

nauigkeit der Messungen infolge der geringen Siedepunktserhöhungen und infolge der Unreinheit des Versuchsmaterials berücksichtigt. Allerdings liegen die Chlorgehalte für alle untersuchten Chlorlignine etwas höher als der Cross- und Bevan'schen Formel entspricht. Vielleicht handelt es sich um Gemische aus

#### Zahlentafel XIII.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Aceton.

a) Chlorlignin aus Fichtenholz: Chlorgehalt 28,9%.

K = 1720, Lösungsmittel: 10,05 g.

g	A	M.
0,6050	0,095	1090
0,4727	0,080	1011
0,6800	0,125	1172

Molekulargewicht im Mittel: 1091.

b) Chlorlignin aus Buchenholz: Chlorgehalt 27,3%.

K = 1720, Lösungsmittel: 11,70 g.

g	A	M.
0,3600	0,040	1230
0,3727	0,061	961
0,3709	0,052	1048

Molekulargewicht im Mittel: 1079.

c) Chlorlignin aus Pappelholz: Chlorgehalt 28,8%.

K = 1720, Lösungsmittel: 13,09 g.

g	A	M.
0,5892	0,060	1290
0,4966	0,055	1186
0,4198	0,048	1149

Molekulargewicht im Mittel: 1208.

d) Chlorlignin aus Bambus: Chlorgehalt 27,5%.

K = 1720, Lösungsmittel: 11,52 g.

g	A	M.
0,4921	0,080	918,4
0,6559	0,100	904,7
0,4228	0,070	1109

Molekulargewicht im Mittel: 477.

e) Chlorlignin aus Weizenstroh: Chlorgehalt 28,8%.

K = 1720, Lösungsmittel: 10,45 g.

g	A	M.
0,4068	0,059	1188
0,5406	0,088	1011
0,3239	0,058	918,2

Molekulargewicht im Mittel: 1039.

diesem Chlorlignin mit einem noch chlorreicherem, das die genannten Autoren bei weiterer Chlorierung von dem primären Chlorlignin in Eisessig erhalten<sup>24)</sup>, und dem sie die Bruttoformel  $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$  mit 33,5–34,2% Chlor geben. Paschke hat durch Behandeln von Stroh-lignin mit Sulfurylchlorid ein Chlorlignin von noch höherem Chlorgehalt erhalten von der Bruttozusammensetzung:  $C_{38}H_{32}Cl_{11}O_{16}$  = 1014. Jedenfalls ist bemerkenswert, daß die aus so verschiedenem Material isolierten Chlorlignine nicht nur annähernd gleichen Chlorgehalt besitzen, sondern auch ebullioskopisch sich sehr ähnlich verhalten.

Diese Versuche können als eine Ergänzung der umfangreichen elementar-analytischen Versuche betrachtet werden, die Powell und Whittaker<sup>25)</sup> an Chlorierungs- und Bromierungsprodukten von Alkali-

<sup>24)</sup> Cellulosechemie 3, 19 [1922]; 4, 81 [1923].

<sup>25)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 357 [1924]; 127, 132 [1925].

lignin ausführten, und bei denen die genannten Autoren eine weitgehende analytische Übereinstimmung in der Zusammensetzung der aus verschiedenen verholzten Fasermaterialien isolierten Ligninverbindungen feststellen konnten.

#### Zusammenfassung.

Zur näheren Charakterisierung der chemischen Umsetzungen bei der Herstellung von Cellulose aus verholzter Faser mittels Chlor und Ätznatron und mit dem besonderen Zweck, den Chemikalienverbrauch einzuschränken und die Nebenprodukte in einer greifbaren, womöglich verwertbaren Form zu erhalten, wurde der Chlorzellstoffherzeugungsprozeß nach folgenden Gesichtspunkten näher untersucht:

1. Es wurde die Chlorierung verholzter Faser, insbesondere von Fichtenholz, in ihrer Abhängigkeit von Chlorierungsdauer, Chlorierungstemperatur und von der Art der Chlorzuführung näher studiert, insbesondere die Wirkung dieser Faktoren auf die von der Faser aufgenommene Chlormenge, auf die Menge der gebildeten Salzsäure und auf die Selbsterwärmung der Fasermasse.

2. Es wurde die Zellstoffausbeute bei Chlorgas- und Chlorwasserbehandlung für Holz und Stroh als Aufschlußmaterial verglichen.

3. Es wurden Zerreißversuche und Falzversuche mitgeteilt, die mit Papierblättern ausgeführt wurden, die durch Mahlung von Chlorzellstoffen in der Lampenmühle erzeugt waren. Die hierzu verwandten Zellstoffe waren verschieden chloriert und aus verschiedenartig zerkleinertem Rohmaterial gewonnen.

4. Mikrophotogramme von Chlorzellstoffen, die aus verschieden stark zerkleinertem Holz hergestellt waren, wurden verglichen mit Zellstoffpräparaten, die fabrikmäßig nach dem Sulfitverfahren erhalten worden waren.

5. Der Einfluß der Vorkochung mit Ätznatronlauge auf den Chlorverbrauch wurde eingehend untersucht.

6. Der Einfluß der Verwendung der Vorkochablauge zur Nachbehandlung auf den Gesamtätznatronverbrauch wurde untersucht.

7. Der Einfluß einer Extraktion der gechlorten Faser mit organischen Lösungsmitteln für Chlorlignin, insbesondere mit Sulfitsprit, auf den Ätznatronverbrauch bei der Nachbehandlung wurde näher geprüft.

8. Das in die wässrige Kühlflüssigkeit und in das organische Lösungsmittel übergehende Chlorlignin wurde näher charakterisiert.

9. Die Reaktion zwischen der gechlorten Faser bzw. dem Chlorlignin und Natronlauge wurde untersucht.

10. Die Fällbarkeit der alkalischen Lignin- und Chlorligninablaugen mit Ätzkalk wurde näher untersucht.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden zum Teil in dem Untersuchungslaboratorium der Firma Hoesch & Co., Sulfitecellulosefabriken, Pirna/Elbe, vorgenommen. Ich danke auch an dieser Stelle der Firma für ihr damit an dieser Arbeit bewiesenes Interesse.

Bei der Durchführung der Versuche wurde ich von Herrn Herbert Böhmer unterstützt, dem hierfür ebenfalls Dank abgestattet wird.

[A. 59.]

## Chemische Hervorrufung und Fixierung latenter Fingerspuren.

Von Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928)

Fingerspuren entstehen dadurch, daß die Fingerhaut mit ihrer Oberflächengestaltung in eine plastische Masse wie Staub, Ton, Klebstoff, Siegellack oder dergleichen eingedrückt oder daß die auf den Hautleisten

zufällig haftenden Fremdkörper wie Blut, Klebstoff, Fett, Farbe, Staub und dergleichen auf die begriffene Fläche übertragen werden und die Papillarlinienzeichnung der Fingerbeeren oder Innenhandfläche zum Aus-

druck bringen, oder aber indem die Hautabsonderungen auf der begriffenen Fläche haften bleiben. Die Verwertung zum Zwecke der Identifizierung geschieht bei den direkt sichtbaren Fingerspuren, sofern ein klarer Fall vorliegt und der Vergleichsfingerabdruck zur Stelle ist, durch Lupenbetrachtung. In zweifelhaften Fällen oder wenn der Gegenstand mit dem Fingerabdruck nicht transportabel ist, muß er photographiert oder sonstwie für das spätere Verfahren nutzbar gemacht werden.

Schwieriger ist der Fall, wenn Fingerabdrücke nicht direkt sichtbar sind, sogenannte latente Fingerspuren, die an dem angegriffenen Objekt erst hervorgerufen werden müssen, vorliegen.

Die Hervorrufung latenter Fingerspuren kann je nach dem Objekt und den näheren Umständen der Erzeugung auf mechanischem oder auf chemischem Wege geschehen.

Die mechanische Behandlung beruht darauf, daß die Fingerabdrücke auf die angegriffene Fläche Stoffe übertragen, welche feine Pulver leichter festhalten als die Fläche selbst. Je nach der Färbung der Fläche bedient man sich hierzu eines feinen Aluminiumpulvers, Rußes, Indigos, Zinnobers oder anderer Materialien, die mit einem feinen Haarpinsel über die angegriffene Fläche gestrichen werden und in vielen Fällen die Fingerspuren deutlich hervortreten lassen. Diese mit dem Pulver zum Ausdruck gebrachten Zeichnungen lassen sich dann mit klebrigen Folien abziehen und direkt zum Vergleichen verwenden. Auf Flächen, denen das Pulver zu stark anhaftet oder anhaften würde oder die beim Bestreichen Verwischungen ergäben, kann dieses Verfahren nicht zur Anwendung kommen.

Man hat infolgedessen verschiedene Methoden ersonnen, um die Fingerabdrücke auf Papier, Wänden oder Gegenständen durch chemische Verfahren sichtbar zu machen. In dem vorzüglichen Werk von Dr. Robert Heindl „System und Praxis der Daktyloskopie“, Leipzig 1922, pg. 303 ff., wurden die chemischen Entwicklungsmethoden eingehend behandelt und namentlich die Vorzüge und Nachteile der einzelnen Verfahren kritisch beleuchtet. Die chemischen Verfahren gründen sich danach darauf, daß entweder die durch die Finger auf die Fläche übertragenen Fremdkörper oder die darauf übertragenen Hautbestandteile mit den Chemikalien anders reagieren als das Material der angegriffenen Fläche. Heindl sagt: „Das Sekret der Fingerbeere selbst, der Schweiß, der aus den Poren der Papillarlinien dringt, enthält 98,5—99,5% Wasser und 0,5—1,5% fester Substanzen. Von diesen ist etwa ein Drittel anorganischer Stoff, hauptsächlich Kochsalz. Zwei Drittel sind organische Bestandteile, und zwar Harnstoff, flüchtige Fettsäuren und zuweilen eine ganz geringe Menge Eiweiß.“ Hierzu kommen auch noch die beim Arbeiten abgestoßenen und mit Schweiß verkittenen Hautzellen. Haben die Finger vorher andere Hautteile des Körpers berührt, so haftet ihnen ferner Fett an, das auf die Fläche übertragen wird, und gerade Fett bildet häufig das Hauptmaterial der latenten Fingerspuren, weil die meisten Menschen sich gewohnheitsmäßig häufig ins Gesicht greifen oder mit einer Hand die Oberfläche der anderen Hand berühren und dadurch die Fingerbeeren fetten. Eine Reihe von chemischen Methoden zur Sichtbarmachung solcher Fingerspuren beruht daher auf der Färbung von Fett, nämlich die Verfahren mit Osmiumsäure, Sudan III oder Scharlachrot. Auch wurde die Differenzierung mit Lösungen von Quecksilber-oxydulnitrat, Silbernitrat, Eosin und alko-

holischem Fuchsin, Lösungen von Tannin, Thiosulfat sowie mit Fluorwasserstoffdämpfen empfohlen. Ein für ungefärbte oder nur schwach gefärbte Papiere brauchbares Verfahren besteht darin, daß man das Papier mit verdünnter Tinte behandelt.

Alle diese Methoden haben sich in der Praxis nicht bewährt, weil sie entweder die Spuren nicht genügend zum Ausdruck brachten oder schädlich auf den Träger der Fingerspuren einwirkten oder zu vergänglich waren. Am besten hat sich bisher die Behandlung mit kalten Joddämpfen erwiesen, die erstmals 1877 von Aubert, dann 1888 von Eber und später noch von anderen empfohlen wurde. Diese Methode beruht darauf, daß die durch Fett, flüchtige Fettsäure, Harnstoff, Eiweiß usw. gebildeten Spuren das Jod schneller absorbieren und sich dabei gelb oder braun verfärbten als das Material der angegriffenen Fläche. Läßt man also Joddämpfe, die in der Kälte langsam oder bei einigem Erwärmen rascher an die Fläche gebracht werden, einwirken, so treten die Fingerspuren schon nach kurzer Zeit in der Regel deutlich hervor. Heiduschka hat für die Praxis ein Körbchen empfohlen, in dem Joddämpfe durch gelindes Erwärmen erzeugt und dann durch eine Gebläsevorrichtung auf die Fläche getrieben werden können. In der Regel genügt es, einige Jodkristalle in eine Schale zu legen und das die Fingerabdrücke tragende Papier oder den betreffenden Gegenstand auf die das Jod enthaltende Schale zu legen. Unebene Gegenstände bringt man in einen Behälter, in dem Joddämpfe langsam erzeugt werden. Die Einwirkung muß abgebrochen werden, sobald das Material der Fläche selbst sich zu verfärbten beginnt.

Der Nachteil des Jodverfahrens beruhte bisher darin, daß die Jodbilder sehr bald wieder verschwinden und daher rasch photographiert werden müssen. Man hat daher versucht, diese Spuren zu fixieren und dazu Gallussäure, Gerbsäure, Silbernitratacetatlösung, Bestäubung mit Kalomel und nachfolgende Schwefelwasserstoff- oder Schwefelammoniumbehandlung verwendet. Diese Methoden haben sich aber nicht bewährt.

Heindl schließt die auf Papier durch Jod hervorgerufenen Fingerabdrücke zwischen Glasplatten ein, um die Verdampfung des Jods zu verhindern. Er hebt als Vorzug der Jodmethode hervor, daß die hervorgerufenen Fingerspuren in anonymen Briefen, auf Dokumenten usw. nach der Feststellung wieder zum Verschwinden gebracht werden können, indem man das Jod verdampft oder die letzten Spuren durch Ammoniakdämpfe unschädlich macht.

Die Haltbarmachung der durch Jod sichtbar gemachten Spuren hat gegenüber der Photographie doch bedeutende Vorteile, namentlich wenn die dauernd fixierten Fingerabdrücke gegebenenfalls wieder unsichtbar gemacht werden können. Ich habe daher versucht, eine bessere Methode zur Fixierung von solchen durch Jodierung sichtbar gemachten Fingerspuren ausfindig zu machen, und zwar benutzte ich die Methoden des Nachweises von Jodspuren.

Geringe Jodspuren können nachgewiesen werden als Jodstärke, Merkurijodid, Thallojodid, Silberjodid, Kalium-jodo-platinat und als Palladojodid. Die Durchprüfung dieser, namentlich für den mikrochemischen Nachweis nach Behrens in Betracht kommenden Methoden ergab, daß das Verfahren mit Palladiumchlorür-lösung für den vorliegenden Zweck am besten geeignet ist, und zwar darf das Palladiumchlorür nur in sehr starker Verdünnung, etwa 1:1000, angewandt werden. Benetzt man einen jodierten Fingerabdruck mit einer

solchen dünnen Lösung von Palladiumchlorür, so verfärbten sich die Spuren langsam tiefbraun und sind nach dem Abspülen des Überschusses des Reagens und langsamem Trocknen dauernd haltbar. Es ist zweckmäßig, den Gegenstand, z. B. ein Blatt Papier, entweder auf der flach ausgebreiteten Lösung schwimmen zu lassen oder ihn einzutauchen und dann mit viel Wasser sofort abzuspülen. Da Fingerspuren häufig durch mit serösen Flüssigkeiten befeuchtete Finger erzeugt werden oder in Briefen in Wasser lösliche Tintenschrift (Kopiertinte) vorliegt, so habe ich es für zweckmäßig gefunden, der Palladiumchlorürlösung ein wenig Alaun oder auch Tannin zuzusetzen, um das Verwischen der Spuren bzw. der Schrift zu verhindern.

Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die nach der Jodbehandlung zu schwach oder wegen eines ungünstig gefärbten Untergrundes nicht hervortretenden gelblichen Spuren nach Palladiumchlorürbehandlung deutlich hervortreten. Da das gebildete Jodpalladium auf den Flächen zunächst aber nur schwach haftet, so ist die Überstreichung des Objektes durch einen mit der Lösung getränkten Pinsel nicht zu empfehlen, da die Spuren sonst verwischt werden. Will man später die hervorgerufenen Fingerspuren wieder von dem Objekt entfernen, so genügt eine Behandlung mit einer schwachen Ammoniaklösung.

Hat die Jodierung der Fläche zu lange gedauert, so kann es vorkommen, daß der Untergrund durch die Palladiumlösung schwach getont wird, doch wirkt dies in der Regel nicht störend.

Nach Heindl hat Poitevin einmal vorgeschlagen, latente Fingerabdrücke mit einer Mischung von photographischem Entwickler und Palladiumchlorür zu entwickeln. Ich habe nachträglich versucht, dieses Verfahren ausfindig zu machen, jedoch ohne Erfolg. Das neue Verfahren hat hiernach mit dem unbekannten Verfahren von Poitevin nichts gemein.

Das Palladiumverfahren wird in der kriminalistischen Praxis namentlich dann wesentliche Dienstleisten können, wenn die jodierten Fingerabdrücke nicht sofort photographiert werden können oder dies Verfahren zu umständlich ist, oder wenn die dauernde Erhaltung der Fingerabdrücke zweckmäßig erscheint. Besonders aber wird es zur Anwendung gebracht werden müssen, wenn z. B. Fingerabdrücke auf mit stark gefärbtem Papier umhüllten Paketen oder auf Stöcken und Stielen sichtbar gemacht werden sollen. Die Kosten dieses Verfahrens können auch dadurch gering gestaltet werden, daß die verwendete Lösung wiederholt gebraucht und evtl. mit Vorratslösung nachgebessert wird, wobei jedoch die Vorsicht zu gebrauchen ist, daß etwa inzwischen ausgeschiedenes Jod-Palladium abfiltriert und der gesamme Niederschlag geäugt, gelöst und neu verwendet wird. Es dürfte für den Nichtchemiker praktisch sein, von den Bezugsstellen fertige neutrale Palladiumchlorürlösung 1:500 zu beziehen und diese entsprechend dem Bedarf zu verdünnen. Etwa durch Salzsäure in der Wärme gelöstes, zersetzt gewesenes festes Palladiumchlorür muß vor der Verwendung durch Sodalösung neutralisiert werden.

[A. 128.]

## Die Versicherungspflicht der Laboratorien.

Von Dr.-Ing. RHEINFELS,

Technischer Aufsichtsbeamter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.

(Eingeg. 18. Juli 1928.)

Die von der Rechtsauskunftsstelle des Vereins deutscher Chemiker angeschnittene Frage der Versicherungspflicht der Hochschulassistenten, worüber auf Seite 715 dieser Zeitschrift berichtet ist, berührt ein Sondergebiet der Sozialversicherung, das im Verhältnis zu seiner Bedeutung — es kommen nur wenige Personen in Frage — außerordentlich entwickelt ist; zum besseren Verständnis sei gestattet, den Kreis etwas weiter zu ziehen und die Versicherung der Laboratorien im allgemeinen zu behandeln.

In der Reichsunfallversicherung, deren Träger die Berufsgenossenschaften sind, gibt es versicherungspflichtige Betriebe und versicherungspflichtige Personen. Die der Versicherung unterworfenen Betriebe ergeben sich aus den §§ 537 und 538 der Reichsversicherungsordnung. § 537 zählt die einzelnen Gewerbearten auf und § 538 lautet: Als Fabriken im Sinne des § 537 Nr. 2 gelten Betriebe, die

1. gewerbsmäßig Gegenstände bearbeiten oder verarbeiten und hierzu mindestens zehn Arbeiter regelmäßig beschäftigen,
2. gewerbsmäßig Sprengstoffe oder explodierende Gegenstände erzeugen oder verarbeiten oder elektrische Kraft erzeugen oder weitergeben,
3. nicht bloß vorübergehend Dampfkessel oder von elektromagnetischer oder tierischer Kraft bewegte Triebwerke verwenden,
4. vom Reichsversicherungsamt den Fabriken gleichgestellt werden.

Nach § 544 sind auch alle Betriebsbeamten versichert, und zwar ohne Rücksicht auf die Höhe des Einkommens, „wenn sie in diesen Betrieben oder Tätigkeiten beschäftigt sind.“ Früher dagegen gab es eine Grenze von 5000 M., die durch die Satzung der Berufsgenossenschaft auf 6000 RM. erstreckt werden konnte und für die „Chemie“ auch tatsächlich erstreckt war. Heute also ist auch jeder den Gefahren des Betriebes ausgesetzte Direktor einer Aktien-Gesellschaft oder Gesellschaft mit beschränkter Haftung versicherungspflichtig, wobei das

Einkommen nur insofern eine Rolle spielt, als gleichmäßig für die Beitragberechnung und als Grundlage für eine etwaige Rente nach § 571 c 8400 M. angenommen sind, eine Grenze, die für die Mitglieder der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie durch §§ 44 der Satzung zulässigerweise auf 15 000 M. erstreckt ist.

Das wichtigste Kennzeichen für die Versicherungspflicht eines Unternehmens ist in unserem Zusammenhange der gewerbliche Zweck; seine Tätigkeit muß also auf Gewinn gerichtet sein. Ist dieses Merkmal erfüllt, so handelt es sich um die weiteren Punkte des § 538, z. B., ob im Betriebe ein Motor läuft; da dessen Stärke ohne Einfluß ist, wird es heute nur wenige gewerbsmäßig betriebene Laboratorien geben, die außerhalb der Versicherung stehen. Bemerkt sei noch, daß die Versicherungspflicht auch ohne Motor und gespannte Dämpfe nach § 538 Ziff. 4 begründet ist, wenn Massenprodukte hergestellt werden, wie z. B. in einem sogenannten „Biochemischen Laboratorium“, das dann als pharmazeutische Fabrik aufgefaßt wird.

Hierzu gibt es nun Einschränkungen. Der Staat hat, wie Seite 715 dieser Zeitschrift richtig ausgeführt ist, die Frage für sich allgemein so geregelt, daß alle reinen Staatsbetriebe und alle Staatsbeamten von einer Versicherungspflicht durch § 554 der Reichsversicherungsordnung ausgenommen sind. Das hat seinen Grund darin, daß hier die Versorgung in anderer Weise geregelt ist, sei es durch besondere Gesetze oder z. B. durch einen gesetzlichen Anspruch auf Ruhegeld. Vor der Verordnung vom 30. Oktober 1923 (Reichsgesetzblatt 1923, Teil I, S. 1063) gab es noch allgemein — sie besteht auch heute noch teilweise — eine Versicherungspflicht von Betrieben des Reiches und der Länder, zu denen auch die Hochschullaboratorien gehören, und für die nicht angestellten Chemiker, Laboranten, Spülmädchen usw. unter den oben geschilderten Voraussetzungen, jedoch ohne allgemein gültige Richtlinien. Das Reichsversicherungsamt hat jedoch entschieden, daß hierbei nur