

Zusammenfassung.

Für Blutspuren auf Glas, mehreren Hölzern und Metallen, die verschiedenen Witterungseinflüssen ausgesetzt waren, wird die Nachweisbarkeit nach 2 als geeignet und einfach erkannten Verfahren untersucht: Vorwiegend wird die mikrospektroskopische Methode des Blutnachweises angewandt. Eine neuartige Zusammenstellung von Mikroskop und großem Gitterspektroskop bietet gewisse Vereinfachungen bei gesteigerter Meßgenauigkeit und ausreichender Empfindlichkeit.

Als ebenso empfindlich und für manche Untersuchungsproben geeigneter erweist sich der fluoreszenz-analytische Nachweis des Hämatoporphyrinfarbstoffs im filtrierte ultravioletten Licht.

In 3 Versuchsreihen bewähren sich die beiden Verfahren, auf die man sich nach genauer Prüfung beschränkt hat. Selbst bei stark verwitterten Blutspuren ergeben sich keine wesentlichen Schwierigkeiten für den Nachweis geringster Mengen. Im Zimmer und trockenen Schuppen kann man nach 8—12 Monaten Beobachtungsdauer noch das Methämoglobinspektrum finden. Im Freien erhalten sich nur die Spuren auf Holz wegen dessen Saugfähigkeit länger als 8 Monate als Hämochromogen nachweisbar. Auf Glas und Metall sind sie nach etwa 4 Wochen ausgewaschen. Die Blutspuren im feuchten Keller gehen durch Fäulnis schneller in wasserunlösliches Hämatin über als Proben im Trockenem. Blut reagiert in feuchter Umgebung nicht nur mit Stahl und Eisen besonders schnell, sondern bereits nach einem Tag mit verzinktem Eisenblech unter Bildung von Zinkcarbonat. Die entstandenen Metallverbindungen beeinträchtigen den mikrospektroskopischen und fluoreszenz-analytischen Blutnachweis nicht wesentlich.

(Aus der Universitätsanstalt für Gerichtliche Medizin und Naturwissenschaftliche Kriminalistik Jena. — Direktor: Prof. Dr. G. Buhtz.)

**Die Chemilumineszenz des Hämins,
ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch
wichtiger Blutspuren¹.**

Von

Dr. habil. **W. Specht,**

Chemiker der Anstalt.

Mit 7 Textabbildungen.

Bei der Aufklärung von Kapitalverbrechen spielt die Auffindung und sachgemäße Auswertung einer Blutspur, der Nachweis des Blutes als solchem sowie die Feststellung der Blutart eine bedeutende, ja

¹ In Anlehnung an einen Vortrag, gehalten auf der Tagung der Dtsch. Ges. f. gerichtl. u. soz. Med., im September 1936 in Dresden.

oft ausschlaggebende Rolle. Blutspuren sind je nach Art der Verletzung und des Materials, auf welches sie gelangen, sehr verschieden. Für den kriminalistisch denkenden und umfassend arbeitenden Sachverständigen wird die sachgemäße Auswertung vorhandener Blutspuren immer von höchster Bedeutung sein. Aus der Art, der Richtung der Blutspritze und dem Ort ihres Auffindens sind oft wesentliche Einzelheiten des Verbrechens zu rekonstruieren.

Die Anwesenheit selbst des kleinsten Blutspritzers am Tatort oder an der Kleidung eines Täters sowie am Täter selbst kann von maßgeblicher Bedeutung sein. Es ist aber nicht immer einfach, Blutspuren an einem Tatort, an Tatwerkzeugen usw. festzustellen, besonders dann, wenn es sich um ältere oder alte Blutflecke handelt.

Temperatur, Unterlage, Sonnenbestrahlung, Befeuchtung, auch künstliches Auswaschen, chemische Umsetzungen des Blutfarbstoffes können die äußere Beschaffenheit und Farbe einer Blutspur grundsätzlich verändern. Häufig werden Blutspuren auch durch Beschmutzungen überdeckt, wodurch ihre Erkennung erschwert wird. Andererseits sehen gelegentlich die Eintrocknungsrückstände z. B. roter Fruchtsäfte, Farblösungen, Tabakspeichel, Pilzrasen sowie Rostüberzüge einem Blutfleck nicht unähnlich.

Während sich *frische Blutspuren* naturgemäß im allgemeinen leicht meist bereits durch die mikroskopische Auffindung von Blutkörperchen erkennen lassen, werden zur Auffindung *älterer Blutflecken* stets besondere Hilfsmittel nötig sein.

Das in altem, eingetrocknetem Blut vorgebildete Hämatin zeigt den bekannten Dichroismus, der die Erkennung von Blutflecken erleichtert. Besonders bei Sonnenbestrahlung schimmert ein älterer Blutfleck im reflektierten Licht grünlich, im auf- und durchfallenden Lichte dagegen rötlich. Nicht immer jedoch liegen die Blutflecken offen zutage. Der Erkennung einer Blutspur durch die optische Erscheinung des Dichroismus sind daher Grenzen gesetzt. Das Blut kann z. B. von der Unterlage durch Reinigung entfernt worden sein, während es im Staub der Dielenritzen, in den Nähten eines Schuhs oder in den Nähten oder Umschlägen eines Anzuges bzw. durchgewaschen im Anzugfutter, in kleinsten Einlassungen oder Kerben eines Werkzeugs und dergleichen noch in feinsten Verteilungen vorhanden sein mag. Nicht selten wird es auch nötig, eine Untersuchung von Waschwässern oder Flüssigkeitsresten in Knierohren vorhandener Ausgüsse oder Waschsüsseln auf Blutspuren vorzunehmen.

Blutspuren im Freien können durch Witterungseinflüsse, aber auch mechanisch, u. a. durch häufiges Überlaufen, für das bloße Auge in kurzer Zeit unkenntlich werden. Man bedient sich nun chemischer Vorproben zur Auffindung derart versteckter Blutspuren. Diese Vor-

proben beruhen alle auf der katalytischen, Sauerstoff übertragenden Wirkung des Blutes. Es wird nur an die Wasserstoffsperoxyd-, Guajaktinktur- und Benzidinprobe erinnert. Der positive Ausfall dieser Vorproben ist jedoch für die Anwesenheit von Blut nicht beweisend. Zudem ist die Durchführung der Vorproben unvorteilhaft, da ein Materialverlust eintritt.

Als besonders gefährlich ist die Wasserstoffsperoxydreaktion zu bezeichnen, da vor allem Eisenrost, mit dem alte Blutspuren von Ungeübten verwechselt werden können, eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bewirkt.

Demgegenüber ist der positive Ausfall mikrochemischer Reaktionen, mit Hilfe derer aus dem Hämoglobin und seinen Derivaten charakteristische Krystalle (*Teichmannsche* Hämin- und Hämochromogenkrystalle) dargestellt werden, für die Anwesenheit von Blut durchaus beweisend. Die *Teichmannsche* Krystallprobe ist jedoch insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als die Krystallisation bei geringfügigen Fehlern bei der Ausführung der Reaktion sowie bei Gegenwart verschiedener Chemikalien nicht eintritt. Ferner fällt diese Probe negativ aus, wenn die Löslichkeit des Blutfarbstoffes herabgesetzt ist.

Der Blutnachweis ist erst dann als gesichert zu betrachten, wenn eins der charakteristischen Blutabsorptionsspektren aus einer verdächtigen Spur erhalten wird. Bislang war es nur möglich, die Hämochromogenprobe unmittelbar der spektroskopischen Untersuchung zuzuführen. Nach Ausführung der übrigen chemischen Vorproben ist die Anwendung der Spektroskopie nicht mehr möglich. Nach *K. Gleu* und *K. Pfannstiel*¹ tritt bei Zusatz von 3-Aminophthalsäurehydrazid in sodaalkalischer Lösung und Wasserstoffsperoxyd bzw. verdünntes Natriumperoxydlösung zu Hämin eine intensive *Chemiluminescenz* auf. Einer Anregung der genannten Autoren nachgehend, wurde geprüft, inwieweit und mit welchem Ergebnis diese Leuchtreaktion bei der Auffindung und Charakterisierung forensisch bedeutsamer Blutspuren anwendbar ist.

Von dem Modellversuch mit krystallisiertem Hämin (Abb. 1²) ausgehend, wurden frische und alte Blutspuren auf ihr Verhalten gegenüber der Versuchslösung überprüft. In die umfangreichen Versuchsreihen wurden weiterhin solche Flecke einbezogen, die das Vor-

¹ Es wird auf die grundlegenden Arbeiten von *Gleu* und *Pfannstiel*, „Benzisoxalon-4-carbonsäure und Indazol-4-carbonsäure“ und „Über 3-Aminophthalsäurehydrazid“ im *J. prakt. Chem., N. F.* **146**, 129, 137 (1936) verwiesen. Diese Arbeiten geben Aufschluß über die Reindarstellung des 3-Aminophthalsäurehydrazid-chlorhydrats, des sog. Weißhydrazids, als Leuchtsubstanz, die Isomerieverhältnisse des Hydrazids und den Vorgang der Leuchtreaktion.

² Die Aufnahme wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. *Pfannstiel* zur Verfügung gestellt.

handensein einer Blutspur hätten vortäuschen können. Zwei Reaktionslösungen wurden zur Ausführung der Versuche benutzt. Die Zusammensetzung der Lösungen ist folgende:

1. c. $\frac{1}{10}$ g Leuchtsubstanz, 5 g Soda calc., 15 ccm 30proz. Wasserstoffsperoxyd auf 100 ccm Aqu. dest.

2. 0,1 g Leuchtsubstanz in 100 ccm 0,5proz. wässriger Natriumperoxydlösung.

Beide Lösungen sind für die Versuche verwendbar und sind bei vorschriftsmäßiger Darstellung — das destillierte Wasser muß frei von Oxydationsmitteln wie Hypochlorit sein — an sich frei von jeder Lumineszenz.

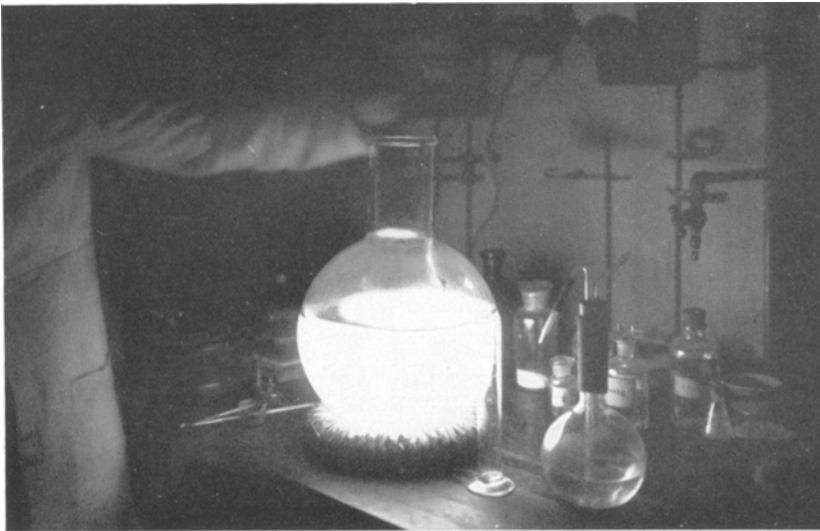


Abb. 1. Modellversuch.

Im Laufe der Versuche stellte es sich als zweckmäßig heraus, die Lösung 1 — sollte diese wider Erwarten schwach leuchten — mit einer Spur Indazon-4-carbonsäure zu versetzen, um von vornherein eine einwandfreie, nichtleuchtende Reaktionslösung zu erhalten.

Die beiden Versuchslösungen zeigten in ihrer Reaktionsfähigkeit keine Unterschiede, so daß in der Praxis mit der einen oder der anderen Lösung gleichermaßen gearbeitet werden kann.

Frisches Blut löste jeweils ein nur schwaches Leuchten aus. *Eingetrocknete Blutspuren* indessen riefen bei Berührung mit der Versuchslösung eine helle, blaue und langdauernde Chemilumineszenz hervor. Je älter die Blutspur war, um so deutlicher trat der Lichteffect auf. Es wirkt das aus dem Blut im Laufe der Alterung vom Globin abgespaltene Hämatin.

Die auf Blut zu untersuchenden Objekte werden mit der zunächst nicht leuchtenden Lösung bespritzt. Zweckmäßigerweise bedient man sich bei Ausführung der Versuche eines Bestäubers aus Glas. Die zahlreich durchgeführten Versuche¹ lehrten, daß selbst geringste Blutspuren ein starkes Aufleuchten hervorrufen. Der Nachweis von Blutspuren durch die Chemilumineszenz ist als spezifisch zu bezeichnen. Denn Sperma, Speichel, Harn, Kot, Eiter und andere Körperflüssigkeiten reagierten nicht. Milch- und Kaffeeflecke sowie Stärke, rot gefärbte Gelees, anorganische und organische Farbstoffe (wie Eosin, Sudanrot, Scharlachrot u. a. m.), Tapeten, Gewebe, Leder, Haut, Pilzkulturen verschiedenster Art, auch verschimmelttes Brot, Öle (Ölfarben,

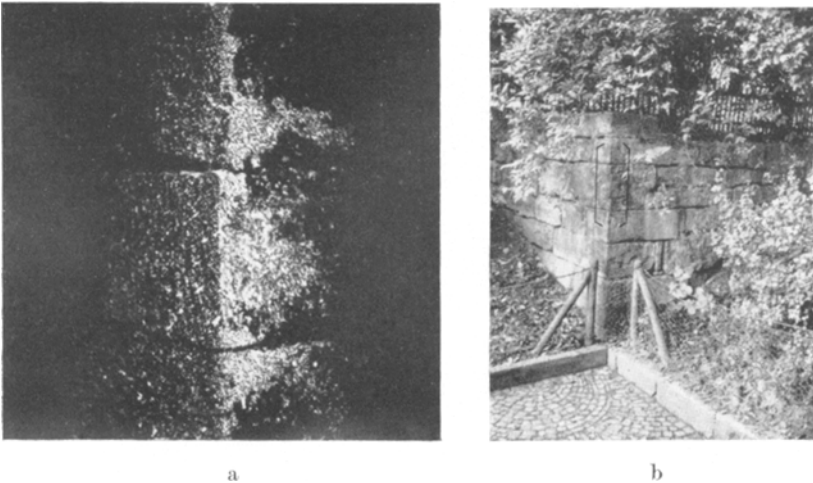


Abb. 2a und b. a) Aufleuchten von Blutspritzern an einer Mauerkante. Alter der Blutspuren: 2 Tage. b) Dieselbe Mauerkante bei Tage.

Firnis, Mineralöle) und gefärbte Wachse (u. a. Schuhcreme) lösten ohne Blut die Leuchtreaktion nicht aus. Erdproben (Humus, Lehm und Sande), Gesteine, Holz- sowie Metallproben (Kupfer, Eisen, Messing, Blei, Zink u. a.), Gras und Laub allein zeigten allein kein Aufleuchten. Insbesondere vermochten Rost und andere Metalloxyde, die in der Praxis häufig vorkommen, auch mit einer Blutspur zusammen nicht selten angetroffen werden und bekanntlich eine starke Wasserstoff-superoxydzersetzung bewirken, die Versuchssubstanz nicht zu einem blauen Aufleuchten anzuregen.

Demgemäß war zu erwarten, daß sich Blutspuren auf verschiedenster Unterlage durch die Lumineszenz zu erkennen geben müßten.

¹ Den Mitarbeitern der Anstalt, den Herren *Koch* und *Ahlendorf*, danke ich für ihre Hilfeleistungen bei Ausführung der Versuche.

Die entsprechend durchgeführten Experimente bestätigten die Vermutung vollauf. Einige Lichtbilder geben die Untersuchungsbefunde besonders demonstrativ wieder.



Abb. 3 a.



Abb. 3 b.

Abb. 3 a und b. a) Aufleuchten von Blutspuren, die der Regen von der Kante eines Abtreters abgespült hat. Alter der Blutspur: 14 Tage.
b) Der gleiche Abtreter bei Tage.

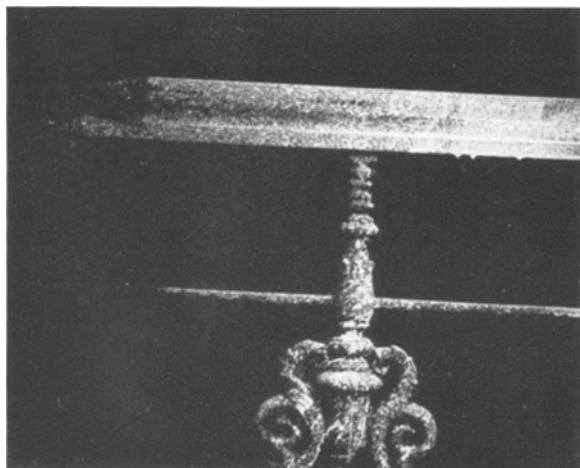


Abb. 4 a.

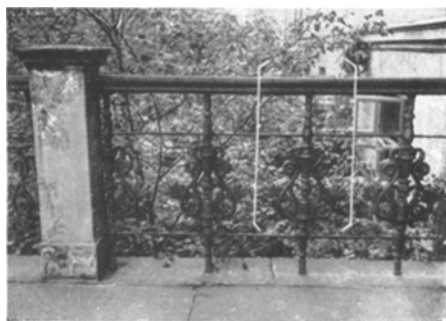


Abb. 4 b.

Abb. 4 a und b. a) Aufleuchten von Blutspuren an einem Geländer (mit Ölfarbe gestrichenes Holz und verrostetes Metall). Alter der Blutspur: 3 Wochen. b) Das gleiche Geländer bei Tage.

Die Abb. 2—5 lassen erkennen, daß jeweils nur die Teile der Unterlage zum Aufleuchten kamen, die mit Blut benetzt waren. In den Vergleichungsbildern, die von den Untersuchungsobjekten bei Tageslicht angefertigt wurden, sind die blutbenetzten Stellen jeweils umrandet.

Selbst von lang dauerndem Regen verwaschene Spuren (siehe Abb. 3), u. a. auch solche auf Laub, Gras, Erdboden und Gestein, die mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmbar waren, leuchteten nach dem Bespritzen mit der Versuchslösung noch unvermindert stark auf. Die Leuchtdauer betrug durchschnittlich 15 Minuten. Es wurden aber auch länger andauernde Effekte beobachtet. Nach erfolgter Reaktion



a



b

Abb. 5 a und b. a) Blutspuren an einer Hecke. Alter der Blutspuren: 3 Tage.
b) Die gleiche Hecke bei Tage.

konnte die Leuchterscheinung durch abermaliges Bespritzen mit der Versuchslösung wiederum ausgelöst werden.

Gleichmaßen gelang es, geringe Blutspuren in größeren Wassermengen, in Seifenwasser und in anderen Abwässern durch die Chemilumineszenz zu erweisen.

So konnte das Vorhandensein von Blut in Flüssigkeiten, und zwar

- a) 2 Tropfen Blut in 1 l Leitungswasser,
- b) 4 Tropfen Blut in 2 l Seifenwasser,
- c) 6 Tropfen Blut in 6 l Seifenwasser,
- d) 6 Tropfen Blut in 5 l Schmutzwasser

nachgewiesen werden. Bei stark verschmutzten Wässern trat die Lumineszenz deutlicher erst nach Sedimentieren der Schwebestoffe hervor. Es wird bemerkt, daß naturgemäß die Leuchtstärke in Flüssig-

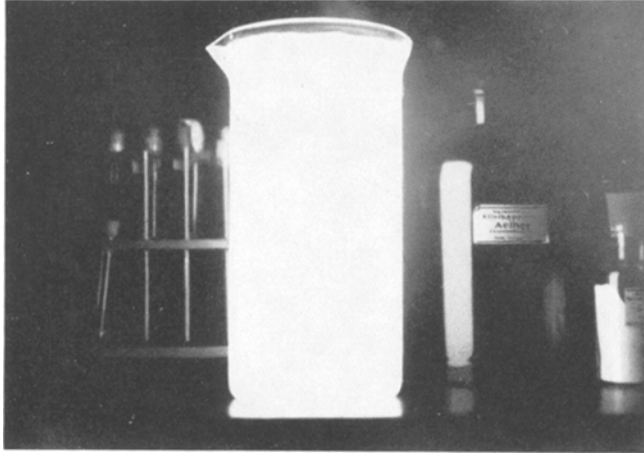


Abb. 6.

keiten nur geringen Blutgehaltes herabgemindert ist. Bei Zugabe einer Spur Kalilauge indessen wird die Leuchtfähigkeit der Lösungen erhöht, die Dauer des Effektes aber herabgemindert. Maßgeblich für die Beurteilung des Versuchs ist ein minutenlanges Anhalten der Leucht-

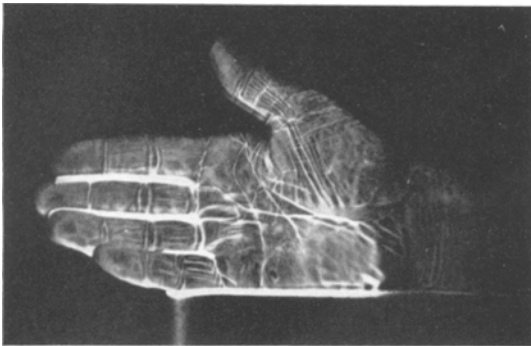


Abb. 7.

reaktion. Auch hier ist zu berücksichtigen, daß das Hypochlorit des Leitungswassers oder der Seife an sich einen sehr schwachen, aber wahrnehmbaren, wenn auch nur sekundenlang andauernden, sehr schnell abklingenden Lichteffect auslösen kann. Die Abb. 6 gibt das Leuchtbild des Versuches c wieder.

Schließlich sei erwähnt, daß Blutspuren an Händen ebenfalls durch Bespritzen mit der Versuchslösung sichtbar gemacht werden können, wie die Abb. 7 ausweist.

Dieser neue Blutnachweis ist für den forensischen Chemiker um so wertvoller, als nach der Überprüfung der Materialien noch die spektro-

skopische sowie serologische Untersuchung und Identifizierung der Blutart möglich ist. Die aus den Untersuchungsobjekten nach erfolgter Leuchtreaktion mittels physiologischer Kochsalzlösung gefertigten Auszüge lieferten in jedem Falle eindeutige Absorptionsspektren. Je nach der Dauer der Einwirkung der Versuchslösung auf die Blutspur wurde in den Auszügen das Spektrum des alkalischen bzw. neutralen Methämoglobins festgestellt. Weiterhin gelang es, das Hämochromogenspektrum bei Zugabe von Pyridin und Natriumhydrosulfit zur Blutlösung zu erhalten. Selbst äußerlich nicht mehr wahrnehmbare Blutspuren, durch die Lumineszenz jedoch aufgefunden, konnten mit Erfolg der spektroskopischen Untersuchung zugeführt werden. Die aus den Blutspuren gewonnenen Auszüge ließen ebenfalls die Durchführung der *Uhlenhutschen* Präcipitinreaktion zu. Aus Blutgemischen wurden auf dem üblichen Wege die einzelnen Blutarten erkannt. Ebenso konnten bezüglich ihrer Art unbekannte Blutspuren sicher analysiert werden. Schwierigkeiten bei der serologischen Differenzierung von Blutgemischen wurden nicht beobachtet. Die Präcipitationen gelangen auch dann noch, wenn die Versuchslösung auf der Blutspur eingetrocknet war.

Zusammengefaßt. Die Chemilumineszenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids in sodaalkalischer Lösung in Gegenwart geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyds wird in besonderem Maße durch Hämin, mit erheblichem Lichteffekt aber auch durch eingetrocknetes Blut ausgelöst.

Die Leuchtreaktion kann daher mit Erfolg in der forensischen Praxis angewandt werden. Selbst Blutspuren, die ein Jahr alt und noch älter waren, regten die Versuchssubstanz zum Leuchten an.

Starke Oxydationsmittel, wie Hypochlorit, Ferricyanid, Braunstein, kolloidales Platin, Osmiumtetroxyd, und Goldchlorid vermögen zwar das 3-Aminophthalsäurehydrazid durch katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds auch zu einer schwachen Lumineszenz zu bringen. Der Leuchteffekt ist indessen bei der Einwirkung von eingetrocknetem Blut, das als Katalysator das Peroxyd der Versuchslösung besonders stark zu aktivieren vermag, ein weitaus stärkerer. Hinzu kommt, daß in der forensischen Praxis mit dem Vorhandensein der erwähnten Katalysatoren anorganischer Natur in Überführungsstücken kaum zu rechnen ist. Die Stoffe des täglichen Lebens, die eine Blutspur vortäuschen können, zeigten unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Leuchterscheinungen. Über die Bedeutung der Leuchtreaktion als Vorprobe auf Blut weit hinausgehend, ist es möglich — darin liegt insbesondere der Wert der neuen Blutreaktion —, die durch Lumineszenz aufgefundene Blutspur unbeschadet der Vorbehandlung der zur Charakterisierung nötigen spektroskopischen und serologischen Überprüfung zuzuführen.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Untersuchungsmethode gegenüber der bisher üblichen besteht darin, daß auch ein ausgedehnter Tatort oder ein großes Überführungsstück mit Schnelligkeit ohne Materialverlust auf etwa vorhandene Blutspuren überprüft werden können.

Schließlich wird erwähnt, daß die Lumineszenz der Blutspuren besonders deutlich im Dunkeln hervortritt. Das intensive, einheitlich blaue Licht gestattet ohne weitere Hilfsmittel die photographische Fixierung aufgefundenener Blutflecke.

Für die beigefügten Lichtbildaufnahmen der Lumineszenzen im Freien betrug die Belichtungsdauer durchschnittlich 5 Minuten, für den Modellversuch (Abb. 1) reichten bereits 5—6 Stunden Expositionszeit.

Über die Frage, inwieweit Blutspuren nach Durchführung der Leuchtreaktion noch zur Bestimmung der Blutgruppen und Faktoren geeignet sind, wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Literaturverzeichnis.

- ¹ *Gleu, K.*, u. *K. Pfannstiel*, J. prakt. Chem., N. F. **146**, 129, 137 (1936). —
² *Höber, R.*, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 4. Aufl. Berlin: Julius Springer. —
³ *Jeserich, R.*, Chemie und Photographie im Dienste der Verbrechensaufklärung. Berlin: Verl. Stilke 1930. —
⁴ *Pfannstiel, K.*, Die Photographische Industrie **1936**, Nr 1 — Z. angew. Chem. **48**, 57 (1935). —
⁵ *Scheller, H.*, Der Einfluß der Witterung auf den Nachweis von Blutspuren. Vortrag, gehalten auf der Tagung der Dtsch. Ges. f. gerichtl. u. soz. Med., September 1936 in Dresden.

(Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Innsbruck.
 Vorstand: Prof. Dr. *Karl Meixner*.)

Untersuchungen über die gerichtlich-medizinische Verwertbarkeit der Ausscheidung von Blutgruppensubstanzen¹.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Dr. Franz Josef Holzer.

Mit 2 Textabbildungen.

Nachdem in den ersten Jahren nach der Entdeckung der Blutgruppen das Augenmerk nur auf die Blutkörperchen selbst gerichtet war, begannen bereits 1910 Untersuchungen über Gruppensubstanzen im Organismus außerhalb der roten Blutkörperchen (*v. Dungern* und *Hirschfeld, Halpern*).

¹ Auszugsweise vorgetragen auf der Ärzte- und Naturforscher-Tagung in Dresden im September 1936.