

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

501

Anorganischer Lehramtsvortrag

Forensische Chemie

Sonja Anna Lauer

WS 1993/94

Gliederung

Einführung

1. Methoden der Polizei

1.1 Fingerabdrücke

1.2 Blutspurennachweise

2. Anorganische Gifte

2.1 Arsen

2.2 Thallium

2.3 Zyankali

2.4 weißer Phosphor

3. Organische Gifte

Einführung

Der Begriff „Forensische Chemie“ leitet sich von dem lateinischen Wort *forum*= Marktplatz ab. Analog der forensischen Medizin befaßt sich die forensische Chemie mit Dingen, die „ auf dem Marktplatz“ behandelt werden, d.h. mit Vorgängen von öffentlichem Interesse. Alle Anwendungsgebiete im kriminalistischen sowie gerichtskemischen Bereich fallen unter diese Kategorie.

1. Spurensicherung der Polizei

1.1 Fingerabdrücke

Fingerabdrücke entstehen durch Berühren der Hautleisten mit dem Spurenläger, der jede glatte Oberfläche, wie ein Telefonhörer, eine Waffe, ein Spiegel o.ä., sein kann.

Das Papillarlinienbild jedes einzelnen Menschen ist individuell festgelegt, so daß auf Grund des Fingerabdrucks eine Identifizierung der Person möglich ist.

Versuch 1: Fingerabdrucknachweis durch Adhäsion (Folie 1)

Geräte: saubere, trockene Glasplatte, Overheadprojektor, Pinsel

Chemikalien: Feiner Kohlenstaub

Durchführung: Ein Fingerabdruck wird auf der Glasplatte durch Aufdruck der Hand hergestellt. Dann wird dieser mit dem Kohlenstaub fein überstrichen und das entstehende Bild mit dem Overheadprojektor sichtbar gemacht.

Auswertung: In der Haut befinden sich Schweißdrüsen, die den Schweiß ausscheiden und durch die Hautporen nach außen abgeben. Dort bildet er einen Materialfilm, der sich in Form des Papillarlinienbildes auf einer glatten Oberfläche abzeichnet.

Die Nachweismethode macht sich die Adhäsionsfähigkeit des Schweißes zu Nutze. der Kohlenstaub haftet an den mit Schweiß bedeckten Stellen besser als auf der glatten Glasfläche, er ordnet sich somit der Schweißspur folgend an.

Versuch 2: Fingerabdrucknachweis mit Ninhydrin (Folie 2)

Geräte: Blatt weißes Papier, Sprühvorrichtung, Stativmaterial

Chemikalien: 0,5g Ninhydrin in 100ml Aceton mit 4g Essigsäure (98%)

Durchführung: Mit der Hand wird ein Abdruck auf die weiße Papierunterlage getätigt. Diese wird anschließend aus ca. 30 cm Abstand (im Abzug!) mit Ninhydrinlösung besprüht. Nach etwa 10 min entsteht ein violettes Bild in Form des Fingerabdrucks.

Auswertung: Die im Schweiß vorhandenen Aminosäuren reagieren mit dem Ninhydrin in der auf der Folie angegebenen Weise zu einem Farbeindruck, der das Papillarlinienbild des Fingerabdrucks auf dem Papier abzeichnet.

Diese Reaktion ist irreversibel und kann daher nur auf Papieren Anwendung finden, welche nicht mehr gebraucht werden, nicht also auf Dokumenten o.ä..

1.2 Blutnachweise

Obwohl heute Blutflecke bereits verschiedener Blutgruppen zuzuordnen sind, ist es noch verhältnismäßig kurz her, daß man überhaupt Blutflecke als solche erkennen lernte, und ihre Unterscheidungsmöglichkeit von Farb- oder Beizflecken..

1863 wurde von dem deutschen Chemiker C.F.Schönbein erstmals ein spezifischer Blutnachweis mittels Behandlung des Flecks mit Wasserstoffperoxidlösung vorgestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden Blutflecke nach Farbe und Geruch beurteilt und hatten bei Fehlen eines Augenzeugen keine endgültige Beweiskraft.

Versuch 3: Reaktion des Blutes mit H₂O₂ (Folie 3)

Geräte: Becherglas (250 ml)

Chemikalien: ca.. 50 ml Blut, 5 ml 3%-ige H₂O₂-Lsg.

Durchführung: Bei Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung zum Blut ist sofort eine starke Schaumbildung zu beobachten.

Auswertung: Im Blutplasma befindet sich das Enzym Peroxidase, welches den Zerfall von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff katalysiert. Der frei werdende Sauerstoff schäumt die im Plasma vorliegenden Eiweiße auf.

Mit weitaus empfindlicheren Reagenzien können heute auch geringe Blutspuren, die mit dem bloßen Auge nicht mehr wahrnehmbar sind, als solche kenntlich gemacht werden.

Versuch 4: Blutspurennachweis mit Luminol (Folie 4)

Geräte: weißes Leintuch, Stativmaterial, Wanne

Chemikalien: 0,05 g Aminophthalsäurehydrazid (Luminol) in 5 ml Natronlauge (c= 1,25 mol/l), 3%-ige H₂O₂-Lsg., Blut

Durchführung: Das Leintuch wird mit Blut befleckt, anschließend unter fließendem Wasser ausgewaschen, so daß der Blutfleck nur noch schwach erkennbar ist, und getrocknet. Anschließend werden hintereinander die Wasserstoffperoxidlösung und die Luminol-lösung auf das Tuch gegeben. Es tritt eine intensiv blaue Chemolumineszenz auf, die im Dunkeln beobachtet wird.

Ein sauberes Tuch, auf welchem diese nach Zugabe der Versuchslösungen aufbleibt, fungiert als Blindprobe.

Auswertung: *Die im Blut vorhandenen dreifach positiv geladenen Eisenionen sind katalytisch für den Zerfall des Wasserstoffperoxides verantwortlich.
Der hierbei freiwerdende Sauerstoff reagiert mit dem Luminol unter Auftreten von Chemolumineszenz.
Die Katalysewirkung der Eisenionen verläuft nach dem in Folie 5 beschriebenen Haber - Weiss - Mechanismus.*

2. Anorganische Gifte

2.1 Arsen

Arsen war in Form des As_2O_3 , Arsenik, bereits im Mittelalter als Mordgift bekannt und fand seine breiteste Anwendung als solches im 14. Jh..

Arsenik ist geruchs- und geschmacksneutral, und die Vergiftungserscheinungen wie Blässe, Durchfall, kalter Schweiß und fliegender Puls waren von herkömmlichen Krankheitsbildern nicht zu unterscheiden.

Die für den Menschen toxische Dosis beträgt 100-500 mg. Arsenionen binden die Enzyme im Körper, die Sulfhydrylgruppen enthalten, was eine Kapillarlähmung zur Folge hat, die letztlich ausschlaggebend für die Toxizität ist.

1786 wurde erstmals von Hahnemann festgestellt, daß bei Zugabe von Salzsäure und Schwefelwasser zu einer mit Arsenik vergifteten Probe ein gelber Niederschlag ausfällt.

Versuch 4,5: Arsennachweis nach Hahnemann (Folie 5)

Geräte: *Demonstrationsreagenzglas*

Chemikalien: *H₂S-Wasser, Arsenprobe, halbkonz. Salzsäure*

Durchführung: *Beim Zusammengeben der Chemikalien (im Abzug!) ist ein dichter gelber Niederschlag zu beobachten.*

Auswertung: *Bei dem auftretenden Niederschlag handelt es sich um As_2S_3 .*

1836 entdeckte der Gerichtschemiker Marsh (1794 - 1846) eine eindeutige Nachweismethode für Arsen, die in abgewandelter Form bis heute Anwendung findet bei forensischen Untersuchungen.

Versuch 5: Marshe Probe (Folie 5)

Geräte: *Reagenzglas mit Aufsatz von gebogenem, nach vorn spitz zulaufendem Glasrohr, Bunsenbrenner, Reagenzglashalter, Reagenzglasständer, Porzellanschale*

Chemikalien: Arsenhaltige Probe, Zinkgranalien, festes Kupfersulfat, konz. Salzsäure

Durchführung: Im Reagenzglas werden die zu untersuchende Probe, eine Spatelspitze CuSO_4 und einige Zinkgranalien vorgelegt.
Nach Zugabe von etwa 1 ml Säure wird das Reagenzglas mit dem Aufsatz verschlossen. Es ist eine heftige Reaktion und Gasentwicklung zu beobachten. Das Gas wird an der zulaufenden Glasspitze, aus der es ausströmt, entzündet, und verbrennt mit fahlblauer Flamme.
Hält man eine kalte Porzellanschale über die Flamme, so scheidet sich an dieser ein dunkelgrauer Metallspiegel ab.

Der Versuch ist im Abzug durchzuführen!

Auswertung: Bei Säurezugabe wird das Zink unter der Katalyse der Kupferionen oxidiert, die Protonen der Säure werden reduziert. Der hierbei entstehende Wasserstoff in statu nascendi setzt sich mit den in der Probe vorhandenen Arsenionen zu Arsin um. AsH_3 ist ein Gas, welches aufsteigt und beim Anzünden verbrennt.
Bei geringerer Sauerstoffzufuhr und/oder Abkühlen der Flamme ist die Verbrennung unvollständig, so daß metallisches Arsen entsteht, welches sich als Spiegel an der Porzellanschale niederschlägt.

Die Empfindlichkeit dieses Nachweises liegt bei 1/10 Mikrogramm Arsen.

Nach der allgemeinen Verbreitung dieser Nachweismethode ist die Anzahl der Arsenvergiftungen stark zurückgegangen, heute tritt das 'klassische Mordgift' als solches so gut wie nicht mehr auf in den Labors der Gerichtsmediziner.

2.2 Thallium

Bis in die fünfziger Jahre waren die verbreitetsten Rattengifte auf Thalliumbasis, wodurch dieses hochgiftige und heute als krebserregend eingestufte Metall, bzw. seine Verbindungen eine weite Verbreitung fanden..

Die für den Menschen letale Dosis beträgt 10 - 15 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Das Thallium wirkt als Nervengift, vermutlich analog den Vergiftungswirkungen von Blei- oder Quecksilberverbindungen.

Da Thallium vom menschlichen Organismus nur sehr langsam und schlecht ausgeschieden wird, kann eine Thalliumvergiftung noch Monate später aus dem Blut oder Urin des Opfers nachgewiesen werden.

Versuch 6: Thalliumnachweis aus schwefelsaurer Lösung mit Rhodamin B (Folie 7)

Geräte: Erlenmeyerkolben, Schütteltrichter, Stativmaterial, UV - Lampe

Chemikalien: schwach schwefelsaure TlCl_3 -Lsg., Toluol, Rhodamin B

Durchführung: Im Schütteltrichter wird die Thalliumsalzlösung mit dem Toluol vermischt, zu dem zuvor etwas Rhodamin B zugesetzt wurde. Nach Entmischen der wäßrigen und der organischen Phase, zeigt die organische Phase eine starke Rotfluoreszenz, die bereits mit bloßem Auge wahrnehmbar ist, und bei Bestrahlen mit der UV-Lampe noch intensiviert wird.

Eine Blindprobe aus Rhodamin B, Toluol und verdünnter Säure zeigt diese Erscheinung nicht.

Auswertung: *Das Thallium wird in Form von Tetrachlorothalliat-Komplexen an das Rhodamin B angelagert. Das entstehende Produkt löst sich in der organischen Phase. Ursache für die Fluoreszenz ist wahrscheinlich eine definierte Mesomerieform des Farbstoffs Rhodamin B, welche durch die Anwesenheit von $[TlCl_4]$ stabilisiert wird.*

Wegen der Cancerogenität von Thalliumverbindungen werden diese in modernen Rattengiften nicht mehr verwendet. Die heutigen organischen Wirkstoffe in diesen Giften sind außerdem auf den schnelleren Blutkreislauf der Nagetiere ausgerichtet, so daß sie beim Menschen keine schweren oder gar tödlichen Vergiftungen auslösen, selbst bei größerem Verzehr.

2.3 Cyanid

Cyanide, besonders Zyankali, werden als relativ häufig verwendete Suicidgifte registriert, Fremdvergiftungen mit Cyanidverbindungen sind dagegen äußerst selten. Die Toxizität der Cyanide beruht in erster Linie auf der hohen Komplexstabilität von Eisencyanokomplexen. So bindet Cyanid im Körper die Eisenionen aus dem Enzym Cytochromoxidase und führt so zu einer intrazellulären Erstickung.

Versuch 7: Cyanidnachweis als Berliner Blau (Folie 8)

Geräte: *Demonstrationsreagenzgläser, Halter*

Chemikalien: *Cyanidhaltige Probe, frisch bereitete Eisen(II)-Lösung, Eisen(III)-Lösung*

Durchführung: *Zur vorbereiteten Probe werden im Demonstrationsreagenzglas nacheinander die beiden Eisensalzlösungen gegeben. Es ist darauf zu achten, daß der pH-Wert im sauren Bereich liegt, da sich im basischen Eisenhydroxid bildet, und der Eisencyanokomplex nicht ausgebildet wird. Es fällt ein dichter blauer Niederschlag, der als Berliner Blau bezeichnet wird.*

Auswertung: *Bei Zugabe der Eisenionen unterschiedlicher Oxidationszahlen entsteht zunächst der äußerst stabile Hexacyanoferratkomplex, welcher sich anschließend mit den dreiwertigen Eisenionen zu einem Eisendoppelsalz umsetzt. Die tiefblaue Farbe des Komplexes wird durch das Nebeneinander von Eisenionen verschiedener Oxidationsstufen hervorgerufen, welches Charge-Transfer-Effekte zwischen ihnen bedingt.*

Natürlich kommt Cyanid in verschiedenen Obstkernen vor; besonders hoch ist seine Konzentration in bitteren Mandeln. Eine Bittermandel enthält gewöhnlich etwas weniger als 1 mg Cyanid, d.h. der Verzehr von 60 bis 70 Mandeln ist für einen Erwachsenen tödlich.

Versuch 8: Nachweis von Cyanid aus Bittermandeln (Folie 9,10)

Geräte: Küchenmixer, Porzellanschale, Glastrichter, Bechergläser, Stativmaterial, Rundfolter, Demonstrationsreagenzgläser

Chemikalien: bittere Mandeln, HNO_3 - Lsg. ($c=0,1 \text{ mol/l}$), Lsg. von Chloramin - T [Lösung 1], Pyridinlösung [Lösung 2] , Lösung von 1,3 - DMB [Lösung 3]

Durchführung: Die bitteren Mandeln werden zermahlen, der Brei mit dest. Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure behandelt und filtriert.
Das Filtrat wird mit den Lösungen 1,2 und 3 behandelt. (Diese Lösungen waren eine Leihgabe der Gerichtsmedizin Marburg.)
Es ist eine Violettfärbung der Reagenzglaslösung zu beobachten.

Auswertung: In der Bittermandel liegt Cyanid im Amygdalin gebunden vor. Beim Zermahlen der Mandel und Absenken des pH-Wertes wird es als HCN freigesetzt, welches sich in der Reaktionsflüssigkeit löst und dort nachgewiesen werden kann.
Die Nachweisreaktion verläuft analog den Angaben auf Folie 10.

Dieser Nachweis ist so empfindlich, daß anhand der Farbtiefe des auftretenden Violettons sogar halbquantitative Aussagen über die vorliegende Cyanidkonzentration gemacht werden können.

2.4 Weißer Phosphor

Ein starkes anorganisches Gift, welches heute jedoch höchstens noch unter Chemikern Verbreitung findet, ist elementarer weißer Phosphor.

Die letale Dosis beträgt 100 mg; seine Giftwirkung beruht auf einer irreversiblen Störung des Kohlenhydratstoffwechsels.

Versuch 9: Probe von Mitscherlich (Folie 11)

Geräte: Heizpilz, Rundkolben (500 ml), Stativmaterial, Steigrohr (ca. 50 cm)

Chemikalien: weißer Phosphor, dest. Wasser

Durchführung: Der Phosphor wird unter Wasser in den Rundkolben gegeben, auf dessen Öffnung das Steigrohr aufgesetzt ist.
Mit dem Heizpilz wird das Wasser zum Sieden erhitzt. Nach ca. 8 min ist eine Phosphorflamme zu beobachten, die im Steigrohr nach oben steigt und am oberen Rand abbrennt. Sie wird nur in völliger Dunkelheit wahrgenommen, dann aber mit großer Deutlichkeit.

Auswertung: Der aufsteigende Wasserdampf nimmt den Phosphor fein verteilt mit nach oben, wo dieser sich bei Kontakt mit dem Luftsauerstoff selbst entzündet und mit charakteristischer Phosphorflamme abbrennt.

3. Organische Gifte

In unserer Zeit treten Vergiftungen mit organischen Substanzen weitaus häufiger auf als mit anorganischen. Besonders der breite Einsatz organischer Pharmaka hat dazu geführt, daß organische Gifte mehr oder weniger jedermann zugänglich sind, ein Umstand, der sich in steigendem Mißbrauch äußert.

Am häufigsten ist der Mißbrauch von Schlafmitteln. Die verbreitetsten Schlafmittel enthalten als Wirkstoff Benzodiazepine, wie z.B. Diazepam, welches unter dem Präparatsnamen „Valium“ vertrieben wird.

Die Struktur und Wirkungsweise dieser Diazepine ist auf Folie 12 erläutert.

Im Körper wird der Wirkstoff abgebaut und das Abbauprodukt mit dem Urin ausgeschieden.

Versuch 10: Chromatogramm von Benzodiazepinen (Folie 13-15)

Geräte: DC-Kammer, DC-Platte, Sprühhvorrichtung, Vorrichtung zum Auskochen von Urin [vorhanden im Gerichtsmedizinischen Institut], Stativmaterial

Chemikalien: Urinprobe, Vergleichslösungen von Diazepam, Nitrazepam und Bromazepam, konz. Salzsäure, festes NaNO_2 , Sprühreagenz: N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin

Durchführung: Der Urin wird in konz. Salzsäure gekocht, und anschließend wird eine Probe hiervon auf die DC-Platte aufgetragen, sowie Vergleichsproben der Benzodiazepine. Die Platte wird in eine DC-Kammer gestellt, deren Boden mit konz. Salzsäure bedeckt ist. Bei Zugabe von festem NaNO_2 in die Kammer ist eine Gasentwicklung in dieser zu beobachten. In der verschlossenen Kammer entwickeln sich nitrose Gase. Nach 10 min wird die DC-Kammer geöffnet (Abzug!), die Platte herausgenommen und mit einer Lösung aus N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin besprüht. Das Chromatogramm wird erkennbar. Die einzelnen Proben hinterlassen violette Farbeindrücke charakteristischer Färbung und Laufhöhe.

Auswertung: Das Kochen des Urin mit Salzsäure bewirkt die Hydrolysierung des Diazepam-Ausscheidungsproduktes. Bei Zugabe von Natriumnitrit zur Salzsäure entsteht das Nitrosylkation, welches als Diazotierungsreagenz wirkt. Es diazotiert die Aminogruppe des Abbauproduktes an der Stelle des Chromatogrammes, bis zu der es zum Zeitpunkt der NaNO_2 - Zugabe gelaufen ist. Durch Besprühen mit der Kupplungskomponente N(1-Naphthyl)-ethylendiamin wird der Azofarbstoff hergestellt, dessen ausgedehntes π - Elektronensystem Ursache für den Farbeindruck ist.

Literaturangaben

Einführung in das anorganisch chemische Praktikum, Jander/Blasius, Stuttgart 1987

Tote geben zu Protokoll, I. Wirth, Berlin 1988

Arzneimittelwirkungen, Mutschler

Pharmakologie und Toxikologie, Forth, W., 3. Aufl., Mannheim 1980

Forensische Toxikologie, Pohl, Gerhard

Handbuch der Spurenanalyse, Koch, O. G., Berlin/Heidelberg 1965

Analytische Verfahren der naturwissenschaftlichen Kriminalistik, Machata, Dr G., in: Fortschritte in der chemischen Forschung, 1966

Über die nachträgliche Aufklärung eines Kapitalverbrechens durch naturwissenschaftliche Untersuchungsverfahren, Brünning, A., Arch. Kriminol., 1963

Fluorometrische Mikrobestimmung von Thallium mit Rhodamin B, Kisser, W., Arch. Toxikol. 20, 1963

Entwicklung und Bedeutung naturwissenschaftlicher Kriminaltechnik, Martin, E., in: Naturwissenschaften 60, 1973

Moderne Analyseverfahren in der Gerichtlichen Chemie, Bäumele, J., in: Naturwissenschaften 64, 1977

- Adhäsion:
- Haftwirkung zwischen einer festen Grenzfläche und einer individuellen Phase
 - tritt durch zwischenmolekulare Kräfte und durch Van der Waals Kräfte auf
 - die zu adsorbierende Substanz lagert sich in die freien Gitterplätze der Oberfläche ein.

zu adsorbierende Substanz: Reuß H_2O

Grenzfläche: Schweißschicht bzw. Glasplatte

Schweiß:



unebene Oberfläche durch
 lose gebundene H_2O -Moleküle
 und Lipide

Glas:



glatte Oberfläche
 aus geschliffener
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ -Struktur

Versuch II

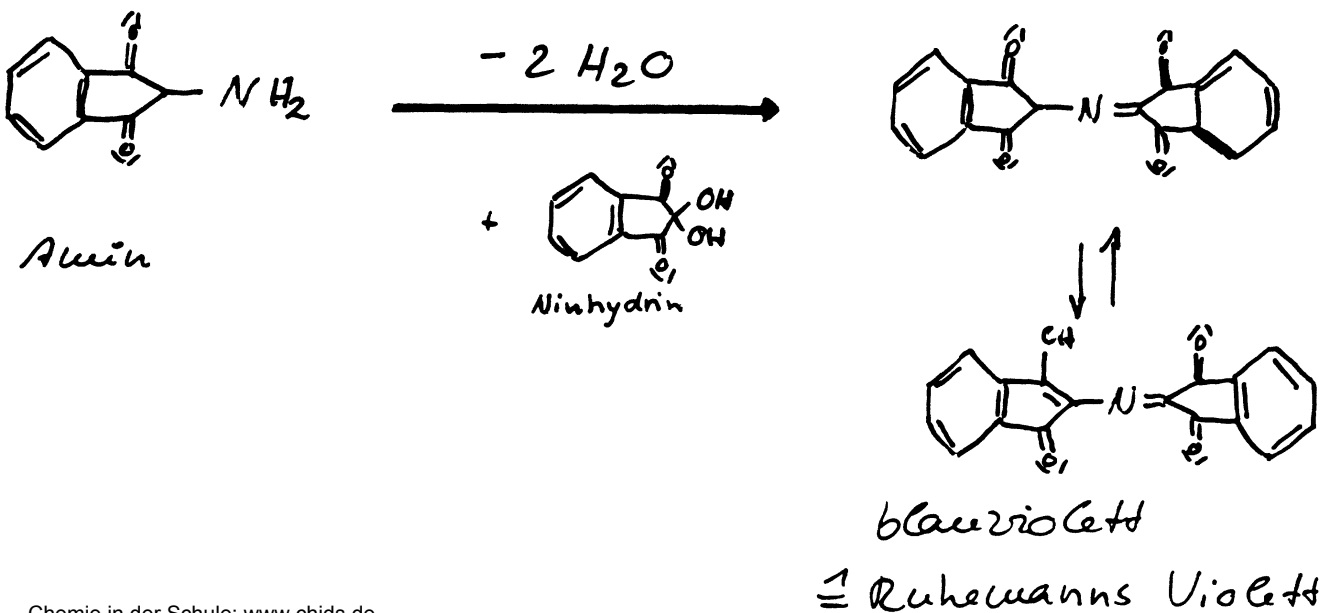
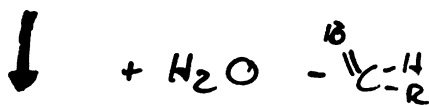
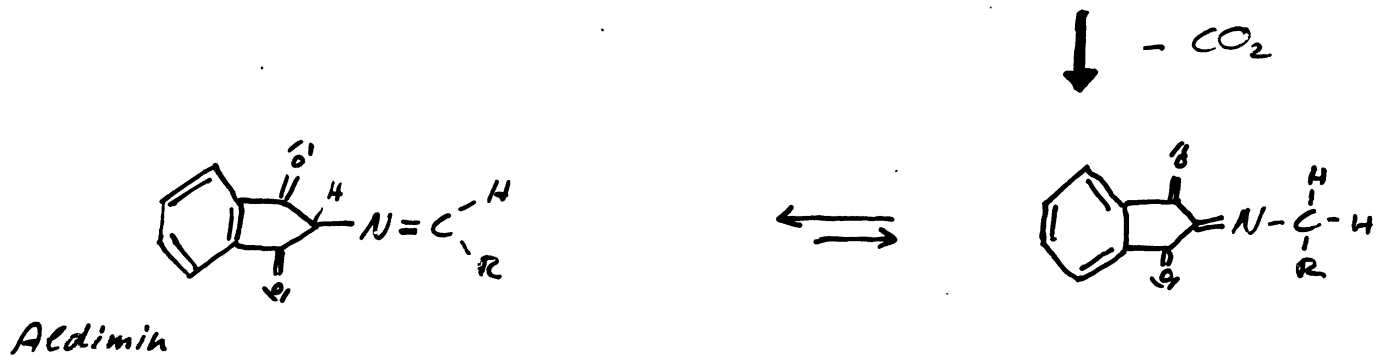
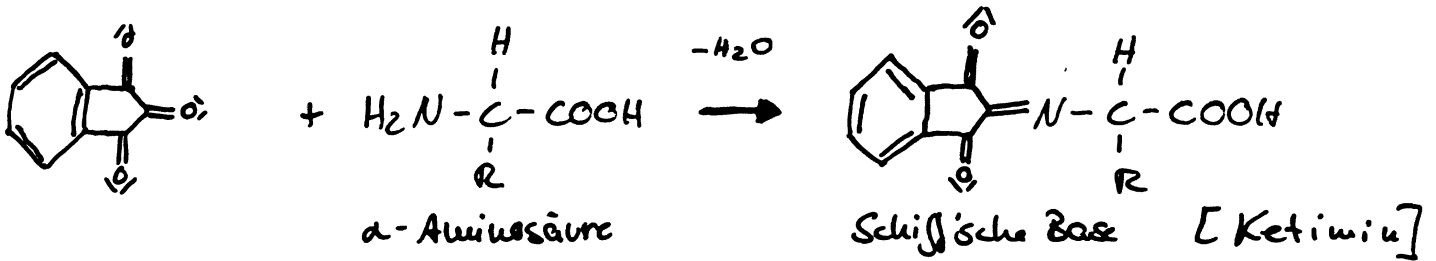
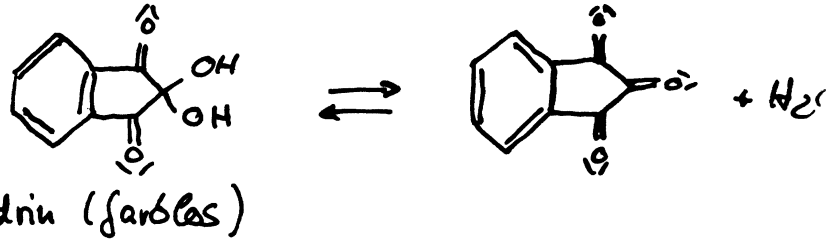
Nachweis der Aminosäuren im Schweiß

Nachweisreagenz:

100 µl Aceton
4 g Essigsäure (98%ig)

0,5 g Ninhydrin

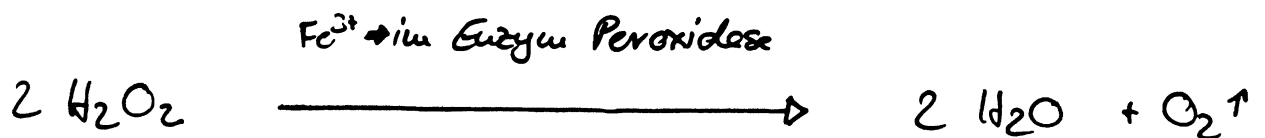
Reaktionsverlauf:



Blut

- 40% Blutkörperchen:
- Erythrocyten (rote Blutkörperchen), enthalten Hämoglobin, sorgen für Sauerstofftransport
 - Leukozyten (weiße Blutkörperchen)
 - Thrombocyten (Blutplättchen)
- 60% Blutplasma:
- Lösung niedermolekularer Substanzen und Proteine, vorwiegend Glycoproteine und Lipoproteine
 - Blutzucker, Blutfett, stickstoffhaltige Stoffwechselprodukte, anorganische Salze
 - Enzyme [z.B. Peroxidase]

Versuch III Reaktion des Blutplasmas mit H_2O_2



- ⇒ freigesetzter Sauerstoff schäumt die im Plasma vorliegenden Eiweiße auf
↳ es bildet sich ein weißer Schaum

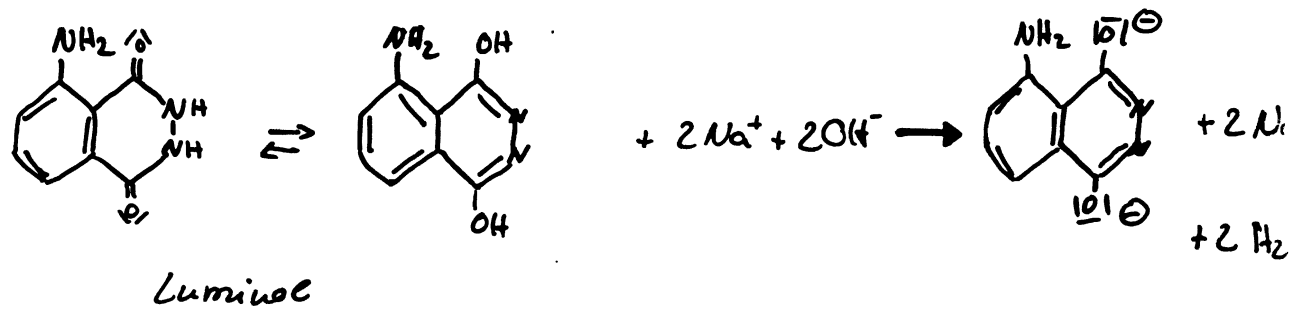
Versuch IV Blutspurennachweis mit Luminol

Lsg. 1: 0,05 g Luminol [3-Aminophthalsäurehydrazid]
in 5 ml NaOH-Lsg. (c = 1,25 mol/l)

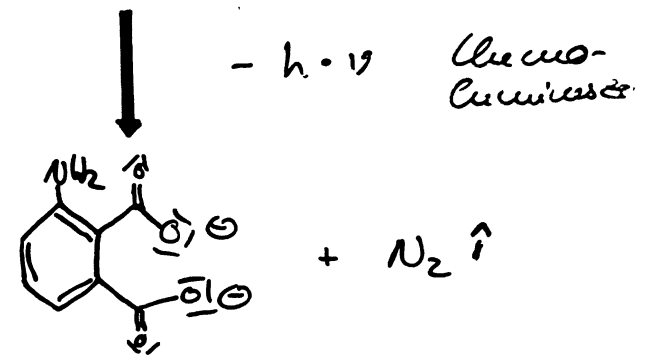
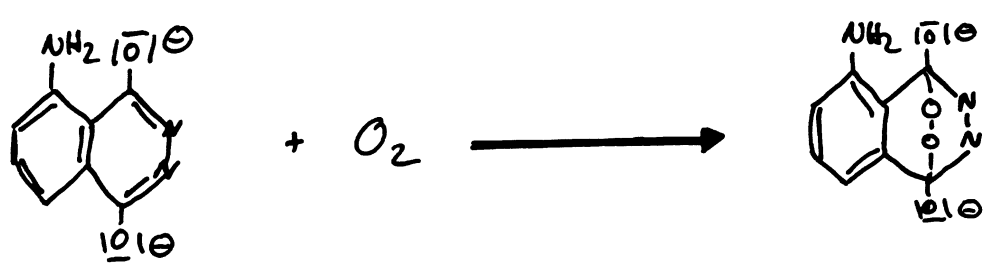
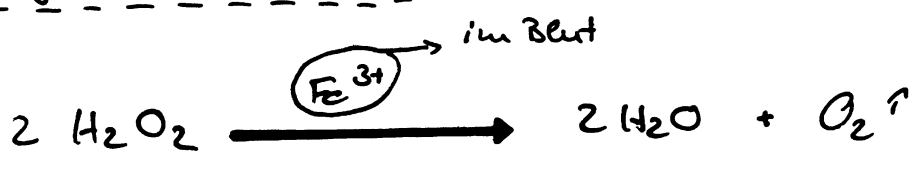
Lsg. 2: 3%-ige H₂O₂-Lösung

Reaktionsverlauf:

Bereiten von Lsg. 1:

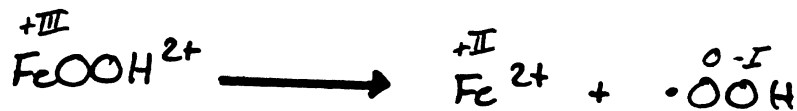
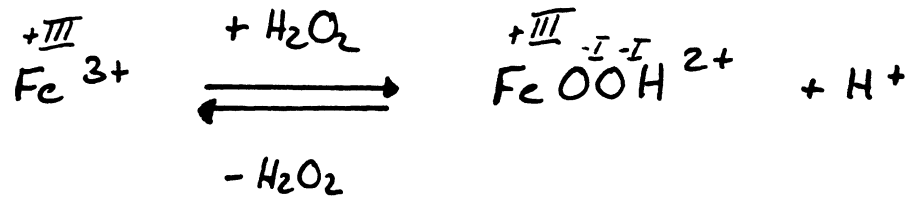


Reaktion auf dem Leinentuch:

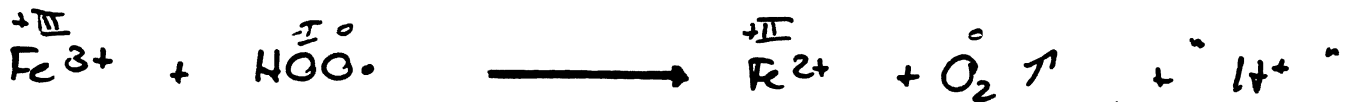
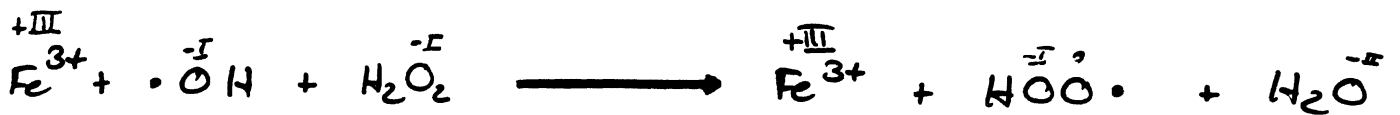


Katalysierung der Fe^{3+} -Ionen im Blut bei dem Zerfall von H_2O_2 :

Start:



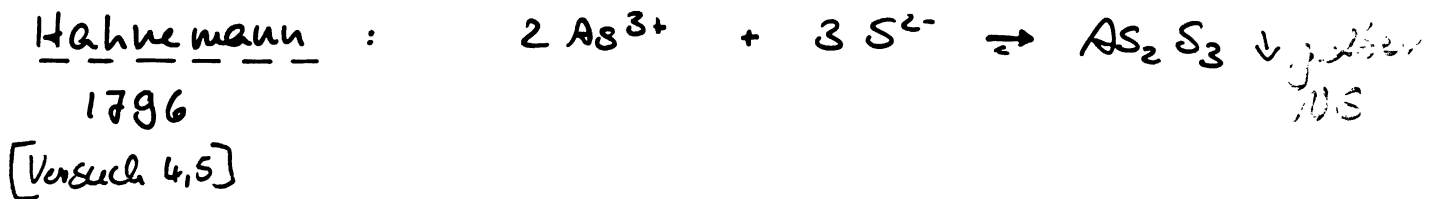
Kette:



(Haber-Weiss-Mechanismus)

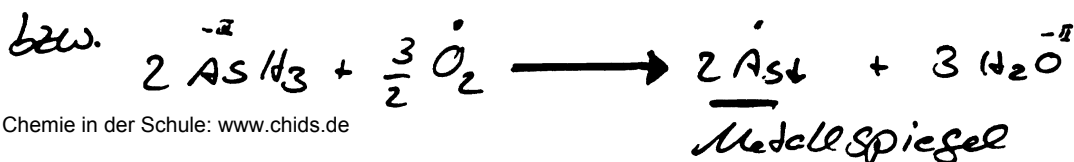
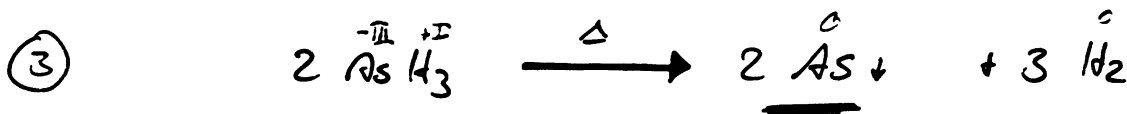
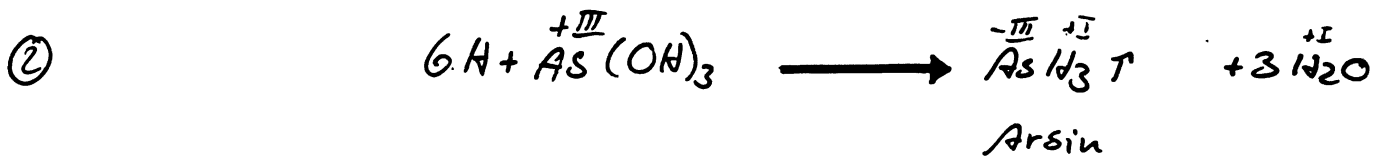
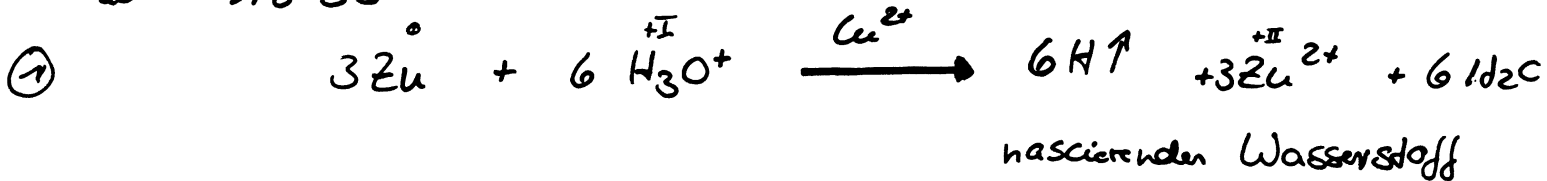
ARSEN

- ▶ Vorkommen : Rattengifte, Ameisenvertilgungsmittel, Arsenik (As_2O_3)
- ▶ letale Dosis : 100 - 500 mg
- ▶ Toxikologie : Arsenionen binden Enzyme, die Sulfhydrylgruppen enthalten; Kapillarlähmung
- ▶ Nachweis : - aus Mageninhalt / Speisereste



Marske Probe : Versuch V

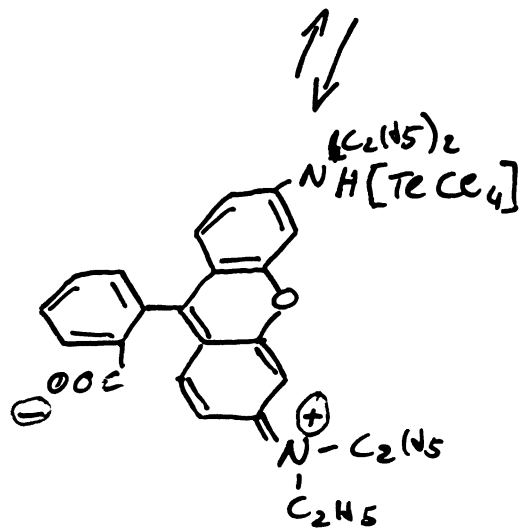
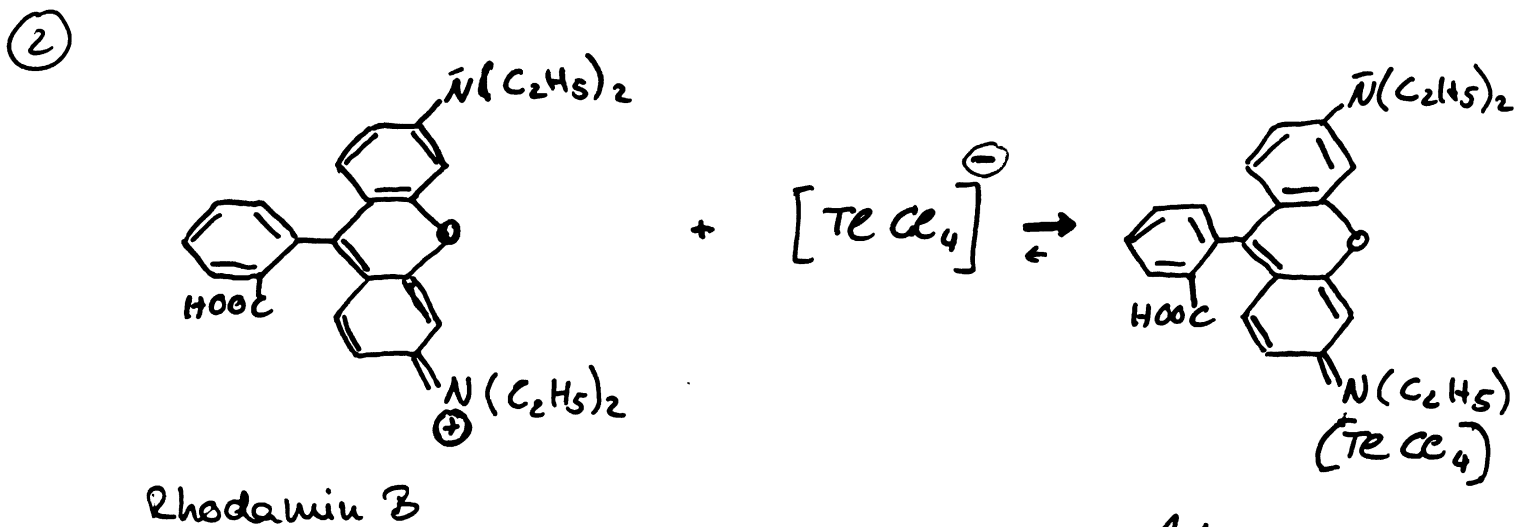
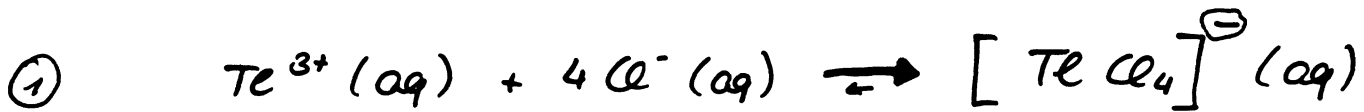
ab 1836



THALLIUM

Gruppe VII
VI

- Vorkommen: Rattengift [Zelio®], als Tl_2SO_4 , Halbleiter, Photozellen
- letale Dosis: 10-15 µg pro kg Körpergewicht
- Toxikologie: Nervengift, allgemeines Zellgift, [stark kancerogen]
- Nachweis: Reaktion aus saurer Lsg. mit Rhodamin B Versuch VI
 - schwach schwefelsaure $TlCl_3$ -Lsg., ausgeschüttelt mit Rhodamin B / Toluol



Orange-rosafarb Fluoreszenz

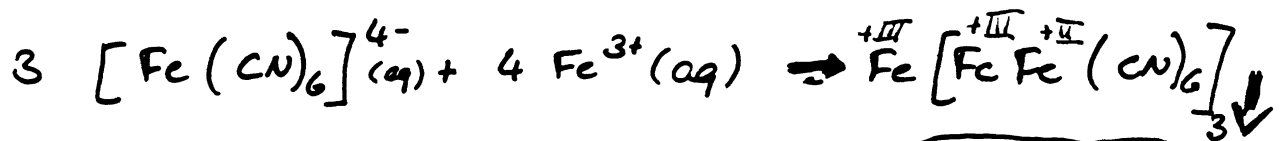
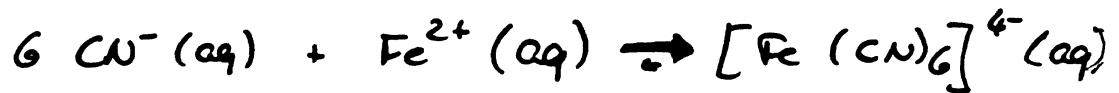
CYANID

- Vorkommen: Bittere Mandeln, in Pulverform als Zyanid $[KCN]$
- Letale Dosis: 50 - 60 mg (ca. 60 - 70 Mandeln)
- Toxikologie: Bindet Fe^{3+} -Ionen in Enzym Cytochromoxidase führt zu intrazellulärer Erstickung

Versuch VII Nachweis als Berliner Blau

Mageninhalt wird mit Mineralsäure umgesetzt, freigesetztes HCN mit N_2 -Strom aus Lsg. ausgetrieben, übergeleitet in NaOH-Lsg; dort CN^- -Gehalt bestimmt:

Zugabe von Fe^{2+} -Lsg. und Fe^{3+} -Lsg.

Reaktionsverlauf:

blauer NS

Berliner Blau

Farbigkeit:

- resultiert aus Charge-Transfer Effekten
- hervorgerufen durch Nebeneinander von Eisenionen verschiedener Oxidationsstufen im Anion $[Fe^{+III} Fe^{+II} (CN)_6]^-$.

Fe^{2+} : 6w
Spin

eg - -

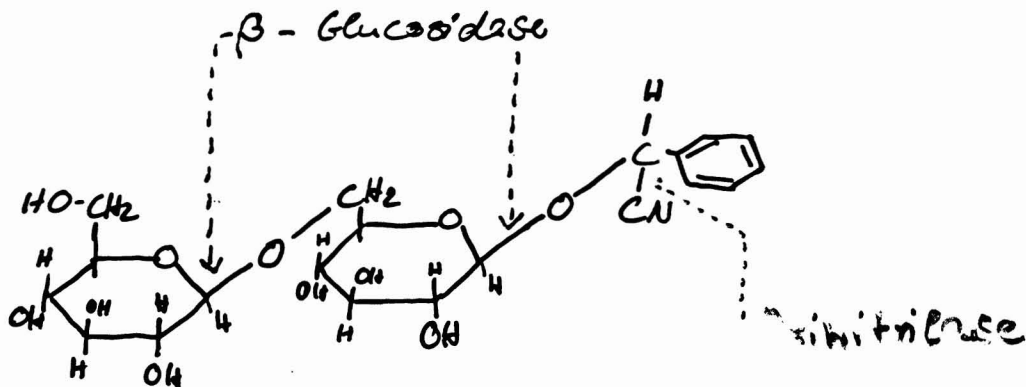
Fe^{3+} : high
Spin

eg 7 7

① Freisetzung von HCN aus der Mandel

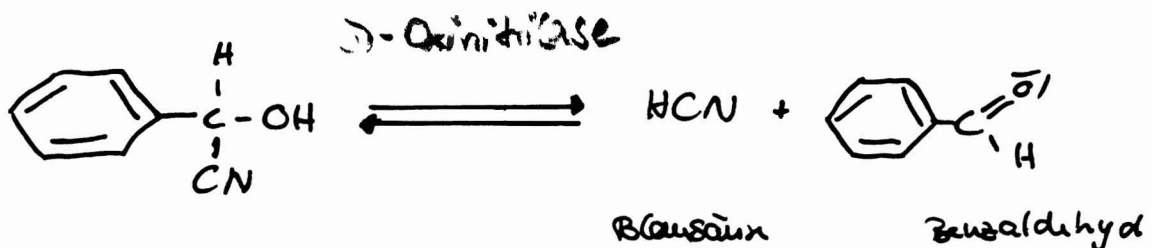
Im Mund (pH ≈ 5) bzw. im Magen wird das Blausäureglykosid Amygdalin enzymatisch gespalten.

Amygdalin:



a) Freisetzung des D-(+)-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin durch β -Glucosidase.

b) Spaltung des D-(+)-Benzaldehydcyanhydrin zu Blausäure und Benzaldehyd durch Oxidribose.



Weißer Phosphor

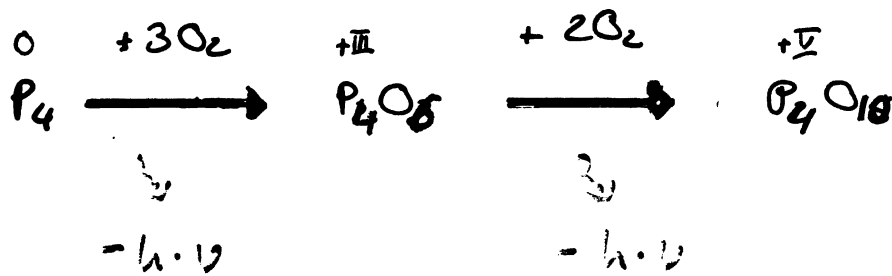
Vorkommen: Altes Rattengift, Zündhölzer


Letale Dosis: 100 mg [im Magen]

Toxikologie: Störung des Kohlenhydratstoffwechsels;
Leberschäden

Versuch IX

Nachweis: Probe von Milscherlich

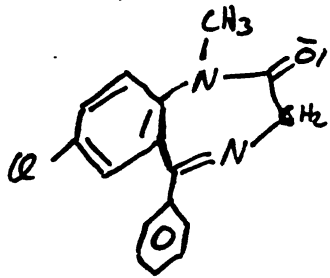



Phosphoreszenz

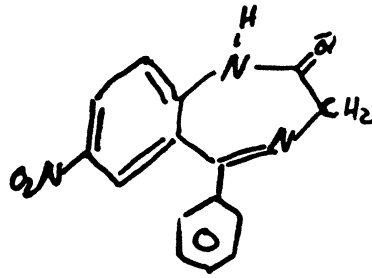
Benzodiazepine

s. B.

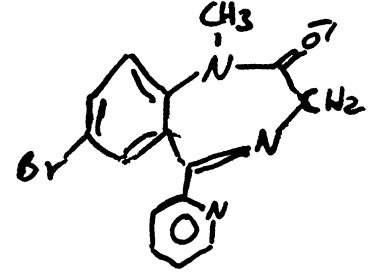
Diazepam



Nitrazepam



Bromazepam



Wirk:

Valium

Megadon;
Somnibel N

Lerostanie

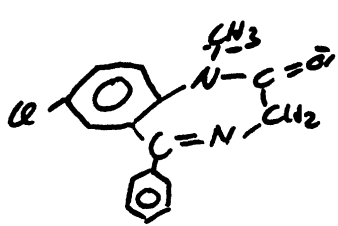
≙ Schlaf-, Beruhigungsmittel

Wirkungsweise: zentral dämpfende Beruhigungsmittel, dämpfen Nervenimpuls durch Angriff am präsynaptischen Kontakt:

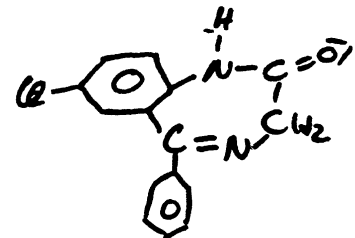


Umsetzung im Körper

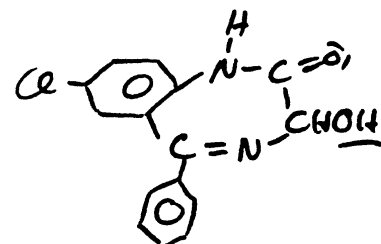
(Bsp. Diazepam ≙ Valium)



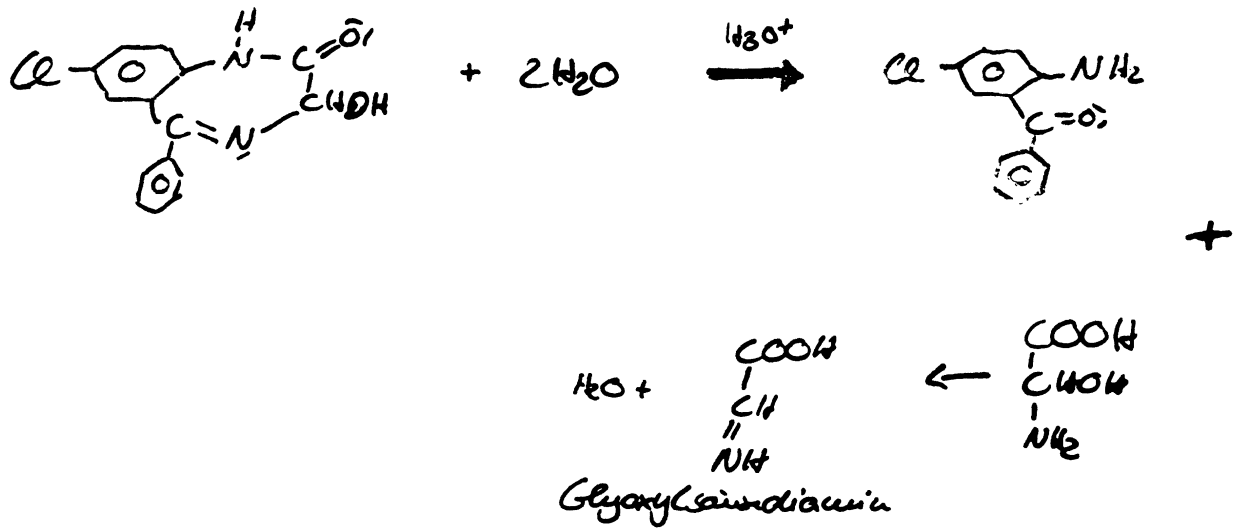
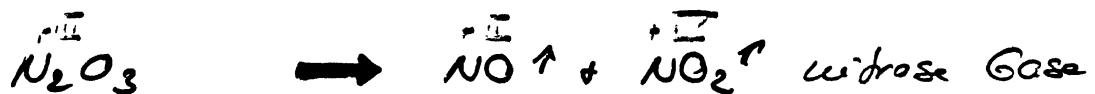
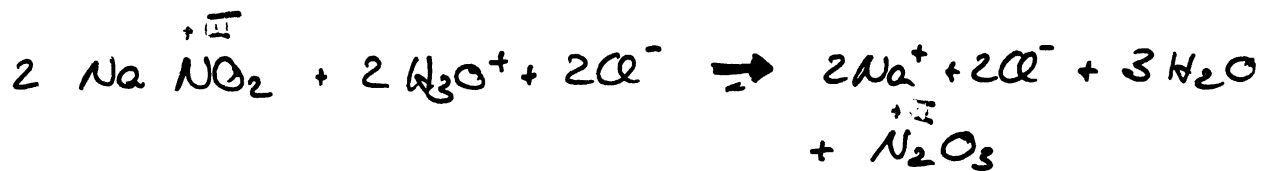
Enzymatische
Demethylierung



Enzymatische
Oxidation



• wird in Urin
ausgespült

Hydrolyse durch Kochen in konz. HClUmsetzung von NaNO_2 in konz. HCl

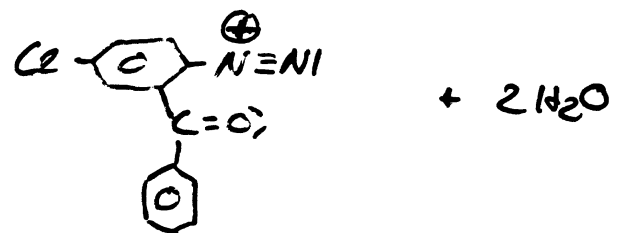
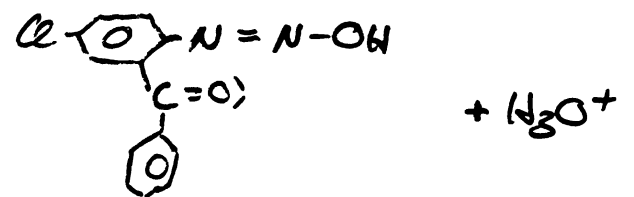
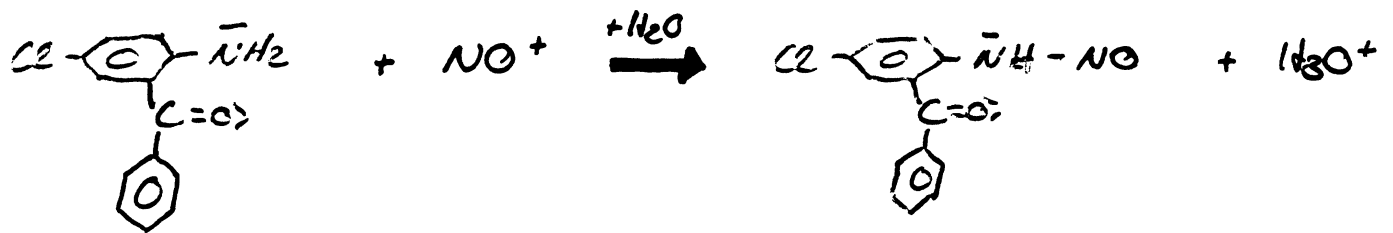
auf Platz:

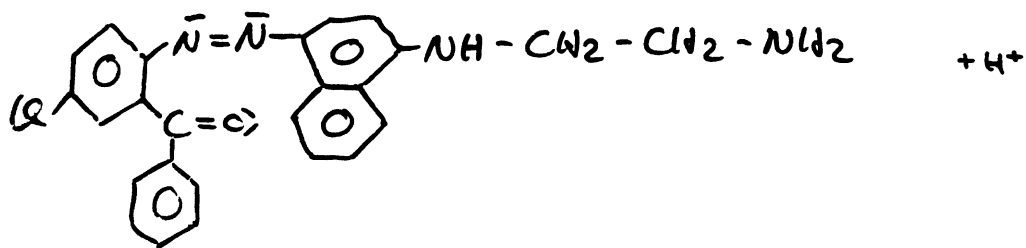
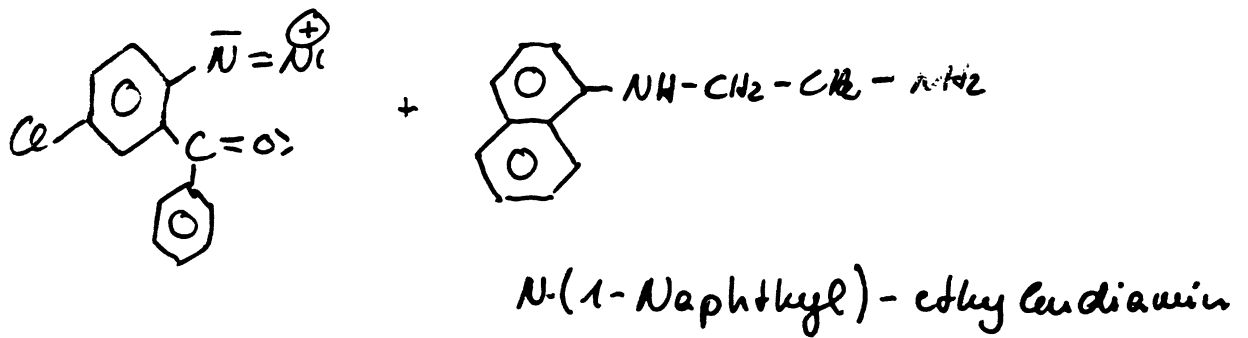


↳ Nitrosylkation

► eigentliches

Diazotierungsreagenz

Diazotierung des Anilins

Ausbildung des Azofarbstoffs

Violetter Azofarbstoff