als ein Drittel des im Ruhezustand verbrauchten ATP geht in die Na^+/K^+ -ATPasen [59].

Referenzbereiche für K^+ in Plasma und Serum sind 3,5-4,5 mmol/L und 3,5-5,1 mmol/L. Die durchschnittliche K^+ -Konzentration im Skelettmuskel beträgt 160 mmol/L, jene im Erythrozyten 100 mmol/L. K^+ wird zu >90% über den Urin und <10% über den Stuhl ausgeschieden (alle Angaben aus [58]).

8.2. Pathophysiologie der Thalliumionen

Aufnahme. Thalliumverbindungen werden vom menschlichen Organismus oral, inhalativ und perkutan aufgenommen. Die Resorption über den Gastrointestinaltrakt und die Haut bzw. Mundschleimhaut erfolgt aufgrund der sehr guten Löslichkeit vieler Thalliumverbindungen rasch, oral und inhalativ nahezu vollständig [3,7,27,60-63]. Maximale Blutkonzentrationen wurden nach 1 bis 2 Stunden erreicht [7,61].

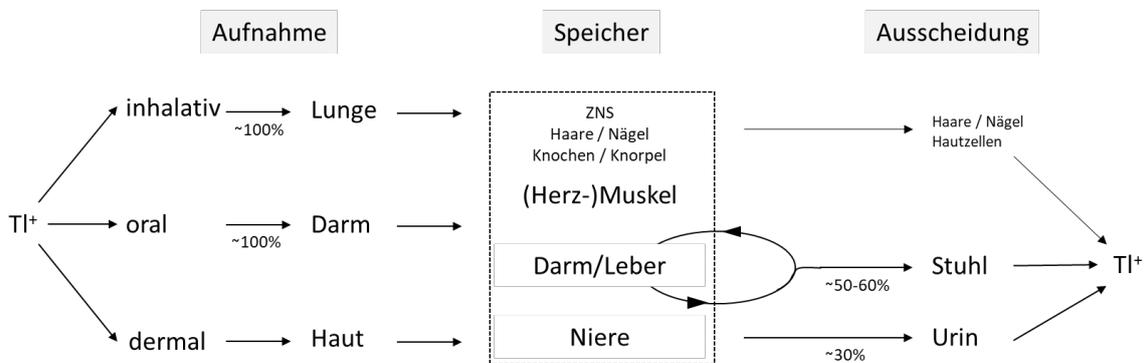


Abb. 7. Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung von Thalliumionen im menschlichen Organismus. Die Thallium-Konzentration im Blut als zentrales Kompartiment ist gering (s. Kap. 9), was nach [27] auf eine schnelle Verteilung in die Organe und Gewebe schließen lässt.

Metabolismus - Verteilung - Speicherung. Thallium-Ionen werden rasch resorbiert, im Körper verteilt [39] und wie K^+ -Ionen vorwiegend intrazellulär gespeichert. Hauptdepots finden sich in Niere, Herz, Leber, Knochen, Knorpel, Muskulatur, endokrinen Drüsen, ZNS, Haaren, Fuß- und Fingernägeln [7,27,60-63].

Ausscheidung. Die Eliminationshalbwertszeit variiert je nach aufgenommener Dosis beträchtlich zwischen 1-3 und 30 Tagen [7,63]. Tl^+ wird hauptsächlich faecal (Stuhl) und renal (Urin) ausgeschieden [63], in geringerem Anteil auch über Schweiß, Speichel, Haare sowie Brustmilch [7,27,57]. Tl^+ -Ionen werden in einem enterohepatischen Kreislauf teilweise aus dem Dünndarm reabsorbiert und über die Pfortader erneut Leber und Galle bzw. der Zirkulation zugeführt [63] - was die Elimination verzögert und die Vergiftungssymptomatik verstärken kann. Heutige Therapien zielen deshalb vor allem auf die Unterbrechung dieses Kreislaufes durch Hemmung der Reabsorption gallensäure-gebundenen Thalliums aus dem Darm (s. Kap. 10).

In Tiermodellen führten K^+ -Infusionen zur Tl^+ -Mobilisation aus den Geweben und einer forcierten renalen Ausscheidung (Kinetik 1. Ordnung) [27]. Dosisabhängig ist Tl^+ Wochen (bis Monate) nach Aufnahme in Urin und Stuhl nachweisbar. Chronische Exposition führt zur verstärkten Einlagerung in Haare (und Nägel), was diese Matrices als Eliminationsweg und als Untersuchungsmaterial bedeutsam machen kann [27].

8.3. Toxikologie der Thalliumionen

Thalliumionen haben keine bekannte physiologische Wirkung und sind giftig [63]. Studien zur Thalliumtoxikologie am Menschen beschränken sich zumeist auf Einzel- oder Mehrpersonen-Fallberichte. Allgemeingültige Schlussfolgerungen zur Toxikologie von akuten niedrigdosierten [64] oder chronisch niedrigdosierten Expositionen sowie zur Wirkung verschiedener Thallium-species (Tl^+ vs. Tl^{3+}) lassen sich daraus jedoch nur schwer ziehen.

So bleibt zum Beispiel nicht selten offen, in welcher Oxidationsstufe Thallium in einem konkreten Intoxikationsfall vorlag. Hier scheint Forschungsbedarf zu bestehen, da sich die Toxizität von Tl^+ und Tl^{3+} zumindest für niedere Lebewesen erheblich unterscheidet.

Toxizität von Tl^+ und Tl^{3+} . Gewöhnlich wird Tl^+ die größere toxikologische Bedeutung zugeschrieben, unter anderem, weil in wässrigen Lösungen Tl^{3+} gewöhnlich als $Tl(OH)_3$ (oder $Tl(OH)_4^-$) vorliegt und nicht oder nur in sehr niedrigen Konzentrationen als freies Tl^{3+} -Ion [65]. Die Bioverfügbarkeit von Tl^{3+} ist damit im Vergleich zu Tl^+ deutlich reduziert. Vergleicht man jedoch die Toxizität freier Tl^+ - und Tl^{3+} -Ionen, zum Beispiel an einer Grünalge *Chlorella spec.*, soll Tl^{3+} eine 50.000fach höhere Toxizität als Tl^+ zeigen [65]. Ob das in Seewasser gefundene Dimethylthallium [65] auch in höheren Organismen vorkommt, ist nicht bekannt.

Angriffspunkte von Thalliumionen als toxische Noxe sind Gewebe und Reaktionen, in denen Kaliumionen wichtige Funktionen begleiten. Thalliumionen können stimulierend (oft bei niedriger Konzentration) oder hemmend (bei hoher Konzentration) wirken [27]. Zu den Pathobiomechanismen liegt für Tiermodelle eine umfangreiche Literatur vor. Die aus unserer Sicht wichtigsten Aspekte für den menschlichen Organismus fasst Abbildung 8 zusammen.

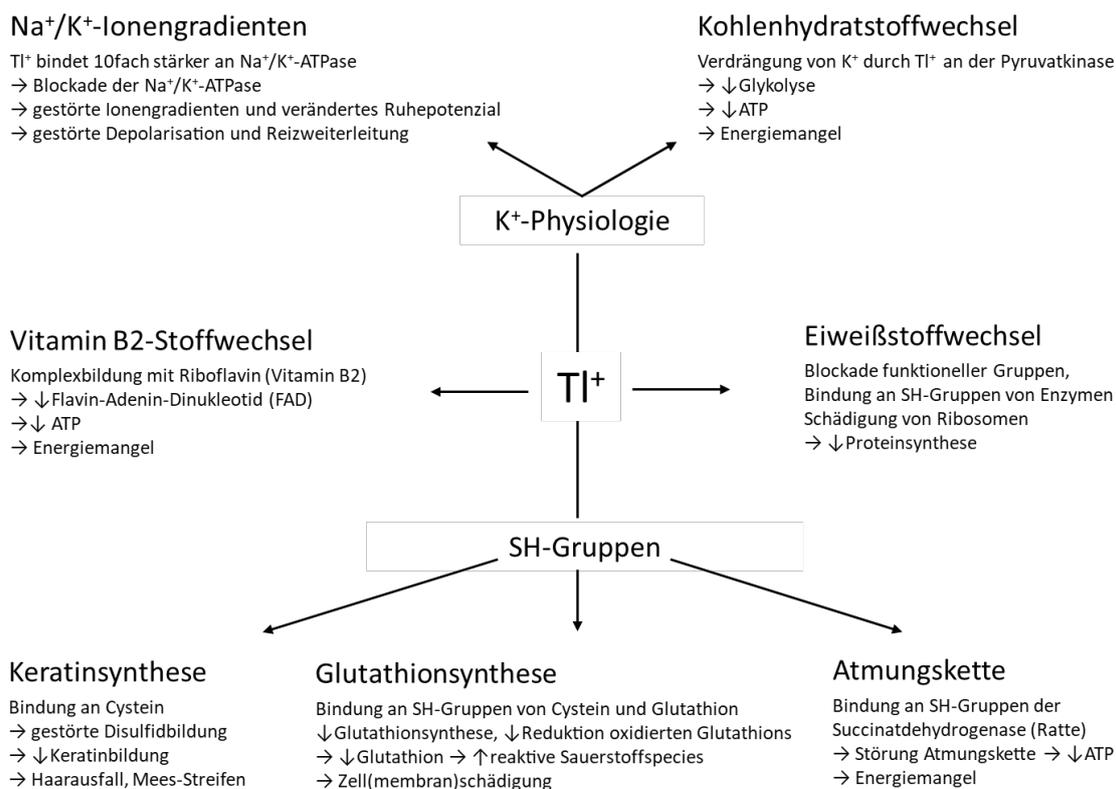


Abb. 8. Pathomechanismen der Thalliumvergiftung (nach Angaben in u. a. [27,63]).

Interaktionen mit den Angriffspunkten von Kaliumionen und eine verminderte Bereitstellung von ATP sind danach wichtige Pathomechanismen der Thallium-Toxizität.

8.4. Klinischer Verlauf - Symptomatik

Viele Vergiftungssymptome durch Thalliumverbindungen sind für sich wenig spezifisch und treten während der akuten und chronischen Phase der Intoxikation auf. In der Zusammenschau ergibt sich jedoch ein recht klares toxikologisches Bild mit [63]:

- nach < 6 Stunden: Übelkeit, Erbrechen und Durchfall oder Obstipation
- innerhalb von 2 Wochen: Verstopfung, Hypertonus, Sinustachykardie, Perikarderguss, Atemdepression, Brustschmerz, Nierenschädigung mit Albuminurie, Alopezie und trockene Haut, sowie sensorische und motorische Neuropathie
- nach mehr als 2 Wochen: Atemdepression, Mees-Linien in den Nägeln, Neuropathie, Gedächtnis- und Wahrnehmungsstörungen

Akute Intoxikation. Klemm und Meißner [7] haben in diesem Mitteilungsblatt den allgemeinen Verlauf einer akuten Thalliumvergiftung und deren Leitsymptome beschrieben. Es sei an dieser Stelle explizit auf diese Arbeit [7] verweisen, weil sie den Leserinnen und Lesern all-

gemein zugänglich ist. Detailliertere, auch organspezifische, Angaben gibt [63].

Abweichungen zwischen den Quellen, wie z. B. betreffs der Symptome in den ersten Stunden und Tagen zwischen [7] (Abb. 9) und [63] (s. o.) sind sicher der Vielfalt von Thalliumvergiftungen bzgl. Aufnahmeweg, -menge und -zeitspanne geschuldet.

Chronische Intoxikationen sind gekennzeichnet durch eine Polyneuropathie mit starken Sehstörungen und Mees-Linien in den Nägeln [7]. Verlässliche Angaben und Langzeitstudien zu mutagenen, teratogenen oder kanzerogenen Wirkungen fehlen nach [39] völlig.

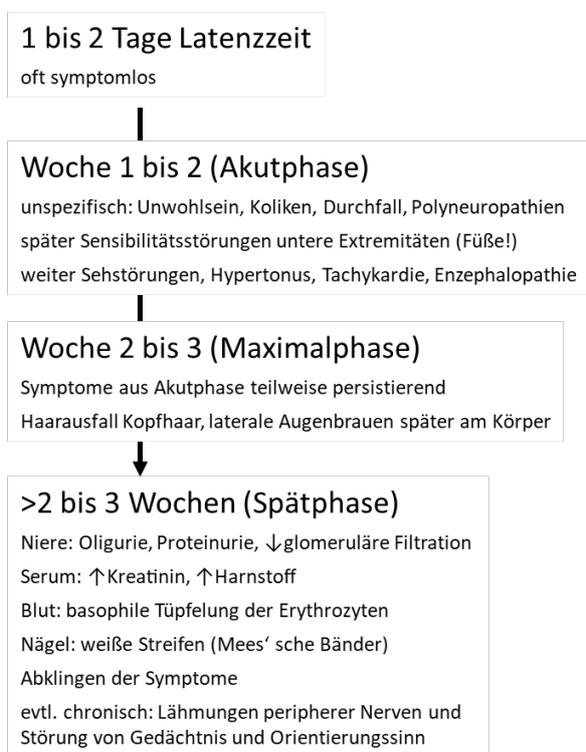


Abb. 9. Allgemeiner zeitlicher Verlauf mit begleitenden wesentlichen Symptomen und Kenngrößen der akuten Thalliumvergiftung. Fallspezifisch sind erhebliche Abweichungen möglich.

Ein Leitsymptom der Thalliumvergiftung ist der ausgeprägte Haarausfall, beginnend ab der 2. Woche nach Thalliumaufnahme. Er greift von Kopfhaut und lateralen Augenbrauen auf den Körper über. Die morphologischen Veränderungen am Kopfhaut sind gut untersucht.

Arnold et al. [66], eine Arbeit von **Wladyslaw Widy** (1910-1989) aus dem Jahr 1959 zitierend, stellen fest, daß die „ausfallenden Haare bei Tl-Vergiftung geradezu pathognomonische, sogar mit dem freien Auge erkennbare Zeichen darbieten. Es sind dies kegelförmig, spitz verlaufende Wurzeln mit einer undurchsichtig schwarzen Pigmentansammlung am proximalen Bruchende.“ [66]. Spätere Arbeiten, zitiert in [67], führten die Schwärzung nicht auf Pigmente sondern auf Luftpneumatozyten zurück. Die Schwärzungszonen werden nach ihrem Erstbeschreiber auch „Widy-Zone“ genannt [67]. Die betroffenen anagenen Haare fallen nicht als Kolbenhaare aus, sondern brechen in den Follikeln ab [66].

9. Labordiagnostik - Referenz- und Grenzwerte

Anorganische Thalliumverbindungen sind ubiquitär und nicht immer nur in geringen Mengen in unserer Umwelt vorhanden, auch in der Luft, im Trinkwasser und in der Nahrung (Kap. 6 und 7). Thallium ist deshalb bei ausreichender analytischer Sensitivität und Spezifität in jedem Organismus und seinen verschiedenen Kompartimenten nachweisbar.

Zur Labordiagnostik einer **akuten Thalliumvergiftung** sind **Urin** und **Blut** (Lithium-Heparin-Blut) zu analysieren. Bei einer länger zurückliegenden Aufnahme oder bei einer **chronischen Intoxikation** sind zusätzlich **Haare** und/oder **Nägel** zu untersuchen [7].

Die Festlegung von Referenzwerten für gesunde Personen gestaltet sich als schwierig, weil exogene Faktoren aus Umwelt und auch der Lebensstil Einfluss auf den Thalliumgehalt in den verschiedenen Untersuchungsmaterialien vom Menschen haben.

Klemm und Meißner [7] haben obere Referenzwertgrenzen für Thallium in verschiedenen Matrices von Gesunden und Patienten mit unterschiedlichen Belastungszuständen ermittelt und in diesem Mitteilungsblatt publiziert. Wir reproduzieren hier die entsprechende Tabelle aus [7].

Tab. 1 aus [7]. Referenz-, Belastungs- und toxische Werte für Thallium bei Erwachsenen (Methode: computer-gestützte potenziometrische Strippinganalyse).

Probenmatrix	Erwachsene ohne Belastung Thallium [$\mu\text{g/L}$]	erste klinische Symptome Thallium [$\mu\text{g/L}$]	schwere Intoxikation Thallium [$\mu\text{g/L}$]
Vollblut	<2	3 bis 15	>200
Serum	<2		
Urin	<1,5	4,5 bis 80	>500
Haare	<0,02 $\mu\text{g/g}$		
Nägel	<0,2 $\mu\text{g/g}$		

In einer soeben publizierten beachtenswerten Studie [68] untersuchen Heitland und Köster die Konzentrationen von 73 Elementen in Blut, Serum und Urin von 102 beruflich nicht belasteten Personen. Tabelle 2 fasst die Daten zu Thallium aus dieser Studie zusammen.

Tab. 2. Thalliumkonzentration von 102 beruflich nicht-exponierten Personen (64 Frauen 19-60 Jahre; 38 Männer 20-66 Jahre) aus dem Raum Bremen (Methode ICP-MS; *Anzahl Messergebnisse <LoQ, Daten aus [68]).

Matrix	LoQ [$\mu\text{g/L}$]	Bereich [$\mu\text{g/L}$]	Mittel [$\mu\text{g/L}$]	5. Perzentile [$\mu\text{g/L}$]	95. Perzentile [$\mu\text{g/L}$]
Li-Hep-Blut	0,04 (90)*	<0,04-0,65	<0,04	<0,04	0,072
Serum	0,01 (16)	<0,01-0,42	0,023	<0,01	0,04
Urin	0,005 (0)	0,04-5,6	0,34	0,062	0,66
Urin			0,45 $\mu\text{g/g}$ Krea	0,14 $\mu\text{g/g}$ Krea	1,00 $\mu\text{g/g}$ Krea

Ein Vergleich der Werte für Blut und Urin in den Tabellen 1 und 2 ist schwierig. Klemm und Meißner [7] geben nicht an, ob sie über die 95. Perzentile als obere Referenzbereichsgrenze berichten. Zudem differieren die unteren Bestimmungsgrenzen zwischen [7] und [68] stark. Die Thalliumkonzentration im **Haar Unbelasteter** beträgt nach [67] 5-15 ng/g.

Die für Deutschland von der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes publizierten Referenzwerte und Human-Biomonitoring-Werte in Urin sind [39]:

Tab. 3. Referenz- und HBM-I-Werte für Tl aus [39].

	Urin [µg/L]	HBM-I-Wert [µg/L]
Erwachsene	0,5	
3-14 Jahre	0,6	
Gesamtbevölkerung		5

Der HBM-I-Wert ist der untere Grenzwert eines Stoffes in einem Körpermaterial, unter dem nach dem heutigen Kenntnisstand keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen bestehen.

Ein HBM-II-Wert, bei dessen Überschreiten die Ursache der erhöhten Exposition gesucht und beseitigt werden soll, wurde für Thallium noch nicht definiert [39].

Letale Dosis. Als letale Dosis gelten 8-15 mg Tl/kg Körpermasse [39]. Eine Aufnahme von 1,5 mg Tl/kg Körpermasse in Form löslicher Salze führt zu akuten Vergiftungssymptomen [39]. Nach Baselt [3] sind 1000 mg eines gut löslichen Thalliumsalzes für einen Erwachsenen letal. Die im „Berliner Fall“ (s. Vorwort) diskutierte Beibringung von ca. 2,5 g Thalliumsulfat wäre danach, bei vollständigem Konsum des manipulierten Getränkes, sicherlich tödlich verlaufen.

10. Therapie

Die wichtigste Detoxikationsmaßnahme bei einer Thalliumvergiftung ist die Entfernung der Thalliumionen. Dabei wird oral hochdosiert kolloidales, nicht resorbierbares Berliner Blau ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) verabreicht. Dieses bindet im Darm die Thalliumionen, entzieht sie damit der Reabsorption über den enterohepatischen Kreislauf und führt sie der Ausscheidung im Stuhl zu. Häufig kommt noch eine forcierte Diurese zur Anwendung, im Einzelfall auch eine Hämo-perfusion oder Hämodialyse, um die Ausscheidung zu beschleunigen [7,69].

11. „Berühmte“ Vergiftungsfälle

Aus der Vielzahl der veröffentlichten spektakulären Fälle einer kriminellen Thalliumvergiftung greifen wir den Mord an dem Staatschef von Kamerun **Félix-Roland Moumié** durch einen ehemaligen Agenten des SDECE (Service de Documentation Extérieure et de Contre-Espionnage) am 03.11.1960 in Genf heraus, weil wir Parallelen zum Roman „Thallium“ (s. Kap. 12) sehen.

Besonders spektakulär ist sicher das lange Zeit unentdeckte Agieren von **Graham Frederick Young** (England), der 70 Menschen, darunter Verwandte 1. Grades, mit Thallium vergiftete und 3 Menschen tötete, bevor man ihn überführte. Er selbst hatte die Spur auf Thallium gesetzt!

Schließlich verweisen wir auf den „Fall Rohrbach“ aus dem Jahr 1958, in dem **Maria Rohrbach** zu lebenslangem Zuchthaus verurteilt wurde, weil sie nach Einschätzung des Gerichts ihren Ehemann systematisch mit Thallium vergiftet und schließlich mit einem Barbiturat betäubt, im Schlaf ermordet und dann zerstückelt haben soll. Von hoher Bedeutung für die Urteilsfindung war die Thalliumkonzentration im Ruß aus dem Küchenofenrohr, die angeblich aus der Verbrennung des Kopfes des Opfers resultierte. Im Wiederaufnahmeverfahren wurde klar, dass alle im Wohnumfeld der vermutlichen Täterin genommenen Rußproben vergleichbare Thalliumkonzentrationen enthielten und dass diese aus der Kohleverbrennung stammten. Mglw. war damals noch nicht hinreichend bekannt, dass Kohle signifikante Mengen an Thallium enthält (s. Kap. 6.2). Schließlich wurde auch noch der Schädel des Opfers gefunden...[70]. Madea stellte diesen Fall in seinem Festvortrag anlässlich der Verleihung des Stas-Preises auf dem XIX. GTFCh-Symposium (2015) an Frau Professor Gisela Skopp ausführlich vor [70].

12. Trivia

Thallium übt offenbar nicht nur auf Toxikologen und Kriminelle eine gewisse Faszination aus. Es ist zwar weniger „populär“ als die allbekanntesten (Mord-)Gifte Arsen und Kaliumcyanid, fand aber vielfach Eingang in Literatur und Film. So gibt es zum Beispiel ein (Männer-)Parfüm und eine Death-Metal-Band namens „Thallium“. Wir greifen an dieser Stelle 2 Werke aus der Vielzahl der von Thallium inspirierten Filme (immerhin 18 laut der Filmdatenbank „Internet Movie Database“ - www.imdb.com) bzw. literarischen Arbeiten heraus. Für „Mehr“ verweisen wir auf zum Beispiel https://en.wikipedia.org/wiki/Thallium_poisoning.

Chavier Sebastián „Thallium“. In diesem Roman werden in Anlehnung an reale Vorgänge missliebige Nachfolger von Staatschefs ehemaliger Kolonien von ausländischen Geheimdiensten liquidiert (siehe die Parallelen zum „Fall Félix-Roland Moumié“ in Kap. 11). Allerdings geht dies irgendwann schief... Die Symptome der Thalliumvergiftung werden gut beschrieben und eine Pointe basiert offenbar auf der Kenntnis des zeitlich verzögerten Wirkungsbeginns der akuten Thalliumvergiftung (s. Kap. 8.4).

Agatha Christie „Das Fahle Pferd“. Das „Fahle Pferd“ ist ein ehemaliges Gasthaus, das von 3 alten Frauen, je nach Lesart Okkultistinnen oder Hexen, bewohnt wird. Es ist sozusagen das Hauptquartier einer Mörderbande (Anwalt, die 3 Damen, Apotheker), an die man sich wenden kann, wenn man lästig gewordene Mitmenschen loswerden möchte, ohne sie selbst zu beseitigen. Mordmittel sind thalliumdotierte Dinge, die in die Wohnungen der Opfer eingeschleust werden. Christie nimmt gleich zu Anfang des Romans Bezug auf die 4 Reiter der Apokalypse aus der „Offenbarung des Johannes“. Dort reitet der Tod das fahle Pferd!

13. Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dieter Meißner (Dresden) und Herrn Dr. Enno Logemann (Freiburg im Breisgau) sowie Frau Dipl.-Chemikerin Christiane Arndt (Koblenz), Herrn Dr. Herbert Desel (Berlin), Herrn Dr. Jürgen Kropf (Großauheim) und Herrn Joachim Lorenz (Karlstein am Main) für viele wertvolle Hinweise und Anregungen bei der Bearbeitung des Manuskriptes.

14. Literatur

- [1] Spiegel Panorama vom 15.03.2021. Partner mit Schwermetall vergiftet - Berlinerin muss nach Mordversuch mehr als zehn Jahre ins Gefängnis; <https://www.spiegel.de/panorama/justiz/berlin-zehneinhalb-jahre-haft-fuer-55-jaehrige-nach-mordversuch-mit-schwermetall-thallium-a-52cbdd09-4cec-4631-953d-edd3774cc53c> (abgerufen am 8.9.2021).
- [2] BZ-Berlin vom 18.02.2021 6:39 Uhr aktualisiert am 20.07.2021 14:14. Thalliumsulfat in Cola geschüttet Frau (55) soll Ex Rattengift gegeben haben – damit er sie nicht verlässt; unter <https://www.bz-berlin.de/berlin/mitte/frau-55-soll-ex-rattengift-gegeben-haben-damit-er-sie-nicht-verlaesst> (abgerufen am 08.09.2021).
- [3] Baselt RC. Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man. Twelfth edition, Biomedical Publications, Seal Beach, California, USA, 2020, 2056.
- [4] Meißner D. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Eine Einführung. Toxichem Krimtech 2011;78(3):447-452.
- [5] Meißner D, Klemm M, Zogbaum M. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Blei. Toxichem Krimtech 2011;78(3):453-464.
- [6] Müller D, Desel H. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Selen. Toxichem Krimtech 2012;79(1):5-16.
- [7] Klemm M, Meißner D. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Thallium. Toxichem Krimtech 2012;79(1):17-22.
- [8] Arndt T. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Quecksilber. Toxichem Krimtech 2012;79(2):51-60.
- [9] Arndt T. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Cadmium. Toxichem Krimtech 2012;79(3):127-136.
- [10] Schroeder C, Arndt T. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Arsen. Toxichem Krimtech 2015;82(3):327-339.

- [11] Schroeder C. Problematik, Klinik und Beispiele der Spurenelementvergiftung - Chrom. Toxichem Krimtech 2016;83(2):79-91.
- [12] Crookes W. On the Existence of a New Element, probably of the Sulphur Group. The Chemical News 1861 Vol. 3, No. 69, p 193-194; <https://books.google.li/books?id=6QcAAAAAAMAAJ&hl=de> (abgerufen am 08.09.2021).
- [13] Marshall JL, Marshall VR. Rediscovery of the elements: Thallium, Crookes, and Lamy. The Hexagon 2011, p 62–67.
- [14] Crookes W. Further remarks on the supposed new metalloid. The Chemical News 1861 Vol. III, No. 76, May 18, p 303; <https://books.google.li/books?id=6QcAAAAAAMAAJ&hl=de> (abgerufen am 09.09.2021).
- [15] <http://cnmnc.main.jp/> (abgerufen am 09.09.2021).
- [16] <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Crookesit> (abgerufen am 09.09.2021).
- [17] Crookes W. Researches on the atomic weight of thallium - A paper read before the Royal Society, June 20th, 1872. Printed at The Chemical News Office, London, 1874, p 1-82; <https://books.google.de/books?id=kzBPAAAAAYAAJ&hl=de> (abgerufen am 09.09.2021).
- [18] https://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_H%C3%A4ufigkeiten_chemischer_Elemente (abgerufen am 25.10.2021).
- [19] Search minerals by chemistry; <https://www.mindat.org/chemsearch.php?inc=Tl%2C&exc=&ima=0&essential=0&sub=Search+for+Minerals> (abgerufen am 09.09.2021).
- [20] Mineralienatlas - Fossilienatlas; <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralFindElement?lang=de> (abgerufen am 09.09.2021).
- [21] The mineralogy of thallium bzw. The mineralogy of potassium; <https://www.mindat.org/element/Thallium> bzw. <https://www.mindat.org/element/Potassium> (abgerufen am 25.10.2021).
- [22] Holleman AF, Wiberg E, Wiberg N. Hollemann-Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, 1995, p 1091-1104.
- [23] U. S. Department of the Interior. U. S. Geology Survey. Mineral Commodity Summaries 2020. Reston, Virginia, 2020; <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>; (abgerufen am 21.10.2021).
- [24] Jander G, Blasius E, Strähle J, Schweda E, Rossi R. Jander-Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 15. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 2002, 484.
- [25] Schaub G (Hrsg.). International Programme on Chemical Safety - Thallium - Environmental Health Criteria - (No. EHC 182). Genf, World Health Organization, 1996.
- [26] Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Verzeichnis der zugelassenen und amtlich anerkannten Mittel gegen Ratten und Hausmaus. Merkblatt Nr. 3. 21. Aufl., Braunschweig, 1974.
- [27] Blain R, Kazantzis G. Thallium. In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M. (eds.). Handbook on the Toxicology of Metals. Fourth ed., Academic Press, San Diego, 2015, 1229-1240.
- [28] Fuhrmeister AC. Vergiftungen - Panoramawechsel der letzten Jahrzehnte: Ergebnisse einer Literaturstudie. Dissertationsschrift, Universität Bonn, 2005, <https://bonndoc.ulb.uni-bonn.de/xmlui/bitstream/handle/20.500.11811/2229/0664.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (abgerufen am 21.10.2021).
- [29] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Informationen über zugelassene Pflanzenschutzmittel. Beendete Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln (Stand Januar 2021); https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/Beendete_PSM.html?nn=11031326 (abgerufen am 21.10.2021).
- [30] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Die Biozidverordnung. (Dort verschiedene Datenbanken zu Bioziden); https://www.baua.de/DE/Themen/Anwendungssichere-Chemikalien-und-Produkte/Chemikalienrecht/Biozide/Biozide_node.html (abgerufen am 21.10.2021).
- [31] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. Liste der Pflanzenschutzmittel in Deutschland mit Informationen über beendete Zulassungen (Stand Oktober 2021); https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/psm_uebersichtsliste.pdf?__blob=publicationFile&v=16 (abgerufen am 25.10.2021).
- [32] Jahns RH. Cleric solution for the specific gravity determination of small mineral grains. American Mineralogist 1939;24:116-122.
- [33] Blaschek W, Ebel S, Hackenthal E, Holzgrabe U, Keller K, Reichling J, Schulz V (Hrsg.). Hagers Enzyklopädie der Arzneistoffe und Drogen. Band 15 Sul-Tre. Thallium aceticum oxydatum - Thallium sulfuricum - [201]Thalliumchlorid-Injektionslösung. 6. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2007, 588-591.
- [34] Poudyal B, Shrestha P, Chowdhury YS. Thallium-201. [Updated 2021 Jul 21]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2021 Jan-; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK560586/> (abger. 10.11.2021)
- [35] Müller G-O. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. 5. Aufl., Hirzel, Leipzig, 1959.
- [36] Riedel-de-Haën-Aktiengesellschaft (Hrsg.). Reagenzien-ABC. Seelze-Hannover, Riedel-de-Haën, 1971.
- [37] Curry AS. Poison detection in human organs. Thomas, Springfield (Illinois), 1976.
- [38] Majumdar AK, Chakraborty MM. Paper chromatography in the separation of ions. III. separation of silver, copper and arsenic group elements. Analytica Chim Acta 1958;19:132-134.
- [39] Stoffmonographie Thallium - Referenz- und Human-Biomonitoring-(HBM)-Werte für Thallium im Urin. Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 2011;54(4):516-524.
- [40] Griepink B, Sager M, Tölg G. Determination of traces of thallium in various matrices. Pure and Applied Chemistry 1988;60(9):1425-1436.
- [41] Sager M, Tölg G. Spurenanalytik des Thalliums. In: Fresenius W, Günzler H, Huber W, Lüderwald I, Tölg G (Hrsg.). Analytiker-Taschenbuch, Volume 4, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, 443-466.
- [42] Locatelli C, Astara A, Vasca E, Campanella V. Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf. Environmental Monitoring and Assessment 1999;58(1):23-37.

- [43] Das AK, Chakraborty R, Cervera ML, Guardia de la M. Determination of thallium in biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2006;385(4):665-670.
- [44] Karbowska B. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016;188(11):640 (Seiten 1-19).
- [45] Geldmacher-von Mallinckrodt M. Einfache Untersuchungen auf Gifte im klinisch-chemischen Laboratorium. Stuttgart, Thieme, 1976:179-181.
- [46] Rehkämper M, Nielsen SG. The mass balance of dissolved thallium in the oceans. *Marine Chemistry* 2004;85:125-139.
- [47] Peter AL, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ Int* 2005;31(4):493-501.
- [48] Migaszewski ZM, Gałuska A. Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2021;20:5-30.
- [49] Brindle R (Bristol). Cretaceous-Paleogene (K-Pg) mass extinction: the fatal toxic role of thallium and other metals. https://www.researchgate.net/publication/350793343_Thallium_and_the_Dinosaur_Extinction_Cretaceous-Paleogene_K-Pg_Mass_Extinction_the_fatal_toxic_role_of_Thallium_and_other_metals (abgerufen am 25.10.2021).
- [50] Jackson AP. The Chicxulub impactor: comet or asteroid? *Astronomy Geophysics* 2021;62(3):3.34-3.37.
- [51] Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. LIS-Berichte Nr. 64. Hans-Dieter Winkler. Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen. Fraunhofer IRB Verlag, 1986; <https://www.irbnet.de/daten/rswb/87009500964.pdf> (abgerufen am 21.10.2021).
- [52] Verein Deutscher Zementwerke e.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie. Zement-Taschenbuch. 51. Ausgabe, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2008, Seiten 41-44.
- [53] Bundeskartellamt. Sektoruntersuchung Zement und Transportbeton. Abschlussbericht gemäß § 32e GWB - Juli 2017; https://www.bundeskartellamt.de/SharedDocs/Publikation/DE/Sektoruntersuchungen/Sektoruntersuchung%20Zement%20und%20Transportbeton.pdf?__blob=publicationFile&v=4 (abgerufen am 21.10.2021).
- [54] Kurz H, Schulz R, Römheld V. Anbauempfehlungen für mit Thallium belastete Böden: Einfluss von Pflanzenart und Sorte auf die Thalliumaufnahme. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, 2002; <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/37854> (abgerufen am 04.11.2021).
- [55] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Berichte zur Lebensmittelsicherheit. Monitoring 2019. Thallium. BVL, 2020; https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/01_Lebensmittel/01_Aufgaben/02_AmtlicheLebensmittelueberwachung/04_Monitoring/lm_monitoring_node.html (abgerufen am 04.11.2021).
- [56] Grimalt JO, Ferrer M, Macpherson E. The mine tailing accident in Aznocolar. *Science Total Environment* 1999;242:3-11.
- [57] Reichl F-X. Taschenatlas Toxikologie. 3. Aufl., Thieme, Stuttgart New York, 2009, 178-179.
- [58] Müller-Plathe O. Kalium. In: Gressner AM, Arndt T (Hrsg.). *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik. Band 2 G-O*, 3. Aufl., Springer, Heidelberg, 2019, 1306-1308.
- [59] Stryer L. *Biochemie. Membrantransport. Spektrum der Wissenschaft Verlagsges., Heidelberg*, 1990, 985-1010.
- [60] Genchi G, Carocci A, Lauria G, Sinicropi MS, Catalano A. Thallium use, toxicity, and detoxification therapy: an overview. *Appl Sci* 2021;11:8322 doi.org/10.3390/app11188322
- [61] EPA Toxicological review of thallium and compounds. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, September 2009, 1-87.
- [62] Kemnic TR, Coleman M. Thallium Toxicity. [Updated 2021 Jul 18]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2021 Jan-; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513240/> (abgerufen am 10.11.2021).
- [63] Mercurio-Zappala M, Hoffmann RS. Thallium. In: Nelson LS, Howland MA, Lewin NA, Smith SW, Goldfrank LR, Hoffmann RS (eds.). *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*. 11th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2019, p 1350-1356.
- [64] Campanella B, Colombaioni L, Benedetti E et al. Toxicity of thallium at low doses: a review. *Int J Environ Res Public Health* 2019;16:4732; doi:10.3390/ijerph16234732.
- [65] Twining BS, Twiss MR, Fisher WS. Oxidation of thallium by freshwater plankton communities. *Environ Sci Technol* 2003;37:2720-2726.
- [66] Arnold W, Herzberg JJ, Ludwig E, Sturde H. Die Dynamik des Haarausfalls bei Thallium-Vergiftung - Eine Korrelation klinischer, histologischer und toxikologischer Befunde. *Arch Klin Exp Dermatol* 1964;213:396-414.
- [67] Madea B, Mußhoff F (Hrsg.). *Haaranalytik - Technik und Interpretation in Medizin und Recht*. Deutscher Ärzteverlag, Köln, 2004, p 25, 36, 281.
- [68] Heitland P und Köster HD. Human biomonitoring of 73 elements in blood, serum, erythrocytes and urine. *J Trace Elements Medicine Biology* 2021;64:126706 (Seiten 1-13).
- [69] Hoffmann RS. Prussian blue. In: Nelson LS, Howland MA, Lewin NA, Smith SW, Goldfrank LR, Hoffmann RS (eds.). *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*. 11th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2019, p 1357-1361.
- [70] Madea B. Der Fall Rohrbach. Festvortrag auf dem XIX. GTFCh-Symposium. *Toxicchem Krimtech* 2016;83(1):45-58.
- Trivia: Agatha Christie. *Das Fahle Pferd*. Scherz, 2003 (ISBN: 978-3-5025-1895-2).
Chavier Sebastián. *Thallium*. Wagenbach, 2015 (ISBN 978-3-8031-3272-7)