

Wesen und Wert der Diphenylaminschwefelsäureprobe zum Nachweis von Schießpulverspuren.

Von

Prof. Nippe - Königsberg Pr.

Zum Nachweis von Schießpulverspuren dienen eine Reihe von Methoden. Pulverschmauch reagiert sowohl von Schwarz- wie von Nitropulver alkalisch. Hautstücke mit Nahschußzeichen können in Schnittpräparaten durch histologische Untersuchungen, wie ich das in einer Diskussionsbemerkung 1913 auf der Wiener Tagung der Gesellschaft für gerichtliche Medizin erwähnte, daraufhin durchgemustert werden, ob sich die ohne weiteres voneinander zu unterscheidenden Schwarz- oder Nitropulverrückstände finden. Zum Unterschied zwischen beiden Pulversorten dient die von *Lochte* (Handbuch der gerichtärztl. und polizeiärztl. Technik S. 408) angegebene Platinchloridreaktion. *Heiduschka* (Arch. f. Kriminologie 1920, 72. Bd. S. 158) berührt die fraglichen Pulverkörnchen mit einer Glasnadel mit stumpfer Spitze, die erhitzt ist, dann verbrennen Nitropulverteilchen explosionsartig und, wie ich mich überzeugt habe, geben auch Schwarzpulverrückstände eine typische kleine Flammenwirkung. Die Glasnadel darf nicht so heiß sein, daß die Unterlage (Stoff usw.) verändert wird. *Wellenstein* und *Kober* (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel usw. 1911 Bd. 21 S. 544 ff) geben zum Nachweis von Pulver die Diphenylaminschwefelsäureprobe (= D. S. Reaktion) zuerst an. Sie schreiben: „Die einzelnen schwarzen scharfkantigen, teilweise tief in die Haut eingedrungenen Pulverrestchen wurden unter Zuhilfenahme einer Nadel herausgegraben und in ein Porzellanschälchen gebracht, welches konz. Schwefelsäure und einige Krystalle Diphenylamin enthielt. Beim Zutropfen einiger cmm dest. Wassers, die möglichst auf oder in die Nähe des zu prüfenden Körperchens gebracht wurden, geriet letzteres in Bewegung unter Bildung eines blauen Ringes oder Streifens. Nur Nitropulver bzw. nicht vollständig verbrannte Teilchen desselben gaben diese Reaktion, nicht die durch Rauchgase geschwärzten Teilchen der tierischen Haut oder dergl. Es war auf Grund dieser Reaktion möglich, Pulverspritzer auf bzw. in den Hautpartien nachzuweisen und sie mit Sicherheit von anderen, ähnlich aussehenden Körperchen zu unterscheiden.“

Popp (Viertlj. f. gerichtl. Med. usw. 1914, I. Suppl. Heft S. 189) macht folgende Angaben: „Die Partikel werden mit D. S. geprüft, und zwar unter Verwendung von Monohydrat, da sonst die rasche Schwärzung der Faser das Bild stört.“

Jansch und *Meixner* (Beitr. z. ger. Med. Bd. III 1919) haben die D. S. Probe, nach dem ihr von *Lochte* (Viertlj. f. ger. Med. 1912 II. Suppl. Heft S. 176) und *Puppe* (*Lochtes* Handb. S. 408) eine rechte praktische Verwertbarkeit abgesprochen war, bereits zu der ihr gebührenden Stellung in der gerichtärztlichen Praxis verholfen. *Puppe* (l. c.) weist bereits auf eine Fehlerquelle, die in der Tat unbedingt vermieden werden muß und die in der schwierigeren Beschaffung von wirklich nitratfreier Schwefelsäure beruht. Die verwendeten Reagenzien müssen chemisch rein sein.

Die D. S. Probe hat sich mir also so wertvoll erwiesen sowohl zum Nachweis von Nahschußzeichen als auch zum Unterschied zwischen Schwarz- und Nitropulver, daß ich im folgenden auf das Wesen dieser Reaktion und die von mir angewendete Technik etwas näher eingehen möchte.

Ich erwähne dabei zunächst aus der Geschichte der Probe, die als Nachweis für Nitrate in der chemischen Literatur überall angeführt wird, daß *E. Kopp* (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1872, 5. S. 284) bei der Herstellung des Reagenzes der konz. Schwefelsäure zur Erhöhung der Temperatur und damit zur leichteren Löslichkeit des Diphenylamins in der Schwefelsäure etwas Wasser zuzusetzen empfiehlt. *C. Laar* (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1882 S. 2087) sagt, eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist wenig empfindlich, er empfiehlt ein Gewichtsverhältnis des Diphenylamin zur Schwefelsäure wie 1 : 99. Er sagt bereits, daß mit diesem Reagenz Farbenreaktionen entstünden. *Ucilio Guareschi* (Einführung i. d. Studium d. Alkaloide, Berlin 1896, deutsch von *H. Kunz-Krause*) sagt S. 115: „Gibt man zur Lösung von Diphenylamin in konz. Salz- oder Schwefelsäure 1 Tropfen verdünnter Salpetersäure oder eine geringe Menge eines Nitrates, so entsteht eine intensive dunkelblaue Färbung. Andere Oxydationsmittel, wie Ferri-chlorid oder Salpetrigsäure erzeugen eine reine blaue Färbung.“

H. Wieland (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913 S. 3296 ff.) erklärte zuerst das Wesen der D. S. Reaktion, deren Unspezifität für Salpetersäure durch *Lochte* (l. c.) u. a. schon festgestellt war, als hervorgerufen durch die oxydierende Wirkung des freiwerdenden Sauerstoffes der verschieden reagierenden Stoffe. Er weist die blaue Farbreaktion nach als entstanden durch ein nicht in freier Form isolierbares saures Sulfat des Diphenyldihydrophenazoniums. Die verschiedenen Farbtöne seien nur quantitativ bedingt bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen der infragekommenden reagierenden Körper.

Ich sagte schon, daß trotz dieser *Wielandschen* Erklärung auch noch jetzt in den gangbaren chemischen Lehrbüchern diese Farbreaktion als Salpetersäurereaktion angeführt wird, während nach dem Vorstehenden alle an und für sich oxydierend wirkenden Substanzen, wie Chlorsäure und ihre Salze, sowie die Permanganate usw. auch die Reaktion geben. Das hatte gerade *Lochte* an der Reaktion bemängelt und es ist das ein Punkt, der in der Tat zur Vorsicht mahnt, den man aber durch Kontrollen, wie das auch *Meixner* hervorhebt, mit Stückchen von Stoff z. B. aus einer anderen Partie als der eigentlich zu untersuchenden Stelle, begegnen kann.

Meixner (l. c.) gibt sehr genaue Anweisungen über die Anstellung der Probe; er macht sie auf Porzellanschälchen, ich bevorzuge kleine Reagenzröhrchen. Zunächst müssen, wie schon erwähnt, die Reagenzien auf Salpetersäurefreiheit geprüft werden, desgl. das etwa bei der Reaktion benutzte Wasser. *Meixner* macht auch die Angabe, daß man das Auftreten der Farbreaktion unter der Lupe beobachten kann, wenn es sich um kleinste Teilchen handelt. Man gewinnt diese, meistens handelt es sich ja um Kleidungsstücke, dadurch, daß man den Stoff aus der Umgebung des Schußloches über weißem Papier mit einem geeigneten Instrument, ich nehme einen Glasstab, oder ein dünnes Rohrstöckchen, mit vorsichtigen Schlägen ausklopft.

Mir lag zunächst daran, die quantitativen Verhältnisse, die bei der D. S. Probe vorliegen, zu prüfen und möglichst ein Optimum für die Probe zu ermitteln. Ich stelle mir daher Lösungen von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure in einem Gewichtsverhältnis von 8, 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ % dar. Zu je 2 ccm setze ich dann 1—2 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ %igen Kaliumnitratlösung. Bei den $\frac{1}{4}$ —1 %igen D. S. Gemischen entstand eine hellgrüne Färbung. Die 2—8 %igen D. S. Gemische ergaben einen blauen Farbton. Bei etwas größerem Nitratzusatz zeigten die niedrigprozentigen Lösungen eine intensiv hellblaue Färbung. Die hochprozentigen Gemische färben sich dunkler blau. Bei noch mehr Nitratzusatz entstanden tiefdunkelblau bis grünlichschwarze Töne. Mit Schwarz- und Nitropulver ergaben sich dieselben Verhältnisse. Daraus folgt der Schluß, daß man am allerbesten mit einer 1—2 %igen D. S. Lösung arbeiten wird. Noch größerer Diphenylaminzusatz zur Schwefelsäure kann durch Entstehen einer Eigenfärbung des Reaktionsmittels stören.

Nach dem oben angeführten ist es jetzt ohne weiteres klar, daß die verschiedenen einzelnen Abtönungen untereinander identisch sind und lediglich von der Menge des zur Reaktion kommenden Oxydationsmittels abhängen. Mit allen möglichen Pulversorten prüfte ich Schwefelsäure allein, erhielt aber niemals zur Verwechslung führende Farbtöne.

Auf einen weiteren sehr großen Vorteil der D. S. Reaktion möchte ich noch besonders aufmerksam machen. Er besteht darin, daß man durch diese auch Schwarzpulver von Nitropulver *unterscheiden* kann. Man geht dann so vor, daß man die fraglichen Partikel in dest. Wasser einige Zeit schüttelt und mit dem Filtrat die Probe anstellt. Da die Partikel in der Regel zu Boden sinken, braucht man häufig auch garnicht zu filtrieren, sondern kann die überstehende Flüssigkeit nur vorsichtig ohne den Bodensatz dem D. S. Reagenz zufügen. Während sich nämlich Nitropulver im Wasser nicht löst, geht aus dem Schwarzpulver das Salpetersalz ohne weiteres in Lösung. Man erhält also mit dem Filtrat usw. des Schwarzpulvers eine schöne Farbreaktion, diese bleibt mit dem Filtrat des Nitropulvers aber aus. Die Partikelchen des Nitropulvers, in Substanz dem Reagenz zugesetzt, werden von der konz. Schwefelsäure des Reagenzes dagegen zersetzt und geben so die D. S. Reaktion; ebenso natürlich auch die Schwarzpulverrückstände.

Wenn es sich nicht um die Lösung der Unterschiedsfrage der beiden Pulversorten handelt, halte ich einen Wasserzusatz zum Reagenz für unnötig, ja u. U. für schädlich. Die Reaktion bleibt bei einer größeren Verdünnung der Schwefelsäure aus und auf diese Weise könnte einmal eine negative Reaktion trotz Vorhandensein von Pulverresten eintreten. Der Grund, warum *Popp* (l. c.) eine etwa 80 %ige Schwefelsäure nur benutzt, ist nicht stichhaltig. Nicht die Schwärzung der Fasern oder des Partikelchen selbst, die durch die konz. Schwefelsäure bedingt sein kann, bedeutet den positiven Ausfall der Reaktion, sondern die gefärbten Streifen, die sich in dem Reagenz wie Schlieren im Glase zeigen. Dabei sind die einzelnen Farbtöne, wie ich oben ausführte ziemlich gleichgültig, wenn man sich nur durch Kontrolluntersuchungen überzeugt, daß sichere Nicht-Pulverpartikel solche farbige Streifen nicht geben. Der andere Grund des Wasserzusatzes, daß nämlich das Diphenylamin sich in der Schwefelsäure unter Erwärmung dieser besser löst (*E. Kopp* l. c.), wird dadurch hinfällig, daß man bei Bereiten des Reagenzes die Schwefelsäure einfach nur gelinde erwärmt. Es tritt dann die Lösung des Diphenylamin ohne weiteres und schnellstens ein.

Bei umfangreichen Untersuchungen von allen möglichen Stoffen und Unterlagen, auf denen sich Pulverrückstände finden könnten, bin ich seltener auf Färbungen des Reagenzes, ohne daß Pulver vorhanden war, gestoßen. Es können dann einmal Kunstseidefasern in dem Gewebe sein und außerdem scheinen manche Farben aus den Stoffen selbst durch das Reaktionsmittel herausgelöst zu werden. Auch gegen daraus herrührende Irrtümer schützen Kontrolluntersuchungen.

Diese Kontrollen dürfen sich nicht nur auf die Anstellung der D. S. Reaktion von anderen Stoffpartikelchen des gleichen Bekleidungsgegenstandes usw. erstrecken, sondern sie müssen vornehmlich mit dem

Mikroskop angestellt werden. Nicht ganz so selten ergeben nämlich untersuchte Bekleidungsstücke Partikelchen, die positive D. S. Reaktion zeigen, ohne daß Pulver vorliegen kann und in solchen Fällen würde dann die D. S. Reaktion eben nicht zur Entscheidung herangezogen werden können. Ich unterziehe deshalb alle ausgeklopften oder abgeschabten Partien einer mikroskopischen Durchmusterung, ehe ich sie der D. S. Reaktion unterziehe; sie werden einfach trocken zwischen Deckglas und Objektträger gelegt, schwache oder mittlere Vergrößerung reicht aus. Man kann dann unschwer fragliche Pulverpartikelchen von solchen ganz anderer Herkunft unterscheiden. Die mit feiner Pinzette unter starker Lupenvergrößerung als Pulverteilchen herausgesuchten Partikel werden dann erst der D. S. Reaktion unterzogen, die dann die chemische Bestätigung, daß wirklich Pulver vorliegt, gibt. Mit dieser Vorsichtsmaßnahme habe ich bis jetzt in vorhandenen Zweifelsfällen die richtige Entscheidung treffen können, leider muß ich auf Kasuistik des Raummangels wegen verzichten. Selbstverständlich ist es Pflicht des Untersuchers, sich vorher an geeigneten Objekten mit dieser Art der mikroskopischen Untersuchungen vertraut zu machen.

Man kann auch daran denken, die zu untersuchenden Stoffe usw. vorher etwa mit dünnen Säuren zu behandeln, damit die technischen beim Imprägnieren oder Färben verwendeten Materialien, die die D. S. Reaktion auch geben, entfernt werden. Dann würde die nach dieser Behandlung auftretende D. S. Reaktion noch sicher für Pulver sprechen. Trotzdem erscheint mir von vornherein das Verfahren nicht besonders beweiskräftig, weil immerhin auch darunter Chemikalien sein könnten, die durch solche Behandlung die D. S. Reaktion nicht verlieren. Aus meinem Institute wird aber über weitere solcher Untersuchungen eine Veröffentlichung ergehen.

Es lag dann noch nahe, die der D. S. Reaktion analoge Brucin-schwefelsäurereaktion für unsere Zwecke zu verwenden (*Ernst Schmidt*, Pharmazeut. Chemie VI. Aufl. Bd. I S. 377). Es zeigte sich mir jedoch, daß diese Reaktion ein viel größeres Geübtsein erfordert, auch zeitlich viel schneller abläuft, ohne wesentliche Vorteile vor der D. S. Reaktion zu bieten. Man kann diese auch durch das von *Schmidt* (l. c.) geschilderte Verfahren für die D. S. Reaktion verwenden und damit eine noch größere Feinheit erzielen (Unterschichtung des D. S. Gemisches mit konz. Schwefelsäure).

Reiner Pulverschmauch gibt, wie die Autoren das anführen, die D. S. Reaktion nicht. Trotzdem soll man den Versuch machen, die Reaktion damit anzustellen. Man nimmt dann eine etwas größere Menge Abschabsel, selbstverständlich wieder unter Kontrolle aus einer anderen Partie des untersuchten Objektes. Es hat sich mir gezeigt, daß man dann trotzdem noch manchmal positive Reaktionen erhält,

obwohl man auch bei stärkeren Vergrößerungen einzelne Pulverpartikelchen oder solche, die derartige sein könnten, vorher nicht erkannte. Die D. S. Reaktion ist derartig fein, daß man so kleine Partikelchen von Pulverresten, die bei der vorherigen Besichtigung entgangen waren, damit noch nachweisen kann.

Aus dem bisher gesagten geht hervor, daß die D. S. Reaktion zum Nachweis von Pulverrückständen und Schießpulverspuren eine so brauchbare Methode darstellt, daß ich sie an vielfachen Fällen praktisch erprobt — sowohl für den Nachweis der Nahschußzeichen selbst, wie auch für die Frage, ob Schwarz- oder Nitropulver vorlag, stets in erster Linie berücksichtige, und der Zweck des Aufsatzes ist der, der D. S. Reaktion endgültig Heimatrecht in unserem Fache zu verleihen.
