

(Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Parma.
Direktor: Prof. *Ruggero Romanese*.)

Über den Wert des Schwefelnachweises zur Erkennung von Schwarzpulver.

Von

Dr. Carlo Felice Porta,

Assistent.

In einer früheren Mitteilung, die im Arch. di Antrop. Crim. 50, Heft 50 (1930) erschienen ist, habe ich mich mit einem neuen Reagens auf Nitrate beschäftigt und den Wert der verschiedenen Reaktionen bei Anwendung auf Schießpulver verglichen. In der vorliegenden Arbeit beabsichtige ich, in Fortführung der Studien über Pulverreaktionen, mich mit der Frage der Unterscheidung zwischen Schwarzpulvern und rauchlosen Pulvern zu befassen.

Schon früher hat man diese Frage bearbeitet, besaß aber für die gerichtliche Medizin noch kein Reagens, mittels dessen man deutlich die chemische Verschiedenheit der beiden Pulvergruppen, der Schwarzpulver und der rauchlosen, hätte dartun können. Die Verschiedenheit der Reaktionen, der alkalischen im Schwarzpulver und der sauren im Nitropulver, konnte keinen genauen Maßstab für die Unterscheidung abgeben, weil auch letzteres häufig alkalisch reagiert. Um schließlich eine Unterscheidungsmöglichkeit zu erhalten, habe ich in dieser Arbeit meine Aufmerksamkeit auf ein charakteristisches Element des Schwarzpulvers gerichtet, auf den Schwefel, der sich in den Verbrennungsprodukten als Sulfid-, als schwefelsaure und als unterschweflige Verbindungen findet.

Nachdem ich nach verschiedenen Versuchen einige Reaktionen, wie die Salzsäure-Reaktion¹ und die Fischersche² ausgeschieden hatte, (weil der Schwefelwasserstoff, der sich durch die Explosion der Pulver gebildet hat, sich schnell in der Luft verflüchtigt und schon nach ganz kurzer

¹ Setzt man einer Lösung von Schwarzpulverrückständen ein wenig HCl zu, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der durch Bildung von braunem Bleisulfid einen Bleiacetatstreifen schwärzt.

² Sie beruht auf der Bildung von Methylenblau, das durch Reaktion von Schwefelwasserstoff und Para-amidomethylanilin in Gegenwart von Eisenchlorid und Salzsäure entsteht.

Zeit nicht mehr nachweisbar ist), habe ich mein Augenmerk auf 4 andere Reaktionen gerichtet, die praktisch ausführbar sind, und zwar auf die Bleiacetat-, die Nitroprussidnatrium-, die Eisensulfocyanat- und die Bariumchlorid-Reaktion, die alle äußerst empfindlich und geeignet sind, die geringsten Spuren von Schwefel nachzuweisen.

Ich werde im Folgenden neben der Beschreibung der Technik für die einzelnen Reagentien über einige der beweiskräftigsten Versuche berichten.

A. Bleiacetat.

Das Bleiacetat tritt unmittelbar mit den Sulfiden und mit dem Schwefelwasserstoff in Reaktion, die in den Waschwässern enthalten sind, unter Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages von Bleisulfid.

Um die Reaktion auszuführen, wäscht man das Gewebe oder das zu untersuchende Stück mit destilliertem Wasser aus, wobei man sich einer Spritzflasche mit ganz feiner Öffnung bedient, so daß man die gebräunte Stelle ganz genau treffen kann. Man verwendet nur 2—3 ccm Wasser und wiederholt gegebenenfalls die Waschung mit dem gleichen Wasser. Die Waschung muß übrigens mit möglichst scharfem Strahl ausgeführt werden, damit die eventuell angeschlagenen Teile abgerissen und die Schwärzung gut entfernt wird. Das so erhaltene Waschwasser sammelt man in einem Reagensglas und filtriert es durch ein Papierfilter, oder besser noch, man gießt es nach vorangegangener Zentrifugation ab, um die festen Teilchen (Epitheltrümmer, Pulverkörnchen, Haarstückchen, Stoffetzen usw.) zu entfernen. Dann fügt man einige Tropfen gesättigter wässriger Bleiacetatlösung hinzu. Sind Sulfide vorhanden, so tritt beinahe sofort eine tiefdunkelbraune Färbung ein, die sich als Niederschlag auf dem Boden sammelt.

Wenn jedoch die Waschwässer gefärbt sind, empfiehlt es sich, um zu vermeiden, daß die Farbe die Reaktion stört, durch Kohlepulver zu filtrieren, das die Farbstoffe zurückhält. Mit der entfärbten Flüssigkeit macht man dann die oben angegebene Probe. In der folgenden Tabelle sind die Empfindlichkeitsgrenzen des Reagens angegeben.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Man wägt ein Uhrschälchen, das vorher zuerst mit Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und sehr sorgfältig abgetrocknet wurde, gibt auf das Uhrglas eine gewisse Menge Pulver und zündet es an. Dann wird das Schälchen gewogen. Die Differenz der Gewichte ergibt das Gewicht der Rückstände. Diese werden den verschiedenen Untersuchungen nach dem obenbeschriebenen Verfahren unterzogen.

Tabelle 1.

	Gewicht der Rückstände in Gramm								
	0,0026	0,0023	0,0025	0,0030	0,0027	0,0009	0,0008	0,0010	0,0012
5 Minuten nach d. Verbr.	+	±	.	.	.
Nach 10 Minuten	±	—	.	.
„ 15 „	—	—	.
„ 20 „	—	—
„ 25 „	—

B. Nitroprussidnatrium.

Um diese Reaktion durchzuführen, muß man gewiß sein, daß das Substrat keinen Schwefel enthält, z. B. wenn sich die Reste des Pulvers auf einem Stück Zeug befinden¹.

Man nimmt dann kleine Stückchen des Gewebes, auf dem sich die Pulverrückstände befinden und tut sie in ein kleines gut getrocknetes Reagensglas². Dann fügt man ein Stückchen metallisches Natrium von etwa Hirsekorngröße hinzu und erwärmt das Ganze langsam, bis das Natrium schmilzt und sich mit dem Schwefel der Rückstände verbindet, der vollständig in Natriumsulfid umgewandelt wird.

Schließlich taucht man das stark erhitzte Reagensglas in ein Porzellanschälchen mit ganz reinem, kaltem Wasser. Das Glas springt, und der Inhalt des Reagensglases geht in das Wasser über. Man filtriert das Ganze durch ein Papierfilter und setzt einige Tropfen von frisch hergestellter Nitroprussidnatriumlösung hinzu.

Enthält die Flüssigkeit Natriumsulfid, so erhält man eine schöne violette Färbung, fehlt dies dagegen, nimmt die Flüssigkeit zitronengelbe Farbe an.

An Stelle des Nitroprussids kann aber auch Bleiacetat als Reagens angewendet werden. Es genügt, wenige Tropfen der Versuchsflüssigkeit zuzusetzen: ist die Reaktion positiv, wird man eine tiefdunkelbraune Färbung sehen, die durch das Bleiacetat verursacht ist und allmählich in einen Niederschlag übergeht.

Das metallische Natrium muß man bei der Reaktion vorsichtig verwenden in Anbetracht seiner Eigenschaft, den Wasserstoff des Wassers, der sich entzünden kann, freizumachen. Die so ausgeführte Nitroprussidreaktion ist äußerst empfindlich, und man kann den Schwefel, der in 0,0008 g Schwarzpulverrückstand enthalten ist, nachweisen (s. Tabelle). Dies dauert einige Stunden. Dann wird die Farbe grünlich.

Versuche mit Nitroprussidnatrium und mit Bleiacetat nach Behandlung mit metallischem Natrium.

Hat man in der im Versuch 1 beschriebenen Weise die Rückstände erhalten, so ergibt sich bei Ausführung der Reaktionen nach der oben beschriebenen Methode:

Tabelle 2. A. Nitroprussidnatrium.

	Gewicht der Rückstände in Gramm														
	0,0008	0,0010	0,0009	0,0008	0,0008	0,0007	0,0008	0,0006	0,0008	0,0005	0,0006	0,0009	0,0007	0,0006	0,0005
5 Min. n. der Verbr. . . .	+	.	.	.	+	.	.	-	.	.	-	.	.	.	-
Nach 10 Minuten	+	.	.	.	±	.	.	±	.	.	+	.	.	.
„ 15 „	±	.	.	.	-	.	.	-	.	.	-	.	.
„ 20 „	-	-	.

¹ Um sicher zu gehen, empfiehlt es sich immer, einen Leerversuch zu machen.

² Es ist ratsam, Reagensgläser von 5—6 cm Länge und 6—7 mm Durchmesser zu benutzen.

Tabelle 3. *B. Bleiacetat.*

	Gewicht der Rückstände in Gramm											
	0,0010	0,0011	0,0010	0,0009	0,0008	0,0018	0,0010	0,0007	0,0007	0,0005	0,0012	0,0007
5 Min. n. der Verbr.	+	.	.	.	±	.	.	-	.	-	.	.
Nach 10 Minuten . .	.	+	.	.	.	±	.	.	-	.	.	±
„ 15 „	±	-	.	.	±
„ 20 „	-	.

Sowohl die Bleiacetat- als auch die Nitroprussidnatrium-Reaktionen, die nur bei Anwesenheit von Schwefel eintreten, sind nur kurze Zeit nach der Verbrennung des Pulvers positiv; schon nach 15 Minuten sind sie nicht mehr scharf. Nur wenn man erheblichere Mengen von Rückständen verwendet, kann die Reaktion auch noch nach etwa 20 Minuten positiv sein. Bei der Empfindlichkeit der Reagentien, insbesondere des Nitroprussidnatriums, muß man die erforderlichen Maßnahmen treffen, deren Außerachtlassen von vornherein den Wert der Versuche in Frage stellen würde.

Wie bekannt, enthalten die Keratinstoffe ein aus dem Körper stammendes saures schwefelsaures Amin, das Cystin, ein organisches Disulfid. Bei der Untersuchung am Leichnam, bei der die zu untersuchenden Pulverrückstände nackten Stellen des Körpers entnommen werden, kann es vorkommen, daß, wenn Haare aus der Nähe der Wunde mitgerissen werden, die Reaktion infolge des im Cystin enthaltenen Schwefels positiv ausfällt. Die von mir untersuchten Stoffarten weisen mit Ausnahme derjenigen aus Tierwolle im allgemeinen nicht soviel Schwefel auf, daß der Wert der Reaktion herabgesetzt wird. Auf alle Fälle aber ist es gut, die Methoden, die ich beschrieben habe, zu befolgen, um möglichst sicher zu gehen, daß der nachgewiesene Schwefel nicht von anderen Substanzen herrührt als von Resten des Schießpulvers.

Versuche an menschlichen Haaren.

Nachdem die Haarbüschelchen gesammelt und gewogen waren, wurden an diesen die Nitroprussid- und die Reaktion mit Bleiacetat nach Behandlung mit metallischem Natrium ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche aufgeführt:

Tabelle 4.

	Reagens					
	Nitroprussidnatrium			Bleiacetat		
	Gewicht der Haare in Gramm					
	0,0025	0,0042	0,0087	0,0028	0,0043	0,0096
3 Min. nach der Verbr. .	-	+	+	-	±	+

C. Ferrisulfocyanat.

Diese Reaktion, auf die mich freundlichst Herr Professor *Foresti* hingewiesen hat, dem ich an dieser Stelle danke, ist sehr zu empfehlen, weil sie bei Schwefelverbindungen jeder Art eintritt, auch noch etwa 2 Stunden nach dem Abbrennen der Pulver.

Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt:

Die filtrierten Waschwässer werden mit einigen Tropfen einer 1 proz. wässrigen Kaliumcyanatlösung versetzt und in einem heißen Sandbad zur Trockne verdampft. Der verbleibende Rückstand wird in der geringstmöglichen Menge verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Diese Lösung setzt man einer konzentrierten Eisenaunlösung zu, die man vorsorglich mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert hat, um sie nahezu farblos zu machen.

In Gegenwart von Schwefel tritt eine Färbung auf, die, je nach der Menge des anwesenden Schwefels, von zartem Gelb bis zu Rot geht und die charakteristisch für Ferrisulfocyanat ist.

Diese Reaktion hat den großen Vorteil, außer den Sulfaten auch den möglicherweise in Form von Tetra-, Penta- und Hexathionsäure vorhandenen Schwefel und die Thioschwefelsäure nachzuweisen. Sie ist so empfindlich, daß man den Schwefel noch in einer Menge von etwa 0,0001 g nachweisen kann. Bei Versuchen mit auf einem Uhrglas abgebranntem Pulver konnte noch der Schwefel, der in einem 0,0006 g großen Rest von Schwarzpulver vorhanden war, festgestellt werden.

Zur Ausführung der Reaktion nahm ich die Rückstände in der schon beschriebenen Art auf (Versuch 1) und folgte der von *Foresti* angegebenen Methode.

Tabelle 5.

	Gewicht der Rückstände in Gramm												
	0,0025	0,0031	0,0028	0,0030	0,0014	0,0012	0,0014	0,0015	0,0006	0,0007	0,0009	0,0006	0,0009
15 Min. n. d. V.	+	.	.	.	+	.	.	.	+
Nach 30 Min. . .	.	+	.	.	.	+	.	.	.	+	.	.	.
„ 1 Std.	+	.	.	.	±	.	.	.	±	.	+
„ 2 „	-	.	.	.	-	-

D. Bariumchlorid.

Diese Reaktion ist wegen der sehr großen Zuverlässigkeit ihrer Ergebnisse am meisten zu empfehlen. Sie beruht darauf, daß sich Bariumsulfat aus Bariumchlorid bildet, das mit dem Ion SO_4 in Reaktion tritt; es bildet sich ein milchig-weißer, ganz feiner Niederschlag, der in allen Säuren unlöslich ist.

Im mikroskopischen Bild zeigt sich dieser Niederschlag als ein Gebilde aus weißlichen amorphen, mehr oder weniger kompakten, in der Flüssigkeit verteilten Flocken. In zweifelhaften Fällen kann man mikroskopisch untersuchen: findet man solche flockigen Anhäufungen, kann man mit Sicherheit die Diagnose stellen.

Um die Reaktion auszuführen, genügt es, den konzentrierten und filtrierten Waschwässern einige Tropfen Bariumchlorid zuzusetzen. In Gegenwart von Schwefel bildet sich sofort der Niederschlag, doch bei kleinen Mengen tritt eine milchige Trübung ein, die nach Erwärmung noch deutlicher wird. Diese Reaktion tritt frühestens 24 Stunden nach dem Abbrennen der Pulver ein, wenn nämlich die entstandenen Schwefelverbindungen zu Sulfaten oxydiert sind. Sie ist deshalb besonders wichtig, weil das Bariumchlorid, das nur mit dem SO_4 -Ion in Reaktion tritt, die Sicherheit gewährt, daß der nachgewiesene Schwefel nicht von organischen Substanzen herrührt, die ihn in Form von Disulfiden enthalten:

Unter günstigen Bedingungen kann man Spuren von Schwarzpulver sogar noch mehrere Monate nach der Verbrennung nachweisen.

Versuche mit Bariumchlorid.

A) Die nach der bei Versuch 1 angewandten Methode gewonnenen Reste des Schwarzpulvers werden in destilliertem Wasser gelöst, bis man die in der Tabelle angegebenen absoluten Mengen erhält. An diesen Mengen werden die Untersuchungen nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Tabelle 6.

	Gewicht der Rückstände in Gramm								
	0,0001	0,00009	0,00010	0,00004	0,00005	0,00005	0,00002	0,00002	0,00001
24 Std. n. d. V. .	Nieder- schlag	—	—	Starke Trüb.	—	—	Trüb.	—	—
Nach 48 Std. . .	—	Nieder- schlag	—	—	Starke Trüb.	—	—	Trüb.	—
„ 72 „ . . .	—	—	Nieder- schlag	—	—	Starke Trüb.	—	—	Trüb.

B) Weitere Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt mit Pappkarten, auf die etwa 9 Monate vor Vornahme dieser Untersuchungen aus Revolvern mit Schwarzpulverladung geschossen worden war.

Tabelle 7.

	Entfernung des Schusses				
	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm
Automatischer Revolver Kal. 6,35	Milchig-weißer Niederschlag	Starke Trübung	Trüb. deutlicher in der Wärme	Negativ	Negativ
Trommelrevolver Kal. 6,35	desgl.	desgl.	Trübung	desgl.	desgl.

Gemäß den bisherigen Darlegungen kann man also bestätigen, daß zwischen den Verbrennungsrückständen von Schwarz- und von rauchlosem Pulver eine Unterscheidung möglich ist; man muß jedoch peinlich genau nachstehende Regeln befolgen:

1. *Untersuchungen sofort nach der Verbrennung der Pulver.*

Man verwendet in diesen Fällen Bleiacetat oder Nitroprussidnatrium. Diese Reaktionen sind nur wenige Minuten nach dem Abbrennen positiv, während sie 10 Minuten später schon weniger scharf und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde negativ sind.

2. *Untersuchungen 2 Stunden nach der Verbrennung der Pulver oder an unverbrannten Körnchen.*

In diesem Falle bedient man sich der von Foresti angegebenen Reaktion, mit der außer den Sulfiden selbst alle Verbindungen nachweisbar sind, die aus den Sulfiden hervorgehen und die sich am längsten in den zu untersuchenden Geweben halten. Auf diese Weise konnte man noch 2 Stunden nach dem Abschluß Schwarzpulver von rauchlosem Pulver unterscheiden, wenn auch in diesem Falle die Reaktion nicht sehr deutlich war. Nach 3 Stunden jedoch gab sie negative Ergebnisse. Das Schwefelcyanat ist nur dann zu verwenden, wenn man unverbrannte Pulverteilchen untersuchen muß. Es genügen in diesem Falle 1—2 Körnchen Schwarzpulver, die eine charakteristische Reaktion geben.

3. *Untersuchungen, die nach einem oder mehreren Tagen ausgeführt wurden.*

Bei diesen Prüfungen, die wohl die Mehrzahl der Fälle betreffen, sind die oben beschriebenen Reaktionen negativ, während die Bariumchloridreaktion anwendbar ist.

Besonders wenn die Schußstelle dem Wetter ausgesetzt bleibt oder sonst ungünstige Umstände vorliegen oder wenn der Schuß aus einer gewissen Entfernung abgefeuert wird (vgl. Tab. 7), fehlt natürlich auch eine für einen sicheren Nachweis ausreichende Menge von Pulverrückständen. Ist jedoch bei der Reaktion der Niederschlag oder die milchigweiße Trübung des Bariumsulfats wahrzunehmen, so darf man, unter Berücksichtigung der eventuellen Fehlerquellen, behaupten, daß es sich um Schwarzpulver handelt.

Mittels des Bariumchlorids lassen sich zuweilen kleinste Spuren von Schwarzpulverrückständen nachweisen, wie sie sich nach Revolvergeschüssen aus 10—15 cm Entfernung finden. Diese Reaktion ist besonders empfehlenswert, wenn es sich um Entscheidung von Sachverständigenfragen handelt.