Hackmaschine zerkleinert, die Kochbrühe mit Ätzkali (bis 2—5%) versetzt. Die Organe werden zuerst im Wasserbad, dann im Paraffinbad bis zur Lösung erhitzt, die Brühe mit Salpetersäure neutralisiert und dann Salpetersäure (D, 1,5) bis 2,5 Volumprozent zugesetzt, die Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge eingedampft, mit Barytlauge neutralisiert und noch ein Überschuss davon hinzugefügt. Bei alkalischer Reaktion erhitzt man 10 bis 15 Minuten, säuert mit Salpetersäure, engt stark ein und fügt 7—8 Volumprozent konzentrierte Salpetersäure in der Hitze zu, neutralisiert wieder mit Barytwasser und wiederholt die Prozedur, bis ein pulveriger Niederschlag untermischt mit Kristallen am Boden der Schale sich ansammelt. Die Flüssigkeit wird bei schwach saurer Reaktion auf ein geringes Volumen eingedampft und vom Niederschlag abgenutscht. Das Filtrat wird mit Bleizuckerlösung wie üblich gefällt, das Filtrat vom Niederschlag in der Wärme mit Bleiessig ausgefällt, unter Zugabe von Ammoniak 12 bis 24 Stunden stehen gelassen, vom Niederschlag abgenutscht, dieser mit Schwefelwasserstoff gespalten und das Filtrat eingedampft. Der Inosit kann dann noch weiter mit Ätzbaryt in methylalkoholischer Lösung gereinigt werden. Das Verfahren lässt sich ebenso auf Blut, Milch, Harn u. s. w. anwenden.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Blutnachweis. Zum Blutnachweis mit Wasserstoffsuperoxyd macht F. Schilling¹⁾ darauf aufmerksam, dass nur dann auf die Anwesenheit von Blut geschlossen werden kann, wenn nach Zufügen einiger Tropfen einer 20-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung zu dem Untersuchungsobjekt zahlreiche helle, kleinperlige Gasblasen aufsteigen, die einen schneeweissen Schaum an der Oberfläche bilden. Eisenoxyd, Kieselsäure, Tonerde, Manganoxyd und andere Substanzen, die dieselbe Reaktion geben, dürfen natürlich nicht zugegen sein.

O. Schumm²⁾ hat gefunden, dass der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bei dem Blutnachweis mit Guajak tinktur nicht, wie Carlson³⁾ angegeben hat, die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht, sondern im Gegenteil beeinträchtigt. Auch ist es nicht gleichgültig,

¹⁾ Pharm. Zentralhalle **46**, 509.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **50**, 374; durch Chem. Zentralblatt 1907, I, S. 672.

³⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **48**, 69.

was für Terpentinöl man benutzt. Am besten nimmt man eine Mischung von 1 Teil in dünner Schicht bei Zimmertemperatur in zerstreutem Tageslicht längere Zeit aufbewahrten Terpentinöls mit 5 Teilen käuflichem. Man prüft seine Brauchbarkeit, indem man es mit etwas Quecksilber schüttelt und dann 10 Tropfen frischer Guajaktinktur zugibt. Es muss sofort eine kräftige Blaufärbung eintreten.

Die Herstellung der Guajaktinktur geschieht am besten so, dass man 0,5 g Harzpulver mit 3—5 cm 90-prozentigem Alkohol schüttelt, etwas stehen lässt und abfiltriert. Alkalien und Mineralsäuren dürfen bei dem Guajaknachweis nicht zugegen sein, müssen also vorher entfernt werden.

Zur Erklärung des Auftretens der Blaufärbung bei der Guajak- (van Deen'schen) Reaktion bemerkt Weehuizen²⁾, dass dabei als Sauerstoffüberträger wahrscheinlich ein im Terpentinöl enthaltener Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ in Tätigkeit tritt. Entzieht man dem Öl den Aldehyd durch saures schwefligsaures Natron, so bleibt die Reaktion aus, und erst, wenn es längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt war, wird es wieder wirksam.

Das Blut spielt nach der Ansicht Weehuizen's nur die Rolle, den aus dem Terpentinöl gebundenen Sauerstoff unmittelbar an das Guajakharz abzugeben. Der ganze Nachweis beruht also auf einer mit Hilfe des Blutes ausgeführten Oxydation der Guajaktinktur, indem zunächst aus dem Aldehyd des Terpentinöls ein Superoxyd entsteht, von dem ein Sauerstoffatom durch das Blut auf das Guajakharz übertragen wird.

Um bei der Guajakreaktion die durch Eisen und ähnlich wirkende Substanzen verursachte Unsicherheit aufzuheben, empfiehlt A. Bolland³⁾, der zu untersuchenden Substanz vor dem Zufügen der Guajaktinktur Zitronensäure zuzusetzen. Hierdurch wird die Ferroguajakreaktion auf ein Minimum beschränkt und so die Möglichkeit gegeben, Blutflecken auch bei Gegenwart von Eisen direkt nachzuweisen.

Die Blutreaktion mit Benzidin wird von Einhorn nach dem Bericht von J. G. van der Horst⁴⁾ so ausgeführt, dass Benzidin-papier mit der zu untersuchenden Flüssigkeit benetzt wird, und auf einer Porzellanplatte ein paar Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugefügt werden.

Zur Herstellung des Reagenspapieres löst man Benzidin bis zur Sättigung in Eisessig und taucht Filtrierpapier in diese Lösung.

²⁾ Pharm. Weekblad 1907, S. 194; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 1907, S. 197.

³⁾ Chemiker-Zeitung **31**, 488.

⁴⁾ Pharm. Weekblad 1907, S. 1507; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 1908, S. 137.

Nur eine sofort auftretende Blaufärbung gibt Gewissheit über die Anwesenheit von Blut, eine sich erst allmählich bildende Farbenänderung kann auch von anderen Substanzen, wie zum Beispiel Salzsäure, herühren. In Zweifelsfällen empfiehlt Einhorn, mit Aloin im ätherischen Auszug nachzuprüfen.

Weinberger¹⁾ führt die Benzidinreaktion so aus, dass er mit der zu untersuchenden Flüssigkeit benetztes Benzidinpapier in Streifen von 6—7 mm Breite und 4 cm Länge, die unten schräg abgeschnitten sind und zur Hälfte trocken bleiben, um eine Farbdifferenz sofort erkennen zu können, in 3—4-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung taucht, die sich in einem Porzellanschälchen befindet. Bei Anwesenheit von Blut muss die Blaufärbung nach $\frac{1}{4}$ bis höchstens 5 Minuten auftreten. Eine später sich zeigende Färbung kann auch allein von der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds herrühren.

Walter²⁾ hat die Benzidinreaktion insofern vereinfacht, als er Pastillen aus 0,1 g Benzidin und 0,1 g Natriumperborat herstellt, die nach dem Lösen in 10 ccm Eisessig auch ohne Wasserstoffsuperoxyd die Blaufärbung geben. Man mischt 0,5 ccm dieser Lösung mit 0,5 ccm der zu untersuchenden, verdünnten Flüssigkeit und erhält so noch bei einem Verhältnis von Blut zu Flüssigkeit wie 1:100 000 eine deutliche Färbung.

Auf eine Fehlerquelle beim spektroskopischen Blutnachweis macht Giese³⁾ aufmerksam. Sind in dem Untersuchungsobjekt organische Farbstoffe vorhanden, so gehen diese beim Extrahieren des Blutes mit in Lösung und können im Spektrum Linien erzeugen, die ein Erkennen des Blutspektrums verhindern. Diesen Übelstand kann man vermeiden, wenn man entweder zweimal extrahiert, einmal mit einer basischen, das andere Mal mit einer sauren Flüssigkeit, oder wenn man zum Vergleich ein Stückchen des zu untersuchenden Gewebes, das frei von Blut ist, parallel mit dem verdächtigen Fleck behandelt.

Noch sicherer schliesst man jeden Irrtum aus, wenn man die von Tagayamo⁴⁾ modifizierte Hämatoporphyrinprobe anstellt. Man lässt ein etwa pfenniggrosses Stück des Gewebes mit 1 ccm konzentrierter

¹⁾ Münchener med. Wochenschr. 1908, S. 2538; durch Pharm. Zentralhalle 50, 135.

²⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1909, S. 130; durch Pharm. Zentralhalle 50, 139.

³⁾ Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen 30, 225; durch Chem. Zentralblatt 1905, II, S. 1559.

⁴⁾ Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen 29, Suppl. S. 232; durch Chem. Zentralblatt 1905, II, S. 1559.

Schwefelsäure 5—7 Tage kalt stehen, erwärmt 10—12 Sekunden, verdünnt nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* Wasser und filtriert. Das Filtrat ist dann für die spektroskopische Untersuchung geeignet.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger¹⁾ glauben in der Photographie der Absorptionsspektren des Blutes ein Mittel gefunden zu haben, auch die minimalsten Blutspuren nachzuweisen. Unter Verwendung einer sehr intensiven Lichtquelle und äusserst empfindlicher Platten untersuchten sie die verschiedensten Arten Blut von Menschen und Tieren und gaben für diese, sowie auch für Kohlenoxydblut und andere durch Reagenzien veränderte Blutbestandteile, die Lage der Absorptionsstreifen an. Sie fanden, dass der Absorptionsstreifen der Blutfarbstoffe sich an der Grenze des Violetts und Ultravioletts befindet und allen, sowohl dem Blute der Warmblüter als auch dem der Kaltblüter, gemeinsam ist, und nehmen an, dass er mit dem Hämoglobin zusammenhängt.

24 und 29 Jahre altes Blut liess sich so nachweisen, Jahrtausende altes Blut aber nicht.

O. Schumm²⁾ gibt in einer längeren Arbeit über klinische Methoden zum Nachweis von Blutfarbstoff auch ein von ihm konstruiertes Blutspektroskop an, dessen Benutzung es erübrigt, zu untersuchende, verdächtige Flecke von den Stoffen, an denen sie haften, falls dieselben nicht zu dick sind, zu entfernen, so dass man sie direkt untersuchen kann, indem man sie auf einem Objektträger, mit wenig Wasser befeuchtet, durch das Spektroskop beobachtet.

Frische Flecken zeigen sofort das zweistreifige Oxyhämoglobinspektrum, bei älteren Flecken muss man den in Methämoglobin übergegangenen Blutfarbstoff durch einen Tropfen Schwefelammonium wieder in Oxyhämoglobin überführen.

Über die Unterscheidung der verschiedenen Blutarten hat A. Partheil³⁾ in einem Vortrage berichtet. Er bespricht bei dieser Gelegenheit die Entdeckung und Ausführung des biologischen Blutnachweises. Er weist auf die Schwierigkeiten hin, sicher wirkendes Serum zu beschaffen, und auch darauf, dass, wie einige Forscher gefunden haben, die Eiweissdifferenzierung in einigen Fällen versagt. So gab bei Untersuchungen Uhlenhuth's zum Beispiel das Serum von

¹⁾ Apotheker-Zeitung **22**, 590, 609, 622; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **21**, 370.

²⁾ Archiv d. Pharm. **247**, 1.

³⁾ Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 923.

Schwein und Kaninchen eine Fällung mit dem Serum des Wildschweins, so dass diese Methode nicht für alle Fälle zutreffend ist.

Ein auch auf biologischen Grundsätzen beruhendes Verfahren zum forensischen Nachweis der Herkunft des Blutes haben M. Neisser und H. Sachs¹⁾ ausgearbeitet. Auch hier muss zunächst, da nur auf eine gewisse Art Eiweisskörper reagiert wird, die Anwesenheit von Blut überhaupt konstatiert werden. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

L. van Itallie²⁾ verwendet zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut das verschiedene Verhalten der in demselben befindlichen, Katalasen genannten Enzyme gegenüber höheren Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken sie alle auf Wasserstoffsuperoxyd derart ein, dass sie dasselbe in Wasser und Sauerstoff zerlegen. Erhitzt man aber 5 ccm Blut verschiedener Herkunft, im Verhältnis von 1 : 1000 verdünnt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf 63°, lässt auf 15° abkühlen und mischt mit 1-prozentiger, neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung, so zeigt sich, dass das Blut von Menschen und Affen noch in der oben angegebenen Weise reagiert, während das Blut von Pferden, Rindern, Schweinen und anderen Tieren seine Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, verloren hat. van Itallie gibt auch durch Zahlen an, welchen Einfluss die Dauer des Erhitzens und die Höhe der Temperatur auf den Verlauf der Zerstörung der Katalasen bei den verschiedenen Blutsorten ausübt.

Die Richtigkeit dieser Angaben bestreiten C. Arnold und G. Werner³⁾, da nach ihren Versuchen auch Pferde-, Schweine-, Rinder- und Hammelblut nach längerem Erwärmen ebenso wie Menschenblut auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. Demgegenüber behauptet nun van Itallie⁴⁾, die beiden genannten Verfasser hätten die von ihm angegebene Verdünnung und Temperatur nicht eingehalten, und dadurch verlören auch die von ihnen erhaltenen Resultate an Beweiskraft.

1) Berliner klin. Wochenschr. **42**, 1388; durch Chemiker-Zeitung **29**, R. 357.

2) Pharm. Weekblad **43**, 27; durch Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 691.

3) Apotheker-Zeitung **21**, 220; durch Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 1378.

4) Apotheker-Zeitung **21**, 230.

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift Bd. 48, S. 560, Zeile 20—22 von oben lies: „800 Liter Milch gewinnt. Diese Milch liefert er nach Mannheim“ statt „1500 Liter Milch gewinnt. Von dieser Milch liefert er nach Mannheim über die Hälfte, nämlich täglich etwa 800 Liter“.