

welches durch Darstellung der Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Kali gereinigt wurde, lieferten :

0,2345 Grm. Substanz 0,6405 Kohlensäure und 0,2675 Wasser = 74,49 pC. C und 12,67 pC. H.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen mir hinlänglich zu beweisen, daß bei Behandlung der ricinusölsauren Salze mit schmelzendem Kalihydrat Caprylaldehyd entsteht. Die von den oben genannten Chemikern angestellten Analysen und Versuche sprechen dagegen sehr zu Gunsten der alkoholischen Natur dieses Products.

Wir wissen noch zu wenig von den zu den Reihen der fetten Säuren gehörenden Aldehyden, namentlich von den mit höherem Atomgewichte, um diese Widersprüche jetzt schon heben zu können. Es scheint mir deshalb der beste Weg, zu entscheidenden Resultaten zu gelangen, der zu seyn, daß man den Caprylaldehyd mit dem nahestehenden Oenanthol einer vergleichenden Untersuchung unterwirft.

Zur Nachweisung von Blutspuren auf chemischem Wege;

von *H. Zollikofer* in Carlsruhe.

Es möchte scheinen, daß durch die Anwendung des *an sich* wohl empfindlichsten Reagens auf Blut, nämlich des Mikroskops, die Chemie dabei in den Hintergrund gedrängt worden wäre. Allein es geht diesem Instrumente in unserem Falle, wie leider fast allen bisher angegebenen chemischen Methoden zur Erkennung von Blutspuren : beide sind entweder von nur beschränkter Anwendbarkeit, oder in vielen Fällen sogar unbrauchbar. Das Mikroskop ist und bleibt wohl der sicherste

und empfindlichste Führer bei frischem und auch bei für sich vertrocknetem Blute, allein wo es sich darum handelt, Blutspuren, die auf und mit andern Körpern, z. B. Eisenrost, Erde u. s. w. eingetrocknet sind, zu erkennen, da ist es mir meistens nicht möglich gewesen, die Blutkügelchen daraus in solcher Form wieder darzustellen, dafs ich gewagt hätte, ein Urtheil für oder gegen deren Anwesenheit abzugeben.

Unbrauchbar aber sind alle diejenigen chemischen Untersuchungsmethoden, welche sich mit der Nachweisung von Albumin, dem gemeinsamen Bestandtheil vieler organischer Flüssigkeiten, begnügen; unbrauchbar erscheint mir auch die in letzter Zeit mehrfach empfohlene *Cyanprobe* (siehe u. a. J. Löwe im polyt. Journ., Juni 1853), welche durch Zusammenschmelzen der verdächtigen Stoffe mit Kalium aus dem dabei entstehenden Cyankalium Blutlaugensalz und Berlinerblau zu bilden sucht, und aus dieser, weiter nichts als die Gegenwart von Stickstoff in den untersuchten Stoffen anzeigenden Reaction mit Unrecht sich auch für die von Blut ausspricht. Ob ferner ein Chemiker vor Gericht sich für die Anwesenheit von Blut erklären würde, wenn er durch *schwefelsäurehaltigen Weingeist* einen mehr oder weniger roth gefärbten Auszug und nach dessen Eindampfen und Einäschern einen *eisenoxydhaltigen* Rückstand erhielte, wäre nur dann anzunehmen, wenn das Untersuchungsobject sonst kein Eisen, als das im Hämatin, besäße; ein Verfahren, das also in vielen Fällen, namentlich aber bei Untersuchung eines verdächtigen Eisenrostes, keine Anwendung finden kann.

Wie wenig überhaupt bei Untersuchungen auf nur *geringe* Blutspuren in den betreffenden Abschnitten der gerichtlichen Chemie den Umständen und Verhältnissen, unter welchen sich gewöhnlich die Untersuchungsobjecte vorfinden, Rechnung getragen ist, davon mich zu überzeugen hatte ich bei einem Criminalfalle Gelegenheit, der auch die Ursache nachgeannter

Methode wurde. Es handelte sich dabei nämlich um die Entscheidung, ob gewisse röthlichbraune Flecken auf Beilen, Aexten, Kleidungsstücken, Holz, Erde u. s. w. zum Theil von Blut herrührten, Flecken, bei deren Anblick es schon hervorleuchtete, daß die Methode immerhin sehr scharf seyn müsse, wenn man spruchreife Resultate erlangen wollte. Die, wie mir scheint, günstigen Resultate der Untersuchung waren nun aber nur dadurch möglich, daß die von H. Rose kürzlich angegebene Methode (s. Casper's Vierteljahrsschr. für gerichtl. Med., Bd. IV) als Ausgangspunkt benutzt werden konnte.

Unter den gegebenen Verhältnissen stellte sich die Aufgabe von vorn herein so : eine, wo immer möglich für alle Objecte passende Methode zu formuliren, welche mittelst weniger, aber entscheidender Reactionen verwertbare Resultate liefern konnte.

Gleich H. Rose war mein Hauptaugenmerk auf zwei Bestandtheile des Blutes — auf Albumin und Hämatin — und zwar überwiegend auf letzteres, gerichtet, welches ja für Blut so charakteristisch ist, daß aus dessen Nachweis allein schon auf die Gegenwart von Blut geschlossen werden kann. Durch die Einführung einer weiteren, ich möchte sagen specifischen Reaction auf Hämatin, als sie in dem Rose'schen Verfahren vorliegt, scheint es mir gelungen zu seyn, der bis dahin gewiß *einzig brauchbaren Methode* von H. Rose auf diesem Felde ein umfassenderes Terrain gewonnen und dieselbe dadurch allgemeiner gültig gemacht zu haben.

Ohne weitere Erörterungen halte ich es am zweckmäßigsten, diese „*combinirte*“ Methode der Untersuchung Blutspuren enthaltender Objecte gleich an einem Beispiele zu entwickeln, und dabei *den* Gang zu befolgen, wie er, mit Ausnahme der durch die verschiedenartigen Corpora delicti erforderlichen, später noch anzugebenden Modificationen, im

Wesentlichen bei meinen Vorversuchen sowohl, als auch bei den gerichtlichen Gegenständen eingeschaltet wurde. Ich wähle dazu den (blutbefleckten) Eisenrost, und setze zuerst (unter A.) voraus, daß das fragliche Blut nur *kurze* Zeit, d. h. nicht etwa Monate lang, mit dem Eisenroste zusammen war, welch' letzterer Fall unter B. besprochen werden soll.

A. Der Eisenrost wird sorgfältig mit einem Messer vom unterliegenden Metalle abgeschabt, in einer kleinen Porcellanschale mit einer nicht zu großen Menge kalten oder höchstens bis 40° R. erwärmtem Wasser längere Zeit digerirt und die erhaltene Lösung filtrirt. Diese enthält neben Albumin und den löslichen Blutsalzen auch das Hämatin, das selbst in geringer Menge in nicht zu sehr verdünnten Lösungen dem Wasser noch eine röthliche Färbung ertheilt. Diese Lösung prüft man nun :

1) *durch Erhitzen bis zum Kochen*, wobei je nach der Menge des aufgelösten Albumins und Hämatins ein entsprechendes, schmutzig röthliches Gerinnsel, oder nur eine Opalisirung entsteht. Gut ist es, die ursprüngliche, etwa alkalische Flüssigkeit, vorher durch etwas verdünnte Essigsäure genau zu neutralisiren.

2) *Auflösen dieser Flocken in erhitzter Aetzkalklauge*. Das dadurch löslich gewordene Hämatin ertheilt der Flüssigkeit bei nicht zu starker Verdünnung einen derartigen Dichroismus, daß dieselbe bei durchgehendem Lichte grün, beim darauffallenden aber roth erscheint. Ein weißes Reagensglas ist zur Vornahme dieses Versuches am geeignetsten.

3) *Zusatz* zu dieser oder einem Theil der ursprünglich wässerigen Lösung *von concentrirtem Chlorwasser im Ueberschuß*; es scheiden sich dabei, nach gehörigem Schütteln der Flüssigkeit, weißse Flocken, namentlich auf deren Oberfläche sich ansetzend, aus (gefälltes Eiweiß und Chlorhämatin).

Außerdem läßt H. Rose bei hinreichendem Materiale noch durch *Salpetersäure* und *Galläpfeltinctur* auf Albumin prüfen.

Unter den angeführten Reactionen spricht aber nur Nr. 2 für die Anwesenheit von dem charakteristischen Hämatin, die übrigen zugleich auch für Albumin. Allein der Dichroismus der alkalischen Hämatinlösung kann bei großer Verdünnung der Flüssigkeit und bei nur unbedeutenden Spuren von Blutfarbstoff in derselben fehlen, während durch Chlorwasser noch eine bemerkliche Ausscheidung (wenn auch erst nach einiger Zeit) erfolgt. Auf letztere hin — als in diesem Falle einzige Reaction — wird sich aber Niemand für die Gegenwart von Blut zu entscheiden wagen, da dieser Chlorniederschlag eben so gut nur von Albumin, als von Chlorhämatin, oder von beiden zusammen herrühren kann, und an eine quantitative Trennung desselben durch Alkohol und Aether (worin nur Chlorhämatin löslich ist) bei dem so spärlichen Materiale selbstverständlich nicht zu denken ist.

Um bei derartigen unbedeutenden Blutspuren, wo also die Rose'sche Methode Zweifel übrig läßt, noch Resultate zu erlangen, leiteten mich folgende Sätze :

a. Unter allen bekannten organischen Stoffen der Thier- und Pflanzenwelt ist das Hämatin der einzige, in dessen Constitution das Eisen eingeht (Mulder's Formel $= C_{44}H_{22}N_5O_6Fe$).

b. Durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes oder gelöstes Hämatin scheidet sich *eisenfreies*, weißes Chlorhämatin in Flocken aus, während das Eisen als Chlorid in Lösung geht (Mulder).

c. Das empfindlichste Reagens auf Eisenoxyd ist wohl Rhodankalium; dadurch wird sich also höchst wahrscheinlich im Filtrate von b. das Eisen nachweisen lassen. Hier ist nur die Frage, wie weit die Verdünnung getrieben werden kann, damit noch erkennbare Reaction durch die eintretende röthliche Färbung erfolgt.

Darauf hin experimentirte ich nun, und der Versuch rechtefertigte meine Vermuthungen. Das aus dem Hämatin durch Chlor abgeschiedene Eisen läßt sich sehr leicht durch Rhodankalium im Filtrate nachweisen, und zwar ist diese Probe so empfindlich, daß z. B. bei einem nur ungefähr zwei Quadratlinien umfassenden, verwischten und veralteten Blutflecken auf Holz, nachdem er sorgfältig durch etwas Wasser abgespült worden, durch Chlorwasser noch unverkennbare Reaction, in Form einer weißlichen Trübung der Flüssigkeit, die sich aber erst nach Stunden zu einem flockigen Sedimente abschied, entstand, und daß Zusatz von Rhodankalium zum wasserklaren Filtrate noch eine wahrnehmbare röthlich-gelbe Färbung hervorrief, die besonders deutlich wurde, wenn man von oben herab durch das weißse Reagensglas in die Flüssigkeit hinsah. Andere ähnliche Versuche bestätigten die Schärfe dieser Reaction und überall, wo Chlorwasser noch Flocken, wenn auch erst nach einiger Zeit, ausschied und diese mehr oder weniger von Hämatin herrührten, entstand auf diese Weise im Filtrate noch diese Färbung.

Auf diese Versuche gestützt wird nun

4) das Filtrat von Nr. 3 (nachdem natürlich mit *gänzlich* eisenfreiem Chlorwasser operirt worden) nach Bedarf concentrirt und mit *Rhodankalium* versetzt, wobei, je nach dem Eisengehalte desselben, eine entsprechende röthlich-gelbe Färbung, die durch Salzsäure nicht verschwindet, entstehen wird. — Die Reactionen Nr. 3 und 4 *zusammen* halte ich nun, bei Berücksichtigung der gleich zu erörternden Vorsichtsmafsregeln, für characteristisch auf Hämatin und somit auch für die Gegenwart von Blut.

B. Wir nehmen hier an, der Eisenrost sey schon längere Zeit mit dem Blute in Berührung gewesen, ein Fall, auf welchen erst H. Rose die Aufmerksamkeit lenkte. Hämatin besitzt nämlich nach diesem Forscher die Eigenschaft, sich

mit der Zeit mit Eisenoxydhydrat (Eisenrost) zu verbinden und dadurch in Wasser unlöslich zu werden. Einfach wässrige Auszüge solcher Gemenge werden daher zu keinem oder nur zweifelhaftem Resultate führen. Es muß daher diese Verbindung vorher aufgehoben seyn, was am besten durch Aufkochen dieses Eisenrostes mit verdünnter Aetzkallauge geschieht, welche das Hämatin aufnimmt. Großer Ueberschuß an Aetzkali ist aber dabei zu vermeiden, weil sonst das Uebersättigen mit Chlorwasser erschwert wird und man unnöthigerweise sehr verdünnte Lösungen bekommt. — Im erhaltenen Filtrate werden nun obige Reactionen Nr. 3 und 4 vorgenommen.

Wären die Resultate des unter A. behandelten Eisenrostes negativ ausgefallen, so sollte derselbe doch immer noch mit Aetzkallauge behandelt werden, um ganz sicher zu gehen, daß keine Verbindung zwischen ihm und dem Blutfarbstoff stattgefunden hat.

Soll nun aber die unter A. 4) erwähnte Hämatinprobe Geltung haben, so hat man sich vor Allem zu überzeugen, daß im wässrigen Auszuge keine löslichen Eisensalze vorhanden sind; ein Umstand, wie er in unserem Criminalfalle vorkam, wo zur Untersuchung bestimmte, braunröthliche, verwaschene Flecken in einer baumwollenen Hose eine auffallend starke Eisenreaction durch Rhodankalium gaben, während damit die frühere Reaction durch Chlorwasser in keinem Verhältnisse stand. Meine Vermuthung über den Ursprung dieser Eisensalze in diesem Falle ging dahin, daß es lösliche Eisenoxydulsalze der Humussäuren waren, welche obige Reaction bewirkten, da der Thäter früher Feldarbeiter war. — Wo daher ein derartiger Verdacht vorliegt (bei durch humose Materien braun gefärbten Lösungen wohl immer), sollen die wässrigen Auszüge, *vor* allen andern Reactionen, stets durch Ferrid- und Ferrocyankalium auf Eisen geprüft werden.

Um aber bei Gegenwart solcher freier Eisensalze dennoch brauchbare Resultate zu erzielen, müßte man sich von zwei analogen blutverdächtigen Objectstücken aus dem einen einen wässerigen, aus dem andern einen alkalischen Auszug bereiten. Im wässerigen Auszuge würde man durch Chlorwasser die Gegenwart von Eiweiß- und Hämatinstoffen bestimmen; im alkalischen (also keine derartigen Eisensalze mehr enthaltenden) ließen sich durch Uebersättigen mit Chlor alle durch Alkali aufgenommenen organischen Stoffe, wie Eiweißarten, Hämatin, inkrustirende Substanz der Cellulose u. s. w. abscheiden, und nun im betreffenden Filtrate das freigewordene Eisen des vorhandenen Hämatins wie oben nachweisen. Beide Reactionen *zusammen* würden wohl Beweiskraft haben.

Hinsichtlich der Stichhaltigkeit unserer Hämatinprobe bedarf aber für das Verfahren unter *B.* eine andere Frage noch ihrer Erledigung. Es ist nämlich durch G. Rose bekannt, daß verschiedene nicht flüchtige organische Materien die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien verhindern und dasselbe in solchen Fällen leicht löslich machen. Es entsteht also hier nothwendig die Frage: ob alkalische Flüssigkeiten, wenn sie zur Extraction von Gemengen eiweiß- und hämatinhaltiger Stoffe mit Eisenoxyd (oder Eisenrost) benutzt werden, unter Einwirkung von Wärme bis zum Siedepunkt nicht das Vermögen haben, Eisenoxyd aufzunehmen und so bei der späteren Hämatinprobe Eisen erkennen lassen, ohne daß dasselbe nothwendig von Hämatin herrührt?

In dieser Richtung angestellte Controllversuche mit Eiereiweiß, dem Prototyp der albuminösen Flüssigkeiten, zeigten, daß die in ihm enthaltenen organischen Stoffe die genannte Fähigkeit wenigstens nicht besitzen, woraus also vorerst eine Verwechselung mit anderen albuminhaltigen Flüssigkeiten durch unsere Probe nicht zu befürchten wäre. Allein nichts

desto weniger muß zugegeben werden, daß noch andere organische Körper existiren und in gerichtlichen Untersuchungsobjecten vorkommen können, welche andere Modificationen und Combinationen dieser Methode nöthig machen dürften; auch lassen sich theoretisch gegen die Gültigkeit der Hämatinprobe von dieser Seite her zweifelsohne Einwürfe erheben, allein um ihnen Werth zu verleihen, müssen sie erst durch das den *gerichtlichen* Fällen möglichst angepaßte Experiment geprüft und danach dann unsere Probe entweder bestätigt oder modificirt werden.

Mit nur unbedeutenden Abänderungen läßt sich diese Methode zum Aufsuchen von Blutspuren auf verschiedenartigen Zeugstücken, Holz und in Erde anwenden. — Die verdächtigen *Zeugstücke* (von Leinwand, Baumwolle, Wolle oder Seide) werden herausgeschnitten und durch längeres Behandeln mit kaltem oder lauem Wasser ausgezogen, und mit dem erhaltenen Filtrate wie oben verfahren. Alkalische Auszüge sind hier unnöthig, ja sie trüben die nachfolgende Reaction mit Chlorwasser bei allen Stoffen, die Cellulose und inkrustirende Substanz enthalten, weil namentlich letztere durch Aetzkali aufgenommen und später durch Chlor (mit den Eiweißarten und dem Hämatin) wieder gefällt wird. Wären freilich die Chlorniederschläge filtrirbar, so könnte wenigstens mit ihnen die Stickstoffprobe vorgenommen und so die Anwesenheit von proteinartigen Körpern erwiesen, sowie im Filtrate die Probe auf Eisen versucht werden.

Um auf *Holzspänen* Blutflecken zu erkennen, verfährt man am besten, wie H. Rose, welcher das betreffende Stückchen Holz an einem leinenen Faden befestigt in ein Reagensglas unter Wasser bringt (was hier durch Anknüpfen eines schwereren, in Wasser unlöslichen Körpers befördert werden kann). Nach einiger Zeit senken sich bei Gegenwart von getrocknetem Blute röthliche Streifen gegen den Boden des

Glases, während auf dem Holze eine flockige, voluminöse Masse sitzen bleibt. Diese läßt sich unter dem Mikroscope als Faserstoff erkennen, und in ihr gelingt es auch meistens, noch unversehrte Blutkügelchen zu entdecken. Die röthliche Flüssigkeit läßt sich nun leicht mit den angegebenen Reagentien auf Blutbestandtheile prüfen.

Da nach H. Rose auch Thonerdehydrat die Eigenschaft besitzt, sich mit Hämatin zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung zu vereinigen, nur in einem geringeren Grade, wie Eisenoxydhydrat, so muß bei gerichtlichen Untersuchungen *thonhaltiger Erdarten* auf Blut darauf, namentlich dann Rücksicht genommen werden, wenn voraussichtlich schon mehrere Monate verflossen sind, seit das Blut damit in Berührung kam. Derartige Objecte müssen daher auch, entweder von vorn herein, oder nach dem Behandeln mit Wasser, mit Aetzkalilauge gekocht werden, wobei in Folge von aufgelöstem Humus meistens dunkelbraune Auszüge entstehen. Uebersättigen derselben mit Säuren bringt braune gallertartige Niederschläge, die von humosen Substanzen herrühren, hervor. — Zum Entdecken von Hämatin in einer solchen Kalilösung übersättigt man dieselbe durch concentrirtes Chlorwasser, wodurch Entfärbung der Flüssigkeit, Ausscheidung der vorhandenen Proteinkörper und des Hämatins erfolgt, während der Humus in Lösung bleibt. Im Filtrate prüft man durch Rhodankalium auf Eisen.

Galvanischer Wasser - Zersetzungsapparat zum Gebrauche für Chemiker; von H. Buff.

(Hierzu Fig. 14 und 15 der Tafel II.)

Dieser Zersetzungsapparat, obschon principiell nichts Eigenthümliches bietend, empfiehlt sich durch die Art seiner