ebenso lange Zeit auf einen Dialysator gebracht. Arsenige Säure diffundirte so frei von Colloidsubstanzen, dass die Einwirkung von Reagentien durch Nichts gestört wurde. Hohe Temperatur bei dem Digeriren der Eingeweide anzuwenden, ist ganz unnöthig und scheint sogar dem späteren Austreten der arsenigen Säure durch Diffusion eher hinderlich zu sein.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, in der kleinen Menge von $\frac{1}{10000}$ zu defibrinirtem Blut und Milch gesetzt, wurde durch Dialyse mit demselben Resultate, wie die arsenige Säure bei den vorhergehenden Versuchen, geschieden.

Auch Strychnin wurde in derselben Weise aus Flüssigkeiten, welche organische Stoffe enthielten, geschieden; die Flüssigkeit auf dem Dialysator war hier beim Beginn des Versuchs mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt worden.

Die Dialyse eignet sich somit zu allgemeiner Anwendung für die Darstellung einer Flüssigkeit, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein anorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Alle löslichen Gifte, welches auch ihr Ursprung sei, scheinen Krystalloidsubstanzen zu sein und gehen demgemäss durch aus Colloidsubstanzen bestehende Scheidewände.

Ueber die Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen. In einem sehr wichtigen Criminalfall ist es O. L. Erdmann (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 85, pag 1) gelungen, auch aus sehr geringen Mengen eingetrockneten Blutes, nach dem Verfahren von Brücke (Chem. Centralblatt 1859. pag. 212), die charakteristischen Häminkrystalle darzustellen. Dieses Verfahren ist bekanntlich folgendes: «Man gibt etwas von der Flüssigkeit, welche auf dem gewöhnlich vorgeschriebenen Wege durch Ausziehen des Fleckes mit destillirtem Wasser erhalten ist, in ein Uhrglas, und lässt es mit einigen Tropfen Kochsalzlösung vermischt unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure eintrocknen. Dann durchmusternt man das Uhrglas mit dem Mikroskop, um sich zu überzeugen, dass auf dem Boden desselben nichts sich befindet, was etwa mit den Teichmann'schen Krystallen verwechselt werden könnte. Hierauf übergiesst man den am Boden des Uhrglases gebliebenen Rückstand mit Eisessig, verdampft denselben auf dem Wasserbade bei 100° zur Trockne, giesst einige Tropfen destillirten Wassers in das Uhrglas und bringt dieses unter das Mikroskop, um zu sehen, ob sich Krystalle gebildet haben. Ist zu viel Substanz am Boden des Uhrglases, um die Durchmusterung zu gestatten, so breitet man sie portionsweise auf Objectträgern aus, versieht sie mit Deckgläsern und nimmt hierauf die Untersuchung vor.» Für die meisten Fälle lässt sich diese Methode nach E. etwas vereinfachen. Bei dem von Brücke angegebenen Verfahren ist

immer ein sehr sorgfältiges Durchmustern des mikroskopischen Objects erforderlich, um die vielleicht sparsam vorhandenen Krystalle zu finden. Bringt man aber, wie E. es anfangs gethan hat, das Object mit etwas Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt mit einem Deckplättchen, fügt Essigsäure hinzu, dampft zur Trockne ab und lässt schliesslich Wasser hinzutreten, so werden ebenfalls die Krystalle von der Stelle, wo sie sich zunächst gebildet haben, hinweggespült und sind nicht immer leicht zu finden. Erdmann bringt deshalb jetzt das fragliche Object, sei es eingedampfter Blutauszug oder etwas von einem vermeintlichen Blutfleck, so weit er sich mit dem Messer abnehmen lässt, in fester Form nebst einer Spur Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt es mit einem Deckgläschen, lässt einen Tropfen Eisessig mit einem Glasstäbchen hinzutreten und bringt den Punkt, wo die feste Substanz liegt, unter das Mikroskop. Ist nichts Krystallinisches wahrzunehmen, so erwärmt E. nunmehr den Objectträger vorsichtig über einer kleinen Gas- oder Spiritusflamme, so dass keine heftige Bewegung in dem Stoffe eintritt, lässt aber nicht zur Trockne verdunsten, sondern ersetzt nöthigenfalls die Flüssigkeit, wenn sie so weit verdampft ist, dass ihre Grenze zu nahe an das Object kommt, und beobachtet dann von Zeit zu Zeit nach vorherigem Abkühlen, ob sich Häminkrystalle gebildet haben. Diese finden sich nun ganz nahe an der Stelle wo das Object zwischen den Glasplatten lag und sind deshalb sehr leicht zu finden. Behandelt man auf diese Weise ein Körnchen von getrocknetem Blut, das kaum noch mit der Lupe sichtbar ist, so kann man die Einwirkung der Essigsäure und die Bildung der Häminkrystalle allmählich fortschreiten sehen. Die dunkle Masse entfärbt sich vom Rande her, dieser indem er immer durchsichtiger und blasser wird, erfüllt sich mit kleinen Krystallen, und rings um dieselben wimmelt alles von kleinen rhombischen Plättchen, die je nach ihrer Dicke mehr oder weniger durchsichtig, gelbbraunlich oder röthlichgelb erscheinen. Bei weiterer Erwärmung vermehren oder vergrössern sich die Krystalle, während der Kern der Masse, aus welchem sie entstanden, sich entfärbt. Eine 240 — 250fache Linearvergrösserung ist nach E. die passendste für dergleichen Versuche. — Referent kann diese Angaben Erdmanns vollständig bestätigen. Ich habe niemals zur Erzeugung der Krystalle ein Uhrglas benutzt, sondern immer direct auf dem Objectträger die Operation, genau wie Erdmann jetzt angibt, unter dem Deckgläschen vorgenommen. Wirklich unglaublich kleine Spuren selbst sehr alten eingetrockneten Blutes geben ein brillantes Resultat. Genau an der von Erdmann bezeichneten Stelle sieht man unzählige Krystalle, allein da dieselben in häufigen Fällen ungemein klein sind,

so wende ich niemals eine Vergrößerung unter 370 (linear) an. Namentlich ist aber zu beachten, dass durch Wasser von seinen Salzen befreites Blut die Krystalle nur dann gibt, wenn ein neutrales Salz, z. B. Chlornatrium und dann Essigsäure zugesetzt wird. — Die Häminkrystalle verschwinden auf Zusatz von Aetzkallilauge nach einiger Zeit.

Ausser der angeführten Methode nahm Erdmann auch eine mikroskopische Prüfung der mit Kochsalzlösung, Zuckerlösung, Jodwasser oder ähnlichen dem fraglichen Object gegenüber indifferenten Flüssigkeiten aufgeweichten Flecken vor. Die Methode ist alt, aber der Gesichtspunkt dabei neuerdings ein anderer, die Methode dadurch zuverlässiger geworden. Während man früher sein Augenmerk ausschliesslich auf die Auffindung mehr oder weniger unversehrter, durch bestimmte Merkmale diagnosticirbarer, farbiger Blutzellen richtete, und sich dabei wegen der leichten Zerstörbarkeit oder wenigstens Unkenntlichkeit dieser vergänglichen Gebilde häufig negativen Resultaten, selbst bei notorischen Blutflecken, ausgesetzt sah, hat Virchow neuerdings die Aufmerksamkeit auf die gegen äussere Einflüsse weit resistenteren, leichter erkennbaren, farblosen Blutzellen gelenkt, deren Auffindung bei wirklichen Blutflecken fast nie misslingt, aus deren Gegenwart, unter Berücksichtigung gewisser zum Theil leicht controlirbarer Momente, mit grösster Wahrscheinlichkeit, oder, wenn auch die Darstellung der Häminkrystalle gelingt, mit voller Gewissheit die Blutnatur der Flecken erschlossen werden kann.

Die von Erdmann geprüften Flecken befanden sich auf einer Schmiege, einem Stock und einem Hammerknopf. Die Flecken auf der Schmiege wurden mit Kochsalzlösung aufgeweicht und der mikroskopischen Prüfung unterworfen. Es fanden sich in nicht geringer Anzahl kleine runde oder länglich verzerrte, scharf contourirte Scheiben, welche in ihrem Aussehen und ihrer Grösse so vollständig mit aufgetrockneten farbigen Blutzellen der Menschen oder Säugethiere übereinstimmten, dass an ihrer Identität mit solchen kein Zweifel aufkommen konnte. Farblose Blutkörperchen aber konnten bei der speciellsten Durchmusterung in diesem Präparat nicht mit Sicherheit aufgefunden werden. Dagegen gelang die eben beschriebene Darstellung der Häminkrystalle. — Die in gleicher Weise behandelten, auf dem Stock befindlichen Flecken zeigten kein einziges Gebilde, welches mit voller Sicherheit als fertiges Blutkörperchen hätte gedeutet werden können, dagegen aber wurden drei sphärische, farblose, matt granulirte Körperchen gefunden, welche in ihrem Aussehen, Grösse und sonstigem Verhalten so vollkommen mit farblosen Blutzellen übereinstimmten, dass sie mit Sicherheit als solche aufgefasst werden konnten. Eines derselben liess auch noch durch seine Hülle einen run-

den, excentrisch gelegenen Kern genau in der Weise, wie dies bei jenen Blutelementen der Fall ist, hindurchschauen. Dass dieselben nicht etwa als Eiter- oder Schleimkörperchen, welche genau dieselbe Beschaffenheit haben, gedeutet werden durften, ging nach E. mit Sicherheit aus ihrer Seltenheit hervor. (Ist kein absoluter Beweis, denn wie häufig finden sich im Speichel, im Urin etc. nur sehr vereinzelte Schleimzellen, die durch keine Eigenschaft bekanntlich von den farblosen Blutzellen zu unterscheiden sind. N.) Auch hier gelang die Darstellung der Häminkrystalle, obwohl ihrer Kleinheit und Unregelmässigkeit wegen eine genaue Auffassung der Form nicht möglich war. Da dieselben aber auf Zusatz von Kalilauge allmählich verschwanden und stellenweise ihre Auflösung unter Umwandlung der rothen Farbe in eine grüne direct gesehen werden konnte, so war jeder Zweifel gegen ihre Auffassung als Häminkrystalle beseitigt.

Die gleichzeitig von den Gerichten gestellte Frage, ob das eventuell nachgewiesene Blut Menschen- oder Thierblut sei? beantwortete Erdmann dahin, dass die von verschiedenen Seiten hierzu angegebenen Methoden nicht geeignet sind, diese Frage zu erledigen. Der beim Vermischen mit Schwefelsäure hervortretende Blutgeruch, der allerdings bei vielen Thieren specifisch ist, kann doch wohl keinen Ausschlag geben, wo es sich um die Beantwortung so wichtiger Fragen handelt. Ebenso ist an eine diagnostische Messung der eingetrockneten Blutzellen in den allermeisten Fällen fast gar nicht zu denken, ja es wäre nach E. als eine unverantwortliche Gewissenlosigkeit zu bezeichnen, wollte ein Mikroskopiker auf solche Messungen einen Entscheidungsgrund für das richterliche Urtheil basiren.

Wie leicht aber die bisher üblichen chemischen Methoden zur Entdeckung von Blutspuren, selbst in Verbindung mit einer oberflächlichen mikroskopischen Prüfung, zu Täuschungen führen können, davon hat Erdmann Gelegenheit gehabt sich in folgendem Falle zu überzeugen. Das Object war eine anscheinend stark mit Blut getränkte Erde, die namentlich bei Regenwetter gallertartig war und genau die Farbe des geronnenen Blutes zeigte, während sie bei trockenem Wetter nicht auffallend sichtbar war. Die mikroskopische Prüfung der mit Salzwasser aufgeweichten Masse zeigte auf den ersten Blick eine überraschende Aehnlichkeit mit frischem Blute, allein bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass die vermeintlichen Blutkörperchen Zellen einer Alge waren, die Professor Mettenius als *Porphyridium cruentum* Nägeli, syn. *Palmeella cruenta* Ag. bestimmte. In den botanischen Werken wird auf die Aehnlichkeit dieser Alge mit geronnenem Blut hingewiesen, worauf sich

auch ihr Name bezieht. Es scheint aber, dass sie bei Untersuchungen auf Blut in forensischen Fällen niemals in Betracht gekommen ist. Sie verdient indessen die Beachtung dabei in hohem Grade, denn nicht allein ihr Ansehen ist dem des Blutes ähnlich, sondern auch ihr chemisches Verhalten zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit dem des Blutes, welches möglicherweise zu Missgriffen führen könnte. Was zunächst die mikroskopische Aehnlichkeit betrifft, so kann allerdings nur der erste Anblick täuschen. Ein Hauptunterschied ist der, dass die Algenzellen kuglig, nicht scheibenförmig sind wie die Blutkörperchen; ferner werden erstere durch Wasser nicht verändert. Die Grösse der Algenzellen ist nicht immer gleich, meist wurden die getrockneten und wieder aufgeweichten von der Grösse der menschlichen Blutzellen oder etwas kleiner gefunden. Die Farbe ist meist violettrothlich, doch fand sie E. nach Berührung mit Wasser gelblich, endlich aber auch fast farblos. Meist erscheinen sie schärfer und dunkler contourirt als die Blutzellen und blass granulirt. Am ähnlichsten erscheinen sie den Blutzellen, wenn ihr Inhalt sich etwas von der Zellenmembran zurückgezogen hat, wo oft, — sogar nach dem Urtheile eines geübten Physiologen — täuschend das Bild der centralen Depression der Blutzellen entsteht, aber hier ist dann der freie Raum ganz farblos und durchsichtig, die centrale Kugel aber in der Regel dunkelroth. Ist ferner dieser Zustand eingetreten, so tritt oft der dunkle Inhalt als compacte Kugel aus der Hülle heraus, die farblos und leer zurückbleibt.

Beim Uebergiessen mit Wasser sowie mit Kochsalzlösung färbten sich die Flüssigkeiten röthlich. Die Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Alge mit Wasser erhält, gibt alle Reactionen einer verdünnten Eiweisslösung wie man sie durch Ausziehen von getrocknetem Blut mit Wasser erhält. Beim Erhitzen entfärbt sie sich und wird opalisirend; mit Kaliumeisencyanür, Millon's Reagens und Gerbsäure gibt sie wesentlich dieselben Reactionen wie ein wässriger Auszug von getrocknetem Blut, der den gleichen Grad von Opalescenz beim Erhitzen annimmt. Das Angeführte genügt, um zu zeigen, wie wenig sicher die Grundlage ist, auf welcher die gewöhnlichen Untersuchungsweisen von vermeintlichen Blutflecken beruhen. Die Brücke'sche Probe macht glücklicherweise jede andere vollkommen entbehrlich. Es können Fälle vorkommen, in welche sie ihre Dienste versagt, wenn z. B. das Blut entweder chemische Veränderungen erlitten hat, durch welche der Farbstoff zerstört oder unlöslich geworden ist, oder diejenigen, in welchen es durch Ausziehen mit Wasser seines Farbstoffs völlig beraubt worden ist. In solchen Fällen werden aber auch die anderen Methoden wohl schwerlich zu einem sicheren Resultat führen.

Als der schwierigste Fall bei Untersuchungen auf Blut hat immer und mit Recht der gegolten, dass mit Blut getränkte Erde vorliegt. Frisch gefälltes Eisenoxyd und frisch gefällte Thonerde nehmen nach Rose's Versuchen bekanntlich das Bluthroth aus seiner wässerigen Lösung auf und selbst gepulverter Thon entzieht einer verdünnten Lösung von Blutroth, nicht aber einer concentrirten, nach längerer Zeit Blutroth. Die getrockneten Verbindungen dieser Oxyde werden nach E. von concentrirter Essigsäure nicht gelöst und geben also auch keine Häminkrystalle. Versuche, die E. jedoch mit gewöhnlicher Erde anstellte, gaben immer ein günstiges Resultat; Wasser nahm aus der mit Blut getränkten und getrockneten Erde Blutfarbstoff auf und die Lösungen lieferten die gewünschten Häminkrystalle. Ebenso konnte auf rostigem Eisen eingetrocknetes Blut durch die Brücke'sche Probe zweifellos nachgewiesen werden. — Wenn mit Blut getränkte Erde oder Eisenrost wiederholt mit Wasser in Berührung kommen, so mag wohl der Fall eintreten, dass das Blutroth durch Wasser nicht mehr ausgezogen wird. Aber auch in diesem Falle kann die Brücke'sche Probe noch ein entscheidendes Resultat geben, vorausgesetzt, dass die Menge des Materials nicht zu gering ist. Rose schlägt in derartigen Fällen vor, die Erde mit Kalilauge auszuziehen und zu versuchen, ob durch den Dichroismus der Lösung, die bei nicht zu starker Verdünnung im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden roth erscheint, Blut erkannt werden könne; oder bei humusreicher Erde, die eine braungefärbte Lösung gibt, die alkalische Lösung mit Chlorwasser zu versetzen, wobei sich bei Anwesenheit von Blutroth weisse Flocken ausscheiden. Diese Flocken geben, nach Erdmann, getrocknet, der Brücke'schen Probe unterworfen, Häminkrystalle oder wenigstens ihnen ähnliche schwarzrothe, fast undurchsichtige Krystalle, die sofort das Blutroth erkennen lassen. Diese Krystalle unterscheiden sich von den gewöhnlichen dadurch, dass sie nicht wie diese deutlich rhombische durchsichtige Platten, sondern stabförmige Aggregate von prismatischen Krystallen sind. Sie geben sich als solche sogleich dadurch zu erkennen, dass sie an den Enden oft wie ausgefasert, ja besenförmig erscheinen, so dass die Individuen einzeln sichtbar sind. Die meisten bilden feine Nadeln ohne regelmässige Zuspitzung. Weil sie nicht bloss Plättchen, sondern verhältnissmässig dicke Massen bilden, erscheinen sie undurchsichtig. Aber dieser Umstand bedingt auch, dass eine gleiche Masse der Substanz nicht so zahlreiche Krystalle bildet, als das gewöhnliche Hämin. Gegen Kali verhalten sie sich wie das Hämin, d. h. sie werden davon aufgelöst. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn man nach Berzelius' Vorschrift dargestelltes Blutroth

in Kali löst, mit Chlorwasser fällt und die weissen Flocken nach Brücke's Methode mit Eisessig und etwas Chlornatrium behandelt.

Thomas D. Toase bespricht (Chemical News 1861 No. 101, pag. 248) ebenfalls die Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden zur Entdeckung fraglicher Blutflecken. Der alleinige Nachweis von Eisen oder Albumin etc. ist nach T. nicht beweisend, sondern nur die gleichzeitige Entdeckung von Albumin, Eisen, Hämatin und Fibrin mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Auch die mikroskopische Entdeckung etwaiger Blutzellen habe nur dann Werth, wenn die chemische Prüfung zu demselben Resultat führt. Toase verwirft ferner ebenso wie Erdmann und Andere die Messung der gefundenen Blutzellen zur Entscheidung der Frage, ob Menschen- oder Thierblut, scheint jedoch die treffliche Methode von Brücke etc. zur Entdeckung von Blutflecken, die Darstellung der so überaus charakteristischen Häminkrystalle, nicht zu kennen, da er dieselbe mit keinem Wort in seiner überdies nichts Neues bringenden Abhandlung erwähnt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Lithiums. Ueber das Atomgewicht des Lithiums herrschte bisher noch immer eine grosse Unsicherheit. Hatte man auch die von Arfvedson 1817, Vauquelin 1818, C. G. Gmelin 1819 und Kralovansky 1827 bestimmten, zwischen 9 und 10 ($H = 1$) schwankenden Werthe als zu hoch und die 1829 von Hermann gefundene Zahl 6,085 als zu niedrig erkannt, so boten doch auch die von Berzelius 1829, R. Hagen 1839 und Troost 1857 ermittelten, zwischen 6,5 und 6,543 schwankenden Zahlen einerseits und die von Mallet 1857 ermittelte Zahl 6,95 (abgerundet 7) andererseits noch immer eine sehr grosse Ungewissheit.

C. Diehl (Ann. d. Chem. u. Pharm. 221. 93) wurde hierdurch veranlasst, eine neue Bestimmung in Bunsen's Laboratorium vorzunehmen. Die inzwischen ermittelte Spectralanalyse bot ihm zum ersten Male die Möglichkeit, die Lithionpräparate mit einer durch die früheren Hilfsmittel nicht erreichbaren Zuverlässigkeit zu prüfen.

Zur Reinigung einer grösseren Menge (über ein Pfund) eines etwas Kalk, Magnesia, Chlor und Natron enthaltenden kohlensauen Lithions