

(Aus dem Gerichtsärztlichen Institut der Universität Breslau.
Direktor: Prof. Dr. *Karl Reuter*.)

Beitrag zum forensischen Blutnachweis.

Von

Priv.-Doz. Dr. med. et jur. **Otto Schmidt**.

Mit 3 Textabbildungen.

Glückt der Nachweis von Blut in älteren Flecken mit Hilfe der Hämochromogene nicht mehr, ist man einzig und allein auf die Spektra der Porphyrine angewiesen. Am bekanntesten und in die gerichtliche Medizin am meisten eingeführt sind die Spektra der durch Schwefelsäure erhaltenen Zerstörungsprodukte des Blutfarbstoffes. Das Lichtauslöschungsvermögen dieser Porphyrine ist, verglichen mit dem in hydrazinhaltigem Pyridin dargestellten Hämochromogen ungleich geringer. Die Schwefelsäure wirkt zudem auf viele organische Substanzen, die den Blutspuren meist anhaften, verkohlend ein und erschwert die Untersuchung.

Offenbar aus diesem Mangel heraus sind die von gerichtlich-medizinischer Seite unternommenen Versuche zu erklären, den Kreis der für den forensischen Blutnachweis in Betracht kommenden Porphyrine zu erweitern. Die auf dem Gebiet der Chemie des Blutfarbstoffes erworbenen Kenntnisse der letzten Jahre bieten in der Tat für derartige Untersuchungen ein Feld reicher Anregung. *Lockte* und *Danziger*¹ berichten im Jahre 1920 über ein Verfahren, aus fraglichen Blutflecken mit Eisessig und Bromwasserstoff das Hämatoporphyrin *Nencki* darzustellen. Unlängst hat *Mayer*² im Königsberger Institut ein ähnliches Verfahren angewendet, in dem er den Blutfarbstoff zu Protoporphyrin abbaut.

Für die Zwecke der gerichtsärztlichen Praxis sind diese Verfahren nur beschränkt anwendbar. Das Verfahren von *Mencki* setzt erheblichere Mengen von Ausgangsmaterial voraus und ist wenig handlich. Das von *Mayer* vorgeschlagene Verfahren von *Papendick* und *Bonath* erfordert zu seiner einwandfreien Handhabung erheblich viel Übung. Außerdem erscheint es mir zweifelhaft, ob es wegen der erfahrungsgemäß schwankenden Ausbeute an dem zu erzielenden Umwandlungsprodukt des Blutfarbstoffes (Hämaterinsäure = Protoporphyrin) bei sehr geringen Mengen von Untersuchungsmaterial ausnahmslos mit Erfolg anwendbar ist. Bis zu einer Nachprüfung muß es offen bleiben, unter welchen Umständen dieses Verfahren mit Vorteil anzuwenden ist.

Für die Praxis eignen sich nur solche Methoden, die bei geringem Ausgangsmaterial ohne besondere Rücksicht auf Verunreinigungen und

selbst bei fortgeschrittener Zerstörung durch einfach und schnell durchzuführende Verfahren intensive und charakteristische Absorptionsspektren ergeben.

Ein Blutabbauprodukt, das diese vielseitigen Bedingungen in weitestem Maße zu erfüllen scheint, glaube ich in dem von *Schumm*³ näher untersuchten Pyratin angeben zu können. *Schumm* erhielt diesen Körper durch Schmelzen von Hämin in Resorcin. Das Pyratin weist alle bekannten Merkmale des Koprätins (Deuterohämin nach *H. Fischer*) auf und stimmt nach dem Enteisenen vollkommen mit dem Koproporphyrin (Deuteroporphyrin nach *H. Fischer*) überein. Da trotzdem feinere Unterschiede in dem Bau der beiden Porphyrine bestehen könnten, bezeichnet *Schumm* das nach diesem Verfahren gewonnene eisenfreie Porphyrin als „Pyroporphyrin“ und die zugehörige Eisenkomplexverbindung als „Pyratin“.

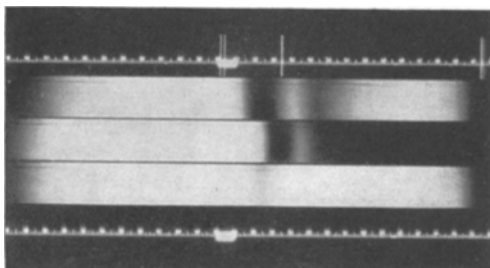


Abb. 1.

In den erwähnten Schmelzen geht der Abbau von Hämin sehr schnell von statten und verläuft nahezu quantitativ. Als Endprodukt entsteht, auch ohne daß Eisen besonders zugefügt wird, die Eisenkomplexverbindung. Wird

beispielsweise Hämin in einer Resorcinschmelze einige Zeit auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Schmelze zwar merklich verdampft, jedoch noch nicht siedet, so entsteht in guter Ausbeute Pyratin. Auch Oxyhämoglobin läßt sich in gleicher Weise abbauen.

In hydracinhaltigem Pyridin zeigt das Pyratin, sowohl was die Lage als auch die Intensität der Auslöschung anlangt, ein dem Hämochromogen ähnliches Absorptionsverhalten. Beim Pyratin sind die Absorptionsstreifen ein wenig violettwärts verschoben. Der erste Schatten liegt bei λ 545,7, der zweite bei λ 515,7, beim Hämochromogen im gleichen Lösungsmittel bei λ 555,8 und λ 527,1.

Beide Spektren sind zum Vergleich in Abb. 1 mit Hilfe des Gitterspektrographen in 5% hydracinhaltigem Glycerin aufgenommen. Sie sind aus einer 4proz. Blutlösung dargestellt. (Osram-Punktlichtlampe 95 cm vom Spalt. Spalt 0,02 mm, Gitter 15000 Strich pro engl. Zoll, 10 mm Cuvette, 5 Sekunden Belichtung. Peromnia-Perutz-Platte, 5 Minuten Entwicklung.)

Die Verschiedenheit der Lage beider Spektren kommt auf dem Bilde deutlich zur Ansicht. Es findet sich eine etwa gleichstarke Lichtauslöschung der ersten charakteristischen Schatten bei beiden Lösungen. Im Gegensatz hierzu zeigt das mit Schwefelsäure dargestellte Abbau-

produkt einer Lösung gleichen Blutgehaltes unter gleichen Bedingungen aufgenommen nur eine schwache, kaum erkennbare Lichtauslöschung (Nr. 3, Abb. 1). Aus dieser Gegenüberstellung ergibt sich die Überlegenheit des Hämochromogens und Pyratins gegenüber dem sog. sauren Hämatoporphyrin für den forensischen Blutnachweis ohne weiteres.

Den Verlauf der Extinktionskurve des Pyratins kann man sich zur Darstellung bringen, wenn man eine Lösung bei verschiedenen Schichtdicken spektrophotographisch aufnimmt und bei jeder Aufnahme einen Vergleichsstrahl verwendet, der in einem bestimmten Verhältnis durch einen rotierenden Sektor abgeblendet ist. An den Stellen gleicher Schwärzung der Platte ergibt sich die Berechnung des Extinktionskoeffizienten nach dem *Beer-Lambertschen* Gesetz: $E = \frac{1}{d} \times \log \frac{J_0}{J}$.

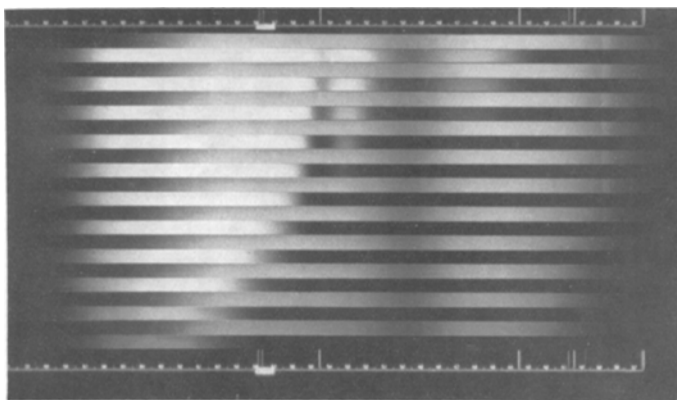


Abb. 2.

In dieser Gleichung ist d die Schichtdicke, J_0 die Intensität des Lichtes vor dem Eintritt in die Lösung und J die Intensität des Lichtes nach seinem Austritt aus der Lösung. Das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ ist an den Stellen gleicher Schwärzung der Platte gleich der gewählten Abblendung des Vergleichsstrahles.

In Abb. 2 ist eine Pyratinlösung aus einer 0,4proz. Blutlösung (0,2 ccm Venenblut in 5 g Resorcin geschmolzen, auf 50 ccm mit 5% hydracinhaltigem Glycerin aufgefüllt) dargestellt. Die Schicht ist in logarithmischer Folge abgestuft (Osram-Punktlichtlampe, Spalt 0,03 mm, Sektor 10%, Gitter. Hüfner-Prisma. Anwendung zweier Balyrohre, von denen das eine die beschriebene Blutlösung, das andere eine Vergleichslösung ohne Pyratin enthält. Peromnias-Perutz-Platte, 1 Minute Belichtung, 5 Minuten Entwicklung, Beginn der Aufnahmen 15 Minuten nach Herstellung der Lösung.)

Aus mehreren derartigen Aufnahmen unter Anwendung einer 0,2, 0,5, 0,8% Ausgangslösung ergibt sich eine kurvenmäßige Darstellung

der für diesen Stoff typischen Extinktion, wie sie aus Abb. 3 ersichtlich ist. Neben dem Pyratin ist das in gleicher Weise berechnete Hämochromogen dargestellt. Das Pyratin zeigt, wie aus dieser Kurve ersichtlich, im Bereich des ersten Schattens eine Lichtauslöschung, die an Intensität mit dem Hämochromogen etwa gleichwertig ist. Vermöge der Stärke der Lichtauslöschung ist dieser Körper demnach ein Abbau-
produkt des Blutfarbstoffes, das für den forensischen Blutnachweis durchaus in Frage kommt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß man Pyratin in guter Ausbeute auch durch Schmelzen von Blut oder älteren Blutflecken in Resorcin erhält. Auch das Schmelzen in Phenol führt zu einem offenbar ähnlichen Körper, dessen Hauptstreifen bei 550 oder 549 liegt. Die Anwendung von Resorcin erscheint im ganzen vorteilhafter. Das Arbeiten mit ihm ist jedenfalls angenehmer. Für manche Zwecke,

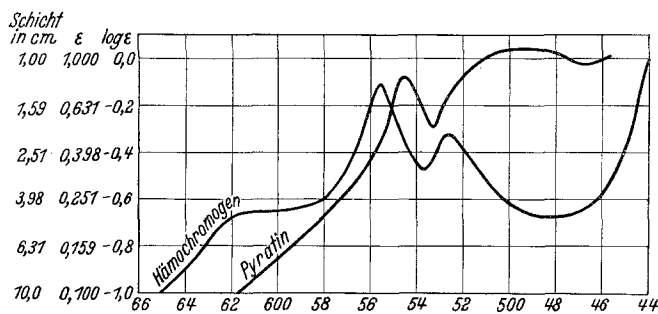


Abb. 3.

insbesondere wenn es sich darum handelt, das vorliegende Abbau-
produkt in die Eisenkomplexverbindung zu überführen, führt die An-
wendung von Phenol leichter zum Ziel. Nach Schumms persönlichen
Vorschlag empfiehlt es sich, dieses Verfahren als „Phenol-Brenzreaktion“
und die Anwendung von Resorcin als „Resoreinschmelze“ zu bezeichnen.
Die Schmelzen lassen sich ohne jede Schwierigkeit auch auf dem Ob-
jektträger vornehmen. Die Untersuchung ist demnach an jeder noch
so geringen verdächtigen Spur ausführbar.

Es hat sich folgendes Verfahren als besonders praktisch heraus-
gestellt.

Die zu untersuchende Spur wird auf einem Objektträger mit einer kleinen
Messerspitze von Resorcin (oder Phenol) versetzt, so daß die Blutspur etwa ein
Zehntel der Menge ausmacht. Die zugefügten Krystalle werden über der Spar-
flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig geschmolzen. Hierbei geht der Blutfleck
sehr bald in Lösung. Das Schmelzen wird bis zur lebhaften Raucherentwicklung
etwa 1—2 Minuten fortgesetzt. Hierbei schlägt die Farbe des Blutfarbstoffes
ins Rötliche um. Sollte die Schmelze Feuer fangen, was besonders bei Phenol
leicht eintritt, kann sie durch kurzes Anblasen erloschen werden. Ein völliges
Eintrocknen ist durch Zufügen neuer Krystalle zu vermeiden. Die Schmelze wird

bis auf einen geringen Rest eingengt. Man läßt sie auf Körpertemperatur erkalten und fügt, noch ehe die Schmelze krystallinisch ausfällt, einen Tropfen einer Lösung von gleichen Teilen Hydracinhidrat und Glycerin hinzu und untersucht anschließend mikrospektroskopisch. Sollte Krystallisation der Schmelze das Blickfeld stören, kann das Präparat erneut vorsichtig erhitzt werden. Das Spektrum des Pyratins tritt nach Zusatz von Hydracinhidrat und Glycerin sofort auf. Mitunter entwickeln sich nach einiger Zeit, dann, wenn die Schmelze beim Zufügen des Lösungsmittels zu heiß war, störende Gasblasen. Erst nach einiger Zeit tritt ein langsames Verblässen der Absorptionsstreifen ein.

Verunreinigungen wie Papier, Kleiderstoffe, Rost oder Schmutz wirken auf den Ablauf der Reaktion im allgemeinen nicht störend ein. Eine Verkohlung, wie sie beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure an den meisten organischen Verunreinigungen eintritt und die Untersuchung erschwert, wird durch die Schmelze nicht erzeugt. Aus Blattgrün läßt sich auf diese Weise Pyratin nicht darstellen. Das Einführen von Eisen ist bei einem derartigen Vorgehen im allgemeinen nicht erforderlich. Die Erfahrung lehrt, daß das vorliegende Porphyrin an Eisen komplex gebunden als Pyratin vorliegt. Nur bei sehr alten, durch Hitze oder Sonnenbestrahlung oder andere Faktoren erheblich zerstörten Flecken ist das Endprodukt der Schmelze das eisenfreie Pyroporphyrin. Das Einführen von Eisen läßt sich, wie *Schumm* gezeigt hat, schnell und einfach durch einen geringen Zusatz von Eisenpulver oder Eisenoxydul zur Schmelze vornehmen.

Bei der Untersuchung älterer, erheblich zerstörter Blutflecke hat sich folgendes Vorgehen als zweckmäßig erwiesen:

Eine Messerspitze Phenol wird auf einem Objektträger mit einigen Stäubchen Eisenoxydul (aus Oxalat, *Kahlbaum*) geschmolzen. In die Schmelze wird die zu untersuchende Blutsur hineingebracht und das Phenol bis auf einen kleinen Rest verdampft. Nach dem Erkalten wird in einem Tropfen Hydracin-Glycerin-Gemisch spektroskopisch untersucht.

Über die Verwertbarkeit dieser Probe an durch Sonnenbestrahlung zerstörtem Farbstoff unterrichtet folgender Versuch: Frisch der Vene entnommenes Blut wurde möglichst gleichmäßig auf einer dünnen weißen Papierunterlage verstrichen und 10 Tage intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Mit frisch zubereiteter Takajamalösung, Natriumstannit oder hydracinhaltigem Pyridin war ein Hämochromogenspektrum nur an den Stellen nachweisbar, an denen das Blut in dickeren Schichten eingetrocknet war. Konzentrierte Schwefelsäure ergab bei der starken Verkohlung des Papiers kein Spektrum. In der eisenhaltigen Phenolschmelze ließ sich auch an weniger blutreichen Stellen des Papiers eine charakteristische Lichtauslöschung deutlich darstellen. Herausgeschnittene Papierstreifen wurden in der angegebenen Weise behandelt.

In gleicher Weise zeigte sich, daß Hitze den Blutfarbstoff erst bei sehr hohen Temperaturen so weit zerstört, daß die Darstellung des Pyratins nicht mehr möglich ist. Eintrocknete, aus dem Jahre 1919 stammende Blutkrusten wurden in einem Mörser fein zerrieben und in Schmelzpunktcapillaren in Paraffin je 10 Minuten auf 200, 250, 275, 300 und 325° erhitzt. Bei dem auf 300° erhitzten Blut ließ sich ein

Hämochromogenspektrum nicht mehr darstellen. Dagegen war bei dem auf 325° erhitzten Blut in einer Eisenphenolschmelze noch ein diagnostisch verwendbares Spektrum zu erhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergab das Blut nur noch eine sehr schwache, kaum erkennbare Lichtauslöschung.

Auch die durch Rost erzeugten Zerstörungsprodukte des Blutfarbstoffes ergaben in vielen Fällen noch das Pyratin, wenn die Darstellung des Hämochromogens nicht mehr möglich war.

Wir untersuchten in 2 Fällen rostige blutbefleckte Tatwerkzeuge, Axt und Hammer, an denen der Blutnachweis an den rostigen Eisenteilen nur mit Hilfe des Pyratis gelang, während der Blutnachweis der am Holzgriff befindlichen Flecke noch mit Hilfe des Hämochromogens zu führen war.

In dem Breslauer Institut finden sich eine Reihe rostiger Messer aus Solinger Gußstahl, die zu Unterrichtszwecken mit Blut verunreinigt worden sind. Sie werden an ziemlich lichtgeschützter Stelle aufbewahrt und stammen aus den Jahren 1908 und 1909 und 1912 und 1918. Die Messer wurden sorgfältig vom Rost befreit, von den abgekratzten Teilen wurde ein Teil nach Zusatz von Takajamalösung und Natriumstannit untersucht, ein anderer Teil wurde mit Schwefelsäure vorbehandelt und das letzte Drittel in Phenol geschmolzen und in hydracinhaltigem Glycerin untersucht. Das Hämochromogenspektrum fand sich in allen Fällen stets erst nach längerem Durchsuchen und längerer Durchmusterung des Präparates. Konzentrierte Schwefelsäure ergab kein Spektrum. Die Phenol-Brenzreaktion war in dem Rest der eingeeengten Schmelze eindeutig positiv.

Es wird in der Praxis oftmals Fälle geben, in denen der Blutnachweis an älteren Flecken zu führen ist. In solchen Fällen versprechen die Darstellung des Pyratis mit Hilfe der Resorcinschmelze oder die Anwendung der Phenol-Brenzreaktion leichten Erfolg. Die dem Hämochromogen nahestehende starke und charakteristische Lichtauslöschung, die schnelle und bequeme und selbst noch aus erheblich zerstörten Flecken mögliche Darstellung machen dieses Abbauprodukt für den forensischen Blutnachweis besonders empfehlenswert.

Literaturverzeichnis.

¹ *Lochte u. Danziger*, Vjschr. gerichtl. Med. N. F. **59**, 140 (1920). — ² *Meyer, R. M.*, Dtsch. Z. gerichtl. Med. **20**, 577 (1933). — ³ *Schumm, O.*, I. Mitt. Hoppe-Seylers Z. **176**, 122 (1928); II. Mitt. Ebenda **178**, 1 (1928); III. Mitt. Ebenda **181**, 141 (1929).
