

(Aus dem Gerichtlich-Medizinischen Institut der Universität Zürich.  
Direktion: Prof. Dr. Zangger.)

## Eine Verschärfung der Benzidinreaktion.

Von  
Dr. med. **Fritz Schwarz**,  
Assistent.

Eine der wichtigsten forensischen und klinischen Vorproben auf Blut bleibt die Benzidinreaktion. Sie hat der wesensgleichen Guajakprobe gegenüber den Vorteil der höheren Empfindlichkeit und größeren Spezifität. Auch andere Vorproben, die in neuer Zeit wieder empfohlen wurden, vermochten die Benzidinprobe nicht zu verdrängen, teils weil sie weder empfindlicher noch spezifischer sind, teils weil die Herstellung der Reagenzien komplizierter ist.

Die Benzidinprobe wurde 1904 angegeben von O. u. R. Adler<sup>1</sup>. Sie beruht darauf, daß der Blutfarbstoff den aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammenden Sauerstoff auf das oxydationsfähige Benzidin überträgt, wodurch die bekannte Farbenerscheinung ausgelöst wird. Im Laufe der Zeit sind für die Ausführung der Reaktion zahlreiche Modifikationen angegeben worden, ohne daß daran etwas Prinzipielles geändert worden wäre.

Auf die für die forensische Praxis besonders wichtigen und zahlreichen Fehlerquellen hat Merkel<sup>2</sup> aufmerksam gemacht. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf zahlreiche organische und anorganische Körper, welche den Eintritt der Reaktion entweder vereiteln bzw. den Verlauf beeinflussen, oder dann eine positive Reaktion vortäuschen. Als weniger bekannte Körper, welche ebenfalls positive Benzidinreaktion geben, möchten wir erwähnen: Platinmohr, Platinchlorid usw., Nitrosegase, Saft von Kürbissen (praktisch wichtig, weil Kürbisse oft als Gemüse gegeben werden und man dann im Stuhl positiven Ausfall der Probe erhält).

Bei systematischen Untersuchungen mit Körpern, welche die Benzidinreaktion entweder hemmen oder verschärfen könnten, stießen wir auf eine Gruppe, welche den Eintritt der Reaktion stets in ausgesprochener Weise befördert, bzw. die Empfindlichkeit der Probe in hohem Maße erhöht. Es handelt sich um das *Chinolin* und seine Derivate.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Physiol. Chemie, Bd. 41, Heft 1/2, 1904.

<sup>2</sup> Münch. med. Wschr. 1909, Heft 46.

Für unsere vergleichenden Versuche wählten wir eine Ringprobe, die wir stets unter gleichen Bedingungen und mit gleichen Mengen durchführten. Die *Benzidinlösung* (chemisch reines Benzidin) wurde stets frisch mit absolutem Alkohol in einer Konzentration von 2% hergestellt, wobei vorsichtig erwärmt wurde; 50 ccm dieser Lösung setzten wir 1 ccm Eisessig zu. Je 1 ccm dieser Lösung erhielt dann vor Gebrauch als Zusatz einen Tropfen chemisch reinen Chinolins, das sich im Alkohol gut auflöste. Das verwendete *Wasserstoffsperoxyd* war die käufliche 3proz. Lösung. Die *Blutlösung* bestand aus frischem Menschenblut, das mit destilliertem Wasser verdünnt wurde.

In ein kleines Reagensglas brachten wir zuerst sorgfältig mit der Pipette 1 ccm Blutlösung, den wir mit  $\frac{1}{2}$  ccm der oben angegebenen Benzidin-Chinolinlösung überschichteten. Dann ließen wir der Wand des Gläschens entlang vorsichtig einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd einlaufen. An der Trennungsschicht Benzidin-Blut entstand eine weißliche Trübung und unmittelbar darauf trat bei der Anwesenheit von Blut, auch nur in Spuren, ein deutlicher blaugrüner Ring auf, der sich rasch verbreiterte. Auf diese Weise erhielten wir mit frischen Blutlösungen eine absolut scharfe positive Reaktion noch bei Blutverdünnungen von 1 : 2 Millionen; selbst Blutverdünnungen von 1 : 4 Millionen zeigten noch schwache Ringbildung. Selbstverständlich fiel die Reaktion, wenn statt der Blutlösung nur destilliertes Wasser genommen wurde, stets negativ aus. Auch Verwandte des Chinolins zeigen einen ähnlichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Dem Chinolin gleich wirkt Isochinolin; Chinaldin (Methylchinolin) wirkt bedeutend schwächer, noch weniger wirkt Pyridin. Salze wirken wiederum schwächer als die Basen. Benzol, Nitrobenzol und Anilin sind ohne praktischen Einfluß.

Die abnehmende Wirkungsweise dieser Körper sei in folgender Tabelle dargestellt. Als positiven Ausfall bezeichnen wir das *rasche* Auftreten des grünblauen Ringes nach Wasserstoffsperoxydzusatz.

Blutverdünnungen:	1 : 250 000	1 : 500 000	1 : 750 000	1 : 1 Mill.	1 : 2 Mill.
Benzidin ohne Zusatz . . . . .	pos.	neg.	neg.	neg.	neg.
Chinolin . . . . .	pos.	pos.	pos.	pos.	pos.
Isochinolin . . . . .	pos.	pos.	pos.	pos.	pos.
Chinaldin . . . . .	pos.	pos.	pos.	pos.	neg.
Pyridin . . . . .	pos.	pos.	pos.	neg.	neg.

Versuche mit destilliertem Wasser statt mit Blut: alle neg.

Selbstverständlich ist diese Benzidin-Chinolinreaktion nicht spezifisch für Blut; sie hat prinzipiell gleiche Fehlerquellen wie die einfache Benzidinreaktion. Merkwürdig ist dabei jedoch, daß die Reaktion mit zahlreichen Substanzen durch Chinolinzusatz nicht gefördert, sondern deutlich gehemmt wird. So fällt z. B. die Reaktion mit Kupfersulfat, Eisenchlorid, Formalin, Jodkaliumlösung ohne Chinolinzusatz eher

stärker aus als mit Chinolin. Rotes und gelbes Blutlaugensalz dagegen zeigen umgekehrtes Verhalten.

Die gewöhnliche Benzidinreaktion wird durch zahlreiche Stoffe gehemmt oder sogar ganz aufgehoben. Als Beispiele erwähnen wir: die Blausäure, bzw. ihre Salze, zahlreiche anorganische Salze, namentlich Magnesium- und Calciumsalze. Auf diese Tatsache wird nach unserer Ansicht bei der forensischen Anwendung der Benzidinreaktion in vielen Fällen zu wenig Rücksicht genommen, d. h. ein negativer Ausfall der Reaktion wird mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Blut bezogen. Durch die Benzidin-Chinolinreaktion erhält man in zahlreichen solcher Fälle noch einen positiven Ausfall, wo die einfache Benzidinreaktion versagt.

Der Benzidin-Chinolinreaktion mag in gewissen Fällen der forensischen Praxis als Ergänzung und Kontrolle der einfachen Reaktion ein entscheidender Wert zukommen. Sicher ist sie aber auch von rein wissenschaftlichem Standpunkt aus interessant und bedeutet eine Ergänzung, bzw. Erweiterung der Florenceschen Guajak-Pyridinreaktion.

---