

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
65. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 69–96 · 7. Februar 1953
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Werkstoffprüfung im Dienste der Kriminalistik mit besonderer Berücksichtigung der Spektralanalyse

Von Dr. O. WERNER, Berlin-Dahlem*)

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Nicht nur die Untersuchung mineralischer Gifte, sondern auch die chemischen Prüfungen von kleinsten Tatresten, wie z. B. Farbspuren, Metallspänen und Verbrennungsprodukte, ermöglichen Schlüsse auf die Ausführung der Tat bzw. den Täter. Besonders ausführlich wird auf Schußverletzungen und ein neues Verfahren zur Bestimmung von Schußentfernungen eingegangen.

Im kriminalistischen Ermittlungsverfahren gilt es sehr häufig kleinste Spuren zu erkennen, ihre Zusammensetzung zu bestimmen und gegebenenfalls ihre Identität mit am Tatort oder bei dem mutmaßlichen Täter aufgefundenen Proben festzustellen. Sofern es sich um anorganische Substanzen handelt, kann die Emissionsspektralanalyse dabei wertvolle Dienste leisten. In einer gedrängten Übersicht soll gezeigt werden, wo und wie die Spektralanalyse neben den bekannten Methoden der Werkstoffprüfung verwendet werden kann, welche Ergebnisse zu erwarten sind und welche Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden müssen, sollen Fehlschlüsse vermieden werden. Gerade in der Kriminalistik können Fehlschlüsse verhängnisvolle Folgen haben, denn fast immer steht der Mensch, sei es als Täter, sei es als Opfer im Hintergrund der Untersuchungen.

1. Nachweis und Bestimmung von mineralischen Giften

Der spektralanalytische Nachweis und die Bestimmung mineralischer Gifte, wie Thallium, Arsen und Quecksilber in biologischem Material, bereitet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Meist wird es sich darum handeln, Organe, Sekrete und Exkrete zu untersuchen. Eine Anreicherung der Giftspuren wird im allgemeinen nicht erforderlich sein. So berichtet E. Preuß¹⁾ über den direkten spektralanalytischen Nachweis von Thallium, welches als Bestandteil von Rattengift häufig für verbrecherische Zwecke Verwendung gefunden hat. Preuß bedient sich der Glimmschichtmethode von R. Mannkopf und Cl. Peters²⁾. Zahlreiche Elemente haben in der Glimmschicht vor der Kathode eine um ein Vielfaches vergrößerte Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem mittleren Teil des Bogens. So ermöglicht die Glimmschichtmethode den Nachweis von Thallium-Spuren noch in der Größenordnung von 0,001 γ durch direkte visuelle Beobachtung der grünen Thallium-Linie bei 5350,5 Å. Das zu untersuchende biologische Material (Haare, Nägel, Blut oder Urin) kann direkt auf die als Träger dienende Kohle gebracht werden. Die Thallium-Linie erscheint in den ersten Sekunden nach dem Zünden des Bogens.

*) Erweiterte Fassung eines Vortrages anlässlich der GDCh-Hauptversammlung in Köln, 28./29. Sept. 1951.

¹⁾ Biochem. Z. 320, 258 [1950].

²⁾ Z. Physik 70, 444 [1931].

Wünscht man etwa zur quantitativen Bestimmung eine Anreicherung des Giftes vorzunehmen, so wird die organische Substanz zunächst chemisch zerstört und der Eindampfrückstand mit Wasser aufgenommen. Zur Anreicherung des Thalliums setzt man der Lösung etwas Zink-Pulver zu, auf dem sich das elektrochemisch edlere Thallium niederschlägt. Das Zn-Pulver wird abfiltriert, in wenig Säure wieder gelöst und unter Zuhilfenahme von Vergleichslösungen bekannter Konzentration im Hochspannungsfunkenspektrometer quantitativ bestimmt. Das Verfahren ist von N. Neveu³⁾ beschrieben worden. Auch H. Jansch und Fr. X. Mayer⁴⁾ beschäftigen sich mit dem Nachweis und der Bestimmung von Thallium in Leichenteilen. Zum Nachweis dient die sehr empfindliche Tl-Linie bei 3775,7 Å. Da bei Verwendung von Kohle als Trägermaterial die Linie in den Kohlebanden verschwinden würde, empfehlen sie eloxiertes Aluminium als Trägersubstanz. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 10^{-7} g Tl in 0,01 cm³ Lösung.

Ähnlich wie Thallium lässt sich auch Arsen zur empfindlichen spektralanalytischen Untersuchung anreichern, und zwar adsorptiv, worüber R. Pieruccini⁵⁾ berichtet. Als Adsorptionsmittel dient Eisenhydroxyd. Das Anreicherungsverfahren ermöglicht exakte quantitative Bestimmungen.

Beim Quecksilber-Nachweis in Geweben, besonders beim Nachweis sehr geringer Quecksilber-Mengen, ist zu berücksichtigen, daß die empfindlichste Quecksilber-Linie bei 2536,5 Å nur um 1 Å von der Phosphor-Linie 2535,5 Å entfernt liegt. Da Knochen und vielfach auch Gewebe Phosphor enthalten, ist ein Spektrograph ausreichender Dispersion und Auflösung zu verwenden, will man beide Linien auch bei großem P-Überschuss exakt trennen. Auch ist eine gewisse Vorsicht zu beobachten, da vielfach Personen therapeutisch mit Quecksilber behandelt werden, was bei der großen Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens leicht zu Trugschlüssen über die Herkunft des Giftes führen kann.

Andererseits ist gerade beim Quecksilber ein Umstand zu berücksichtigen, auf den Wa. Gerlach und We. Gerlach⁶⁾ besonders hinwiesen: Eine Frau hatte in selbstmörderischer Absicht Sublimat eingenommen. Sie ging am 13.

³⁾ Ann. pharmac. France 8, 214 [1950].

⁴⁾ Mikrochemie 35, 310 [1950]; s. a. Fr. X. Mayer, Spectrochim. Acta 5, 63–72 [1952].

⁵⁾ Spectrochim. Acta 4, 189–199 [1950].

⁶⁾ Die chemische Emissionsspektralanalyse, Leipzig 1933, Bd. II.

Tage nach der Einnahme an Nephrose zugrunde. In der Niere, die mikroskopisch das Bild schwerster Nephrose zeigte, war jedoch keinerlei Quecksilber nachweisbar. Dieses fand sich lediglich in geringer Menge im Dünndarm. Das Gift hatte augenscheinlich die Niere geschädigt, war dann weitergewandert und hatte den Körper bereits größtenteils wieder verlassen, als endlich infolge der fortschreitenden Organzerstörung der Tod eintrat. Ein ähnliches Verhalten beobachtete früher bereits *W. Straub*⁷⁾ bei einer Blei-Vergiftung. Ein negativer Befund sollte daher immer nur im Zusammenhang mit dem sonstigen medizinischen Befund diskutiert werden.

Bei einem vom Verf. vor längerer Zeit untersuchten Fall war einem Jahrmarktsbesucher bei der Betätigung eines sog. „Lukas“, einer Kraftmaschine, deren Schlagbolzen er bis zur Detonation des Zündhütchens in die Höhe getrieben hatte, im gleichen Augenblick irgend ein Fremdkörper ins Auge geflogen. Nach einigen Tagen kam es zu einer Vereiterung des Auges, die so weit ging, daß der Augapfel operativ entfernt werden mußte. Im Zuge der sich an diesen Unglücksfall anschließenden Klage des Geschädigten gegen den Besitzer der Kraftmaschine wurde ein winziger vom Arzt aus dem Augapfel operierter Fremdkörper untersucht, in dem spektrographisch Kupfer und Quecksilber nachgewiesen werden konnte. Das Kupfer stammte aus der Zündkapsel, das Quecksilber aus dem Zündsatz an der Spitze der Kraftmaschine.

2. Untersuchung von Farbspuren

Die Untersuchung von Farbspuren läuft in vielen Fällen auf den Vergleich zweier Farbproben heraus. Die Vergleichsprüfung ist meist reichlich vorhanden, während sich die andere Farbprobe in Spuren auf der Kleidung oder auf Körperteilen oder Werkzeugen des mutmaßlichen Täters oder des Opfers befinden kann. Für die emissionsspektrographische Untersuchung kommen natürlich nur die mineralischen Bestandteile der Farbe in Frage. Die Schwierigkeit besteht nun darin, daß die Zahl der in den gebräuchlichen Anstrichfarben vorkommenden mineralischen Farbkörper verhältnismäßig klein ist. Am häufigsten kommen vor: Zinkweiß, Bleiweiß, Schwerspat, Gips, Titanweiß, Bolus, Chromgelb, Berliner-Blau, Oker und Mennige, d. h. also die Schwermetalle Zink, Blei, Barium, Calcium, Titan, Aluminium, Magnesium, Silicium, Kupfer, Eisen und Chrom in verschiedener Bindungsform und Mischung. Alle lassen sich zwar spektrographisch selbst in kleinster Menge nachweisen, doch liegt die Schwierigkeit in der Häufigkeit ihres Auftretens. Der Identitätsnachweis kann daher im allgemeinen noch nicht als erbracht angesehen werden, solange der spektrographische Befund nicht durch weitere unabhängige Untersuchungen gestützt wird. Solche zusätzlichen Kriterien sind der Farbaufbau, insbesondere die Zahl und Folge der Schichten, die Konsistenz des Farbanstriches und das Bindemittel. Von Nutzen kann ferner auch die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Farbkörpers sein, die freilich spektrographisch nicht immer leicht möglich ist. Andererseits kann aber bei qualitativem Nichtübereinstimmen der zu vergleichenden Spektrogramme bereits ein ausschließendes Urteil gefällt werden.

Für einen vollständigen Identitätsnachweis ist also die Übereinstimmung des anorganischen Farbkörpers und mindestens einer, besser zweier weiterer Bestimmungsgrößen zu fordern. Bei den meist äußerst geringen Farb-

spuren bereitet die Bestimmung des verwendeten Bindemittels die größten Schwierigkeiten. Angaben über Schichtenaufbau und Konsistenz sind dagegen schon meist wesentlich leichter. Am Kellerfenstergitter einer Villa war ein Einbruch versucht worden, wobei ein Wagenheber als Tatwerkzeug in Frage kam. Auf der etwas eingebulten Auflagefläche des Wagenhebers war eine winzige weiße Farbspur erkennbar. Der Wagenheber war dazu verwendet worden, die Traljenstäbe, mit denen das Fenster gesichert war, auseinanderzubiegen. War die weiße Farbe am Traljenstab mit dem weißen Farbrest am Wagenheber identisch?

Die Untersuchung ergab, daß die Farbspur am Wagenheber von sehr weicher, schmieriger Konsistenz war. Unter der Lupe waren drei Schichten zu erkennen, die freilich etwas ineinander verschmiert waren. Die oberste Schicht war deutlich weiß, darunter lag eine leuchtend rote Schicht und die unterste Schicht war bräunlich-rötlich. Die vom Traljenstab entnommene Farbprobe wies dieselbe Konsistenz und denselben Schichtenaufbau bzw. dieselbe Schichtenfolge auf, nur naturgemäß wesentlich ungestörter. Laut Auskunft war das Gitter erst etwa drei Wochen vor der Tat frisch gestrichen worden, woraus sich die weiche Konsistenz der Farbe erklärte. Die spektrographische Untersuchung des Farbkörpers ergab in beiden Fällen Blei, Barium, Zink, Magnesium und Eisen als Hauptbestandteile. Das Eisen stammte augenscheinlich vorwiegend aus der untersten braunen Rostschicht, darüber lag der leuchtend rote Blei-Mennige-Anstrich und als oberste weiße Anstrichfarbe war augenscheinlich ein Gemisch aus Zinkweiß und Schwerspat verwendet worden. Der Identitätsnachweis war also übereinstimmend hinsichtlich dreier unabhängiger Kriterien geführt worden und genügte zur Verurteilung der Täter wegen versuchten Einbruches. Bild 1 zeigt das Spektrum der Farbe vom Wagenheber und vom Fenstergitter zusammen mit einem Eisen-Vergleichsspektrum im Ausschnitt.

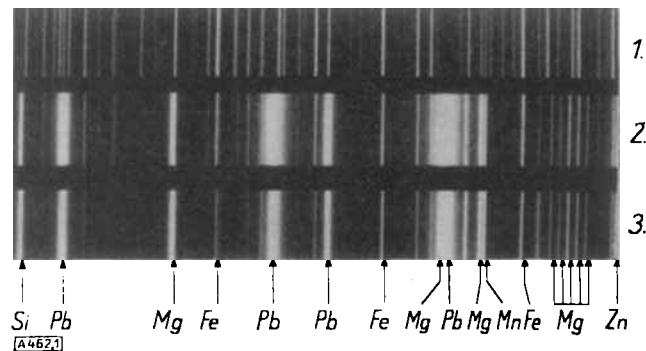


Bild 1
Spektrogramm der Farbe vom Wagenheber (2) und der Farbe vom Fenstergitter (3) im Bereich von 2770–2880 Å. (1) Eisenvergleichsspektrum

In einem ähnlichen Falle war ebenfalls mit einem Wagenheber ein Fenstergitter auseinandergebogen worden. An der Auflagefläche des bei dem mutmaßlichen Täter beschlagnahmten Wagenhebers war ebenfalls ein Farbrest hängengeblieben, der in diesem Falle genügend fest war, so daß er mit einem Rasiermesser abgehoben und im Querschliff mikroskopisch untersucht werden konnte. Der Vergleich mit einer von dem betreffenden Fenstergitter entnommenen Probe ergab völlige Übereinstimmung in der Zahl und in der Folge der Schichten (Bild 2), so daß allein die mikroskopische Untersuchung für den Identitätsnachweis ausreichend war. Die in beiden Querschnitten links er-

⁷⁾ Dtsch. med. Wschr. 1911, 1469.

kennbare dunkle Schicht II war eine rote Mennige-Schicht. Die spektrographische Untersuchung der Farbreste bestätigte diesen Befund.

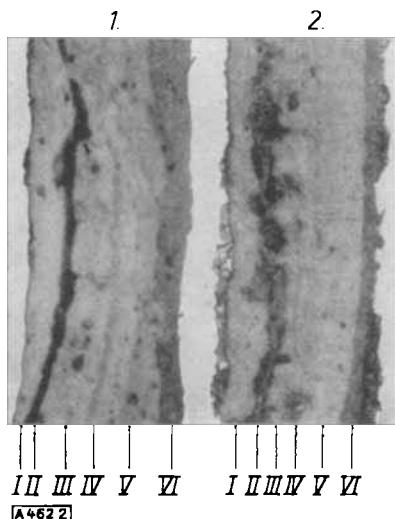


Bild 2
Querschnitte durch die Farbschichten (Vergr. = 100 x) von Wagenheber (1) und vom Fenstergitter (2)

In einem Fall von Fahrerflucht, in dem ein grau-weißer PKW einen Radfahrer gestreift hatte, so daß dieser zu Fall kam und verletzt wurde, konnte am hinteren Schutzblech des Fahrrades eine winzige graue Farbspur gesichert werden, die nach dem Ergebnis der spektrographischen Untersuchung in der Hauptsache Zink neben etwas Titan als Grundlage des anorganischen Farbkörpers erkennen ließ. Später wurde von der Polizei der Eigentümer einer grauen Limousine ermittelt, der sich bei der Vernehmung ziemlich verdächtig gemacht hatte und als Täter in Frage kam. Die Untersuchung ergab zwar in der von dem Wagen entnommenen Farbprobe dieselben Grundstoffe, doch dürften Zink und Titan in den meisten grauen Autolacken vorkommen. Für die Untersuchung des Schichtenaufbaues war die winzige Farbspur am Fahrrad zu gering, der Identitätsnachweis konnte daher nicht in vollem Umfange erbracht werden.

Günstiger vom Standpunkt der Untersuchung lag dagegen ein anderer Fall, in welchem ebenfalls ein PKW einen Radfahrer angefahren und verletzt hatte. Hier hatte der offene Handgriff der Lenkstange des Fahrrades etwas von dem Lackanstrich des fraglichen PKW abgesplittet, so daß bei der späteren Ergreifung des flüchtigen Fahrers der Identitätsbeweis sowohl spektroanalytisch wie auch mit Hilfe des Schichtenaufbaues geführt werden konnte.

Aufgaben wie die letztgenannten werden dem Erkennungsdienst ziemlich häufig gestellt. In stark motorisierten Ländern, wie z. B. die USA, wo mit Fällen von Fahrerflucht besonders häufig zu rechnen ist, hat man bei dem FBI in Washington eine Kartei von Autofarben und Lackproben angelegt, die die bei sämtlichen Firmen hergestellten und verwendeten Lackproben umfaßt. Diese werden hinsichtlich Farbe, Farbkörper, Schichtenaufbau (u. U. bis zu 8 Schichten!) sowie Bindemittel laufend registriert. Das FBI nimmt für sich in Anspruch, in günstigen Fällen nicht nur Firma und Autotype, sondern sogar das Herstellungsjahr des fraglichen Wagens allein auf Grund der Untersuchung einer Lackprobe angeben zu können. In Deutschland sind wir von einem derartigen Ziele noch recht weit entfernt. Eine gewisse Forschungsarbeit auf diesem Gebiete dürfte sich aber auch bei uns lohnen.

3. Untersuchung von Metallteilen

Das Gebiet der Untersuchung von Metallteilen auf spektrographischem Wege ist ziemlich groß. Zu unterscheiden ist zwischen der Analyse der Hauptbestandteile und der Spurenbestandteile. Die Spurenanalyse ist ja ohnehin die Domäne der spektroanalytischen Technik, sie ist na-

turgemäß die häufigste. Aber auch die Vollanalyse spielt bei den heute so verbreiteten Metalldiebstählen eine bedeutende Rolle.

So glaubte beispielsweise der Besitzer einer Akkumulatorenfabrik einen Posten Blei, der bei ihm gestohlen war, auf dem Schrottplatz eines Händlers wiedererkannt zu haben. Die Untersuchung ergab jedoch größere Mengen Zinn und Zink in dem Blei des Schrotthändlers, d. h. von Legierungsmetallen, die normalerweise im Akkumulatorenblei nicht vorkommen. Es muß natürlich die Möglichkeit offen gelassen werden, daß das Blei bereits einen Umschmelzprozeß durchgemacht hatte, wobei es mit Zinn- und Zink-haltigem Blei anderer Herkunft verunreinigt worden war.

Ein Verdächtiger gab an, eine Zink-Badewanne mit einer bestimmten Sorte Lötzinn gelötet zu haben. Lötzinn besteht bekanntlich zum größeren Teil aus Blei und enthält daneben meist auch noch mehrere Prozente Antimon. Die spektroanalytische Untersuchung des Metalls der Lötnähte ergab jedoch ein völlig anderes Verhältnis Zinn : Antimon, als in dem angeblich verwendeten Lötzinn vorhanden war. Um den Einwand zu entkräften, daß durch den Lötprozess eine Veränderung in der Zusammensetzung des Lotes entstanden sei, wurden mit dem Lötmaterial des Tatverdächtigen eigene Lötversuche ausgeführt, die ergaben, daß selbst bei stark überhitztem Lötkolben keine wesentliche Verschiebung im Verhältnis Zinn : Antimon eintritt, auch wenn die Absolutgehalte beider Metalle sich gegenüber den Gehalten im Ausgangsmaterial stark verschoben haben. Die spektroskopische Untersuchung ergab ferner, daß zwischen dem Lötmittel an den Nähten der Badewanne und dem Lötmaterial aus dem Besitz des Tatverdächtigen insofern ein bedeutender Unterschied bestand, als auch das Verhältnis Silber : Wismut, also zweier Spurenelemente, in beiden Fällen stark unterschiedlich war, während durch den Lötprozess eine Verschiebung im Verhältnis der Spurenelemente nicht eintritt. Damit war der Nachweis erbracht, daß die Angaben des Tatverdächtigen, er habe die Badewanne mit dem vorgelegten Lötmittel gelötet, nicht zutreffen konnte.

Über einen Fall, in dem feinste Spuren Gold an einer Schneiderschere, mit der vermutlich Brillanten aus einer goldenen Fassung herausgebrochen worden waren, spektroanalytisch zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten, berichtet A. Böhme⁸⁾ im Zusammenhang mit Untersuchungen von A. Schöntag.

Auch bei eigenen Untersuchungen im Zusammenhang mit Geldschrankenbrüchen konnten interessante Ergebnisse erzielt werden. Man unterscheidet zwischen sog. „kalten“ und „heißen“ Einbrüchen. Im ersten Falle werden nur Einbruchswerkzeuge wie Bohrer, Meißel, Stemm-eisen u. ä. verwendet, während im zweiten Falle Schweißwerkzeuge in Aktion treten. Die „kalten“ Einbrüche finden fast ausschließlich bei den kleineren und einfacheren Geldschränken älterer Bauart statt, wie sie sich noch heute bei Privaten oder kleineren Firmen finden. Nach den Erfahrungen der Polizei stellt das Material und die Konstruktion dieser Art von Geldschränken für einen geübten Einbrecher kein wesentliches Hindernis dar. Die spektroanalytische Untersuchung von 35 aus derartigen „kalten“ Einbrüchen stammenden Stahlproben ergab, daß in keinem einzigen Falle ein legierter Stahl zum Tresorbau verwendet worden war. Die analytische Aufgabe besteht auch hier meist in dem Identitätsbeweis.

Es war ein Geldschrank aufgebrochen worden, ohne daß der Täter zunächst bekannt war. Immerhin konnte innerhalb eines Kreises Verdächtiger ein Mann festgenommen werden, der bereits 12 mal einschlägig vorbestraft war. Bei einer Haussuchung fand man eine Aktentasche, die zahl-

⁸⁾ Kriminalistik 4, 241–47 (1950).

reiches Einbruchswerkzeug enthielt. Bei der genaueren Untersuchung des Tascheninhaltes wurden in einer Ecke zwei winzige Metallspänchen sowie einige Farbspalten entdeckt, die ihrer Farbe nach groÙe Ähnlichkeit mit dem gelbbraunen Anstrich des aufgebrochenen Tresors hatten. Die Metallspänen (Bohrspänen) wurden spektralanalytisch mit dem Material des Geldschrankes verglichen.

Es ergab sich, daß der Stahl des Geldschrankes praktisch frei von Mangan war, ein bei den heutigen Stählen verhältnismäßig seltener Fall. Andererseits enthielt er eine nicht unerhebliche Menge Zinn, welches wohl über nicht ausreichend entzinnten Weißblechschrott in den Stahl gelangt war. Beide Merkmale deuteten auf ein beträchtliches Alter des Geldschrankes hin, der nach der Angabe des Eigentümers in der Tat noch aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts stammte. In den heutigen Stählen wird Zinn als ein wenig erwünschtes Element angesehen, das durch weitgehende Entzinnung der zu verschrottenden Weißblechabfälle dem Martinofen fernzuhalten ist. Die spektralanalytische Untersuchung der Spänen aus der Aktentasche des Verdächtigen ergab trotz der äußerst geringen zur Verfügung stehenden Metallmengen vollkommene Übereinstimmung hinsichtlich des fehlenden Mangans und des überhöhten Zinn-Gehaltes. Bild 3 zeigt einen Ausschnitt aus den an beiden Proben erhaltenen Spektrogrammen. Dieser Identitätsbeweis, ergänzt durch die Untersuchung der aufgefundenen Farbspuren, genügte zur

auf den Nachweis oder besser noch auf die quantitative Bestimmung möglichst mehrerer Spurenelemente stützen, sofern nicht gerade besonders kennzeichnende Hauptbestandteile als Unterscheidungsmerkmal vorhanden sind. Die Untersuchungen sind naturgemäß nicht immer leicht, denn meist ist nur wenig Substanz verfügbar und die zu erwartenden Gehalte an den Spurenelementen liegen meist nur in der Größenordnung von einigen hundertstel Prozenten.

Auch bei Metalluntersuchungen kann es erwünscht sein, das Ergebnis der spektralanalytischen Untersuchung durch weitere metallkundliche Untersuchungen zu ergänzen. Diese können, je nach der besonderen Lage des Falles in oberflächentechnischen Untersuchungen, Gefügeuntersuchungen oder Härtemessungen bestehen. Auch hierfür einige Beispiele:

Bei einem Geldschrankenbruch, der zunächst nicht aufgeklärt werden konnte, war ein kleines Metallstück von quadratischem Querschnitt und etwa 5 mm Länge gefunden worden, das, nach der frischen Bruchfläche zu urteilen, augenscheinlich von irgend einem Werkzeug abgebrochen war. Etwa ein halbes Jahr später wurde in anderem Zusammenhang bei einem Verdächtigen eine ziemlich umfangreiche Sammlung von Einbrecherwerkzeug der verschiedensten Art gefunden, darunter auch ein sog. Aufreiber, ein nach beiden Enden vierkantig zugeschliffenes Werkzeug mit rundem Schaft. Das eine der beiden zugeschliffenen Enden schien etwas kürzer zu sein als das andere, so als ob hier einmal ein Stück abgebrochen und das Werkzeug an dieser Stelle frisch angeschliffen worden war. Man erinnerte sich des erwähnten Bruchstückes aus dem früheren Einbruch und es war die Frage, ob dieses seiner Zusammensetzung nach von dem hier aufgefundenen Aufreiber stammen konnte. Es wurde daher zunächst eine spektralanalytische Untersuchung ausgeführt, die ergab, daß in beiden Fällen ein unlegierter Kohlenstoffstahl vorlag. Die quantitative Spektralanalyse hatte folgendes Ergebnis:

Probenbezeichnung	% Si	% Mn	% Cr
Endfläche am Aufreiber	ca. 0,05	0,73	0,07
Metallbruchstück	ca. 0,05	0,75	0,07

Tabelle 1
Vergleichende spektralanalytische Untersuchung von Aufreiber und Metallbruchstück

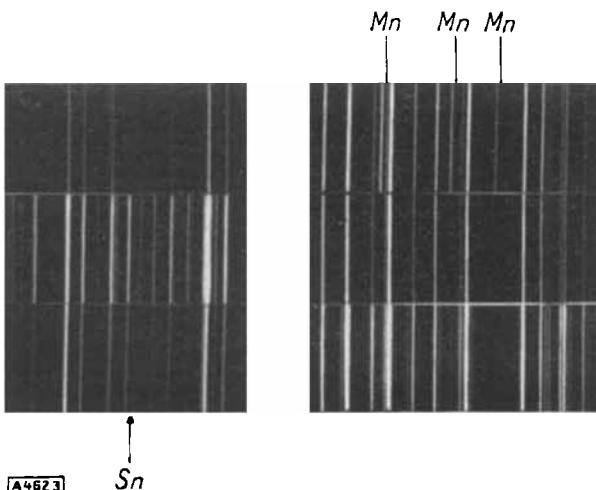


Bild 3

Spektrogramm von Borspan (3) und von Geldschrankstahl (2). Spektrum (1) ist ein Eisenvergleichsspektrum

Verurteilung. Für das spektralanalytische Untersuchungsverfahren ist in diesem Falle neben der hohen Nachweisempfindlichkeit vor allem die Möglichkeit des Auffindens zunächst gar nicht zu erwartender Unterscheidungsmerkmale bemerkenswert, die bei einem anderen Untersuchungsverfahren einfach übersehen worden wären. Wie erwähnt, waren die untersuchten rd. 35 Tresorstäle, von denen die Polizei im Zusammenhang mit Geldschrankenbrüchen Proben entnommen hatte, in keinem Falle legiert. Sie unterschieden sich lediglich durch An- oder Abwesenheit der Spurenelemente Nickel, Kupfer, Chrom, Mangan, Aluminium, Silicium und Zinn. Nur in drei von den 35 Fällen wurden ähnlich niedrige Mangan-Gehalte gefunden wie in dem eben geschilderten Fall. In allen 35 Fällen lagen jedoch die Zinn-Gehalte wesentlich niedriger. Der erwähnte Identitätsbeweis war somit eindeutig.

Wie bei den Farbuntersuchungen sollte man sich auch bei Metalluntersuchungen zum Identitätsbeweis möglichst

Die Übereinstimmung war bereits bemerkenswert gut, so daß sie eigentlich schon für einen Identitätsbeweis ausgereicht hätte. Trotzdem wurde noch eine Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der beiden Proben und des Gefüges ausgeführt. Der gefundene Aufreiber zeigte einen verhältnismäßig groben Oberflächenschliff. Nur an einer kleinen Stelle nahe dem Ende, an dem das gefundene Metallstück möglicherweise abgebrochen sein konnte, war eine nur wenige Quadratmillimeter große Fläche anderer Schleifrichtung erkennbar (Bild 4). Mit Hilfe eines Lichtschnittmikroskops nach Schmalz wurden nun drei Lichtschnittaufnahmen der geschliffenen Flächen gemacht: 1) an der Oberfläche des kleinen Metallstückes, 2) an der kleinen Fläche anderer Schleifrichtung an dem Ende des Aufreibers und schließlich 3) an den Hauptschleifriefen des Aufreibers. Das Ergebnis der Untersuchung zeigen die Bilder 5—7. Man erkennt gut die Übereinstimmung der Lichtschnittaufnahmen in den beiden ersten Fällen und die abweichenden, wesentlich größeren Schleifriefen im dritten Falle. Aus der Untersuchung geht hervor, daß der Aufreiber, nach dem die Spitze abgebro-

chen war, augenscheinlich frisch nach- und angeschliffen worden ist, und zwar mit einer im Vergleich zu dem ursprünglichen Anschliff wesentlich größeren Schleifscheibe. Der kleine, an der Endfläche übersehene Rest des alten Anschliffes wurde dabei zum Verräter. Die Gefügeuntersuchung als drittes unabhängiges Kriterium bestätigte schließlich den Befund der beiden ersten Untersuchungen, so daß ein Identitätsnachweis von seltener Vollständigkeit erbracht werden konnte.

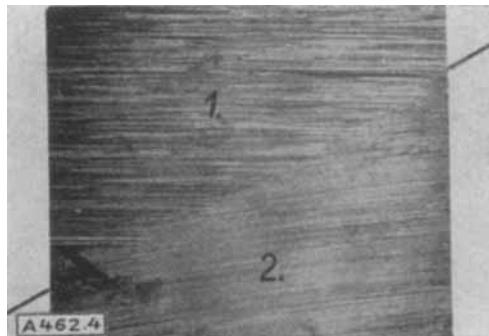


Bild 4
Schleifriefen verschiedener Richtung an dem einen Ende des Aufreibers



Bild 5
Lichtschnittdurchsicht der Oberfläche des kleinen Metallstückes



Bild 6
Lichtschnittdurchsicht der Oberfläche am Ende des Aufreibers bei 2



Bild 7
Lichtschnittdurchsicht der Oberfläche am Ende des Aufreibers bei 1

Das seltsame Gesetz der Serie wollte es, daß kurze Zeit nach dieser Untersuchung ein ganz ähnlicher Fall auftauchte. Bei einem Geldschrankseinbruch im Jahre 1949, bei dem neben Bargeld auch allerlei Schmuck aus dem Geldschrank entwendet worden war, waren der oder die Täter zunächst unbekannt geblieben. Am Tatort wurden lediglich einige kleine Metallstückchen gefunden, die aussahen, als ob sie Bruchstücke von Einbruchswerkzeugen sein könnten. Sie sind in 3 facher Vergrößerung in Bild 8 wiedergegeben. Drei Jahre später fand man im Zusammenhang mit einem anderen Geldschrankseinbruch bei einem Tatverdächtigen u. a. eine sog. Hufschmiedzange, die augenscheinlich ein bei Einbrüchen beliebtes Werkzeug ist. Den mit der Ermittlung beauftragten Kriminalbeamten fiel an dieser Zange auf, daß sie im Biß nicht richtig schloß und daß die eine Hälfte ein etwas anderes, anscheinend nachgeschliffenes Profil hatte als die andere. Nun erinnerte man sich der Bruchstücke, die bei dem Einbruch 1949 gefunden worden waren, und es erhob sich die Frage, ob eins oder mehrere dieser Bruchstücke von dieser Hufschmiedzange stammen könnten. Die Untersuchung war sehr vielversprechend. Wie Bild 9 zeigt, konnte wenigstens das eine der drei Bruchstücke

überraschend gut an die eine Ecke der Zange angepaßt werden. Die Schleifriefen-Untersuchung der an der Stirnfläche noch mit dem alten Anschliff versehenen Zange und des an Splitter c (Bild 8)

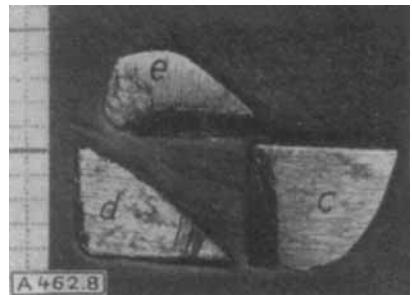


Bild 8
Am Tatort gefundene Metallbruchstücke (Vergr. - 3x)

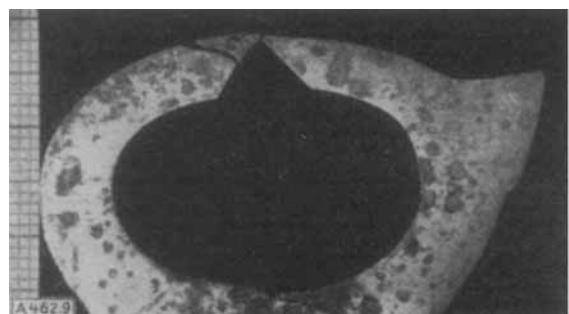


Bild 9
Bei späterer Haussuchung beschlagnahmte Hufschmiedzange. Bruchstück c (Bild 8) angepaßt

noch erkennbaren Schliffes ergab Übereinstimmung sowohl hinsichtlich der Richtung wie auch der Tiefe der Schleifriefen. Das Ergebnis der Gefüge-Untersuchung ist in den Bildern 10 und 11 einerseits und den Bildern 12 und 13 andererseits enthalten. Das

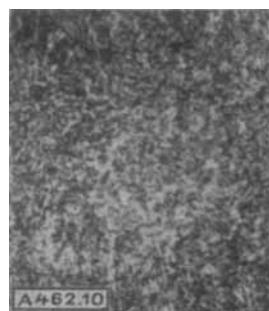


Bild 10
Feinnadeliger Martensit linke Zangenhälfte (Vergr. - 500x)

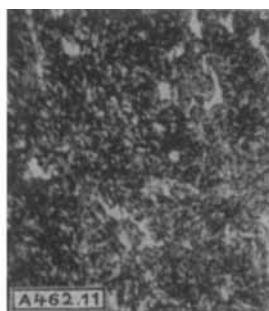


Bild 11
Martensit mit weißen Ferritflecken, Randzone linke Zangenhälfte (Vergr. - 500x)

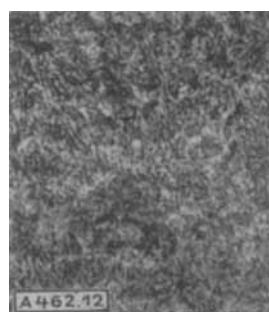


Bild 12
Feinnadeliger Martensit, Splitter c (Bild 8). (Vergr. - 500x)

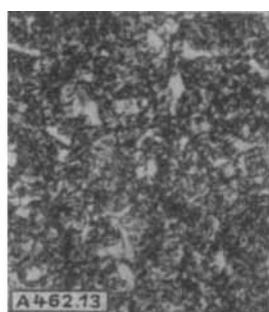


Bild 13
Martensit mit weißen Ferritflecken, Randzone Splitter c (Bild 8). (Vergr. - 500x)

Gefüge des Zangenstahles ist ein feinnadeliger Martensit, mit eingelagerten weißen Ferrit-Flecken in den Randzonen. Genau das gleiche Gefüge konnte auch an Splitter c nachgewiesen werden. Die an einer zu Vergleichszwecken herangezogenen ähnlichen Zange ausgeführte Gefüge-Untersuchung ergab in diesem Falle einen sehr grobnadeligen Martensit (Bild 14). Schließlich ergab auch noch die quantitative spektralanalytische Untersuchung der

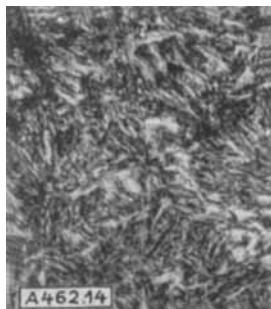


Bild 14
Grobnadeliges Martensitgefüge an der Spitze einer Zange anderer Herkunft (Vergr. - 500x)

beiden Zangen und der drei Bruchstücke gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung des Splitters c und der nachgeschliffenen fraglichen Zangenhälften a, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Probenbezeichnung	% Si	% Mn
a	0,1	0,46
c	0,1	0,44
d	0,25	0,39
b	0,17	0,85
2	0,12	0,65

Tabelle 2

Vergleichende spektralanalytische Untersuchung des Gehaltes an Silicium und Mangan in den fünf Proben

Die Tabelle 2 läßt die gute Übereinstimmung unter den Proben a und c und die abweichenden Ergebnisse bei den Proben b, d und 2 (letztere von der Vergleichszange) deutlich erkennen. Die Untersuchung hatte somit das Ergebnis, daß der Splitter c mit Sicherheit und wahrscheinlich auch der Splitter e von der nachgeschliffenen Zange stammten. Auf Grund des Ergebnisses dieser Untersuchung wurde bei dem im Jahre 1952 festgenommenen Verdächtigen nochmals eine eingehende Haussuchung vorgenommen und dabei der 1949 aus dem aufgebrochenen Tresor entwendete Schmuck gefunden.

Größere Geldschränke haben meist einen ziemlich komplizierten Aufbau, wobei sich zwischen den Stahlwänden vielfach Schichten aus schwer angreifbarem Isoliermaterial befinden, die selbst Schweißbrennern widerstehen. Der Versuch, derartige Geldschränke zu „knacken“, ist, sofern er auch nur in den Anfängen gelingt, meist mit erheblicher Staub- und Schmutzentwicklung verbunden. Fr. X. Mayer⁸⁾ berichtet u. a., daß in den Hosenaufschlägen von Tatverdächtigen Reste des Farbanstriches eines Tresors sowie Schlackenteile gefunden werden konnten, deren Identität mit dem Farbanstrich am Tresor und dem Isoliermaterial der Dämmsschichten nachgewiesen werden konnte.

In manchen Fällen versagen aber auch diese Hinweise, so daß gelegentlich sogar das modernste Hilfsmittel, das Elektronenmikroskop, für die Identitätsprüfung herangezogen werden muß. Bei einem sog. „heißen“ Einbruch, bei dem ein kleiner Wandtresor mit einem Schweißbrenner aufgeschweißt worden und eine größere Geldsumme entwendet worden war, war augenscheinlich eine Störung am Schweißbrenner aufgetreten, die eine Verminderung der Sauerstoff-Zufuhr zur Folge gehabt hatte, so daß kein glatter Brennschnitt möglich war, der Stahl in der Umgebung des Schlosses vielmehr nur aufgeschmolzen war.

⁸⁾ Fr. X. Mayer, s. 4).

Zugleich fiel auf, daß die Umgebung der Schweißstelle und die Wandfläche in der Nähe des Tresors stark verrostet waren, ebenfalls eine Folge ungenügender Sauerstoff-Zufuhr am Brenner. Die Kriminalpolizei zog daraus den Schluß, daß mindestens ein Teil der gebündelten Geldscheine (26000 DM in 2.- bis 50.- DM-Scheinen) angesengt oder berußt worden sein müßte. Es wurde daher sofort Alarm gegeben, auf Einzahler von berußten oder angesengten Geldscheinen zu achten. Zwei Tage später wurde ein Mann festgenommen, der einen angesengten 10.- DM-Schein wechseln wollte. Bei einer Haussuchung fand man rd. 2000.- DM, die vielfach an den Rändern kleine Rußflocken und Brandstellen zeigten. Es bestand nun die Aufgabe, die Identität der an den Geldscheinen haftenden Rußflocken mit den am Tresor vorhandenen Rußablagerungen nachzuweisen. Von einigen Geldscheinen wurden die winzigen Rußflocken vorsichtig abpräpariert, ebenso vom Tresor. Hierzu kam später noch Ruß aus der Düse eines Schweißbrenners, den man bei einem weiteren Verdächtigen gefunden hatte. Von den drei Rußsorten wurden bei 60000 facher Vergrößerung elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt und von jeder Aufnahme eine größere Anzahl von Rußteilchen hinsichtlich ihres Durchmessers ausgewertet. Zu Vergleichszwecken wurden noch zwei andere Rußsorten eigener Herstellung (Benzolruß oder Acetylenruß) mit aufgenommen und ausgewertet. Schon ohne Rechnung war erkennbar, daß die drei erstgenannten Rußsorten untereinander praktisch übereinstimmten, während die Vergleichs-Rußproben andere Teilchengrößen hatten. Dadurch konnte der Einwand entkräftet werden, die Teilchengrößen technischer Rußsorten seien nicht viel voneinander unterschieden. Die zahlenmäßige Auswertung hatte das in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellte Ergebnis:

Nr.	Probenbezeichnung	Teilchengrößen in $m\mu$.	
		arithmet. Mittel.	häufigster Wert.
1	Ruß aus Brennerdüse	23	24
2	Ruß von Tresortür	22	21
3	Ruß von Geldschein	23	22
4	Acetylenruß vom MPA	14	14
5	Benzolruß vom MPA	34	35

Tabelle 3
Teilchengrößen-Messungen an elektronenmikroskopischen Aufnahmen von fünf verschiedenen Rußproben. Zahl der Meßwerte in jeder Aufnahme: sechzig

Damit war der Identitätsbeweis gesichert.

Ein weiteres Beispiel für die Kombination von spektrographischen mit metallkundlichen Untersuchungen zum Zwecke des Identitätsbeweises ist das folgende: In einem Mordprozeß war ein Ehemann angeschuldigt worden, gegen seine Ehefrau einen Mordversuch mit einer Handgranate unternommen zu haben. Der Täter leugnete, und die Untersuchung war besonders dadurch erschwert, daß der Mordversuch bereits 1945 stattgefunden hatte, während die Ermittlungen erst 1951 einsetzten. Die einzigen Beweismittel bestanden in zwei kleinen Metallsplitten, die in dem Türrahmenputz des längst ausgebesserten Kellers gefunden wurden, in dem sich der Mordversuch (vom Täter als Unglücksfall hingestellt) abgespielt hatte. Weiter wurden aus dem Oberschenkel der schwer verletzten Ehefrau noch drei sehr kleine Metallsplitter herausoperiert. Es bestand die Vermutung, daß es sich bei der Detonation im Keller um die Explosion einer Handgranate gehandelt haben müsse. Zu Vergleichszwecken wurden daher Sprengstücke von deutschen Eier- und Stielhandgranaten, ferner von einer amerikanischen Eierhandgranate und schließlich

von zwei Sorten russischer Handgranaten herangezogen. Die Eierhandgranaten konnten sofort ausgeschieden werden, da sie aus Gußeisen bestanden, während die zu untersuchenden Splitterproben aus Flußstahl bestanden. Die deutsche Stielhandgranate konnte ebenfalls ausgeschieden werden, da ihr Blechmantel einen anderen Kohlenstoff-Gehalt und Gefügeaufbau hatte wie die entsprechenden Gehalte der Vergleichsproben. So blieben die beiden russischen Topf-Handgranaten übrig, von denen die eine ebenfalls ausschied, da ihr Stahlmantel einen höheren Kohlenstoff-Gehalt hatte als die zu untersuchenden und zu vergleichenden Stahlsplitter. Das Gefüge der zweiten russischen Handgranate zeigte sowohl hinsichtlich des Kohlenstoff-Gehaltes (Perlit-Anteil), als auch hinsichtlich der Ferritkorngröße weitgehende Ähnlichkeit mit den Splittern aus dem Türrahmen. Die letzteren waren weiterhin durch sog. *Neumannsche Fließlinien* gekennzeichnet, die vorzugsweise in weichen Flußstählen bei stoß- oder schlagartiger Beanspruchung auftreten. Sie konnten als Beweis dafür dienen, daß die gefundenen Splitter tatsächlich von einer Detonation stammten und nicht etwa zufällig als Verunreinigung in den zur Ausbesserung des Türputzes verwendeten Mörtel gelangt waren.

Die spektralanalytische Untersuchung stützte diesen Befund weitgehend. Zwar waren alle Proben unlegiert, doch zeichnete sich der Stahl der fraglichen russischen Handgranate durch einen gewissen Chrom- und Nickel-Gehalt aus; ferner war in ihm Molybdän in Spuren nachweisbar. Aus russischen Norm-Spezifikationen ist bekannt, daß die russischen Stähle augenscheinlich einen nicht unbeträchtlichen Anteil an durch den Schrott hineingebrachten Verunreinigungen aufweisen. Bei unlegierten russischen Stählen ist fast durchweg ein Gehalt an 0,2% Nickel zugelassen. Ähnlich wie das Kupfer ist auch Nickel, wenn es durch den Schrott erst einmal in den Stahl hineingelangt ist, nur schwer wieder zu entfernen und führt zu einer fortschreitenden Verseuchung des Stahles.

Die spektralanalytische Untersuchung der Splitter ließ dieselbe Verunreinigung durch Nickel, Chrom und Spuren Molybdän erkennen, wie sie bei der russischen Handgranate gefunden worden war, während diese Spurenelemente in dem Material der deutschen Handgranate entweder ganz fehlten oder in wesentlich geringerer Menge vorhanden waren. Das Ergebnis der quantitativen Spektralanalyse der verschiedenen Materialien zeigt die folgende Tabelle 4.

Probenbezeichnung	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% Mo
Splitter aus Türrahmen	0,28	0,40	0,20	0,15	0,05
Russ. Handgranate					
Wandwerkstoff	0,26	0,45	0,24	0,16	0,05
Russ. Handgranate					
Einlagenwerkstoff	0,33	0,48	0,24	0,23	0,04
Dtsch. Handgranate	0,01	0,35	0,06	n. n.	n. n.
Wandwerkstoff					
Dtsch. Handgranate					
Zündkapselwerkstoff	0,06	0,32	0,06	n. n.	n. n.

Tabelle 4

Quantitative Spektralanalyse von fünf zu vergleichenden Splitterproben

Der spektralanalytische Befund stellt somit eine wertvolle Stütze des metallographischen Befundes dar und macht es wahrscheinlich, daß der Mordversuch mit einer russischen Handgranate eines bestimmten Typs begangen worden war, deren Vorhandensein durch eine vorübergehende Besetzung des Hauses des Täters durch russische Truppen im Jahre 1945 erklärlieb ist.

4. Untersuchungen im Zusammenhang mit Schußverletzungen

Eine besondere Art von Metalluntersuchungen stellen die Untersuchungen von Schußwaffen, Geschossen und Geschoßspuren dar.

Mit der Untersuchung von Schußkanälen beschäftigen sich ausführlich *Wa. Gerlach* und *We. Gerlach*¹⁰⁾. In Schußkanälen finden sich immer erhebliche Metallspuren, die sowohl einen Rückschluß auf die Art des verwendeten Geschosses, als auch auf die Schußrichtung gestatten, d. h. die spektralanalytische Untersuchung ermöglicht eine Entscheidung darüber, ob beispielsweise eine fliehende Person von vorn oder von hinten erschossen wurde. Metallspuren im Schußkanal röhren in erster Linie von dem Metall des Geschosses her. Größere Mengen Blei und Antimon im ganzen Verlauf des Schußkanals deuten auf die Verwendung eines Bleigeschosses. Bleigeschosse enthalten zu Härtungszwecken stets Antimon. Die Einschußseite ist durch erhöhten Blei-Gehalt sowie bei Verwendung von Knallquecksilber im Zündsatz durch das Vorhandensein von Quecksilber gekennzeichnet. Bei Mantelgeschossen, deren Mantel meist aus einer Kupfer-Nickel-Eisen-Legierung bestehen, können Kupfer und Nickel wie auch Eisen meist in besonders starkem Maße auf der Einschußseite nachgewiesen werden. In einem Falle¹⁰⁾ war auffallenderweise auf der Ausschußseite ein bedeutend erhöhter Eisengehalt festzustellen, der sich jedoch zwanglos als von einer starken Blutung (Bluteisen) herrührend erklären ließ. Da ferner die meisten Organe auch Kupfer enthalten, muß der Kupfer-Gehalt im Schußkanal den Durchschnitt erheblich übersteigen, wenn daraus auf ein Mantelgeschoss oder auf die Einschußseite geschlossen werden soll. Bemerkenswert bei dem letztgenannten Fall war ferner der Nachweis von Blei und Zinn auf der Einschußseite, insbesondere auf der Hautoberfläche. Dieser Befund deutet bei der nachgewiesenen Verwendung eines Mantelgeschosses, dessen Mantel ja Blei-frei ist, auf die Verwendung eines Blei-haltigen Zündsatzes hin. Da die Zündsätze in den Zündhütchen meist mit einer Zinnfolie abgedeckt sind, so ist der nachgewiesene Zinn-Gehalt der Hautoberfläche auf diese Quelle zurückzuführen. Auf alle Fälle beweist auch dieser Befund die außerordentliche Empfindlichkeit der spektralanalytischen Nachweismethode.

Die Beobachtung, daß die in den Zündsätzen enthaltenen Schwermetalle zusammen mit dem Pulverschmauch auf die Haut oder die Kleidung gelangen, hat schon frühzeitig zu der Überlegung Veranlassung gegeben, ob es nicht möglich sei, aus dem Gehalt dieser Metalle in der Umgebung der Einschußstelle auf die Entfernung zu schließen, aus der der Schuß abgegeben wurde. So haben z. B. *Lochte* und *Fiedler*¹¹⁾ festgestellt, daß nach Schußverletzungen mit Flobert-Waffen aus Entfernungen von 40 bis 50 cm auf der Haut und an den Kleiderstoffen außer Blei (herrührend vom Geschoß) auch Quecksilber nachgewiesen werden kann, welches aus dem Knallquecksilber-haltigen Zündsatz stammt. Später berichten *Journee*, *Pièdlièvre* und *Sannié*¹²⁾ „über eine verfeinerte Methode zur Ermittlung der Schußdistanz“. Das aus dem Knallquecksilber des Zündsatzes stammende Quecksilber lagert sich in feinsten Tröpfchen in der Umgebung der Einschußstelle ab, wo seine Menge und Verteilung mikroskopisch bestimmt wird. Die Verfasser kündigen an, daß sie beabsichtigen, für eine exaktere Untersuchung das spektralanalytische

¹⁰⁾ *Wa. Gerlach u. We. Gerlach: Die chem. Emissionsspektralanalyse*, Bd. II, Leipzig 1933.

¹¹⁾ Nach *Hofmann-Haberda: Handb. der gerichtl. Medizin*, Berlin 1927.

¹²⁾ *Arch. Kriminologie 1934, Heft 1/2, S. 58.*

Verfahren heranzuziehen. Näheres hierüber ist jedoch nicht bekannt geworden. Inzwischen hat sich die Zusammensetzung der Zündsätze wesentlich geändert. Über die Zusammensetzung älterer und neuerer Zündsätze gibt Tabelle 5 Auskunft:

	I	II	III	IV
Knallquecksilber	27	50	40	—
Kaliumchlorat	37	25	—	—
Antimonsulfid	29	25	25	10
Bleitritonitroresorcinat	—	—	—	35
Tetrazen	—	—	—	2
Bariumnitrat	—	—	25	42
Bleidioxyd	—	—	—	5
Calciumsilicid	—	—	—	6
Glaspulver	7	—	4	—
Schellack	0,6	—	—	—

Tabelle 5
Zusammensetzung älterer und neuerer Zündsätze

Während die älteren Zündsätze (I und II) vorwiegend aus Knallquecksilber, Kaliumchlorat (als Sauerstoff-Träger) und Schwefelantimon (als Schwefel-Träger) bestehen, ging man in neuerer Zeit zunächst vom Kaliumchlorat als Sauerstoff-Träger ab, da sich bei seiner Verwendung in den Läufen der Waffen unliebsame Korrosionserscheinungen durch frei werdendes Chlor bemerkbar machten. Man ersetzte daher das Kaliumchlorat durch Bariumnitrat als Sauerstoff-Träger (Spalte III), dem man zur Bindung nitroser Gase noch etwas Bariumcarbonat beimengte. In neuerer Zeit hat man auch das Knallquecksilber ganz aufgegeben und verwendet an seiner Stelle Zündsätze nach Art des unter IV aufgeführten Zündsatzes (Zds 33), der auf der Verwendung von Bleitritonitroresorcinat als schlagempfindlicher Substanz basiert. Sauerstoff-Träger ist Bariumnitrat und Schwefel-Träger noch immer Antimonsulfid, wenn auch in stark reduzierter Menge. In einem solchen Zündsatz haben wir also als Schwermetalle Blei, Parium, Antimon und aus der Abdeckfolie noch Zinn. Alle diese Metalle können in der Tat in der Umgebung der Einschußstelle bei nicht zu großer Schußentfernung spektrographisch nachgewiesen werden.

In neuester Zeit berichtet über die Anwendung des spektrographischen Verfahrens zur Entscheidung der Frage: Nahschuß oder Fernschuß A. Böhme auf Grund von Versuchen von A. Schöntag⁸⁾ im Zentralamt für Kriminalidentifizierung in München. Dort war in einer Strafsache zu prüfen, aus welcher Entfernung ein an der rechten Tasche durchschossener Wintermantel mit deutlich sichtbarem Einschußloch beschossen worden war. Die Entscheidung, ob Nah- oder Fernschuß, ist, wie Böhme hervorhebt, für das Gericht stets von großer Bedeutung. Die sonst üblichen Methoden, wie die Schmauchhof-Untersuchung oder die Ultrarotphotographie sind nicht besonders zuverlässig. Das spektrographische Verfahren führte dagegen zu interessanten Ergebnissen. Durch spektrographische Untersuchung des Blei-Antimon-Gehaltes in der Umgebung der Einschußstelle konnte die Schußentfernung auf Dezimeter genau bestimmt werden, sofern die Schußentfernung nicht größer als 150 cm ist. Hierbei wird eine Eichkurve durch Schüsse auf denselben Stoff mit derselben Munition aus bekannten Entfernungen gewonnen. Bei senkrechtem Einschuß ist die Einschußstelle von einem von innen nach außen zu in der Konzentration abnehmenden Streukreis von Blei und Antimon umgeben. Bei schrägem Einschuß verzerrt sich der Kreis zur Ellipse, aus deren Achsenverhältnis gegebenenfalls sogar der Einschußwinkel bestimmt werden kann, sofern dieser sich nicht schon aus der Richtung des Schußkanals ergibt.

Das Verfahren konnte vom Verf. im Zusammenhang mit der Ermordung eines Wachtmannes in Berlin-Zehlendorf nachgeprüft werden. Der Wachtmann war auf einem nächtlichen Kontrollgang etwa gegen Mitternacht von einem unbekannten Täter ermordet worden. Einige Tage

später fand man in einem Baum in der Nähe des Tatortes auch die Kugel, ein Nickelmantelgeschoß, Kaliber 9 mm. Der Mantel des Ermordeten war ein schwarz gefärbter Militärmantel. Der Einschuß lag an der linken Brustseite in der Höhe des Herzens.

Zur Gewinnung einer Eichkurve wurden zunächst aus gemessenen Entfernungen von 5, 10, 20, 50 und 100 cm Probeschüsse auf den Mantel mit einem Revolver von 9 mm Kaliber abgegeben. Bei der spektrographischen Untersuchung wurde mit der Untersuchung der Stofftasche außerhalb der beschossenen Zonen begonnen. Diese enthielt eine große Menge anorganischer Verunreinigungen. In erster Linie wurden Eisen, Silicium, Mangan, Kupfer, Titan, Magnesium, Aluminium, Barium und Blei in der Stofftasche des Mantels nachgewiesen. Die Gehalte an Barium und Blei waren zwar nur gering, aber deutlich nachweisbar. Zur Aufklärung über die Herkunft des Bleies in der Stofftasche wurde ferner noch ein schwarzer organischer Farbstoff untersucht, wie er für Wollfärbungen häufig verwendet wird. Auch dieser Farbstoff enthielt in den nach Zerstörung der organischen Substanz verbleibenden Aschespuren außer andern Verunreinigungen deutlich erkennbare Mengen Blei. Da die zur Zerstörung der organischen Substanz verwendete Schwefelsäure Blei-frei war, mußte der Bleigehalt aus dem organischen Farbstoff stammen. Stoffe anderer Herkunft, z. B. der graue Uniformstoff, der bei der Westberliner Schutzpolizei verwendet wird, enthielten in ihrer Asche zwar auch bedeutende Mengen Eisen, Titan, Magnesium, Kupfer und Silicium, waren jedoch Blei-frei. Das Vorhandensein von Titan in der Asche von Wollstoffen deutet übrigens auf die Anwesenheit von Zellwoll-Beimischungen zur Naturwolle hin. Der geringe in dem schwarzen Uniformmantel vorhandene Bleigehalt bedeutete natürlich eine gewisse Erschwerung in der Bestimmung des aus dem Zündsatz stammenden Bleis in der Umgebung der Einschußstellen, vor allem bei Entfernungen über 100 cm, bei denen der aus dem Zündsatz stammende Bleigehalt schon sehr gering wird.

Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß die aus dem Zündsatz auf den Stoff gelangende Blei-Menge bei Entfernungen unter 100 cm doch schon so erheblich ist, daß sie deutlich von der im Stoff bereits enthaltenen Bleimenge unterschieden werden kann. Die von A. Schöntag⁸⁾ angegebene Grenzfernernung von 150 cm zur Bestimmung der Schußentfernung aus dem Bleigehalt der Stofftasche konnte aus den genannten Gründen im vorliegenden Falle nicht ausgenutzt werden. Da aber, wie noch gezeigt wird, der Tatschuß voraussichtlich aus einer Entfernung von weniger als 50 cm abgegeben worden war, so ist diese Beschränkung durch die Besonderheiten des vorliegenden Falles ohne Bedeutung.

Antimon war in der Stofftasche in keinem Falle nachweisbar. Da, wie in Tabelle 5 gezeigt, der Antimon-Gehalt des Zündsatzes nur etwa $\frac{1}{4}$ des Bleigehaltes beträgt (Zündsatz IV), und da ferner die spektrographische Nachweisempfindlichkeit von Antimon geringer ist als die von Blei, stützt sich das vorliegende Untersuchungsergebnis in erster Linie auf die Bestimmung des Blei-Gehaltes. In zwei Fällen wurde außerdem noch die Bestimmung des Zinngehaltes, welcher wie erwähnt aus der Abdeckfolie des Zündsatzes im Zündhütchen stammt, ebenfalls zur Bestimmung der Schußentfernung herangezogen. Die hierbei erzielten Ergebnisse stimmen mit den aus dem Bleigehalt bestimmten Schußentfernungen überein. Der Zündsatz enthält, wie in Tabelle 5 gezeigt, zwar auch Barium, so daß man daran hätte denken können, auch noch dieses Metall zur Bestimmung der Schußentfernung heranzuziehen. Dies

verbot sich jedoch wegen des relativ hohen Barium-Gehaltes der Stofftasche außerhalb der beschossenen Stellen.

Für die Bestimmung des Blei-Gehaltes in der Umgebung der Einschußstelle wurden mit Hilfe einer rechteckigen Lochstanze unmittelbar neben der Durchschußstelle beginnend in Abständen von 10 mm Stoffproben von den Abmessungen 5×10 mm entnommen. Zur Zerstörung der organischen Substanz wurden die Stoffproben in Porzellantiegeln mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure mehrfach abgeraucht, einige letzte noch vorhandene Kohlereste mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und der schließlich im Tiegel noch verbleibende geringe Rückstand mit 0,2 cm³ 10proz. Salpetersäure unter schwachem Erwärmen aufgenommen. Anfangs wurde ohne zusätzlichen inneren Standard gearbeitet und Linien des reichlich vorhandenen Eisens als Bezugslinien verwendet. Später stellte sich jedoch heraus, daß der Eisengehalt des Stoffes an verschiedenen Stellen ziemlich schwankt. Es wurde daher der Lösung eine konstante Menge einer Bezugssubstanz, anfangs Molybdän, später Vanadin zugesetzt.

Die Untersuchungen über die Bleiverteilung in der Umgebung der Einschußstelle wurden zunächst bei einigen Probeschüssen aus bekannten Entferungen begonnen. Das Ergebnis ist aus Bild 15 zu entnehmen. In den Kurven

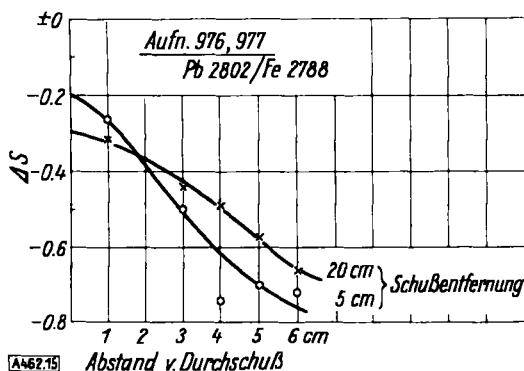


Bild 15. Abnahme des Blei-Gehaltes mit zunehmendem Abstand vom Durchschuß

ist die gemessene Schwärzungsdifferenz ΔS der Linienkombination Pb 2802, 0/Fe 2788, 1 Å gegen die Entfernung der entnommenen Stoffprobe vom Durchschuß aufgetragen. Das Umbiegen der Kurven bei Entfernungen von mehr als 5 cm vom Durchschuß ist auf den erwähnten Bleigehalt der Stofftasche zurückzuführen. Es ist daher zweckmäßig, die Proben möglichst unmittelbar neben dem Durchschuß zu entnehmen, unter der Voraussetzung, daß die Schüsse senkrecht zum Untersuchungsobjekt abgegeben wurden. Bei dem Tat-einschuß, dessen Schußrichtung im voraus im allgemeinen ja nicht bekannt ist und bei dem auch mit schrägem Einschuß gerechnet werden muß, müssen eine Anzahl von Proben in konzentrischen Kreisen um die Einschußstelle entnommen werden, um die Stellen größter Blei- und Antimon-Konzentration aufzudecken.

Das Ergebnis der endgültigen Bestimmung der Schußentfernung des Tatschusses nach dem geschilderten Ver-

fahren ist aus Bild 16 sowie Tabelle 6 zu entnehmen.

Aufnahme Nr.	verwendete Linienkombination	berechnete Entfernung des Tatschusses
979 _I	Pb 2802/Fe 2788	39
979 _{II}	Pb 2802/Fe 2788	37
981	Pb 2802/Fe 2788	59
984	Pb 2802/Mo 2785	38
979 _I	Sn 3175/Fe 3198	32
979 _{II}	Sn 3175/Fe 3198	36

im Mittel 40 cm ± 5 cm

Tabelle 6
Berechnung der Entfernung des Tatschusses aus verschiedenen Aufnahmen und Linienkombinationen

Wie man sieht, stützen sich die Auswertungen auf die Bestimmung des Blei- und Zinn-Gehaltes in der Umgebung der Einschußstelle. Auf die etwas unsichere Bestimmung des Antimon-Gehaltes konnte verzichtet werden. Auf die Korrektur auf den im Stoff vorhandenen Bleigehalt wurde ebenfalls verzichtet. Die erhaltenen Werte könnten dadurch etwas zu gering ausgefallen sein. Da die Probeschüsse jedoch ebenfalls auf denselben Stoff abgegeben wurden und da die Auswertungen mit Hilfe des Zinngehaltes ebenfalls in derselben Größenordnung lagen wie die unter Verwendung des Bleigehaltes, dürfte der angegebene Mittelwert von rd. 40 cm ± 5 cm einigermaßen zutreffend sein.

Diese Untersuchung ist ein Beispiel dafür, wie die spektrographische Methode in ihrer Anwendung auf kriminalistische Probleme bemerkenswerte quantitative Aussagen auch in Fällen ermöglicht, in denen andere Verfahren versagen. Die Untersuchungen sollen noch fortgesetzt werden, wobei auch der Frage nach dem Einfluß von Kalibergöße und Waffentyp auf die spektrographische Bestimmung der Schußentfernung nachgegangen werden soll.

Das geschilderte Verfahren ist natürlich gewissen Beschränkungen und Einschränkungen unterworfen. So wird bei Verwendung von Bleimunition naturgemäß ein zu geringer Schußabstand vorgetäuscht. Auch ist bei den in Deutschland herrschenden Verhältnissen nicht sicher, ob der angegebene Zündsatz IV oder auch nur ein ähnlicher im besonderen Falle verwendet wurde. Ein Nachweis von Quecksilber in der Umgebung des Tatschusses würde, wie bereits erwähnt, auf das Vorliegen eines Knallquecksilberhaltigen Zündsatzes hindeuten, so daß die beschriebene Eichung modifiziert werden müßte. Im großen und ganzen wird man aber die beschriebene Methode doch als ein wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung unbekannter Schußentfernungen betrachten können, welches allen bisher bekannten Verfahren weit überlegen ist.

Zusammenfassung

An Hand einer Reihe von Beispielen wird eine Übersicht über den Nutzen bekannter Verfahren der Werkstoffprüfung für die kriminalistische Untersuchung gegeben. Die Beispiele beziehen sich auf den Nachweis und die Bestimmung von mineralischen Giften in biologischem Material, auf die Untersuchung von Farbspuren, die Untersuchung von Metallteilen und auf Untersuchungen im Zusammenhang mit Schußverletzungen. Es wird gezeigt, daß das spektralanalytische Verfahren sowohl qualitativ als auch quantitativ für die Bestimmung und den Nachweis von Spurenelementen, wie auch von Hauptlegierungsbestandteilen mit großem Nutzen Verwendung finden kann. Es wird weiterhin gezeigt, daß es in manchen Fällen von Vorteil ist, die Ergebnisse der spektralanalytischen Untersuchungsmethode durch Untersuchungen anderer Art zu ergänzen. Solche zusätzlichen Untersuchungen sind z. B.

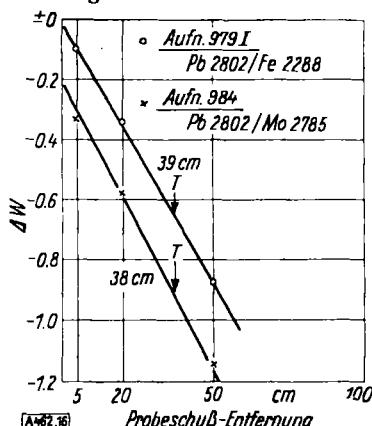


Bild 16. Eichkurven zur Bestimmung der Entfernung des Tatschusses (T)

ist die gemessene Schwärzungsdifferenz ΔS der Linienkombination Pb 2802, 0/Fe 2788, 1 Å gegen die Entfernung der entnommenen Stoffprobe vom Durchschuß aufgetragen. Das Umbiegen der Kurven bei Entfernungen von mehr als 5 cm vom Durchschuß ist auf den erwähnten Bleigehalt der Stofftasche zurückzuführen. Es ist daher zweckmäßig, die Proben möglichst unmittelbar neben dem Durchschuß zu entnehmen, unter der Voraussetzung, daß die Schüsse senkrecht zum Untersuchungsobjekt abgegeben wurden. Bei dem Tat-einschuß, dessen Schußrichtung im voraus im allgemeinen ja nicht bekannt ist und bei dem auch mit schrägem Einschuß gerechnet werden muß, müssen eine Anzahl von Proben in konzentrischen Kreisen um die Einschußstelle entnommen werden, um die Stellen größter Blei- und Antimon-Konzentration aufzudecken.

Das Ergebnis der endgültigen Bestimmung der Schußentfernung des Tatschusses nach dem geschilderten Ver-

Bestimmung von Konsistenz, Schichtenzahl und Schichtenaufbau bei Farbproben. Bei der Untersuchung von Metallproben verwendet man zusätzlich zweckmäßig mikroskopische Oberflächenuntersuchungsmethoden sowie die üblichen Verfahren der Metallographie, sofern die Menge des vorhandenen Untersuchungsmaterials dies erlaubt. Die Sicherheit der Aussage, auf die gerade bei kriminalistischen

Untersuchungen besonderer Wert gelegt werden muß, wird durch derartige zusätzliche Beweise wesentlich erhöht. Zum Schluß wird an einem Beispiel die Technik der Bestimmung von Schlußentfernung auf spektralanalytischem Wege beschrieben und gezeigt, daß dies Verfahren allen bekannten Verfahren auf diesem Gebiet überlegen ist.

Eingeg. am 12. September 1952 [A 462]

Phosphatgläser und ihre technische Beurteilung

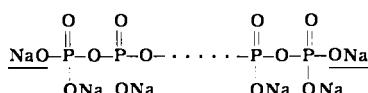
Von Dr. W. DEWALD und HEINZ SCHMIDT, Wiesbaden-Biebrich

Anorganisch-analytisches Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert

Phosphatgläser mit einem Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ zwischen 1:1 und 5:3 können Calcium, Magnesium und andere Metalle komplex in Lösung halten. Das Lösevermögen für Calciummoleat ist bei Zimmertemperatur bei Gläsern der Molverhältnisse 1:1 bis 7:5 annähernd dasselbe, während bei höheren Temperaturen ein ausgesprochenes Optimum bei einem Molverhältnis von 9:7 bis 12:10 liegt. Gegenüber dem „Hexametaphosphat“ (NaPO_3)_x (Glas des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$) sind diese Gläser aber empfindlicher gegen Lagern an feuchter Luft.

Durch Abschrecken von Natriumphosphat-Schmelzen des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ bis etwa 5:3 erhält man Natriumphosphatgläser. Ihre wäßrigen Lösungen vermögen wie die von Natriumtri(poly)phosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Calcium, Magnesium und andere Metalle komplex in Lösung zu halten. Vor allem dieser Eigenschaft verdanken sie ihre ausgedehnte Anwendung zum Weichmachen von Gebrauchswasser und zum Auflösen und Dispergieren von Kalkseife, z.B. in der Textilienwäscherei.

Erst seit kurzer Zeit ist über den molekularen Aufbau der Phosphatgläser etwas Genaues bekannt. Nach van Wazer¹⁾ liegen vor allem kettenförmig kondensierte Phosphate verschiedenen Kondensationsgrades vor (allgemeine Formel $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, wobei n alle Werte bis über 100 annehmen kann).



Die Verteilung der einzelnen Molekellgrößen in den Phosphatgläsern ist abhängig vom Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$. Je höher der P_2O_5 -Gehalt, desto mehr überwiegen die hochkondensierten Phosphat-Anionen. Das Glas des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$, gewöhnlich *Grahamsches Salz* oder *Hexametaphosphat* genannt, hat einen durchschnittlichen Kondensationsgrad von über 100. Die Endgruppen (in der Strukturformel unterstrichen) sind bei ihm nicht durch die Bestandteile von Na_2O , sondern durch die des Wassers (zumindest in wäßriger Lösung) abgesättigt.

A. Herstellung der Präparate

Phosphatgläser verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem Gemische von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NaPO}_3)_3$ im Pt-Au-Tiegel geschmolzen wurden. Dann temperte man 1 h entweder bei 1000° (Reihe I), dicht über der Temperatur, bei der gerade alles klar geschmolzen war (Reihe II), bzw. bei 870° (Reihe III) (das P_2O_5 -ärmste Produkt der Reihe III, also „ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ “ III, war bei 1000° getempert worden) und schreckte durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser ab. Die Proben der Reihen I und II wurden in Portionen zu 15 g bis 20 g, die der Reihe III zu 1 g hergestellt. Die Präparate „ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ “ I und II sowie „ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ “ I und II (Formel in Anführungszeichen) gibt nur stöchiometrische Zusammensetzung des Glases an; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ dagegen bedeutet kristallisiertes Natriumtri(poly)phosphat) waren infolge zu langsamem Abkühlens mehr oder weniger trüb, während bei den P_2O_5 -reicherem Gläsern die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht so groß zu sein brauchte.

¹⁾ J. van Wazer u. Mitarbb., J. Amer. Chem. Soc. 72, 639, 644, 647, 655 [1950].

B. Lösevermögen für Kalkseife

Für die Beurteilung von Phosphatgläsern ist die Kenntnis ihres Kalkkomplexbindevermögens bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen wichtig. In der Praxis kommt es meist auf eine Verhinderung oder Verzögerung der Ausfällung der schwer löslichen Kalkseifen bzw. das Wiederauflösen oder die Dispergierung schon vorhandener Kalkseife an. Zur Kennzeichnung des Kalkkomplexbindevermögens wird deshalb diejenige Menge Phosphat angegeben, die ausreicht, um eine bestimmte Menge Kalk in Gegenwart von Seife in Lösung zu halten.

Ein bei Zimmertemperatur brauchbarer Test schien die Schaummethode von Rudy, Schloesser und Watzel²⁾ zu sein. Sie titrieren ein künstlich hergestelltes „hartes Wasser“ von 10° dH (CaCl_2 -Lösung), das wechselnde Mengen des zu untersuchenden Phosphats enthält, mit Seifenlösung nach Boutron und Boudet bei einem bestimmten pH -Wert, um die Resthärte zu ermitteln. Als Endpunkttest geben sie einmal an, daß „ein beständiger kleinblasiger Schaum entstehen muß“, an einer anderen Stelle heißt es: „Bleib der Schaum 5 min bestehen, so galt das Wasser als enthärtet“. Wir fanden, daß die Forderung eines „nichtknisternden Schaumes“ zwar bei Phosphat-freiem hartem Wasser sehr gut zu erfüllen ist, die Gegenwart von kondensierten Phosphaten aber schlecht reproduzierbare und zum Teil völlig unsinnige Ergebnisse liefert. Wir verlangten deshalb für unsere Messungen, daß der Schaum 3 min lang 1 cm hoch stehen bleibt. Das ist natürlich eine willkürliche Forderung, aber es kam nur darauf an, reproduzierbare, vergleichbare Werte für die einzelnen Phosphat-Proben zu erhalten. Auch die Angabe der zur völligen Enthärtung notwendigen Menge Phosphat hielten wir, da schlecht reproduzierbar, für ungeeignet. Wir gaben vielmehr die Menge an, die zur Verminderung der Härte auf 50 oder 10% nötig war. Beide gaben durchaus parallellaufende Werte; wir zogen die Angabe des „Härtehalbierungswertes“ wegen besserer Reproduzierbarkeit aber vor. Zum Vergleich mit den Verhältnissen der Praxis ist die Angabe des „Härtehalbierungswertes“ genau so gut brauchbar wie die eines „Härteunterdrückungswertes“, da ja in Deutschland zum Weichmachen von Wasser ohnehin durchweg unterstöchiometrische Mengen Phosphat angewandt werden. Angenähert konstanten pH -Wert erzielten wir durch dauernde Zugabe von Natrialauge oder Salzsäure bis zur gerade erkennbaren Rot-

²⁾ H. Rudy, H. Schloesser u. R. Watzel, diese Ztschr. 53, 525 [1940].