

Ein neues, erfolgversprechendes Indicationsgebiet für Vitamin K-Präparate scheint sich bei der Hypothrombinämie der Neugeborenen zu erschließen (57, 58). Die abnorm hohe Blutgerinnungszeit bei Neugeborenen, verursacht durch die in der ersten Lebenswoche ungenügende Nahrungsaufnahme und die Abwesenheit einer Vitamin K produzierenden Darmflora, kann zu schweren Blutungen Anlaß geben. Auch ein hochgradiges Prothrombindefizit wird bei Neugeborenen durch Vitamin K prompt beeinflußt und manifeste Blutungen können zum Stillstand gebracht werden.

Von besonderem Vorteil ist die große therapeutische Breite der Vitamin K-Präparate; hypervitaminotische Störungen konnten auch bei Verabfolgung großer Vitamin K-Dosen bisher nicht beobachtet werden.

#### Schrifttum.

(1) *Dam*, diese Ztschr. **50**, 807 [1937]. — (2) *Almquist*, J. biol. Chemistry **117**, 517 [1937]; **125**, 631 [1933]. — (3) *Dam*, Biochem. Z. **215**, 485 [1929]; **220**, 159 [1930]. — (4) *Dam* u. *Glavind*, Biochem. J. **30**, 1073 [1933]; **31**, 22 [1937]; Z. Vitaminforsch. **9**, 71 [1933]. — (5) *Greaves* u. *Schmidt*, Amer. J. Physiol. **125**, 429 [1939]; Proc. Soc. exp. Biol. Med. **41**, 443 [1933]. — (6) *Murphy*, Science [New York] **89**, 203 [1939]. — (7) *Dam* u. *Glavind*, Skand. Arch. Biochem. **23**, 239 [1933]; Naturwiss. **21**, 201 [1940]. — (8) *Dam* u. *Glavind*, Biochem. J. **33**, 435 [1933]. — (9) *MacCorquodale*, *Binkley*, *McKee*, *Thayer* u. *Daisy*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **49**, 482 [1933]; **41**, 194 [1933]. — (10) *Almquist*, *Mechi* u. *Klose*, Biochemic. J. **32**, 1837 [1938]; Proc. Soc. exp. Biol. Med. **33**, 333 [1939]. — (11) *Dam*, Z. Vitaminforsch. **8**, 248 [1933]. — (12) *Binkley*, *Thayer*, *MacCorquodale* u. *Daisy*, J. biol. Chemistry **130**, 219 [1933]; **131**, 327 [1933]. — (13) *Karrer*, *Geiger*, *Legler*, *Ruegger* u. *Salomon*, Helv. chim. Acta **22**, 1484, 1513 [1933]. — (14) *Dam*, *Glavind*, *Lewis* u. *Tage-Hansen*, Skand. Arch. Physiol. **79**, 121 [1939]; Biochemic. J. **32**, 1018 [1939]. — (15) *Almquist* u. *Klose*, J. biol. Chemistry **114**, 241 [1936]; **120**, 636 [1937]; J. Amer. chem. Soc. **61**, 582,

745 [1939]. — (16) *Dam*, *Geiger*, *Glavind*, *P. Karrer*, *W. Karrer*, *Rothschild* u. *Salomon*, Helv. chim. Acta **23**, 310 [1939]. — (17) *Fieser*, *Campbell*, *Fry* u. *Gates*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2559, 2561, 3467 [1939]; Science [New York] **91**, 81 [1940]. — (18) *Riegel*, *Schweitzer* u. *Smith*, J. biol. Chemistry **129**, 272, 495 [1939]. — (19) *Karrer* u. *Geiger*, Helv. chim. Acta **22**, 945 [1939]. — (20) *McKee*, *Binkley*, *MacCorquodale*, *Thayer* u. *Daisy*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1295 [1939]. — (21) *Ewing*, *Vandenbelt* u. *Kamm*, J. biol. Chemistry **131**, 345 [1939]. — (22) *Karrer*, Helv. chim. Acta **23**, 1146 [1939]. — (23) *Fernholz*, *Ansbacher* u. *Moore*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613 [1939]. — (24) *MacCorquodale*, *Cheney*, *Binkley*, *Holcomb*, *McKee*, *Thayer* u. *Daisy*, J. biol. Chemistry **131**, 357 [1939]; J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613, 1928, 2558 [1939]. — (25) *Fieser*, *Bowen*, *Campbell*, *Fieser*, *Fry*, *Jones*, *Riegel*, *Schweitzer* u. *Smith*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1925, 1926, 2206 [1939]. — (26) *Binkley*, *McKee*, *Thayer* u. *Daisy*, J. biol. Chemistry **133**, 721 [1940]. — (27) *Almquist* u. *Klose*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2557 [1939]; J. biol. Chemistry **130**, 791 [1939]; **132**, 469 [1940]. — (28) *Binkley*, *Cheney*, *Holcomb*, *McKee*, *Thayer*, *MacCorquodale* u. *Daisy*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2558 [1939]; J. biol. Chemistry **130**, 433 [1939]. — (29) *Makino* u. *Morit*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **283**, 80 [1939]. — (30) *Almquist* u. *Klose*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1611, 1923, 2557 [1939]; J. biol. Chemistry **130**, 787 [1939]. — (31) *Dam*, *Glavind* u. *Karrer*, Helv. chim. Acta **23**, 224 [1940]. — (32) *Thayer*, *Cheney*, *Binkley*, *MacCorquodale* u. *Daisy*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1932 [1939]. — (33) *Fernholz* u. *Ansbacher*, ebenda **61**, 1924 [1939]; J. biol. Chemistry **131**, 399 [1939]; Science [New York] **90**, 215 [1939]. — (34) *Fernholz*, *MacPullan* u. *Ansbacher*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1619 [1940]. — (35) *Fieser*, *Campbell*, *Fry* u. *Gates*, ebenda **61**, 3216 [1939]; **62**, 996, 1829 [1940]. — (36) *Kuhn*, *Wallenfels*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **282**, 243 [1940]. — (37) *Sjögren*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **283**, 236 [1940]. — (38) *Tishler* u. *Sampson*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2559, 2563 [1939]. — (39) *Merck*, Jahresbericht 1939, 20. — (40) *Karrer*, *Geiger*, *Ruegger*, *Schwarz*, Helv. chim. Acta **23**, 585 [1940]. — (41) *Thayer*, *Binkley*, *MacCorquodale*, *Daisy*, *Emmett*, *Brown* u. *Bird*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2563 [1939]. — (42) *Thayer*, *MacCorquodale*, *McKee*, *Daisy*, J. biol. Chemistry **123**, 120 [1933]; Proc. Soc. exp. Biol. Med. **40**, 478; **41**, 194 [1939]. — (43) *Schöniger*, Biochemie **J** **80**, 890 [1933]. — (44) *Quick*, Amer. J. Physiol. **118**, 230 [1937]; J. Amer. med. Assoc. **110**, 1658 [1933]. — (45) *Almquist* u. *Klose*, Biochemie. J. **31**, 1055 [1933]. — (46) *Warner*, *Brinkhous* u. *Smith*, Amer. J. Physiol. **114**, 657 [1935]; **123**, 236 [1935]. — (47) *Ansbacher*, J. Nutrit. **17**, 303 [1939]. — (48) *Dam* u. *Glavind*, diese Ztschr. **51**, 741 [1933]; Unterschrift für Liege **10**, 248 [1938]; Lancet **1938**, 720. — (49) *Cheney*, J. Lab. clin. Med. **21**, 933 [1933]. — (50) *Warner*, *Brinkhous* u. *Smith*, Amer. J. Physiol. **125**, 293 [1938]; Amer. J. med. Sci. **198**, 50 [1938]. — (51) *Butt*, *Snell* u. *Osterberg*, J. Amer. med. Assoc. **118**, 333 [1939]. — (52) *Caroli*, *Lavergne* u. *Bose*, Paris Med. **29**, 75 [1933]. — (53) *Stewart*, Ann. Surgery **109**, 588 [1939]. — (54) *Francioni*, Dtsch. med. Wschr. **1933**, 1565. — (55) *Kark* u. *Looser*, Lancet **1938** II, 1162. — (56) *Mason*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **41**, 50 [1939]. — (57) *Koller* u. *Flechter*, Klin. Wschr. **18**, 1058 [1939]; Schw. med. Wschr. **1939**, I, 188, 259. — (58) *Waddell*, *Guerry*, *Bray* u. *Kelly*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **40**, 432 [1939]. — Eingang 27. November 1940. [A. 113.]

## Ist der Nachweis von Blutspuren durch 3-Amino-phthalsäurehydrazid ein kennzeichnendes Verfahren?

Von Dr. phil. R. KRAUL, Dr. rer. nat. HANS HEINRICH MEYER und Dr. med. HANS HEINRICH MEYER  
Aus dem Chemischen und Physikalischen Staatsinstitut der Universität Hamburg

Zum forensischen Nachweis alter Blutspuren, bei denen das Globin schon abgespalten ist, empfiehlt Specht<sup>1)</sup> das 3-Amino-phthalsäurehydrazid (Luminol), das, wie schon Gleu u. Pfannstiel<sup>2)</sup> angaben, in wasserstoffperoxydhaltiger, sodaalkalischer Lösung mit Hämin Chemiluminescenz erzeugt. Nach Specht sollen weder anorganische Stoffe (Erde, Rost, Metalle und deren Oxyde) noch organische Stoffe (Speichel, Harn, Samen) die Reaktion auslösen. Frisches Blut erzeugt keine deutliche Reaktion. Als die Probe in einem Fall, bei dem möglicherweise Mord vorlag, angewendet wurde, gab ein Tuch mit verschiedenen farbigen Flecken die Lumineszenzreaktion. Die leuchtenden Stellen waren weiß. Die weiße Farbe rührte von Bleiweiß her, während Blutflecke nicht vorhanden waren. Daraufhin wurde die Spezifität der Reaktion genauer untersucht, u. zw. wurden die Wellenlängenmaxima der durch verschiedene Stoffe ausgelösten Chemiluminescenz bestimmt, weiterhin die Wirkung einer Reihe von Substanzen, die bei forensischen Untersuchungen zugegen sein können.

In der Literatur liegen über das Luminol folgende Angaben vor: Es leuchtet schwach in sodaalkalischer, nicht dagegen in einer Spur von Indazolcarbonsäure enthaltenden Lösung; das Fluoreszenzmaximum liegt bei UV-Bestrahlung nach Albrecht<sup>3)</sup> bei 4370 Å. Bei Zusatz von Natriumhypochlorit, Braunstein oder Platinmohr tritt eine intensive Chemiluminescenz auf (Maximum nach Albrecht bei 4570 Å, nach Harris u. Parker<sup>4)</sup> bei 4400 Å). Das Spektrum reicht von 3800—5000 Å. Das Leuchten des Luminols ist ein empfindliches Reagens auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Peroxyde, z. B. in Äther, (Langenbeck u. Ruge<sup>5)</sup>, Schales<sup>6)</sup>) und dient nach Henze<sup>7)</sup> zum Nachweis von Stoffen, die durch Peroxydbildung Hämolysen bewirken. Weiterhin kann das Luminol als hochempfindlicher Häminnachweis (10<sup>-8</sup>%) nach Plotnikow u. Kubal<sup>8)</sup> benutzt werden. Mesohämin (Hämin + 2H) steigert die Luminescenz, ebenso Parahämatine wie Pyridin und Nicotin<sup>9)</sup>; diese rufen ohne Hämin ebenfalls, wenn auch schwächer, ein Leuchten hervor. In gleicher Weise wirksam sind peroxydasehaltiger Kartoffel<sup>10)</sup> und Rettigsäft<sup>11)</sup>. Nach Holtz u. Trien<sup>11)</sup> erzeugt Ascorbinsäure, Cystein, Thioglykolsäure, Glutathion, Adrenalin und H<sub>2</sub>S<sup>12), 13)</sup> (besonders intensiv bei Gegenwart von

Cu-Salzen, welche als Oxydationskatalysatoren dienen<sup>14)</sup>) die Lumineszenzreaktion. Als unwirksam gelten außer den von Specht genannten Stoffen synthetische Porphyrinverbindungen, die Co und V enthalten<sup>15)</sup>. Während nach Specht die Luminolprobe den serologischen Blutnachweis nicht stört, wies Schales<sup>6)</sup> nach, daß Hämin durch Luminol zerstört wird, da durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die α- und γ-Methinbrücke im Häminmolekül wahrscheinlich angegriffen wird. Also sind größere Blutmengen erforderlich. Schales zeigte weiterhin, daß die Probe in Gegenwart von Cu-Salzen, mit der bei forensischen Untersuchungen oft zu rechnen ist, trotz der Gegenwart von Hämin negativ ausfällt.  $m/200$  CuSO<sub>4</sub> in n-NH<sub>3</sub>OH bringt dagegen Luminol ebenso stark zum Leuchten wie Blut; nur ist die Leuchtdauer verkürzt. Die Intensität der Luminescenz hängt u. a. von dem pH der Lösung ab<sup>9, 12)</sup>, da sich nach Svesnikow<sup>13)</sup> Luminol in alkalischer Lösung zersetzt, und weiterhin von der Temperatur<sup>9</sup>), was für forensische Untersuchungen wichtig ist.

Zur Deutung der Chemiluminescenz nimmt Albrecht<sup>3)</sup> in alkalischer Lösung folgenden Übergang an: Luminol  $\rightarrow$  Azoverbindung  $\rightarrow$  Luminol. Die zweite Reaktion soll das Leuchten bewirken. Die Azoverbindung wurde von ihm aber nicht isoliert. Wir halten dagegen den das Leuchten auslösenden Stoff für ein aus Luminol gebildetes Peroxyd, ähnlich dem von Drew u. Garwood<sup>14)</sup> aus dem Na-Salz des 5-Amino-phthalaz-1,4-dions und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in kristallisierter Form dargestellten. Diese Ansicht wird auch durch die Versuche von Baur<sup>15)</sup> gestützt. Die Leuchtfähigkeit ist nach Drew u. Pearman<sup>16)</sup> an die Stellung der NH<sub>2</sub>-Gruppe gebunden; nur o-, nicht m-Aminoverbindungen zeigen Luminescenz.

#### Spektrographische Lumineszenzmessung.

Die Lumineszenzspektren wurden mit einem Raman-Spektrographen von Dr. Carl Leiss auf Agfa-Isopauplatten<sup>17)</sup> aufgenommen. Die leuchtenden Flüssigkeiten befanden sich in einer Glasküvette mit einer wirksamen Schichtdicke von 25 mm. Die Spaltweite betrug 0,4 mm. Auf jeder Platte wurden mehrere Spektren untereinander aufgenommen und oberhalb und unterhalb je eine Aufnahme des Hg-Spektrums zur Wellenlängenbestimmung gemacht. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Stärke des Leuchtens 2—15 h. Die belichteten Platten wurden 5 min mit Agfa Rodinal 1:20 entwickelt. Zur Lagebestimmung der maximalen Schwärzungen wurden die Aufnahmen mit dem Registriermikrophotometer von P. P. Koch u.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **50**, 155 [1937].

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. **148**, 137 [1933].

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A **136**, 321 [1928].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 1939 [1935].

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 337 [1937].

<sup>6)</sup> Ebenda **71**, 447 [1938].

<sup>7)</sup> Klin. Wschr. **17**, 24 [1938].

<sup>8)</sup> R. Biologisch. **2**, 185 [1938] (Chem. Ztbl.). **1939** II, 484.

<sup>9)</sup> O. Schales, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 167 [1939].

<sup>10)</sup> R. Weyler, J. prakt. Chem. **148**, 135 [1937].

<sup>11)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **243**, 1 [1937].

<sup>12)</sup> E. Briner u. E. Perrotet, Helv. chim. Acta **23**, 1253 [1940].

<sup>13)</sup> Acta physicochim. [russ.] **8**, 441 [1933] (Chem. Ztbl.). **1938** II, 515.

<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] **1938**, 791.

<sup>15)</sup> Helv. chim. Acta **23**, 419 [1940].

<sup>16)</sup> J. chem. Soc. [London] **1937**, 586.

<sup>17)</sup> Den Apparat stellte uns Prof. Dr. F. Dannmeyer freundlicherweise zur Verfügung.

F. Goos<sup>18)</sup> mit 0,14 mm Spaltweite durchphotometriert und die Lage der Maxima der Registrierkurven auf einem Meßtisch ausgemessen. Die Maxima waren recht breit, ihre Lage ließ sich aber, wie die mehrfache Ausmessung desselben Spektrums zeigte, auf  $\pm 0,5$  mm, entsprechend  $\pm 2$  m $\mu$ , genau bestimmen. Alle Spektren begannen bei etwa 390 m $\mu$  und endeten bei 500—600 m $\mu$ . Der Schwärzungsanstieg war ganz allmählich. Die Maxima sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es handelt sich hier nur um Vergleichsmessungen. Über die Energieverteilung im Spektrum sollen keine Aussagen gemacht werden. Hierzu wäre die Messung der Intensitäten erforderlich.

Tabelle 1.  
Wellenlängenmessung für die Maxima der Lumineszenzspektren.

Untersuchter Stoff	Wellenlängen des Maximums in m $\mu$	
	Einzelmessung	Mittelwert
Luminol (allein) .....	444 442	443
Rost von einem Messer .....	439 441	440
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	440	440
PbCO <sub>3</sub> .....	440	440
Rinderblut auf verrostetem Messer, das 4 Wochen im Freien lag .....	443	443
Frisches Menschenblut .....	440	440
Getrocknetes Menschenblut .....	442	442
Einige Monate altes Leichenblut (Mensch) (vgl. Abb. 1 und 2). .	451 453 452	452

Aus der Tabelle geht somit hervor, daß alle Werte innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 2$  m $\mu$  übereinstimmen (Maxi-

welche die Verschiebung des Spektrums in das langwellige Gebiet bewirken könnte, ist aus chemischen Gründen sehr unwahrscheinlich.

5. Nach Barkan u. Schales<sup>20, 21)</sup> entsteht aus Blutlösung durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (HCN, H<sub>2</sub>N—NH<sub>2</sub>) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Gegenwart von O<sub>2</sub> Pseudohämochromogen (das Verdohäm in von Lemberg<sup>21)</sup>), das in enger Beziehung zum „leichtabspaltbaren Eisen“ steht. Wahrscheinlich ist es eine Vorstufe des Bilirubins; nach Rooks<sup>20</sup> ist die Menge des leicht abspaltbaren Eisens in Leichenblut, welches 12 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, auf das Drei- bis Vierfache gestiegen. Wahrscheinlich bewirkt das „leichtabspaltbare Eisen“<sup>18)</sup> durch Absorption der Lumineszenzstrahlung die Verschiebung des Lumineszenzmaximums nach dem längeren Wellengebiet.

Der Beweis für die letzte Annahme wäre durch Serienaufnahmen in einer Versuchsreihe mit Intensitätsmessung der Spektren zu führen.

#### Qualitative Prüfung der durch verschiedene Stoffe erregten Chemiluminescenz.

Die in der Maltechnik gebräuchlichen Verdünnungsmittel erzeugten mit dem Spechtschen Reagens kein Leuchten; geprüft wurden: Altes und frisches Terpentinöl, Erdnußöl, Leinöl, Sikkativ, Petroleum, zwei verschiedene Lacke u. a. Ebensowenig wirkten Zinkoxyd und Titanoxyd; Bleiweiß dagegen ergab so starke Luminescenz wie analytisch reines PbCO<sub>3</sub>. Die

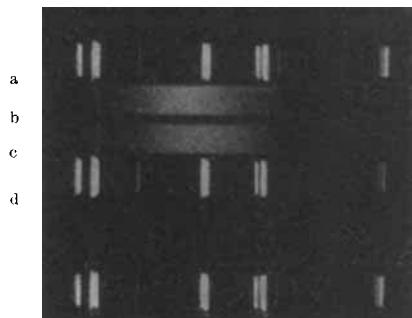


Abb. 1. a = Hg-Eichspektrum. b = Blut + Luminol, Belichtungszeit 1 1/2 h. c = Luminol, Belichtungszeit 14 3/4 h. d = Hg-Eichspektrum.

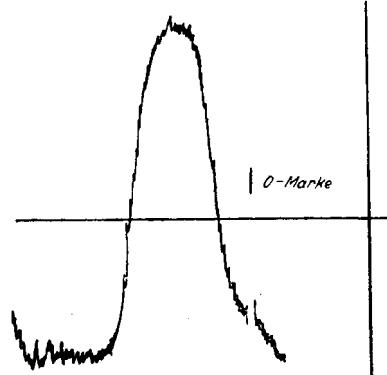


Abb. 2. Photometerkurve zur Bestimmung des Absorptionsmaximums von Luminol, aufgenommen mit dem Registrier-Mikro-Photometer von Koch-Goos.

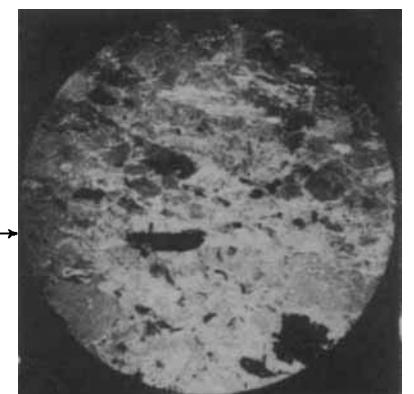


Abb. 3. Dünnschliff durch Grauwacke (Gestein, Sedimentgestein), welches + Luminolreaktion gibt. Die Pfeile zeigen auf ein Fe-haltiges Mineral.

num 441 m $\mu$ ) mit Ausnahme des einige Monate alten Leichenblutes, das eine deutliche Abweichung zeigt (Maximum 452 m $\mu$ ). Zur Deutung dieser Abweichung kann man annehmen:

1. Die sehr starke von Hämin ausgelöste Chemiluminescenz bewirkt eine Fluorescenz des Luminols; Fluorescenz- und Lumineszenzspektrum überlagern sich. Durch die geringere Lumineszenzintensität der andern untersuchten Stoffe wird dagegen eine so schwache Fluorescenz erzeugt, daß sie das Lumineszenzspektrum nicht beeinflußt. Gegen diese Deutung spricht die Verschiebung des Maximums nach dem längeren Wellengebiet, da nach Albrecht<sup>3)</sup> das Fluorescenzmaximum des Luminols kurzwelliger ist.

2. Durch chemische Einwirkung des Luminols auf das alte Blut könnten fluoreszierende Verbindungen entstehen, so daß dann, wie im ersten Fall, eine Überlagerung von Fluorescenz- und Lumineszenzspektrum erfolgen würde.

3. Es wäre weiterhin möglich, daß durch Luminol aus Blut Porphyrinverbindungen entstünden, die durch Absorption der Lumineszenzstrahlung das Maximum verschieben würden. Dagegen spricht, daß bei der geringen Konzentration des Hämins in der Lösung sich kaum Porphyrinverbindungen momentan in genügender Konzentration bilden würden. Auch müßte bei der größeren Absorption der Porphyrine im langwirksigen Gebiet eine stärkere Verschiebung nach dem kurzwelligen Gebiet des Lumineszenzspektrums eintreten.

4. Die Annahme einer chemischen Verbindung zwischen Luminol und Abbauprodukten des Hämins (z. B. Porphyrin),

Lumineszenzintensität war fast gleich der durch Blut erzeugten. Tabelle 2 und 3 zeigen das Prüfungsergebnis einer weiteren Reihe von Stoffen. Verwandt wurde eine Luminolösung nach Specht, deren anfängliches Leuchten durch Zusatz von etwas Indazolonecarbonsäure unterdrückt wurde. Positive Leuchtreaktion ist durch ein + gekennzeichnet, schwaches Leuchten durch  $\pm$ .

Tabelle 2\*).

#### Lumineszenzversuche an Gesteinsproben.

1. Eisenglanz, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	+
2. Titanit, CaSiTiO <sub>4</sub> .....	$\pm$
3. Magnetit, FeO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	$\pm$
4. Ilmenit, FeTiO <sub>3</sub> .....	$\pm$
5. Zirkon, ZrSiO <sub>4</sub> .....	—
6. Magnetites, FeS .....	+++
7. Manganspat, MnCO <sub>3</sub> .....	—
8. Chromit, FeO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—
9. Rutile, TiO <sub>2</sub> .....	$\pm$
10. Oolithisches Brauneisenerz Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O .....	—
11. Pyrit, FeS <sub>2</sub> .....	{ nach 3 min ++ Kurzes Aufleuchten (nach 2 min erst $\pm$ )
12. Pyrolusit, MnO .....	—
13. Braunit, 3Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnSiO <sub>4</sub> .....	$\pm$
14. Roteisenerz, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—
15. Markasit, FeS <sub>2</sub> .....	++ (aus Gel entstanden)
16. Eisenspat, FeCO <sub>3</sub> .....	$\pm$
17. Manganit, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O .....	—

\* Für die Überlassung der Mineralproben wie auch für wertvollen Rat sind die Verfasser Prof. Rose und Dr. Lietz vom Mineralog. Institut d. Universität Hamburg zu Dank verpflichtet.

<sup>18)</sup> Luminol läßt sich möglicherweise zum Nachweis des „abspaltbaren Eisens“ in der physiologischen Chemie verwenden.

<sup>20)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **248**, 96 [1937].

<sup>21)</sup> Ebenda **253**, 88 [1938].

Tabelle 3\*).

- Messer, mit Leichenblut bestrichen, 4 Wochen in Sand vergraben: +, wesentlich schwächer als 11, ähnlich Rost.
- Messer, vor Nässe durch Bedecken geschützt, lag 3 Wochen an offener Luft: wie 1.
- Rostiger Schraubenzieher: rostige Stellen leuchten etwa  $\frac{1}{2}$  s intensiv.
- Rostige Schraube: +.
- Ziegelstein, mit Rinderblut bespritzt, lag an der Luft, vor Nässe geschützt: +.
- 2 Feldsteine (Grauwacke + (Abb. 3) verfestigtes Sedimentgestein, Fe-Mineral enthaltend) mit Blut bespritzt, vor Nässe geschützt, nach 3 Wochen: +. Nicht mit Blut bespritzter Stein: +, wie 1.
- $\text{PbCO}_3$ : + + (+), fast wie 11.
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (chemisch rein): +, wesentlich schwächer als 2; bei 2 wohl Eisenoxyhydrate, die im Boden gebildet waren, wirksam.
- Frisches Menschenblut: + + +.
- Getrocknetes Menschenblut: + + +.
- Flüssiges, mehrere Wochen altes Leichenblut: + + +.
- Porphyrin: -.

\* Man beachte den Unterschied zwischen 1, 2 und 11!

Die in Tabelle 3 untersuchten Gegenstände lagen z. T. 3—4 Wochen in Sand vergraben. Die nicht vergrabene Gegenstände waren durch eine an zwei Seiten offene Kiste vor Regen geschützt.

Für die Mithilfe bei der vorliegenden Arbeit sind Verfasser den Damen *Hemer*, *Krüger* und *Robinson* zu Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung.

I. Das Lumineszenzmaximum des Luminols liegt bei 441  $\text{m}\mu$  (Meßfehler  $\pm 2 \text{ m}\mu$ ). Es zeigt bei Anwesenheit von altem Blut eine deutliche Verschiebung nach dem langwelligen Gebiet (452  $\text{m}\mu$ ). Die möglichen Ursachen für diese Abweichung werden erörtert.

II. Die Untersuchungen zeigen weiterhin, daß die Luminolprobe nicht als spezifisch bezeichnet werden kann. Sie macht den chemischen und spektroskopischen Nachweis des Hämats nicht überflüssig. Als Vorprobe und zur Blutspurenreise jedoch ist sie, genügende Materialmengen vorausgesetzt, für die gerichtliche Chemie sehr wertvoll, wie von *Specht* als ersten betont wurde.

Eingeig. 4. März 1941. [A. 17.]

## Das chemische Laboratorium der Universität Marburg im Jahre 1615

Von Oberstudiendirektor Dr. W. GANZENMÜLLER, Tübingen

Die Universität Marburg ist bekanntlich die erste Hochschule, an der eine ordentliche Professur für Chemie eingerichtet wurde. Dies geschah im Jahre 1609 durch den Landgrafen *Moritz*, einen damals siebenundzwanzigjährigen, hochbegabten und vielfach interessierten Fürsten, der sich namentlich auch mit Chemie beschäftigte. Das taten zu dieser Zeit ja auch andere deutsche Fürsten, aber den meisten kam es dabei nur darauf an, durch die Gewinnung des Steins der Weisen ihre Kassen zu füllen. *Moritz* suchte bei der Chemie Befriedigung seines Wissendrangs und zugleich Verwertung dieses Wissens für das praktische Leben. Sein Briefwechsel mit den bedeutendsten Chemikern und Alchimisten seiner Zeit umfaßt fünf dicke Foliobände<sup>1)</sup>. Unter seinen Mitarbeitern befand sich der Pfarrer *Johannes Rhenanus*, der als erster die Verwendung von Steinkohlen im Hüttenwesen erprobte, und sodann *Johannes Hartmann*, den er zum Professor der Chemie in Marburg ernannte. Geboren 1568 als Sohn eines armen Webers in Amberg, mußte *Hartmann* zunächst aus Mangel an Mitteln Buchbinder werden, wurde aber wegen seiner hervorragenden Begabung von Rektor der Amberger Stadtschule gefördert und konnte mit Unterstützung des Stadtrats von Amberg die Universitäten Altdorf, Jena und Wittenberg besuchen, wo er hauptsächlich Mathematik studierte. Durch Vermittlung eines Freundes kam er als Mathematiker an den Hof des Landgrafen *Moritz*, wurde dann Professor der Mathematik in Marburg (1592), studierte hier noch Medizin, erhielt 1603 eine medizinische Professur, bekleidete 1607 das Amt des Rektors und wurde 1609 noch besonders zum Professor der Chymiatrice ernannt<sup>2)</sup>. Damit hatte die junge, von *Paracelsus* begründete Wissenschaft zum erstenmal einen festen Rückhalt auf akademischem Boden gefunden, und *Hartmann* war die richtige Persönlichkeit, ihr im Kreis der Gelehrten die Stellung zu verschaffen, die sie verdiente. Eine harte Jugend hatte den Mann aus dem Volke gelehrt, nüchtern auf das Wesentliche und Praktische zu sehen. Gelehrte Klopffechterei war ihm zuwider, von der Vermengung der Chemie mit allen möglichen astrologischen und kabbalistischen Spekulationen wollte er nichts wissen, ihm kam es nur auf die Sache an. So hielt er sich frei von den Einseitigkeiten, die die damaligen Iatrochemiker in ihrem Kampf mit den Anhängern der alten *Galenischen* Lehre entwickelten, getreu seinem Wahlspruch,

„Dogmata non iuro in Paracelsi aut scita Galeni,  
Vera utriusque placent, falsa utriusque iacent“<sup>3)</sup>.

Er war überhaupt kein Bücherschreiber, sondern ein Mann des täglichen Lebens, und seine Werke sind meist von anderen nach seinem Tode herausgegeben worden. Es ist auch durchaus begreiflich, daß die praktische Tätigkeit sein Leben vollkommen erfüllte: Neben seiner mathematischen und medizinischen

Professur übte er als Leibarzt des Landgrafen die medizinische Praxis aus und war natürlich auch bei den Adligen in der Umgebung Marburgs ein gesuchter Arzt. Dazu kam der Aufbau des ersten chemischen Universitätslaboratoriums und dessen jahrelange Leitung. Den literarischen Niederschlag dieser Tätigkeit bildet seine *Praxis Chymiatrica*, die nach seinem Tod erstmals von seinem Sohn und *Joh. Michaelis*, 1633, dann 1659 von *Cardilucius* herausgegeben wurde.

Wie aber in seinem Institut gearbeitet wurde, welche Vorschriften bei der Arbeit zu befolgen waren, das erfahren wir samt den Namn der im Jahre 1615 dort tätigen Studenten aus einem Tagebuch, das sich glücklicherweise erhalten hat<sup>4)</sup>.

Es bringt zunächst einen Index der im Tagebuch enthaltenen Heilmittel, sodann die „Vorschriften des öffentlichen chemisch-medizinischen Laboratoriums der Akademie Marburg“.

In künstlich gedrechseltem Humanistenlatein werden „alle Jünger der ernsten Kunst Apolls, die dieses ärztliche Heiligtum besuchen“, zur Beachtung folgender Vorschriften angehalten: In erster Linie sollen sie nicht nur in der Kirche, sondern überall und täglich zu Gott beten um langes Leben und Gesundheit für den Landgrafen *Moritz*, den Gründer dieser chemischen Arbeitsstätte, und ihm für diese und ähnliche Wohltaten untertänigsten Dank abstatte. Dem Leiter des Instituts sollen sie sich eidilich zu Gehorsam, Treue, Fleiß, Verschwiegenheit und Dankbarkeit verpflichten, wenn sie zugelassen sind, sich der Frömmigkeit und Nüchternheit befleißigen, Mantel und Degen außerhalb der beiden Laboratorien lassen und zum Schutz ihrer Kleidung sich mit einem leinernen Schurz versehen. Drinnen sollen sie sich alles ansehen, und Fragen stellen über das, was vorgeht, aber mit Bescheidenheit und ohne den Leiter zu belästigen. Nach weiteren Ermahnungen zu Fleiß und Wohlverhalten wird den Studenten besonders eingeschärft, ohne Wissen des Leiters nichts von dessen Sachen wegzunehmen, Zusammenstöße mit den Dienern zu vermeiden und weder mit Gewalt noch mit List etwas von ihnen zu erpressen. Die chemischen Gerätschaften sollen sie genau studieren, sich mit dem Aufbau der Öfen bekannt machen und einige nachzubilden. Die Formeln für die Stoffe und ihre Zubereitung sollen sie sich aufnotieren und die Grade und Zeiten des Feuers genau beobachten. Die chemischen Geräte dürfen nicht zerbrochen werden, angerichteten Schaden muß der Schuldige auf eigene Kosten wieder gutmachen.

Während der Arbeiten darf nichts anderes vorgenommen werden; Lärm, Geschrei, Trinkereien, Schlaf und Streit sind zu meiden. Auf seine Kladden und andere Sachen hat jeder aufzupassen, fremde dürfen ohne Wissen des Eigentümers nicht weggenommen werden. An den täglichen Arbeiten sollen sie regelmäßig teilnehmen, zeitig kommen und nur dann wegbleiben, wenn es nötig ist oder wenn öffentliche Vorlesungen stattfinden, bei den Arbeiten sich gegenseitig helfen und nach bestem Wissen und Können voneinander lernen, sich allmählich einarbeiten und gegen den Willen des Leiters nichts angreifen. Natur und Nutzen der bearbeiteten Chemikalien sollen sie genau erforschen und sie dann wieder sorgsam zurückstellen.

Was sie gesehen, gehört, erfahren und sich erarbeitet haben, dürfen sie anderen, Unwürdigen nicht erzählen noch etwas davon

<sup>1)</sup> Leider sind sie noch nie genauer untersucht worden. Für die Vielseitigkeit seiner Neigungen ist bezeichnend, daß darunter auch Briefe des Schwärmers *John Dee* sind; s. *G. Goldschmidt*, Catalogue des Manuscrits alch. Grecs III, Vorrede, S. XVIII. Wie weit *Moritz* sich ernstlich mit den Bestrebungen der Pansophie befaßt hat, wäre noch zu untersuchen. Daß „sein Geist die Pansophie und den Kreis der Wissenschaft umfaßte“, wurde ihm von Zeitgenossen jedenfalls nachgerühmt; s. *Fr. W. Streicher*, Grundlage zu einer hessischen Gelehrten- und Schriftsteller-Geschichte, Cassel 1785, Bd. IX, S. 179.

<sup>2)</sup> *Streicher*, V. S. 281, ferner *H. Hermeling* und *S. Kehler*, Die Philippsuniversität zu Marburg 1527—1927, Marburg 1927, S. 204.

<sup>3)</sup> *Joecher*, Gelehrtenlexikon II, S. 1382.

<sup>4)</sup> Erlangen, Universitätsbibliothek, Ms. 1207. Es ist ein Oktavheft mit X + 65 S. Die Schrift vom Anfang des 17. Jahrhunderts ist einheitlich, auch die unter dem Vertrag X niedergesetzten Unterschriften stammen von derselben Hand. Es ist also eine Abschrift des Originaltagebuchs. Dieses war, wie sich aus dem Inhalt ergibt, von *Hartmann* selbst geführt worden, der darin von sich selbst in der ersten Person sprach. Der Abschreiber hat dem „ego“, wo es das erste Mal auftritt, ein erklärendes „D. H.“ hinzugesetzt.