

Leipzig 1922. — ⁴ *Einbeck*, Z. physiol. Chem. **87**, 150; **90**, 301. — ⁵ *Flaschenträger* u. *Lohr*, Z. physiol. Chem. **174**, 302. — ⁶ *Gadamer*, Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Göttingen 1924 — Sammlung von Vergiftungen von Fühner. **2**, 37 (B. 23). — ⁷ *de Graaf* u. *le Fevre*, Biochem. Z. **155**, 313. — ⁸ *Heubner* u. *Hüchel*, Arch. f. exper. Path. **178**, 749. — ⁹ *v. Ittalie* u. *Steenhauer*, Pharma Weekbl. **66**, 14. — ¹⁰ *Moul*, Biochemic. J. **18**, 351. Zit. nach Chem. Zbl. **1924** II, 1218. — ¹¹ *Orzechowski*, *Gömöri*, *Hundrieser*, Arch. f. exper. Path. **178**, 739. — ¹² *Verdino*, Z. gerichtl. Med. **22**, 384. — ¹³ *Weiss*, Pharmaz. Zentr.-H. **72**, 433.

(Aus der Abteilung für gerichtliche Chemie und Kriminaltechnik der Chemischen Landesanstalt in Stuttgart.)

Ist das Chlorid- und Sulfatbild eine zuverlässige Unterlage für die Altersbestimmung von Tintenschriften?

Von

Reg.-Rat Dr. Ing. **Walter Heess**, Stuttgart.

Mit 16 Textabbildungen.

Mit der Erkenntnis, daß bei der Alterung einer Tintenschrift eine allmähliche, unsichtbare Auswanderung von Salz- und Schwefelsäure aus den Schriftzügen in das umgebende Papier erfolgt, hat sich in der Auffassung über den Alterungsvorgang einer Tintenschrift eine vollständige Wandlung vollzogen. Wir wissen heute, daß die bei der Umsetzung der neutralen Eisensalze mit der Gerb- und Gallussäure entstehende freie Salz- und Schwefelsäure nicht, wie man bisher glaubte, im Papier neutralisiert wird, sondern daß die Säuren, abgesehen von einer geringen Pufferung durch die Papierfüllstoffe, in freiem Zustande in den Schriftzügen vorhanden sind. In der Tatsache, daß diese Säuren dann den Schriftzug allmählich verlassen und sich im Papier verbreitern, haben wir aber nichts anderes zu erblicken, als einen Vorgang, wie er sich in ähnlicher Weise in der Natur tausendfältig vollzieht, nämlich einen Substanzausgleich zwischen Tinte und Papier.

Wollen wir diesen Naturvorgang zur Feststellung des Alters einer Tintenschrift heranziehen, so muß es unsere Aufgabe sein, alle die Bedingungen zu erforschen, welche diesen Säureausgleich zu verlangsamten bzw. zu beschleunigten vermögen. Hierbei mag uns die wichtige Feststellung als Wegweiser dienen, daß die Wanderung der Salz- und Schwefelsäure auf dem Wege der Diffusion in der den Papierfasern und -füllstoffen anhängenden Wasserhaut erfolgt. Außer den Gesetzen der Diffusion sind aber für die Wanderung zweifellos auch noch andere, insbesondere Oberflächenkräfte maßgebend, die von den Papierbestandteilen und den übrigen Beimengungen der Tinte ausgehen. Zur Besprechung dieser Fragen teilen wir das Gebiet in drei Teile, je nach-

dem die Beeinflussung der Wanderung durch die Art der Tinte, des Papiers oder der Lagerung stattfindet.

I. Der Einfluß der Tinte.

Der oberste Grundsatz des von uns ausgearbeiteten Verfahrens zur Altersbestimmung von Tinten lautet, daß einzig und allein der Grad der Verbreiterung des Chlorid- und Sulfatbildes für die Beurteilung des Schriftalters bestimmend ist und nicht die Stärke der latenten Säurespuren. Diese Forderung setzt voraus, daß die Verbreiterung der in einem Schriftzug vorhandenen Säuren unabhängig von deren Konzentration vonstatten geht. Theoretisch ist dies nach dem Diffusionsgesetz der Fall. Da aber dem analytischen Nachweis gewisse Grenzen gezogen sind, lassen sich bei schwach chlorid- und sulfathaltigen Tinten die äußersten Verbreiterungszonen unter Umständen nicht mehr erkennen. Dies mag die Ursache dafür sein, warum insbesondere das Chlorid bei sehr hoher Konzentration, solange es noch die einzelnen Schriftzüge in Form eines gleich breiten, parallel mit den Tintenstrichen verlaufenden Saumes begleitet, schneller in das angrenzende unbeschriebene Papier vorzudringen scheint, als das Chlorid einer Tinte mit mittlerem Chloridgehalt. Später, nachdem das Chlorid die spitzen Winkel ausgefüllt und die Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Buchstaben ausgeglichen hat und demzufolge der Helligkeitsabfall an den Randzonen des Chloridhofes zum Papier geringer geworden ist, gewinnt man diesen Eindruck nicht mehr. Im Gegenteil erscheint dann die Chloridwanderung bei der stärker chloridhaltigen Tinte sogar verzögert, weil innerhalb und in der Umgebung der Schriftzüge noch große Chloridmengen vorhanden sind, welche die Schriftzüge im rückseitigen Chloridbild noch deutlich hervortreten lassen, während beim schwächeren Chloridgehalt das Chloridbild auf der Rückseite des Papiers schon eine gleichmäßige rundliche Verteilung zeigt. In Wirklichkeit ist die Verbreiterung, gemessen an der Dicke der ursprünglichen Schriftzüge, bei beiden Tintensorten genau gleich groß. Man sieht daraus, daß bei aufmerksamer Beobachtung der Verbreiterungserscheinungen des Chlorid- und Sulfatbildes die Konzentration einer Tinte für die Altersbeurteilung praktisch von ganz untergeordneter Bedeutung ist.

Wichtiger als die Frage der Konzentration einer Tinte ist eine Untersuchung darüber, ob das Chlorid bei allen Tinten überhaupt in einer Form zugegen ist, die eine der Wanderung der freien Salzsäure gleichkommende Diffusionsgeschwindigkeit gewährleistet. Zunächst einmal ist dies bei allen den Eisengallus- und Blauholzintinten der Fall, die zur Verhütung einer Ausfällung von Tintensalzen schon von vornherein einen Zusatz freier Salzsäure enthalten. Hierzu kommen als wichtigste Gruppe jene Eisengallustinten, bei deren Herstellung der Zusatz von

Eisen als Ferrochlorid oder Ferrosulfatchlorid erfolgt. Wie eingangs erwähnt, wird aus diesen Eisensalzen bei der Tintensalzbildung das gesamte Anion in Freiheit gesetzt. Außer diesen Tinten gibt es aber noch zahlreiche andere, zu denen auch farbige Tuschen gerechnet werden können, in denen das Chlorid als Natriumchlorid, Calciumchlorid oder als salzsaures Farbsalz enthalten ist. Wie werden sich diese Salze bei der osmotischen Wanderung verhalten?

Um dies zu prüfen, haben wir mit äquivalenten Lösungen von reiner Salzsäure und reinem Natriumchlorid auf Papier geschrieben und diese Schriften eine Zeitlang gealtert. Darnach wurde von den Schriften ein Chloridbild angefertigt, das in Abb. 1, Zeile 1 und 2 wiedergegeben ist. Es zeigte sich, daß Natriumchlorid praktisch derselben Wanderungsfähig ist wie die freie Salzsäure, obwohl theoretisch die Diffusionsgeschwindigkeit des Natriumchlorids infolge des schwereren Natriumions von der Diffusionsgeschwindigkeit der Salzsäure übertroffen wird. So ermöglicht also das Natriumchlorid, das wohl in den meisten Tinten als Verunreinigung auftritt und namentlich auch in zahlreichen Teerfarbstoffen vom Aussalzprozeß her in größerer Menge enthalten ist, auch eine Altersbestimmung bei neutralen, insbesondere Farbstofftinten, gleich als wenn freie Salzsäure vorhanden wäre.

Chlorcalcium begegnet uns in Tinten als Feuchthaltungsmittel, um eine Tinte kopierfähig zu machen. Schreibt man mit einer reinen Lösung dieses Salzes auf Papier und läßt die Schrift altern, so wird man beobachten (s. Abb. 1, Zeile 3), daß die ursprüngliche Schrift tief-

schwarz und mit scharfen Konturen in Erscheinung tritt. Um diese Chloridschrift herum befindet sich jedoch ein dunkler Chloridhof, der hinsichtlich seiner Ausdehnung der Verbreiterung einer gleichaltrigen Salzsäure- oder Natriumchloridschrift nicht nachsteht. Dieses Verhalten des Calciumchlorids ist, wie wir sehen werden, von allgemeinerer Bedeutung. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Calciumion im Gegensatz zum einwertigen Natrium- oder Kaliumion im Papier nicht wanderungsfähig ist und ebenso verhalten sich alle übrigen mehrwertigen Metallionen. Möglicherweise werden sie durch elektrostatische Adsorption auf dem Papier festgehalten. An Stelle einer Auswanderung des Chlorcalciumions findet nun aber eine Hydrolyse des Chlorcalciums statt nach folgender Gleichung:

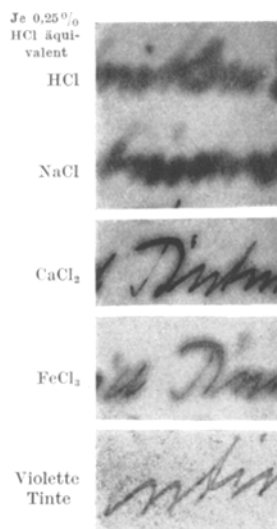
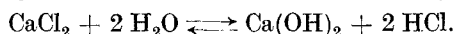


Abb. 1. Chloridbilder von Schriften, die 1 Monat im Sommer gealtert sind.

Die hierbei entstehende freie Salzsäure ist selbstverständlich wandlungsfähig und entfernt sich aus dem Schriftzug. Das in der Formel zum Ausdruck kommende Gleichgewicht wird so gestört und zu seiner Wiederherstellung muß neues Chlorcalcium hydrolysiert werden. Dieser Vorgang dauert so lange, bis schließlich überhaupt kein Chlorcalcium mehr im Schriftzug vorhanden ist. Nach Erreichung dieses Zeitpunktes, der je nach dem Chlorcalciumgehalt einer Tinte viele Jahre erfordern kann, ist dann aber auch der positive Chloridkern im Chloridbild verschwunden.

Betrachten wir noch ein weiteres Salz, das Eisentrichlorid, das sich ebenfalls, und zwar in solchen Eisengallustinten vorfindet, die (aus Ersparnisgründen) zu wenig Gallussäure oder Tannin, also einen Überschuß von Eisen enthalten. Bei der Alterung einer solchen Eisenchloridschrift verschwindet der positive Chloridkern in weit kürzerer Zeit als bei der Chlorcalciumschrift, da das Eisenchlorid infolge der schwächer basischen Eigenschaften des Eisens schneller der Hydrolyse unterliegt als das Calciumchlorid. Gleichzeitig fällt uns aber auf, daß hier der die Schriftzüge umgebende Chloridhof stärker (nicht verbreiteter!) ist als beim Chlorcalcium. Letztere Erscheinung weist darauf hin, daß infolge der rascheren Hydrolyse in der gleichen Zeit mehr Salzsäure an das umgebende Papier abgegeben wurde. Verfolgen wir aber nun einmal eine Chloridschrift, die schwerer hydrolysierbar ist als das Chlorcalcium, so werden wir ein gänzlich anderes Bild erhalten. Der positive Chloridkern wird noch vorhanden sein, aber, und dies ist für uns das Ausschlaggebende, ein Chloridhof kann nicht mehr wahrgenommen werden. Daraus ergibt sich, daß die Stärke der durch Hydrolyse zustande kommenden Salzsäureabwanderung aus einem Schriftzug in einem bestimmten Verhältnis zur Schnelligkeit der Chloridverteilung im Papier stehen muß, damit noch eine Chloridverbreiterung sichtbar wird.

Ein derartiges Verhalten, wie es zuletzt geschildert wurde, zeigen gewisse salzsaure Teerfarbstoffe wie Methylviolett und Methylenblau, die als salzsaure Salze besonders in Farbstofftinten zur Verwendung gelangen. Die genannten Farbstoffe sind verhältnismäßig stark basisch und unterliegen auf dem Papier bei normaler Alterung nur einer sehr langsamen Hydrolyse. Die Folge ist, daß diese Tinten stets ein scharfes, wenn auch infolge dauernden Chloridverlustes in der Stärke allmählich schwächer werdendes, positives Chloridbild liefern (s. Abb. 1, Zeile 5). Die zur restlosen Abwanderung des Chlorids benötigte Zeit schwankt je nach dem Farbstoffgehalt der Schrift zwischen 1 Jahr und 3 Jahren. Eine sichtbare Chloridverbreiterung findet also nicht statt, und ebenso wenig tritt auf der Rückseite des Papiers ein Chloridhof auf. Diese Farbstoffe zeigen schon bei der Einwirkung der Tintenaltersreagenzien ein so charakteristisches Verhalten, daß sie leicht als solche erkannt

werden. Es besteht also keinerlei Gefahr, daß ihr Chloridbild etwa den Anlaß zu einer fälschlichen Beurteilung ihres Alters bilden könnte.

Ebenso wie bei diesen Tinten ermöglicht es der Chloridgehalt dieser Farbstoffe auch bei Schriften, die mit sogenanntem echtem, also graphit-freiem Tintenstift geschrieben sind, deren Alter in gewissen Grenzen anzugeben. Enthält die Schrift jedoch Graphit, ist sie also mit einem sogenannten Kopierstift geschrieben worden, so ist eine Altersangabe nicht möglich, weil der Graphit bei der Herstellung des Chloridbildes nicht zerstört, also im Chloridbild von etwaigen Chloridspuren nicht unterschieden werden kann.

II. Der Einfluß des Papiers.

Im Hinblick darauf, daß die Wanderung des Chlorids und Sulfates nur in der den Papierbestandteilen anhängenden Wasserhaut erfolgen kann, erschien uns die Prüfung des Papiereinflusses von besonderer Wichtigkeit zu sein, zumal die Papiere, abgesehen von ihrer Dicke, größte Verschiedenheit in der Art der Faser-, Füll- und Leimungsstoffe sowie in der Art der maschinellen Bearbeitung aufweisen. Auch die mengenmäßige Zusammensetzung der Papiere ist ganz verschieden, wir haben Papiere untersucht, die im Kubikzentimeter 7,5, und solche, die im gleichen Volumen 335 mg Asche enthielten. Aber trotz aller dieser Unterschiede waren die Abweichungen in der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids und Sulfats so gering, daß sie die Beurteilung des Alters einer Schrift nicht in nennenswerter Weise zu beeinflussen vermochten.

Am augenfälligsten ist die Auswirkung der Papierdicke. Infolge der halbkugelförmigen Ausbreitung des Chlorids im Papier erfährt dasselbe bei dickeren Papieren eine raschere Abschwächung als in dünnem Papier, bei dem das Chlorid mehr zusammenbleibt. Die Dicke des Papiers äußert sich also auf das Chloridbild genau so, als wenn die Schrift mit einer chloridärmeren Tinte geschrieben worden wäre. Wir haben aber im 1. Teil dieser Abhandlung gesehen, daß Konzentrationsunterschiede für die Beurteilung des Alters einer Schrift ganz unwesentlich sind und daß keine Fehlbeurteilungen entstehen, wenn wir die Verbreiterung auch der feinsten Chloridschleier genügende Beachtung schenken (vgl. Abb. 2).

Eine merkwürdige, bisher noch ungeklärte Erscheinung wurde bei den Holzpapieren festgestellt. Es fiel uns auf, daß sämtliche Holzpapiere in unbeschriebenem Zustande, wenn von ihnen ein Chloridbild hergestellt wird, nie einen Chloridgehalt erkennen lassen, wie es bei den meisten anderen Papieren der Fall ist. Dieselbe Beobachtung kann gemacht werden, gleichgültig, ob bei der Herstellung des Chloridbildes mit salpetriger Säure oder mit Kaliumpermanganat oxydiert wird.

Wird nun aber ein solches Papier verascht, so kann bisweilen in der Asche mehr Chlorid nachgewiesen werden, als in der Asche eines nicht-holzhaltigen Papiers, welches bei der Chloridreaktion eine tiefdunkelgraue Färbung gegeben hatte. Da das Chlorid eines Holzpapiers aber auch nicht mit Wasser ausgelaugt werden kann, so liegt die Vermutung nahe, daß die Chloride chemisch gebunden werden. Damit steht in Einklang, daß das aus einem Schriftzug stammende Chlorid in weit kürzerer Zeit — bei Tinten mit mittlerem Chloridgehalt genügt 1 Jahr — verschwindet als bei Papieren, die keinen Holzstoff enthalten, und daß

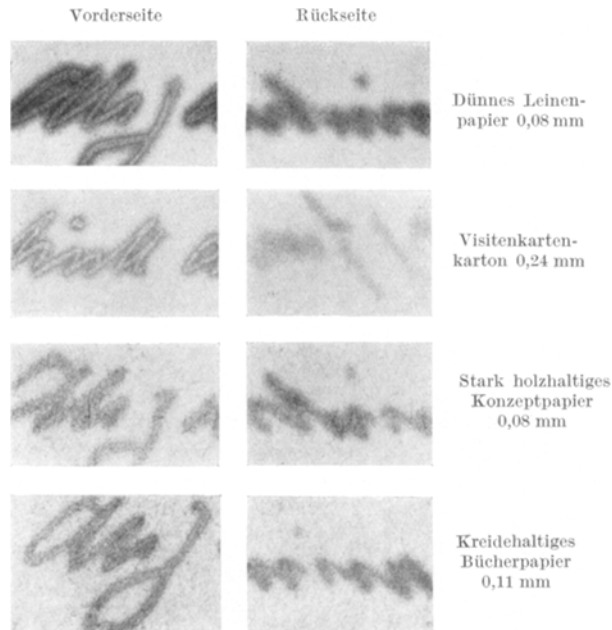


Abb. 2. Chloridbilder im Monat Juli gealterter Schriften auf 4 verschiedenen Papiersorten. Gleiche Tinte! (Widers Alizarintinte.)

offenbar auch die äußersten dünnen Randzonen eines Chloridbildes verschluckt werden. Ein Chloridbild auf einem Holzpapier erweckt daher einen weniger verbreiterten Eindruck, als wenn dieselbe Schrift sich auf einem holzfreien Papier befindet. Trotzdem geht die Diffusion des Chlorids, gemessen an der Zeitdauer des Erscheinens auf der Rückseite, auf Holzpapieren in normaler Weise vonstatten. Als weitere Eigentümlichkeit des Holzpapiers ist noch zu erwähnen, daß bei einer Eisengallustintenschrift eine helle Schriftmitte sich im Innern des Chloridbildes um so weniger ausbildet, je höher der Holzgehalt eines Papiers ist. Wenn man diese Besonderheiten des Holzpapiers bei der Beurteilung eines Chloridbildes berücksichtigt, so ist eine Fehlbeurteilung

kaum möglich. Es erübrigt sich sogar, in jedem Falle einer Urkundenuntersuchung das Papier besonders auf Vorhandensein von Lignin zu prüfen, da ein holzhaltiges Papier schon bei Anstellung der Chloridreaktion an der durch die salpetrige Säure bewirkten gelblichen Färbung

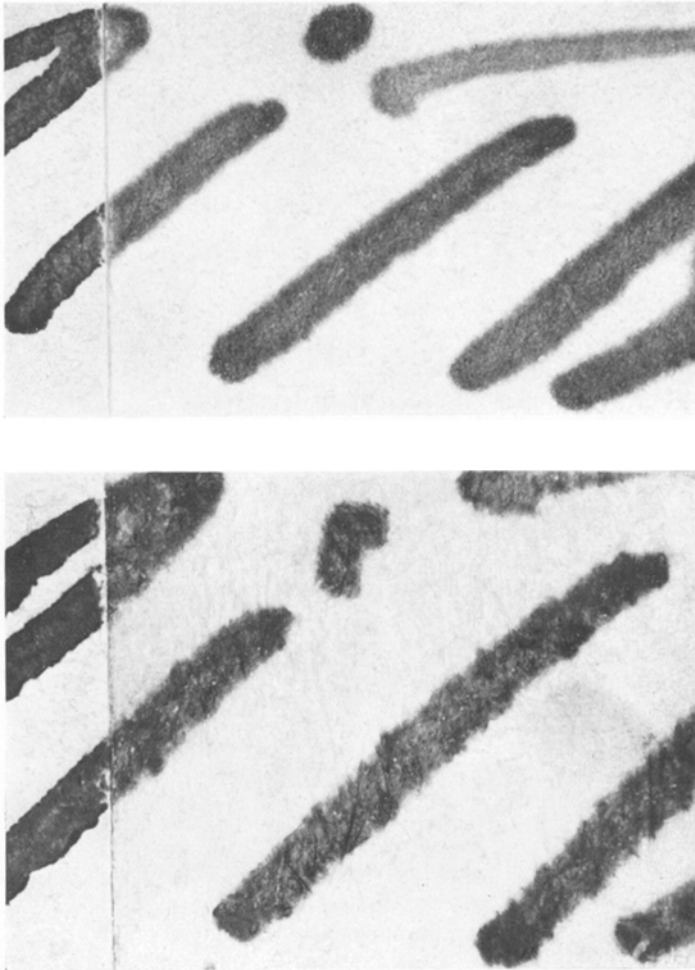


Abb. 3. Sulfatbilder 4 Jahre gealterter Schriften mit fein- und grobfasrigem Papier.

erkannt wird. Namentlich auch bei der Einwirkung des Kalilauge-Formalin-Reduktionsgemisches wird Holzpapier mit steigendem Lignin-gehalt zunehmend orange-gelb gefärbt.

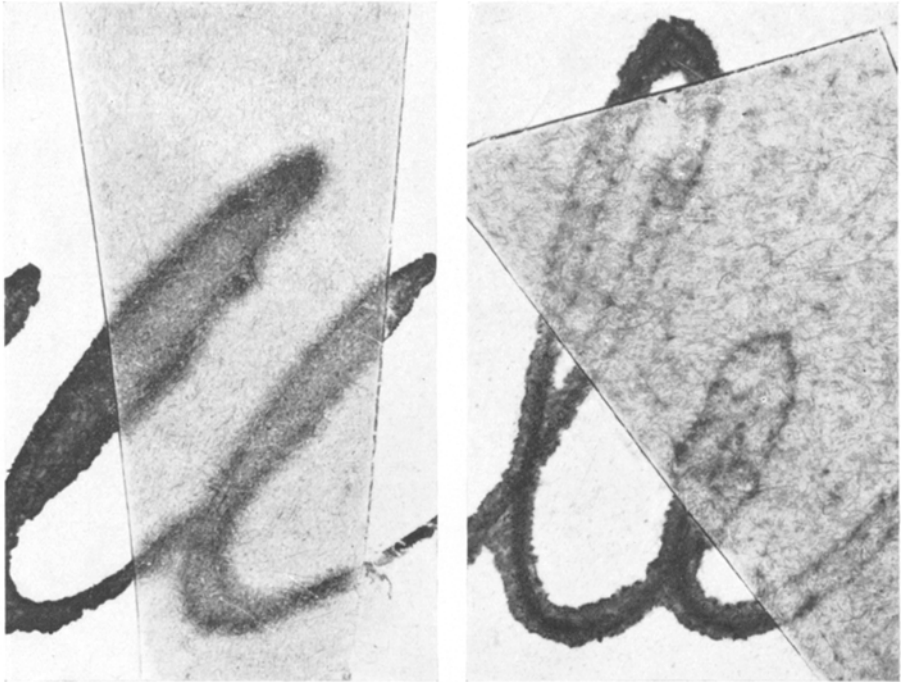
In anderer Weise wie beim Chloridbild macht sich der Einfluß der Papierart geltend auf die Ausbildung des Sulfatbildes. Da bei der Be-

urteilung von Sulfatbildern mit einer immerhin 8—15fachen Vergrößerung gearbeitet wird, so wirkt sich hier bereits die Fasergröße des Papiers erheblich aus, indem Sulfatbilder auf grobfaserigem Papier verbreiteter erscheinen als auf Papieren mit feinfaseriger Struktur (vgl. Abb. 3). Auf Sulfatbildern von Schriften, die auf sehr grobfaseriges Papier geschrieben sind, erkennt man auch deutlich, daß die Schwefelsäure längs einer aus dem Schriftzug herausragenden Papierfaser besonders leicht vorzudringen vermag. Die dadurch bedingte Unschärfe der Schriftkonturen täuscht dann eine stärkere Verbreiterung des ganzen Sulfatbildes vor.

Bezüglich der Veränderungen, die das Sulfatbild bei zunehmender Alterung einer Schrift erleidet, konnte die wichtige Feststellung gemacht werden, daß zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Altersformen vorkommen. Die eine Art der Alterung äußert sich in einer normalen Verbreiterung der Schwefelsäure: Der Rand des Sulfatbildes wird mit zunehmendem Alter verschwommener, das Bleisulfid nimmt eine stumpfe Farbe an, gleich als werde es vom Papier eingesogen, und verliert den frischen Oberflächenglanz, den das Sulfatbild einer jungen Schrift aufweist, und schließlich verschwindet mit der Zeit die homogene Struktur des Sulfatbildes durch teilweise Aufhellung dünn aufgetragener Schriftstellen unter Zurücklassung einzelner dunkler, in der Tonabstufung sanft verlaufender Schriftkleckse. Das charakteristische Merkmal der anderen Sulfatalterungsform bildet ein dunkles Schrifträndchen, das sich gleich bei der Niederschrift eines Schriftzuges einstellt. Diese Erscheinung ist unserer Erfahrung nach ausschließlich gebunden an Papiere mit schlechter Oberflächenleimung, wobei offenbar durch Capillarwirkung eine Art von Entmischung der Tinte stattfindet. Die Schwefelsäure dringt bis zum Schriftrand vor, während die Schriftmitte entsprechend an Schwefelsäure verarmt (s. Abb. 4). Im Laufe der Alterung der Schrift wird diese Schriftmitte dann durch normale Abwanderung der Schwefelsäure in Breite und Tiefe allmählich heller, was um so längere Zeit in Anspruch nimmt, je höher die ursprüngliche Schwefelsäurekonzentration innerhalb des Schriftzuges war. Besonders bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß das dunkle Sulfaträndchen bei diesem Alterungsprozeß wohl mit der Zeit unscharf wird, aber wahrscheinlich infolge ungenügender Zufuhr von Schwefelsäure aus dem Innern des Schriftzuges keine eigentliche Verbreiterung erfährt.

Zum Schlusse haben wir noch einer besonderen Art von Papieren Erwähnung zu tun, die durch einen Gehalt an kohlen-saurem Kalk ausgezeichnet sind. Ihr Vorkommen ist zwar äußerst selten, z. B. hatten wir ein Buchpapier dieser Art, hauptsächlich finden sie sich aber nur als Flachdruckpapiere. Die Schwefelsäure, die in einer Schrift enthalten

ist, verbindet sich naturgemäß mit der Kreide zu unlöslichem Calciumsulfat, das keiner Wanderung fähig ist, so daß das Sulfatbild auch noch nach Jahren völlig unverändert erscheint. Enthält ein Schriftzug aber Salzsäure, so bildet sich aus der Kreide des Papiere Chlorcalcium, das wiederum durch Hydrolyse freie Salzsäure abspaltet. Diese vermag von neuem Kohlensäure aus der Kreide zu vertreiben. Auf diese Weise tritt auch bei einem kreidehaltigen Papier eine Wanderung von Salz-



Gut geleimtes Papier

Schlecht geleimtes Papier

Abb. 4. Sulfatbilder einer Tintenschrift auf zwei verschiedenen Papieren, die 6 Tage lang bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit künstlich gealtert wurden.

säure ein, die uns allerdings gegenüber der Wanderung in einem normalen Papier verzögert erscheint (s. Abb. 2, Zeile 4).

Die Erkennung solcher kreidehaltiger Papiere ist bei einiger Aufmerksamkeit beim Einlegen der Schriftausschnitte in die Perchlorsäure an dem Auftreten von Kohlensäurebläschen möglich. Zuverlässiger ist jedoch die Durchführung einer Raschalterung, auf die wir noch im nächsten Abschnitt zu sprechen kommen werden. Die Annahme, die Wanderung der Salz- und Schwefelsäure könnte ähnlich wie durch die Kreide auch durch tierische Eiweißstoffe der Leimung beeinflusst werden, hat sich als nicht stichhaltig erwiesen.

III. Der Einfluß der Lagerung.

Wie man aus den folgenden Darlegungen ersehen wird, ist die Lagerung nahezu allein ausschlaggebend für die Form und die Wanderung des Chlorid- und Sulfatbildes, demgegenüber die durch Papier und Tinte

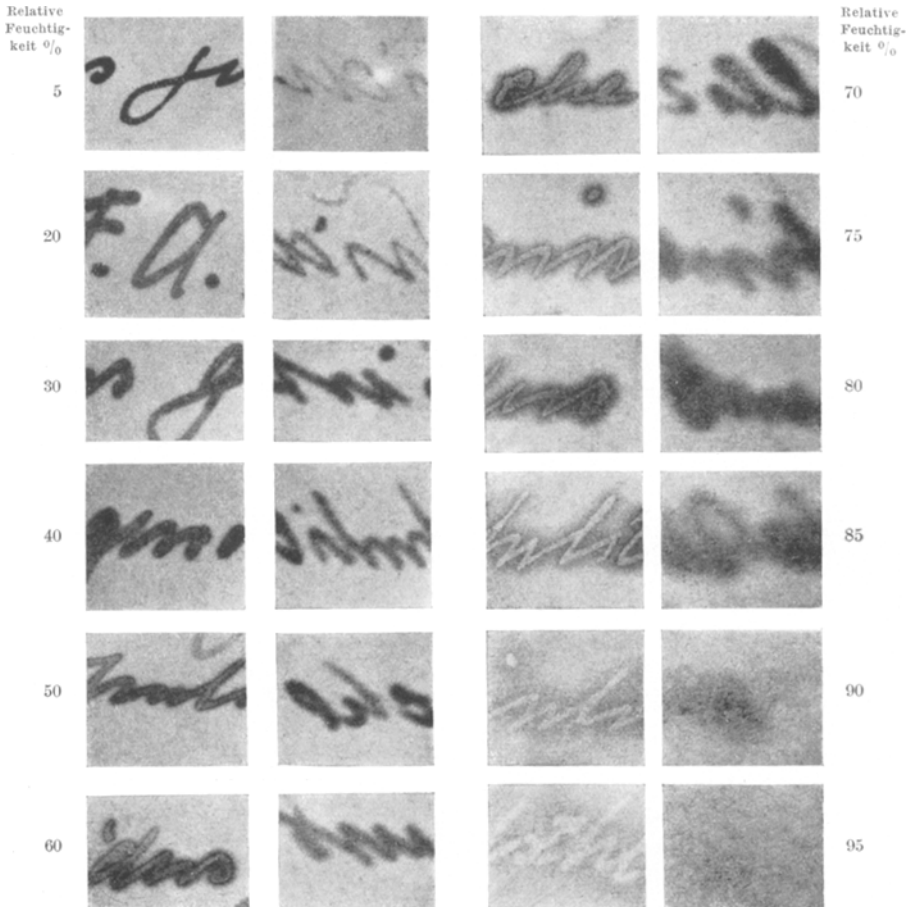


Abb. 5. Monatschloride von Schriften, die unter verschiedenen Wasserdampfdrucken aufbewahrt worden sind. (Widers Alizarintinte.)

hervorgerufenen Schwankungen völlig in den Hintergrund treten. Es ist einleuchtend, daß die Diffusion der Salz- und Schwefelsäure um so rascher sich vollzieht, je mehr Wasser zur Verfügung steht, d. h. je mehr Feuchtigkeit vom Papier aus der Luft aufgenommen wird. Eine Nachprüfung hat jedoch ergeben, daß hierbei die spezifische Wasseraufnahmefähigkeit eines Papieres nicht maßgebend ist, denn

selbst Papiere mit einem Unterschied in der Wasseraufnahmefähigkeit von 4% zeigten bei erhöhter Luftfeuchtigkeit unter sich keine Wanderungsverschiedenheit im Chlorid- und Sulfatbild. Die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit geschieht daher allein durch die Art der Lagerung oder, was in diesem Fall gleichbedeutend ist, durch die relative Luftfeuchtigkeit. In der Zeitschrift für Angew. Chem. 44, 645 (1931) haben *Mezger* und *Rall* zusammen mit dem Verf. eine Kurve zur Darstellung gebracht, in welcher die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids von der relativen Feuchtigkeit gezeigt wird. Da es jedoch schwer ist, aus dieser Kurve eine Vorstellung über die tatsächliche Verbreiterung der Salzsäure im Papier zu gewinnen, seien die zur Aufstellung der Kurve benutzten bildlichen Unterlagen in Abb. 5 wiedergegeben. Um die Abhängigkeit der Chloridwanderung von der relativen Feuchtigkeit zu prüfen, hatten wir seinerzeit ein

und dieselbe Tintenschrift einen Monat lang bei verschiedenen Wasserdampfdrücken aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden von allen Proben gemeinsam Chloridbilder hergestellt. Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß das Chlorid durch verschiedene relative Feuchtigkeit innerhalb eines Monats alle Stadien der Verbreiterung bis zur vollständigen Verteilung im Papier zu erreichen vermag. Verfolgen wir nunmehr,

um den Zusammenhang zwischen Lagerung und relativer Luftfeuchtigkeit kennen zu lernen, einmal die relative Luftfeuchtigkeit eines Wohnraumes, der im Winter geheizt wird, durch ein ganzes Jahr hindurch, so werden wir feststellen, daß die relative Luftfeuchtigkeit gegen Ende des Sommers ihren höchsten Wert erreicht, um dann von Beginn bis zum Ende der Heizperiode immer weiter abzusinken. In gleicher Weise wird sich denn auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids zufolge ihrer Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit verhalten. Auch hier ist es uns möglich, dies an Hand von Chloridbildern zu kontrollieren. Wir haben mehrere Jahre hindurch zu Beginn jeden Monats verschiedene Typen von Tinten auf Papier geschrieben und je nach Ablauf eines Monats von den Schriftproben Chloridbilder hergestellt. Aus der an diesen „Monatschloriden“ beobachteten Verbreiterung der Salzsäure wurde die Kurve Abb. 6 näherungsweise festgelegt. In der

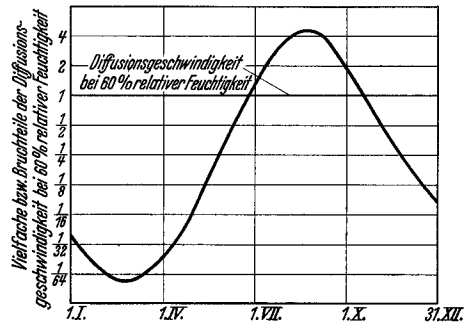


Abb. 6. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids und Sulfats von der Jahreszeit unter Zugrundelegung der relativen Feuchtigkeit eines im Winter geheizten Wohnraumes in Stuttgart im Jahre 1931.

weiteren Abb. 7 zeigen wir den absteigenden Ast der Jahreskurve belegt mit den damals angefertigten Chloridbildern. Die Kurve kann sich je nach den Witterungsverhältnissen in anderen Jahren etwas verschieben, in großen Zügen wird jedoch die auf- und absteigende Tendenz bestehen bleiben.

Für die Beurteilung des Alters einer Schrift sind diese jahreszeitlichen Unterschiede in der Chloridwanderung von größter Bedeutung.

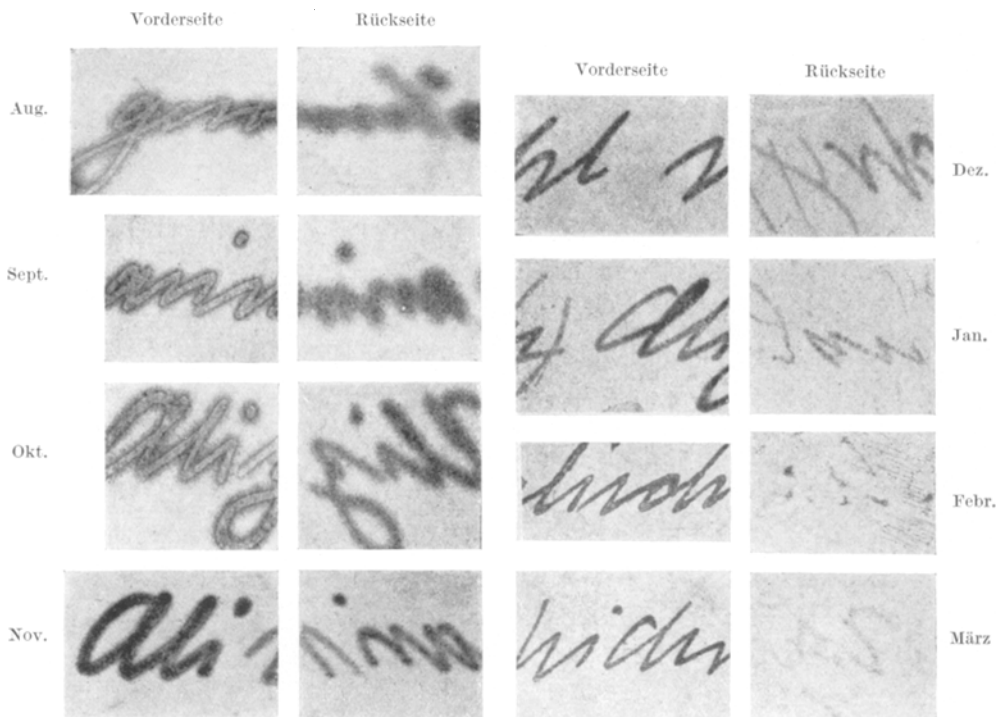


Abb. 7. Die Monatschloride zeigen den Einfluß der relativen Feuchtigkeit. Die Schrift (Widers Alizarintinte) lagerte je 1 Monat lang in einem trockenen Raum, der ab Mitte Oktober durch Zentralheizung erwärmt wurde.

Angenommen, wir erhalten im September ein Chloridbild, wie es in Abb. 2, Zeile 4 dargestellt ist. Wir wissen, daß im September die relative Luftfeuchtigkeit einen ihrer höchsten Beträge erreicht. Demnach kann die Schrift nach dem geringen Grade der Verbreiterung des Chlorids höchstens 10—14 Tage alt sein. Erhalten wir aber dasselbe Chloridbild im April, so muß das Alter der Schrift auf mindestens 3—4 Monate geschätzt werden, da, wie wir aus Abb. 7 gesehen haben, das Chlorid gegen Ende der Heizperiode nur noch so wenig wandert, daß es z. B. im März eben noch an den am stärksten geschriebenen Schriftstellen

die rückwärtige Papierseite erreicht. Diese Verzögerung der Wanderung wird noch deutlicher, wenn wir uns einmal Chloridbilder von Schriften ansehen, die über die ganze Dauer einer Heizperiode, wir bezeichnen sie als Winterchloride, in einem trockenen zentral geheizten Raum gelagert haben (Abb. 8). Ihre Verbreiterung entspricht etwa der Alterung des Chlorids während eines Monats zu Zeiten der höchsten relativen Luftfeuchtigkeit. Es dürfte interessieren, hiermit die gesamte Chloridalterung während einer Sommerperiode zu vergleichen. Solche „Sommer-

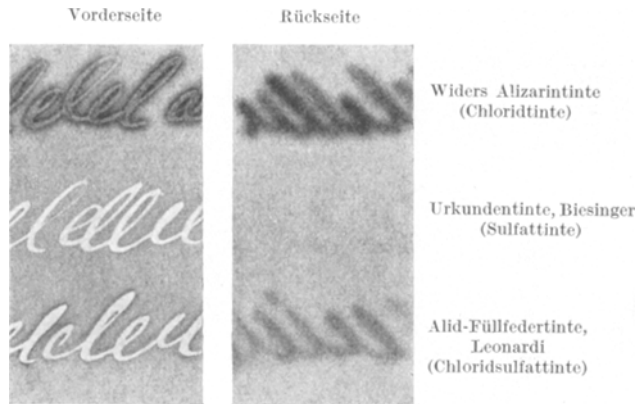


Abb. 8. Chloridbilder von Tintenschriften, die während der ganzen Heizperiode (7 Monate) in einem trockenen Raum aufbewahrt wurden.

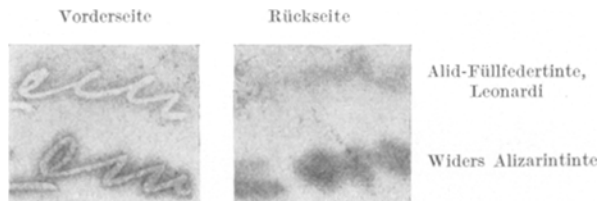


Abb. 9. Chloridbilder von Schriften, die über den Sommer bis zum Beginn der Heizperiode gealtert hatten.

chloride“ sind in Abb. 9 wiedergegeben. Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, daß die Alterung des Chlorids während eines Sommers — und dies gilt natürlich gleichermaßen für das Sulfat — praktisch der Alterung eines ganzen Jahres gleichgesetzt werden kann. Bei der Beurteilung älterer Schriften ist daher deren Alter nicht nach Jahren, sondern nach der Anzahl der überstandenen Sommer zu bemessen.

Diese einigermaßen konstanten, jahreszeitlich bedingten Wanderungsverhältnisse erfahren nun aber eine Überlagerung durch den Einfluß, den der Aufbewahrungsort bzw. dessen relative Feuchtigkeit auf die Alterung des Schriftstückes ausübt. Solche Unterschiede in der

relativen Luftfeuchtigkeit können z. B. auf die geographische bzw. klimatische Lage des Lagerungsorts zurückzuführen sein. So hat *Duyster* in der *Pharm. Tijdschr. v. Ned.-Indië* 10, H. 4 (1933) auf Java her-

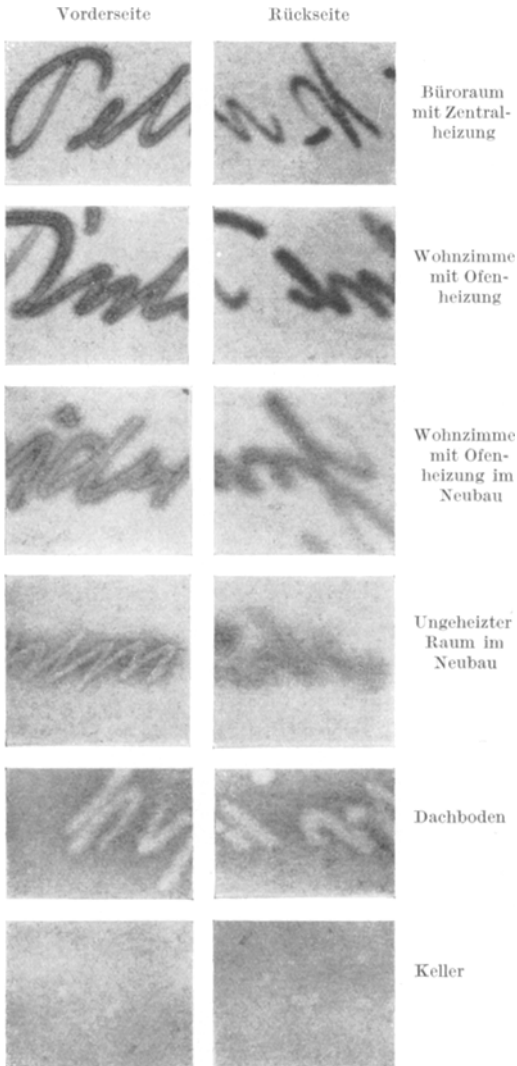


Abb. 10. Einfluß des Lagerungsorts auf die Verbreiterung des Chlorids in 1 Monat (Widers Allzarintinte).

gestellte Chloridbilder aus verschiedenen Zeitperioden veröffentlicht, die eine weit höhere Wanderungsgeschwindigkeit erkennen lassen als diejenigen, die wir z. B. in Süddeutschland normalerweise beobachten.

Noch weit größere Wanderungsunterschiede treten aber mitunter sogar innerhalb der verschiedenen Räumlichkeiten eines Hauses auf. So zeigen z. B. die Chloridbilder Abb. 10 Unterschiede in der Salzsäureverbreiterung, wie sie kaum größer gedacht werden können, und doch haben die zugehörigen Schriftproben nur einen Monat lang im Winter im Wohnraum, Dachboden und Keller gelagert! Man muß hierbei freilich berücksichtigen, daß diese Unterschiede gerade während der Wintermonate besonders kraß sind, weil hier durch die Heizung der Räume sehr niedrige Feuchtigkeitswerte erhalten werden. Der Aufbewahrungsort hat aber noch weiterhin zur Folge, daß auch die

Witterung die Wanderungsgeschwindigkeit ganz verschieden zu beeinflussen vermag. In Abb. 11 haben wir z. B. Monatschloridbilder von Schriften einander gegenübergestellt, die in den Monaten Juli und August

einerseits in einem Büroraum, andererseits auf dem Dachboden desselben Hauses gelagert wurden. Der Monat Juli war kalt und naß, und dies brachte es mit sich, daß die Schrift auf dem Dachboden, der mit der feuchten Außenluft in engster Verbindung steht, weit stärker alterte als die Schrift im Büro. Dieses Verhältnis verkehrte sich in das Gegenteil, als im darauffolgenden Monat eine verhältnismäßig warme und trockene Witterung eingetreten war. Die Schrift auf dem Dachboden zeigte

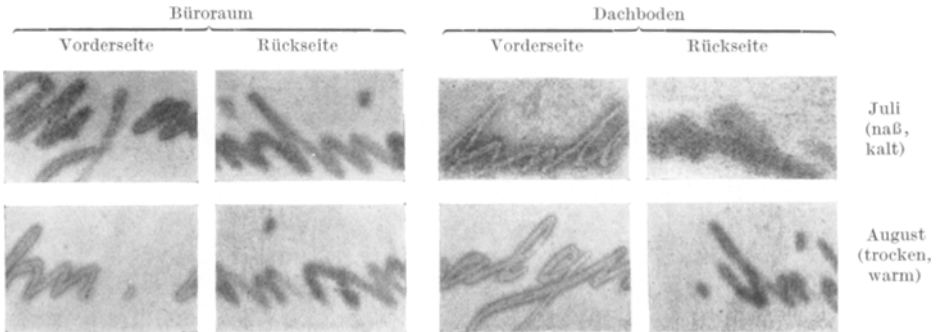


Abb. 11. Einfluß der Witterung je nach Lagerungsort verschieden. Monatschloride. (Widers Alizarintinte.)

daher nur noch eine ganz geringe Chloridwanderung, während das Chlorid im Büro, dessen Wände und Gegenstände gewissermaßen als Wasserspeicher wirkten, im wesentlichen die im Juli gezeigte Verbreitungsgeschwindigkeit beibehielt.

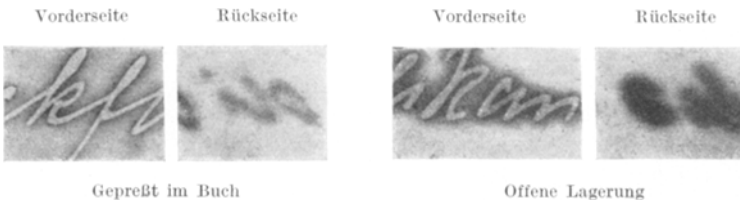


Abb. 12. Einfluß der Aufbewahrungsart einer Schrift, gezeigt an Monatschloriden.

In ganz ähnlicher Weise wirkt sich auch die Art und Weise der Aufbewahrung eines Schriftstückes auf die Schnelligkeit der Salzsäurewanderung aus. So zeigt Abb. 12 Chloridbilder von Schriften, die während des bereits erwähnten feuchtkalten Monats Juli zum Teil unter Pressung in einem Buch, zum Teil offen ausgebreitet, aber in demselben Raum aufbewahrt worden waren. Die offenliegende Schrift war allen Feuchtigkeitsschwankungen ausgesetzt und erweist sich daher infolge der feuchten Witterung erheblich verbreitert. Die Schrift im Buch dagegen, die von jedem raschen Wechsel der relativen Luftfeuchtigkeit geschützt ist, stand lediglich unter dem Einfluß der Feuch-

tigkeit, welche das Buch insbesondere schon in dem der Lagerung der Schriftprobe unmittelbar vorausgehenden Zeitabschnitt allmählich angenommen hatte. Ihr Chloridbild zeigt daher eine wesentlich geringere Verbreiterung.

Wenn man diese großen, durch Lagerung entstehenden Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids betrachtet, so könnte man den Eindruck gewinnen, daß eine absolute Altersbestimmung nie möglich sei, da doch dem Gutachter in den wenigsten Fällen bekannt sein wird, wo und in welcher Weise die Urkunden aufbewahrt worden sind. Glücklicherweise verfügen wir nun über zwei absolut zuverlässige Warneinrichtungen, die uns eine zu rasche anormale Alterung anzuzeigen vermögen. Es ist bekannt, daß die Schwefelsäure bei mittlerer relativer Luftfeuchtigkeit von etwa 60—70% nur einer äußerst langsamen Wanderung unterliegt. In einem trockenen, im Winter geheizten Raum sind günstigstenfalls nach Ablauf von 2 Jahren unter der Lupe die ersten Spuren einer beginnenden Unschärfe erkennbar. Bei jeder darüber hinausgehenden Steigerung der relativen Luftfeuchtigkeit beginnt aber die Schwefelsäure sofort merkbar zu wandern. Beträgt diese Wanderung auch nur Bruchteile eines Millimeters, so täuscht diese Verbreiterung angesichts der sonstigen langsamen Wanderung der Schwefelsäure ein Schriftalter von mehreren Jahren vor. Gegenüber dem Chlorid, bei dem eine solch geringe Wanderung für die Beurteilung des Schriftalters kaum von Bedeutung wäre, ist also das Sulfat gegen Feuchtigkeitseinflüsse außerordentlich empfindlich. Demzufolge ist auch das Sulfatbild zu einer absoluten Altersbestimmung nicht verwendbar. Wertvollste Dienste leistet es dagegen bei der absoluten Altersbestimmung nach dem Chloridbild, weil es uns anzeigt, ob die betreffende Schrift normal gealtert ist oder nicht. Aus diesem Grunde muß bei jeder absoluten Altersbestimmung ein Sulfatbild angefertigt werden. Sind auf einem Chloridbild noch aus der Tinte stammende Chloridspuren sichtbar und zeigt gleichzeitig das Sulfatbild verschwommene Konturen, so muß das Schriftstück dem Einfluß erhöhter Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen sein, denn eine Verschwommenheit des Sulfatbildes tritt normalerweise erst nach Jahren ein, nachdem das Chlorid im Papier längst gleichmäßig verbreitert ist. Die bei dem Chloridbild beobachtete Verbreiterung der Salzsäurespuren kann daher in einem solchen Fall nicht als Grundlage für die Altersbestimmung dienen.

Eine übernormal rasche Alterung eines Chloridbildes wird uns aber noch durch eine andere Erscheinung angezeigt. Bei sehr rasch gealterten Tinten kann nämlich beobachtet werden, daß das Chloridbild bei weitem keine so helle Schriftmitte erhält, wie dies bei gleicher Verbreiterung des Chlorids nach langsamer Alterung der Fall ist. Diese Erscheinung kann schon bei Schriften festgestellt werden, die in Räumen aufbewahrt

wurden, welche nur geringe Unterschiede in der relativen Luftfeuchtigkeit aufweisen. So ist z. B. auf Abb. 13 zu erkennen, daß das weniger verbreiterte Chloridbild der in einem trockenen Büroraum im Monat Juli aufbewahrten Schrift eine hellere und nach außen schärfer abgegrenzte Schriftmitte aufweist, als das Chloridbild derselben Schrift, die im gleichen Monat in einem kleineren und infolge größerer Fensterfläche feuchteren Raum gelagert hatte. Wäre das letztere Chloridbild

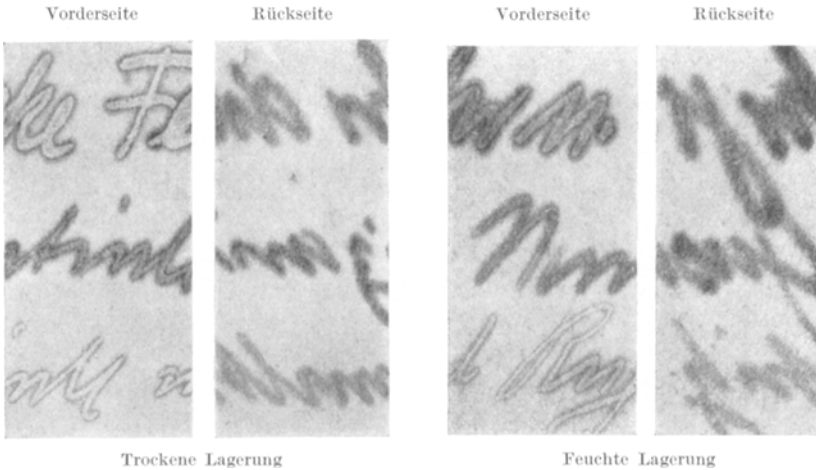


Abb. 13. Monatschloride in Räumen unterschiedlicher Feuchtigkeit gelagert, zeigen Unterschiede in der Helligkeit des negativen Chloridbildes.

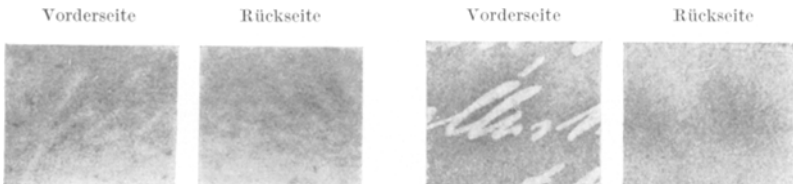


Abb. 14. Chloridbild nach feuchter, 1 Monat dauernder Lagerung der Schrift.

Abb. 15. Chloridbild nach trockener, 2 Jahre dauernder Lagerung der Schrift.

durch ebenso langsame Alterung entstanden, so müßte im Gegenteil die negative Schriftmitte infolge der vorgeschritteneren Verbreiterung der Salzsäure noch heller erscheinen als die Schriftmitte des ersten Chloridbildes. Ein weiteres charakteristisches Beispiel, wie es manchmal in praktischen Fällen angetroffen wird, zeigen wir noch in Abb. 14. Es ist ein Chloridbild, das nahezu das Endstadium der Salzsäureverbreiterung erreicht hat und sehr stark verschleiert erscheint. Seine negative Schriftmitte ist nach außenhin völlig verschwommen und im ganzen gräulich, wie sie bei normaler Alterung (vgl. Abb. 15) nie angetroffen wird.

Bei der Beurteilung solcher Chloridbilder ist allerdings zu beachten, daß eine helle Schriftmitte bei Eisengallustinten sich um so später ausbildet, je höher der Chloridgehalt oder, da die Summe der anwesenden Salz- und Schwefelsäure dem Eisengehalt einigermaßen äquivalent ist, je niedriger der Schwefelsäuregehalt sich bemißt. Aus diesem Grunde haben wir unser Augenmerk hauptsächlich darauf zu richten, ob die negative Schriftmitte nach außen scharf oder verschwommen ist. Sofern dies berücksichtigt wird, ist die negative Schriftmitte ein zuverlässiger Anhaltspunkt für die Schnelligkeit der stattgefundenen Wanderung. Wir haben beobachtet und durch entsprechende Versuche auch bestätigt gefunden, daß ein durch übernormale Feuchtigkeit verschleiertes negatives Chloridbild selbst durch nachfolgende längere und trockene Lagerung der Schrift in der Helligkeit sich nicht oder kaum mehr verändert, wie auch umgekehrt eine trocken gealterte Schrift, die eine helle Schriftmitte im Chloridbild liefert, sich durch Erhöhung der Luft-



Abb. 16. Chloridbild einer Schrift, die zuerst langsam (s. Abb. 8, Zeile 2), dann künstlich rasch gealtert wurde.

feuchtigkeit nicht mehr derart verändern läßt, daß die helle Schriftmitte des Chloridbildes nunmehr ein graues Aussehen erhielt. Wir zeigen zum Beweis in Abb. 16 ein Chloridbild, das während eines Winterhalbjahres eine rein weiße Schriftmitte ausgebildet hatte (vgl. Abb. 8, Zeile 2). Sämtliche Chloridreste aus der Tintenschrift waren verschwunden, da die Tinte nur Spuren von Chlor, dagegen sehr viel Schwefelsäure enthielt. In diesem Alterungsstadium wurde die Schrift 10 Tage lang einer relativen Feuchtigkeit von 95% ausgesetzt, wodurch die

Schwefelsäure weiter nach außen drang. Wir bezeichnen dieses Verfahren als „künstliche Raschalterung“, die namentlich auch in solchen Fällen mit Vorteil anzuwenden ist, wenn geprüft werden soll, ob in einem Papier eine Wanderung überhaupt möglich ist. Im obigen Fall wurde nun das die weiße Schriftmitte ursprünglich umgebende Chlorid des Papiers infolge der übernatürlich hohen Feuchtigkeit nicht vollständig nach außen gedrängt, sondern verblieb zum Teil in der Verbreiterungszone der Schwefelsäure. In der Abb. 16 ist dieser grauweiße Saum am Rande der ursprünglichen Schrift deutlich erkennbar, während die schon vorher ausgebildete scharfe Mitte erhalten blieb.

Die Befürchtung, eine absolute Altersbestimmung aus dem Chloridbild sei infolge der Ungewißheit über die Art der Lagerung unmöglich, erweist sich also als unbegründet, sofern das Sulfatbild bzw. die negative Schriftmitte zur Beurteilung mit herangezogen werden. Im übrigen werden wir eine Angabe über den Zeitpunkt der Niederschrift eines Schriftstückes stets in so weiten Grenzen halten, daß kleine Schwankungen in der Wanderungsgeschwindigkeit, die durch die Art der Tinte,

des Papiers, der Aufbewahrung und Witterung bedingt sind, und die durch das Sulfatbild bzw. die negative Schriftmitte noch nicht angezeigt werden, darin ihre Berücksichtigung finden.

Literaturverzeichnis.

Duyster, Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië **10**, H. 4 (1933). — *Heess*, 2. Mitt. Arch. Kriminol. **96**, 13 (1935) — 3. Mitt. In Bearbeitung für Arch. Kriminol. **100**. — *Mezger, Heess, Rall*, Die chemische Identifizierung und Altersbestimmung von Tintenschriften. *Türkel*, Beiträge zur kriminalistischen Symptomatologie und Technik. Graz 1931. — *Mezger, Rall, Heess*, Angew. Chem. **44**, 645 (1931). — *Mezger, Heess, Rall*, Umschau **37**, 520 (1933). — *Mezger, Rall, Heess*, 1. Mitt. Arch. Kriminol. **92**, 105 (1933).

Eine handliche Reproduktions- und Einstellvorrichtung für Kleinkameras.

Von

Dr. Franz Josef Holzer, Innsbruck.

Mit 2 Textabbildungen.

Wer zu wissenschaftlichen Zwecken Aufnahmen kleiner Gegenstände oder Reproduktionen mit der Kleinkamera machen will, braucht entweder Vorsatzlinsen oder Mattscheibeneinstellung mit entsprechenden Zwischenringen. Das Auswechseln der Mattscheibeneinstellung gegen die Kamera ist nicht immer einfach, und namentlich, wenn eine größere Anzahl von Aufnahmen hintereinander zu machen sind, wird das fortwährende Abnehmen von Einstellvorrichtung und Kamera umständlich und zeitraubend und ist auch für die Kamera nicht sehr schonend. Daher bedeutet eine entsprechende automatische Auswechsellvorrichtung eine erhebliche Verbesserung.

Leitz hat zu diesem Zwecke für die Leika eine Drehscheibe nach Art eines Mikroskoprevolvers herausgebracht, die ein rasches Wechseln ermöglicht. Der Apparat ist aber ziemlich groß und zum Transport nicht sehr bequem.

Für den gerichtlichen Mediziner, der öfters auswärts zu obduzieren und ohnedies meist genug zu schleppen hat, ist eine handliche und kleine Vorrichtung besser zusagend. Deshalb habe ich mir eine Vorrichtung konstruiert und durch einen geschickten Mechaniker ausführen lassen, die klein und handlich an jedem Stativ angebracht und in jeder Lage verwendet werden kann.

Das Prinzip ist ein Schlitten, gerade groß genug, Kamera und Mattscheibe zu tragen. Am unbeweglichen Schlittenunterteil werden Optik