

(Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.)

## Hervorrufung und Fixierung von Fingerabdrücken auf Papier.

Von

Dr. O. Mezger und Dr. H. Rall.

Mit 4 Textabbildungen.

Es ist nicht selten, daß in der kriminalistischen Praxis latente Fingerabdrücke auf Papier hervorzubringen sind. Seltener dürfte es sein, daß in solchen Fällen eine Dauerfixierung der Fingerabdrücke auf dem Papier gewünscht wird. Im Gegenteil wird man meist versuchen, die Spuren der Behandlung zu verwischen. Die praktische Bedeutung der hier beschriebenen neuen Methoden ist also nicht gerade groß. Da jedoch hier ähnliche Methoden verwendet werden, wie wir sie zur Unterscheidung und Altersbestimmung von Tinten vorgeschlagen haben, ergeben sich dabei interessante Einblicke in die mikrochemischen Vorgänge bei Tinten und Schriften. Wir glaubten deshalb, annehmen zu können, daß für diese Mitteilung ein genügendes Interesse vorhanden ist.

Bekanntlich können ja auf Papier befindliche, zunächst unsichtbare Fingerabdrücke durch Joddämpfe sichtbar gemacht werden. Die durch das Jod verursachte Färbung verschwindet aber nach einiger Zeit wieder. Zur Fixierung der so sichtbar gemachten Abdrücke hat *Popp* (Z. angew. Chem. 1928, 659) sehr verdünnte Lösungen von Palladiumchlorür vorgeschlagen, das unter Bildung von tiefschwarzem Palladiumjodid reagiert. Zu demselben Zweck kann man nach *Hanikirsch* [Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 33, 74 (1917)] die betreffenden Stellen mit einer 4proz. Silbernitratlösung bestreichen, im Dunkeln bei 50° trocknen und durch Belichten die Fingerabdrücke entwickeln.

Wir haben nun aus einer anderen Veranlassung Methoden ausgearbeitet, die den genauen Nachweis von geringsten Mengen Chlorid und Sulfat in Tintenschriften ermöglichen [s. Beiträge zur kriminalistischen Symptomatologie und Technik, erschienen bei Ulrich Moser-Graz, 1931, 97—122: „Die chemische Identifizierung und Altersbestimmung von Tintenschrift“ und „Neuere Tintenuntersuchungen“, Z. angew. Chem. 44, 645ff. (1931)]. Diese Reaktionen verwenden wir zur Unterscheidung und vor allem auch zur Altersbestimmung von Tintenschriften. Die Methoden beruhen darauf, daß das Chlorid bzw. Sulfat durch Über-

führung in unlösliche Verbindungen auf dem Papier fixiert wird. Infolge der Reaktionsfähigkeit des Jods war es nun nicht schwer, auch Methoden zur Fixierung des Jods auszuarbeiten. Dabei wird zunächst das Jod durch Silbernitrat in Silberjodid übergeführt, das dann durch Reduktion in sichtbares metallisches Silber verwandelt wird. Im folgenden geben wir kurz 2 Methoden an, von denen die erstere genauer arbeitet, die zweite aber bequemer ist. Die Ausführung dieser Reaktionen erfordert keine besonderen chemischen Kenntnisse, jedoch muß überall destilliertes Wasser angewandt werden.

1. Nachdem der Fingerabdruck auf die übliche Weise durch Behandeln mit Jod sichtbar gemacht worden ist, wird die betreffende Stelle, die zu diesem Zweck am besten ausgeschnitten wird, 2 Minuten in eine wässrige Lösung eingelegt, die 1% Salpetersäure, 0,5% Silbernitrat und einige Milligramm Hydrazinsulfat enthält. Dadurch geht das abgeschiedene Jod in Jodwasserstoff über, der sich mit dem Silbersalz sofort zu Silberjodid umsetzt. Gleichzeitig bilden die immer vorhandenen Chloride Silberchlorid. Zur Entfernung der Hauptmenge des angewandten Silbernitrates wird gut abgespült und 2 Minuten durch Einlegen in 1proz. Salpetersäure ausgewaschen. Zur Entfernung des Restes von Silbernitrat und zur Lösung des Silberchlorids wird abgespült und 5 Minuten mit einer 3proz. an Silberjodid gesättigten Ammoniaklösung behandelt. Nach Abspülen und weiterem Auswaschen mit 1proz. Natriumsulfatlösung ist nun alles Silbernitrat und Silberchlorid entfernt. Deshalb kann nun das allein zurückgebliebene Silberjodid zu schwarzgrauem metallischem Silber reduziert werden. Dazu versetzt man etwa 10 g Natriumhydrosulfit mit 5 cem 30proz. Kalilauge, rührt durch und verdünnt mit etwa 25 cem Wasser. Man läßt diese Mischung etwa 5 Minuten absetzen, spült das Papier, das etwa 5 Minuten in der Natriumsulfatlösung gelegen ist, kurz ab und legt es einige Minuten in diese Lösung. Dann wird gut abgespült und mit Leitungswasser ausgewaschen.

2. Hervorbringen des Fingerabdrucks mit Joddämpfen, dann 5 Minuten einlegen in eine Mischung von 10proz. Silbernitrat und 3proz. Ammoniak 1:10. (Das Ammoniak sättigt man vorher zweckmäßig mit Silberjodid.) Dann wird gut abgespült, 5 Minuten ausgewaschen mit 1proz. Salpetersäure, wieder abgespült, 1 Minute in eine an Natriumhydrosulfit gesättigte 5proz. Kalilauge eingelegt, gut abgespült und vollständig mit Leitungswasser ausgewaschen.

Nun ist aber bemerkenswert, daß man latente Fingerabdrücke auf Papier auch direkt durch unsere Chloridreaktion sichtbar machen kann. Die Ausführung dieser Methode ist in diesem Fall sehr einfach und gestaltet sich folgendermaßen:

Einlegen des unsichtbaren Abdrucks in eine 96proz. alkoholische Lösung, die 1% Silbernitrat und 15% Eisessig enthält und Erhitzen zum Sieden.

Gut abspülen, 5 Minuten einlegen in eine 1proz. Salpetersäure.

Wiederum abspülen und einlegen in eine Mischung, die 4% Kalilauge und 4% Formaldehyd enthält. Nach 1 Minute gut abspülen und mit Leitungswasser gut auswaschen.

Da die obenerwähnte *Hanikirsch*-Reaktion ebenfalls eine Art Chloridreaktion ist, erhält man bei Anwendung der *Hanikirsch*-Reaktion ein entsprechendes Bild des Fingerabdrucks. Jedoch sind die auf diesem

Wege sichtbar gemachten Abdrücke nur im Dunkeln und nur beschränkte Zeit haltbar.

Trotzdem sich nun frische Fingerabdrücke gleichermaßen durch Joddämpfe und die Chloridreaktion hervorbringen lassen, ist die Wirkungsweise der beiden Reaktionen eine sehr verschiedene.

Durch die Chloridreaktion werden nämlich die durch den Fingerabdruck immer zurückgelassenen Chloridspuren sichtbar gemacht, indem die Chloride zunächst in Silberchlorid und dann in unmittelbar sichtbares metallisches Silber verwandelt werden. Ganz analog ist die Wirkung der *Hanikirsch*-Reaktion.

Die Jodreaktion aber beruht darauf, daß aus einer Joddampf-atmosphäre Jod auf dem Papier auskrystallisiert, wobei bestimmte Stellen bevorzugt werden, und zwar scheinen das in diesem Falle die Stellen zu sein, an denen durch den Fingerabdruck geringe Fettspuren zurückgeblieben sind. Um die Sichtbarmachung der Fingerabdrücke durch Joddämpfe zu erklären, müssen wir aber etwas weiter ausholen. Die Ablagerung des Jods erfolgt nämlich sowohl an solchen Stellen, an denen sich Fettspuren befinden, als auch dort, wo durch Einwirkung von Feuchtigkeit Veränderungen stattgefunden haben. Die Wirkung des Fettes beruht wohl darauf, daß das Jod durch das Fett gelöst und so das Ablagern beschleunigt wird. Dieser Vorgang wird wohl durch die Jodaddition unterstützt. Mineralfette geben eine deutlich geringere Jodreaktion. Das von verseifbarem Fett addierte Jod ist aber nicht sichtbar.

Die Wirkung der Feuchtigkeit ist aber eine ganz andere und beruht nach unseren Versuchen darauf, daß durch das Wasser zunächst eine Quellung der Cellulose des Papiers, unter Umständen auch der Leimung erfolgt, die Veränderungen hervorruft, welche die bald erfolgende Trocknung längere Zeit überdauern und die Ablagerung des Jods bewirken. Da auch stärkere mechanische Behandlung des Papiers (Achatstiftschrift) Jodablagerung an den gepreßten Stellen verursacht, ist vielleicht anzunehmen, daß diese Veränderungen hauptsächlich in einer mechanischen Veränderung der Faserverfilzung bestehen. Jedenfalls sind ohne besonderen Einfluß auf die Jodreaktion die Anwesenheit und die evtl. Lageveränderung von Salzen und anderen reaktionsunfähigen Papierbestandteilen, sowie die Art der Leimung und insbesondere findet durch die Benetzung eine wirkungsvolle Veränderung der Stärke nicht statt. Ganz ungeleimte Papiere geben aber auf Benetzung eine verhältnismäßig schwache Jodreaktion.

Der Stärkegehalt eines Papiers ist aber deshalb von Bedeutung, weil die Stärke sich mit dem ablagernden Jod zu tiefblauer Jodstärke verbindet und der Stärkegehalt auf diese Weise indirekt zum Sichtbarwerden des Abdrucks beiträgt. Während nun auf normalem stärkegeleimten Papier die durch Jod hervorgebrachten Fingerabdrücke durch unsere

Jodfixierungsmethode nicht bedeutend verstärkt werden, wird auf stärkerem Papier die Sichtbarkeit des Abdrucks durch die Fixierung bedeutend erhöht. Auf stärkerem Papier empfiehlt sich also die Fixierung schon deshalb, weil erst dadurch die Fingerabdrücke deutlich gemacht werden.

Die Ursache des Sichtbarwerdens latenter Fingerabdrücke durch Joddämpfe können also demnach sowohl Feuchtigkeitseffekten oder Fettschichten sein, die vom Finger hinterlassen werden. Diese Frage zu entscheiden, ist nun dadurch möglich, daß zwar das Fett an der Hautoberfläche des Fingers, insbesondere über die Papillarielinien, ziemlich gleichmäßig verteilt zu sein scheint, während die schweißige, chloridhaltige Flüssigkeit aus den Schweißporenöffnungen austritt, die sich in etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  mm Abstand auf den Papillarielinien befinden.

Entsprechend diesen Verhältnissen sieht man den in Abb. 1 wiedergegebenen, durch die *Chloridreaktion* sichtbar gemachten Fingerabdruck nicht durch Linien, sondern durch Punkte dargestellt, so daß also statt der Papillarielinien auf diese Weise lediglich die Porenöffnungen dargestellt werden.

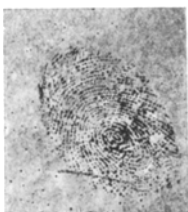


Abb. 1. Durch Chloridreaktion hervorgebrachter, frischer Fingerabdruck.



Abb. 2. Durch Joddämpfe hervorgebrachter Fingerabdruck.

In Abb. 2 sehen wir dagegen einen durch *Jod* hervorgebrachten Fingerabdruck. In diesem sind die Papillarielinien fast vollständig wiedergegeben, jedoch erkennt man stellenweise insbesondere am Rande auf den Papillarielinien durch Punkte dargestellte Porenöffnungen. Das Bild des durch Jod hervorgebrachten Fingerabdruckes wird also im wesentlichen durch die Fettschichten der Papillarielinien bestimmt, während die aus den Schweißporen hervortretende Flüssigkeit sich nur gelegentlich durch punktförmige Verstärkungen bemerkbar macht. Wir weisen nochmals darauf hin, daß die Ursache des teilweisen Hervortretens der Porenöffnungen durch die Joddämpfe lediglich auf die Feuchtigkeitseinwirkung zurückgeht, der Chloridgehalt des Schweißes ist in diesem Falle ohne Bedeutung.

Wir fassen also zusammen:

Für die Sichtbarmachung von latenten Fingerabdrücken durch die Chloridreaktion ist die Ursache der Chloridgehalt des Schweißes, für die Sichtbarmachung durch die Jodreaktion die Fettschicht der Haut.

Aus diesen Gründen verhalten sich auch besonders ältere Fingerabdrücke verschieden, je nachdem sie mit der Jod- oder Chloridreaktion hervorgebracht werden. Wie wir näher beschrieben haben, unterliegt das Chlorid und auch das Sulfat einer allmählichen Ortsveränderung. Die meisten Tinten, insbesondere die Eisengallustinten, enthalten nun Chloride und Sulfate, die beim Schreiben sich innerhalb der Schrift ablagern. Durch den Wassergehalt des Papiers tritt bald eine teilweise Lösung und Diffusion ein, wodurch die Chloride und Sulfate in das umgebende Papier hinaustreten und sich in charakteristischer Form verbreitern, sich verteilen und so schließlich ganz verschwinden. Da diese Veränderungen sich über Monate, Jahre und Jahrzehnte erstrecken,

konnten wir darauf eine Methode zur Altersbestimmung von Tintenschriften gründen.

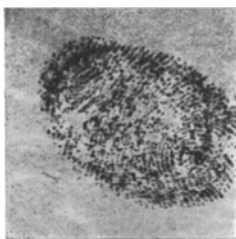


Abb. 3. 14 Tage alter Fingerabdruck, durch Chloridreaktion hervorgebracht.

Es ist selbstverständlich, daß sich das Chlorid des latenten Fingerabdrucks in ähnlicher Weise verbreitern muß. Abb. 3 zeigt einen Fingerabdruck, der am 1. II. entstand und am darauffolgenden 15. III. durch die Chloridreaktion hervorgebracht wurde. Im Vergleich mit der Abb. 1 zeigt sich deutlich die Verbreiterung und das Verschwimmen der punktförmigen Abdrücke der Porenöffnungen. Die Punkte erscheinen dabei

vergrößert und im Hinblick auf die Stärke des Fingerabdruckes auch abgeschwächt. Das ursprüngliche Bild des Fingerabdruckes ist aber eben noch zu erkennen. Dies würde aber nicht mehr der Fall sein, wenn der Fingerabdruck statt dessen am 1. VII. hergestellt und am 15. VIII. durch Chloridreaktion hervorgebracht worden wäre. Die Chloridverbreiterung erfolgt nämlich bei Aufbewahrung im Zimmer, im Sommer bedeutend rascher als im Winter, und die Folge wäre in diesem Falle, daß die einzelnen Punkte schon so weit zerteilt und abgeschwächt wären, daß nur noch eine Verdunkelung der betreffenden Stelle im Papier vielleicht das frühere Vorhandensein eines Fingerabdruckes vermuten ließen.

Aber auch die Fettspuren, die die Sichtbarmachung der Fingerabdrücke mit Jod ermöglichen, bleiben nicht unverändert im Papier zurück. Auch sie unterliegen einer allmählichen Veränderung, das „Fett“ läuft aus. Das Verlaufen der Fettspuren ist hauptsächlich von der Konsistenz des Fettes abhängig, weshalb z. B. bei Paraffinöl das Verlaufen fast momentan, bei wasserfreiem Wollfett fast überhaupt nicht erfolgt. Das Hautfett gehört offenbar schon zu den konsistenteren Fetten, so daß noch einen Monat alte Abdrücke mit Jod brauchbar entwickelt werden konnten. Bei älteren Abdrücken läßt insbesondere auch die Stärke des hervorgebrachten Abdruckes immer mehr nach, was vielleicht auch

damit zusammenhängt, daß durch Luftoxydation die Jodadditionsfähigkeit des Fettes zurückgeht. Von der Chloridverbreiterung unterscheidet sich aber das Verlaufen des Fettes dadurch, daß sich die Punkte und Linien nicht einfach verbreitern, sondern das Fett läuft in die Zwischenräume allmählich ab, und die Fettschicht wird dort dann so dünn, daß sie dem Nachweis entgeht, so daß die Linien in ihrer ursprünglichen Form zunächst erhalten bleiben und nur eine Abschwächung des Fingerabdrucks erfolgt. Nur an stark mit Fett präparierten Stellen erfolgt ein Zusammenlaufen der Linien. Ein charakteristisches Bild eines solchen Abdruckes gibt die Abb. 4 wieder, die einen etwa 10 Tage alten Fingerabdruck darstellt, der an einigen Stellen durch das Zusammenlaufen schon unkenntlich geworden, an anderen Stellen aber noch recht gut erhalten ist.



Abb. 4. 10 Tage alter Fingerabdruck, durch Joddämpfe hervorgerufen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich auch, daß das Verlaufen und Verschwinden der mit Jod hervorgerufenen Fingerabdrücke nicht von der Feuchtigkeit und somit von der Jahreszeit abhängig ist. Deshalb ist derselbe Fingerabdruck, der schon ein gewisses Alter hat, im allgemeinen im Sommer besser durch Joddämpfe und im Winter besser durch die Chloridreaktion hervorzubringen. Eine Identifizierung der durch die Chloridreaktion hervorgerufenen Fingerabdrücke dürfte aber durch die punktförmige Struktur sehr erschwert sein.

(Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln ausgeführt, die mir von der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden. *Mezger.*)

---