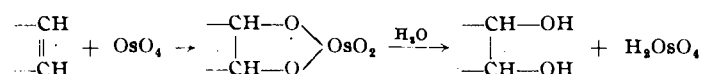


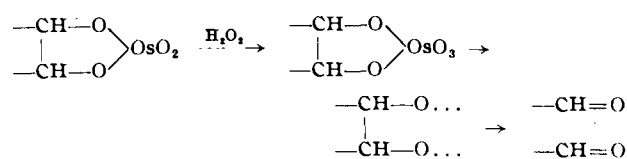
nach Wagner<sup>15)</sup> oder mit Chloraten bei Gegenwart von Osmium-tetroxyd nach K. A. Hofmann<sup>16)</sup> zu den isomeren cis-Diolen führt. Während die Tatsache, daß die hydrolytische Aufspaltung der Äthylenoxyde meist unter völliger Waldenscher Umkehrung verläuft, ohne ausreichende Erklärung hingenommen werden muß, ist das Entstehen der cis-Diole in den andern Fällen durchaus verständlich. Denn nach den Vorstellungen von Böeseken<sup>17)</sup> addiert sich zunächst OsO<sub>4</sub> bzw. ein Manganoxyd an die Doppelbindung unter Bildung cyclischer Addukte, durch deren Hydrolyse die Diole gebildet werden:



Der Os- (oder Mn-) haltige Fünfring kann sich nun an den die Doppelbindung enthaltenden Ring ohne starke Spannung nur in cis-Stellung addieren, und die dadurch bewirkte cis-Lage der Sauerstoffatome bleibt auch nach der Hydrolyse bestehen, weil diese nur die Metall-Sauerstoff-Bindung berührt und daher keine Waldensche Umlagerung an den C—O-Bindungen hervorrufen kann. Diese zunächst hypothetischen Vorstellungen konnten im Falle des Osmium-tetroxyds durch Isolierung und Untersuchung der cyclischen Zwischenprodukte bewiesen werden<sup>18)</sup>.

Bei den meisten Oxydationen von Olefinen, die zu Glykolen führen sollen, entstehen daneben in mehr oder weniger großem Umfang Produkte einer weiter gehenden Oxydation, nämlich durch Spaltung der Doppelbindung entstandene Aldehyde, Ketone oder Säuren. In vielen Fällen dürften hierbei die Glykole Zwischenprodukte sein. Es ist aber auch ein Weg zur direkten Spaltung der Doppelbindung denkbar. Genau so nämlich, wie bei der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat die cyclische Bleiverbindung in Bleidiacetat und das 1,4-Diradikal zerfällt, sollten die cyclischen Olefin-OsO<sub>4</sub>-Addukte in OsO<sub>3</sub> und das Diradikal zerfallen können. Das geschieht allerdings — wenigstens bei tieferen Temperaturen — nicht und gerade auf dieser Tatsache beruht ja die Möglichkeit, die Zwischenprodukte der K. A. Hofmannschen Reaktion im Gegensatz zu denen der Glykolspaltung in Substanz zu fassen. Versucht man aber, die cyclischen OsO<sub>4</sub>-Addukte, in denen das Osmium ja 6wertig geworden ist, unter ganz milden Bedingungen

mit ätherischem Wasserstoffperoxyd zu Verbindungen mit 8wertigem Osmium zu oxydieren, dann zerbricht das ganze Molekül in OsO<sub>3</sub> (das sofort zu OsO<sub>4</sub> oxydiert wird) und 2 Mol Aldehyd (oder Keton):



Offenbar ist die cyclische Verbindung mit 8wertigem Osmium ebenso unbeständig wie die mit 4wertigem Blei. Auf diesen Umsetzungen läßt sich ein präparatives Verfahren zur oxydativen Spaltung der Olefine gründen, indem man diese unter möglichstem Ausschluß von Wasser (danach die Bildung von Glykolen unterdrückt wird) bei Gegenwart von OsO<sub>4</sub> als Katalysator mit ätherischem Wasserstoffperoxyd oxydiert. In vielen Fällen treten dabei leider unerwünschte Nebenreaktionen ein; steht aber die Doppelbindung neben einem Benzolkern, dann sind die Ausbeuten an Oxydationsprodukten durchaus befriedigend.

Ganz ähnlich dürfte die direkte Oxydation der Olefine mit Permanganaten verlaufen, wobei sich vielleicht das Permanganat- oder Manganat-Ion, die ja beide in ihrem Bau dem OsO<sub>4</sub> formal gleich sind, zunächst an die Doppelbindung anlagern.

Bei allen bisher besprochenen Spaltungen kommt es also darauf an, ein 1,4-Diradikal ...O—C—C—O... (oder ...N—C—C—N...) zu erzeugen, das dann spontan in 2 Bruchstücke zerfällt. Bei gesättigten Verbindungen geschieht das durch geeignete Dehydrierung der Glykole, bei ungesättigten durch Anlagerung sauerstoffhaltiger Oxydationsmittel, wobei die zunächst entstehenden Addukte (evtl. nach weiterer Oxydation) unter Wertigkeitsverminderung des Metalls so zerfallen, daß zwei Sauerstoffatome an den Kohlenstoffatomen der ehemaligen Doppelbindung bleiben.

Zweifellos lassen sich nicht alle oxydativen Spaltungen von C—C-Bindungen in das Schema der 1,4-Diradikale pressen. In vielen Fällen werden Peroxyde als Zwischenprodukte eine im einzelnen noch unbekannte Rolle spielen. Auch bei der klassischen Spaltung der Doppelbindung mit Ozon bestehen noch keine Anhaltspunkte für eine Erklärung, wie die als sicher anzunehmenden Primär-Ozonide unter Lösung der C—C-Bindung in die isolierbaren Ozonide übergehen. Hier können daher erst weitere Untersuchungen Klarheit bringen. [A. 3.]

## Die Chemiluminescenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch wichtiger Blutspuren<sup>1)</sup>

Von Dr. habil. W. SPECHT

Aus der Universitätsanstalt für gerichtliche Medizin und naturwissenschaftliche Kriminalistik, Jena  
Direktor: Prof. Dr. G. Buhtz

Eingeg. 16. November 1936

Bei der Aufklärung von Kapitalverbrechen spielt die Auffindung und sachgemäße Auswertung einer Blutspur, der Nachweis des Blutes sowie die Feststellung der Blutart eine bedeutende, ja oft ausschlaggebende Rolle. Aus der Art, der Richtung der Blutspritzer und dem Orte ihres Auffindens sind oft wesentliche Einzelheiten des Verbrechens zu rekonstruieren.

Während sich frische Blutspuren i. allg. leicht — meist bereits durch die mikroskopische Auffindung von Blutkörperchen — erkennen lassen, werden zur Auffindung

<sup>1)</sup> Vgl. Hesselink, „Blutspuren in der kriminalist. Praxis“, diese Ztschr. 44, 653 [1931].

älterer Blutflecken stets besondere Hilfsmittel nötig sein. Denn Temperatur, Unterlage, Sonnenbestrahlung, Befeuchtung (künstliches Auswaschen), chemische Umsetzung des Blutfarbstoffes können die äußere Beschaffenheit und Farbe einer Blutspur grundsätzlich verändern. Häufig werden auch Blutspuren durch Beschmutzung überdeckt. Andererseits sehen gelegentlich die Eintrocknungsrückstände z. B. roter Fruchtsäfte, Farbblösungen, Tabakspeichel, Pilzrasen sowie Rostüberzüge einem Blutfleck nicht unähnlich.

Erleichtert wird die Erkennung von Blutflecken durch das im alten, eingetrockneten Blut vorgebildete Hämatin,

das den bekannten Dichroismus zeigt: besonders bei Sonnenbestrahlung schimmert ein älterer Blutfleck im reflektierten Lichte grünlich, im auf- und durchfallenden Licht dagegen rötlich. Ist das Blut aber z. B. von der Unterlage durch Reinigung entfernt worden, so muß man im Staub

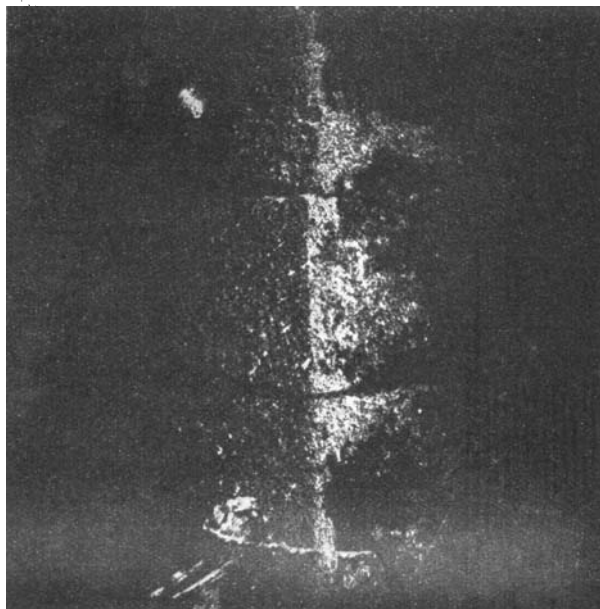


Abb. 1a. Aufleuchten von Blutspritzern an einer Mauerkante (Alter der Blutspuren: 2 Tage),

der Dielenritzen, in den Nähten eines Schuhs oder in den Nähten und Umschlägen eines Anzuges bzw. im Anzugfutter, in kleinsten Einlassungen oder Kerben eines Werkzeuges u. dgl. nach Blutresten in feinsten Verteilung suchen. Nicht selten wird es auch nötig, eine Untersuchung von Waschwässern oder Flüssigkeitsresten in Knieröhren vor-

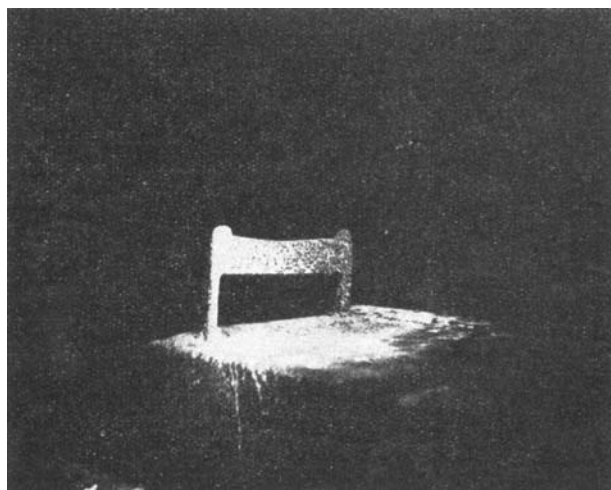


Abb. 2a. Aufleuchten von Blutspuren, die Regen von der Kante eines Abtreters abgespült hat (Alter der Blutspuren: 14 Tage).

handener Ausgüsse auf Blutspuren vorzunehmen. Im Freien können Blutspuren durch Witterungseinflüsse, aber auch mechanisch u. a. durch häufiges Überlaufen für das bloße Auge in kurzer Zeit unkenntlich werden.

Zur Auffindung derart versteckter Blutspuren bedient man sich chemischer Vorproben, die alle auf der katalytischen, sauerstoffübertragenden Wirkung des Blutes beruhen (z. B. Wasserstoffsuperoxyd-, Guajak tinktur- und Benzidinprobe). Der positive Ausfall dieser Vorproben ist jedoch für die Anwesenheit von Blut nicht beweisend. Zudem ist die Durch-

führung unvorteilhaft, da ein Materialverlust eintritt. Als besonders gefährlich ist die Wasserstoffsuperoxydreaktion zu bezeichnen, da vor allem Eisenrost, mit dem alte Blutspuren vom Ungeübten verwechselt werden können, eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt.

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



Abb. 1b. Dieselbe Mauerkante bei Tage.

Der Blutnachweis ist erst dann als gesichert zu betrachten, wenn eins der charakteristischen Blutabsorptionsspektren aus einer verdächtigen Spur erhalten wird. Bisher war es nur möglich, die Hämochromogenprobe unmittelbar der spektroskopischen Untersuchung zuzuführen. Nach Ausführung der übrigen Vorproben ist die Anwendung der Spektroskopie nicht mehr möglich.

Nach K. Gleu und K. Pfannstiel tritt bei Zusatz von 3-Amino-phthalsäurehydrazid<sup>1)</sup> in sodaalkalischer Lösung und Wasserstoffsuperoxyd bzw. verd. Natriumperoxydlösung zu Hämin eine intensive Chemiluminescenz auf. Auf Anregung der genannten Autoren wurde geprüft, inwieweit und mit welchem Ergebnis diese Leuchtreaktion bei der Auffindung und Charakterisierung forensisch bedeutsamer Blutspuren anwendbar ist.

Zwei Reaktionslösungen wurden zur Ausführung der Versuche benutzt:

1. Etwa  $\frac{1}{10}$  g Leuchtsubstanz, 5 g Soda calc., 15 cm<sup>3</sup> 3%iges Wasserstoffsuperoxyd auf 100 cm<sup>3</sup> aqu. dest.,
2. 0,1 g Leuchtsubstanz in 100 cm<sup>3</sup> 0,5% iger wäßriger Natriumperoxydlösung.



Abb. 2b. Der gleiche Abtreter bei Tage.

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.

Im Laufe der Versuche stellte es sich jedoch als zweckmäßig heraus, die Lösung 1 — sollte diese wider Erwarten schwach leuchten — mit einer Spur Inda-

<sup>1)</sup> Es wird auf die grundlegenden Arbeiten von Gleu u. Pfannstiel, „Benzisoxazol-4-carbonsäure und Indazol-4-carbonsäure“ und „Über 3-Amino-phthalsäure-hydrazid“ im J. prakt. Chem., N. F. Band 140, 129, 137 [1936], verwiesen. Diese Arbeiten geben Aufschluß über die Reindarstellung des 3-Amino-phthalsäurehydrazidchlorhydrats, des sog. Weißhydrazids, als Leuchtsubstanz, die Isomerieverhältnisse des Hydrazids und den Vorgang der Leuchtreaktion.

zolon-4-carbonsäure zu versetzen, um von vornherein eine einwandfreie, nichtleuchtende Reaktionslösung zu erhalten.

Die auf Blut zu untersuchenden Objekte werden mit der nicht leuchtenden Lösung bespritzt, zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Zerstäubers aus Glas. Die zahlreichen Versuche lehrten, daß selbst geringste Blutspuren ein starkes Aufleuchten hervorrufen. Frisches Blut löst jeweils nur ein schwaches Leuchten aus. Eingetrocknete Blutspuren indessen rufen eine helle, blaue und lang andauernde Chemilumineszenz hervor. Je älter die Blutspur ist, um so deutlicher ist der Lichteffect. Es wirkt das aus dem Blut im Lauf der Alterung vom Globin abgespaltene Hämatin.

Der Nachweis von Blutspuren durch die Chemilumineszenz ist als spezifisch zu bezeichnen; Sperma, Speichel, Harn, Kot, Eiter und andere Körperflüssigkeiten reagieren nicht. Milch- und Kaffeeplecke sowie Stärke, organische und anorganische Farbstoffe und Tapeten, Gewebe, Leder, Haut, Pilzkulturen verschiedenster Art, Öle und gefärbte Wachse (u. a. Schuhcreme) lösen ohne Blut die Leuchtreaktion nicht aus. Erd-, Gesteins- und Holz- sowie Metallproben, Gras und Laub allein zeigen kein Aufleuchten. Insbes. vermögen Rost- und andere Metalloxyde, die in der Praxis nicht selten mit einer Blutspur zusammen angetroffen werden und bekanntlich eine starke  $H_2O_2$ -Zersetzung bewirken, die Versuchssubstanz nicht zu einem blauen Aufleuchten anzuregen.

Die Abbildungen lassen erkennen, daß jeweils nur die Teile der Unterlage, die mit Blut benetzt waren, zum Aufleuchten kamen. Selbst von lang andauerndem Regen verwaschene Spuren, 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 min. Nach erfolgter Reaktion konnte der Lichteffect durch abermaliges Bespritzen mit der Versuchslösung wiederum ausgelöst werden. Ebenso gelang es, geringe Blutspuren in Seifenwasser und anderen Abwässern (z. B. 5 Tropfen Blut in 6 l Flüssigkeit) durch die Chemilumineszenz zu erweisen.

Dieser neue Blutnachweis ist für den forensischen Chemiker um so wertvoller, als nach der Überprüfung der Materialien noch die spektroskopische sowie serologische Untersuchung und Identifizierung der Blutart möglich ist. Die aus den Untersuchungsobjekten nach erfolgter Leuchtreaktion mittels physiologischer Kochsalzlösung gewonnenen 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 zu erhalten.

Die aus den Blutspuren gewonnenen Auszüge ließen ebenfalls die erfolgreiche Durchführung der *Uhlenhuthschen* Präzipitinreaktionen zu. Aus Blutgemischen wurden auf

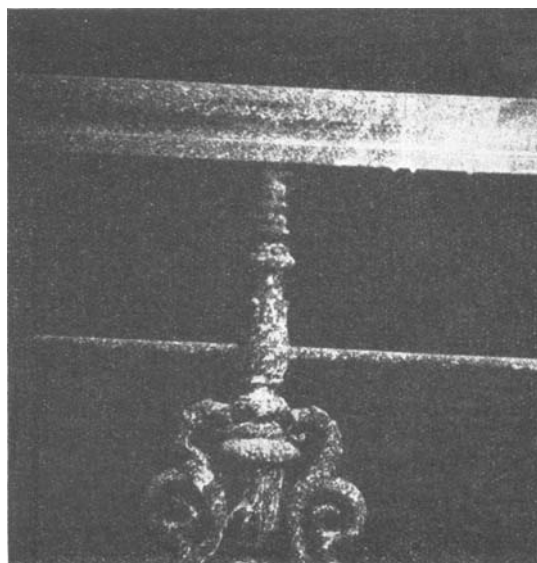


Abb. 3. Aufleuchten von Blutspuren an einem Geländer (mit Ölfarbe gestrichenes Holz und verrostetes Metall; Alter der Blutspuren: 3 Wochen).

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 Präzipitinreaktion gelang auch dann noch, wenn die Versuchslösung auf der Blutspur eingetrocknet war.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Untersuchungsmethode gegenüber den 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 sei erwähnt, daß die Lumineszenz der Blutspuren besonders deutlich im Dunkeln hervortritt. Das intensive, einheitlich blaue Licht gestattet ohne weitere Hilfsmittel die photographische Fixierung aufgefunderer Blutflecke. [A. 7.]

## Über den Nachweis mercerisierter Baumwolle

Von Dr. ERICH LINDEMANN

Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium  
der Techn. Prüfungs- und Lehranstalt  
der Reichszollverwaltung in Berlin

Eingeg. 27. Oktober 1936

Im Interesse einer einwandfreien Verzollung nach Deutschland eingeführter Baumwollwaren ist es notwendig, zwischen mercerisierten und nicht mercerisierten Geweben zu unterscheiden. Diese Unterscheidung ist oft nicht schwierig; manchmal ist aber die Mercerisation so schwer erkennbar oder der „Mercerisationsgrad“<sup>1)</sup> so gering, daß

<sup>1)</sup> Ohne damit ein Kennzeichen für den technischen Ausfall oder die Güte einer Mercerisation — worunter der Praktiker in der Regel die erzielte Glanzsteigerung verstehen wird — zu geben,

Inhalt: Das neue Verfahren beruht auf der Affinität der Baumwolle zu substantiven Farbstoffen. Die nach der Färbung im Färbebad verbliebenen Farbstoffreste ergeben Affinitäts- bzw. Mercerisationsdiagramme, die sehr charakteristisch sind.

die üblichen Prüfungsverfahren versagen oder zu Zweifeln Anlaß geben.

Bezüglich der Glanzmessung als analytischem Hilfsmittel zur Erkennung mercerisierter Baumwolle ist zu berücksichtigen, daß eine Glanzsteigerung nicht bei allen Baumwollsorten in befriedigendem Ausmaß zu erreichen ist. Man kann daher schon bei losem Garn mit unbefriedigendem Glanz nicht ohne weiteres

muß man nach dem heutigen Stand der Wissenschaft unter dem Mercerisationsgrad einer Baumwolle den Grad der Umwandlung von Cellulose in Hydratcellulose verstehen.