

Der mikroanalytische Nachweis von Kupfer mit Dithiooxamid als Grundlage einer neuen Methode der Schußentfernungsbestimmung

Harald KIJEWSKI und Michael MÖHLE
Institut für Rechtsmedizin der Universität Göttingen (BRD)

Eingegangen am 9. Juli 1975

A Micro Copper Analysis with Dithiooxamide as the Basis of a New Method of
the Determination of Gunshot Firing Distances

Summary: The determination of gunshot firing distances up to 160 cm is possible by means of a simple micro copper analysis. From a comparison of accurately known standards with the results from spot analysis by dithiooxamide it is possible to make, without additional instrumentation, a semiquantitative estimation of the copper content. The copper powder from bullet reaching the target is a function of muzzle to target distance. The experiments where analysed by flying spot densitometrie with a TLD 100 and the scatter of the data was determined statistically. This enables the method to be applicable in a very accurate way. The limitations of the method and possible perturbations are discussed and the results from this work are compared with the data obtained by other authors and by different methods.

Zusammenfassung: Mit einer einfachen Methode des mikroanalytischen Kupfernachweises ist es möglich, Schußentfernungsbestimmungen im Entfernungsbereich von 1 - 160 cm durchzuführen. Die in der Tüpfelanalyse mit Rubeanwasserstoff gebildeten Fabrkomplexe gestatten im Vergleich mit einer Standardreihe sogar schon visuell halbquantitative Aussagen über den Kupfergehalt in der Umgebung der Einschußöffnung. Die das Zielfeld erreichende Menge des Kupferabriebs ist eine Funktion der Entfernung. Die Versuchsreihen wurden mit dem TLD 100 nach dem "flying spot"-Verfahren densitometrisch ausgewertet und die Streuung statistisch bestimmt. Mit dieser Ergänzung liefert die Methode quantitative Ergebnisse. Die Grenzen des Verfahrens und die Möglichkeit von Störeinflüssen werden erörtert und die eigenen Ergebnisse mit denen anderer Verfahren und Autoren verglichen.

Key words: Schußentfernungsbestimmung - Schuß, Tüpfelanalyse - Schuß, flying spot Methode

Der Trend zur Anwendung moderner Analysengeräte in der forensischen Medizin hat nicht nur positive Aspekte. HENSEL wies sehr drastisch daraufhin, daß die junge Generation der Gerichtsmediziner offenbar nicht mehr ohne Gaschromatographen, NMR-Geräte oder Computer arbeiten könne: "When these machines break down - and they frequently do - the helpless scientist has nothing to fall back upon except

a hastily summoned mechanic". Auch in Deutschland stellt der sprunghafte Fortschritt der analytischen Technik die rechtsmedizinischen Institute vor nicht geringe Probleme. Es dürfte keinem Institut mehr möglich sein, der Entwicklung der Technik auf allen Gebieten zu folgen.

Die Entwicklung der Methoden der Schußentfernung macht diesen Trend besonders deutlich. FRITZ unterschied noch Einschuß und Ausschuß mit Hilfe einer mikrochemischen Methode. BAYLE wandte 1928, GERLACH 1933 die Spektralanalyse, EIDLIN die Röntgenanalyse zum Nachweis von Einschußverletzungen an. SCHÖNTAG gelang 1956 die Schußentfernungsbestimmung bis zu 1,50 m durch Verbesserung des spektralanalytischen Verfahrens. Als bisher aufwendigstes Verfahren schlugen BAUMGÄRTNER *et al.* (1963) die Neutronenaktivierungsanalyse vor. Eigene Untersuchungen (KIJEWSKI und LANGE) sprechen für überlegene Empfindlichkeit der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie. Ein Überblick über diese Entwicklung wird in den Monographien von SELLIER gegeben. Alle diese Verfahren sind sehr aufwendig; eine einfache, im Labor "von kurzer Hand" ausführbare und dennoch hinreichend genaue Methode zur Schußentfernungsbestimmung fehlt jedoch bis heute.

Im Folgenden wird ein quantitatives Verfahren zur Schußentfernungsbestimmung vorgestellt, das mit einfachsten Hilfsmitteln durchgeführt werden kann und für den Entfernungsbereich von 0 - 160 cm gut reproduzierbare Werte liefert. Beim Durchtritt eines Projektils durch den Lauf wird Metall vom Geschoßmantel abgerieben und durch die Pulvergase mitgerissen. Neben Nickel erwies sich das Element Kupfer für die Mikroanalyse am geeignetsten. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Menge des Kupferabriebs am Ziel eine Funktion der Entfernung. Im Folgenden soll über das auf dieser Grundlage basierende Verfahren berichtet und eine Analyse der Fehlermöglichkeiten und einige Nebenfunde, die bei der Durchführung der Experimente anfielen, mitgeteilt werden.

MATERIAL UND METHODE

Für Vergleichsschüsse bei bekannten Entfernungen wurden Handfeuerwaffen verschiedenen Typs verwandt. Es handelte sich um die Pistolen Walther PP Kaliber 7,65 mm, Radom Kaliber 9 mm, das Armeegewehr G 3 Kaliber 7,62 und die Maschinenpistole MP "Uzi" Kaliber 9 mm.

Geschossen wurde mit der Pistole "Radom" aus 5 cm, 10 cm, 40 cm, 60 cm, 80 cm, 1,00 m und 1,20 m; bei der Maschinenpistole wurde zusätzlich aus Entfernungen von 1,40 m und 1,80 m gefeuert. Die Entfernungen über 1 m wurden bei Schüssen mit der Walther-Pistole von vornherein weggelassen. Mit dem Gewehr G 3 wurden Schüsse bis zu einer Entfernung von 2,60 m abgegeben, da bei dieser Waffe eine Bestimmung auch größerer Schußentfernungen möglich zu sein schien.

Zur Ermittlung des Fehlers bei Wiederholmessungen wurden 5 Schüsse Kaliber 9 mm bei gleicher Schußentfernung (SE = 40 cm) abgegeben. Außerdem wurden aus dieser Entfernung 4 Schüsse mit reduzierter Pulverladung abgegeben.

Zur Messung der Geschwindigkeit diente eine Meßanordnung der Firma Reiff. Die Probennahme erfolgte wie bei SELLIER (1967) beschrieben.

Für die weitere analytische Behandlung war es erforderlich, das beschossene Material zu veraschen. Da die für die mikroanalytische Bestimmung relevanten Elemente Kupfer und Nickel hohe Schmelz- und Siedepunkte haben, sollten bei vorsichtiger thermischer Veraschung Substanzverluste hinsichtlich dieser beiden Elemente nicht auftreten. Die eine Hälfte der ausgeschnittenen Proben wurde in einem Tiegelofen, die andere Hälfte in einem Kaltveraschungsgerät LTA 100 der Firma Tracerlab verascht. Zur Veraschungstechnik siehe z.B. SCHWAB.

Die anorganischen Rückstände sowohl der Veraschung mit dem Glühofen als auch der "Kaltveraschungsanlage" wurden jeweils in 200 µl 1n HCl aufgelöst. Es erwies sich als vorteilhaft, die Rückstände vor der Auflösung in verschleißbare Zentrifugengefäße der Firma Eppendorf Nr. 81410 einzubringen. Die konische Form dieser Gefäße begünstigt die Sedimentation von eventuell vorhandenen Veraschrückständen und erleichtert die Probennahme. Der Totraum über der Flüssigkeit ist klein.

Für die Absolutbestimmung der Cu-Konzentrationen wurden 3-Verdünnungsreihen hergestellt und zwar mit jeweils 10; 1; 0,2; 0,1; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002 und 0,001 (µg)/(µl). Das Tüpfeln erfolgte nach der etwas modifizierten Vorschrift von FEIGL mit einer 7 µl Glaskapillare bzw. einer Eppendorfpipette mit 10 µl Hubvolumen auf aschearmes Filterpapier. Die Pipette sollte sehr langsam ausgedrückt werden um eine "Überflutung" der Cellulosefasern zu vermeiden.

Der Tüpfelfleck wird über konzentrierter Ammoniak-Lösung geräuchert und mit einem Tropfen alkoholischer Dithiooxamid-Lösung (Rubeanwasserstoff) versetzt. Dabei bildet sich je nach Konzentration ein grüner bis schwarzer Komplex. Die Nachweisgrenze für Kupfer liegt nach FEIGL bei 6 ng, die Grenzkonzentration bei $1 : 2,5 \cdot 10^6$. Außer Cu reagieren auch Kobalt, Eisen, Nickel unter Bildung farbiger Komplexe. Über Störungen und ihre Konsequenzen für die Schußentfernungsbestimmung ist weiter unten berichtet.

Bestimmung der Cu-Konzentration

Die Farbintensitäten der Tüpfelflecke fallen mit steigender Schußentfernung sehr schnell ab. Deshalb ist bereits durch visuellen Vergleich eine Abschätzung der Schußentfernung und der im Tüpfelfleck enthaltenen Cu-Menge möglich. Eine Verfeinerung der Methode ist durch Eichtüpfeln bei Zwischenentfernungen möglich.

Zur Objektivierung und Fehlerkontrolle des subjektiven Farbintensitätsvergleichs sollten die Tüpfelflecke photometriert werden. Da die Farbflecke unterschiedlich groß und die Farbintensität nicht homogen ist, ist eine Integration über die ganze Fläche erforderlich. Dies gelang mit dem "flying spot"-Verfahren mit dem TLD 100-Gerät der Firma Vitatron.

Vor der Messung wurde der Schreiber so eingestellt, daß der intensivste Tüpfelfleck maximalen Ausschlag bewirkte. Die Messungen wurden in Vorversuchen sowohl in Reflexion, als auch im Durchlicht durchgeführt. Dazu wurde das Filterpapier zwischen Glasplatten fest eingepreßt (um ebene Oberflächen zu erhalten). Die Reflexionsverluste an den zusätzlichen Oberflächen von etwa 10% wurden in Kauf genommen. Die Streuung an der rauhen Oberfläche wirkte sich viel stärker aus als die Reflexionsverluste an den zusätzlichen Oberflächen. Dabei ergab sich das unerwartete Resultat, daß die Messung im Durchlicht (also durch das Filterpapier hindurch) genauere und empfindlichere Ergebnisse lieferte als in Reflexion. Daraufhin wurde für alle weiteren Messungen Durchlicht verwendet.

Es wurden Lösungen mit jeweils 10 ppm von Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen angesetzt. Farblösungen dieser Kationen mit Rubeanwasserstoff wurden nach der Vorschrift von DRAGOMIRETZKY *et al.* (1968) hergestellt. Damit diese Farbkomplexe in Lösung bleiben, wurde den Ansätzen 100 mg Gummiarabicum als Schutz-

kolloid zugesetzt. Das Absorptionsverhalten der Farbkomplexe wurde mit einem Zweistrahlphotometer der Firma Zeiss im Wellenlängenbereich zwischen 812 nm und 380 nm ausgemessen.

Enthält das unbeschossene Material Kupfer (Cu) oder ein anderes Element, das farbige Komplexe bildet, dann sind die im Blindwert gemessenen Flächeneinheiten von allen anderen Meßergebnissen abzuziehen. Ist die Cu-Konzentration im Material nicht konstant, so ist eine Alternativauswertung angezeigt. Der Fehler kann reduziert werden, wenn derjenige Blindwert subtrahiert wird, bei dem die Auftragungen der Flächeneinheiten gegen die Schußentfernung (s.u.) einen glatten Kurvenverlauf zeigt. In den hier bearbeiteten Beispielen war eine Alternativauswertung nicht erforderlich.

Zur statistischen Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode wurden Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Für die Berechnungen wurde ein Hewlett-Packard-Rechner HP-45 verwandt.

ERGEBNISSE

Eichkurven und Nachweisgrenzen

Die bei der Integration erhaltenen Flächeneinheiten (FE) wurden gegen die Kupfer (Cu)-Menge doppeltlogarithmisch aufgetragen und mit Hilfe dieser Eichkurve der Cu-Gehalt in den Tüpfelflecken der Schußversuche bestimmt.

In Abbildung 1 wurde die Cu-Menge im Schmauchhof gegen die Schußentfernung

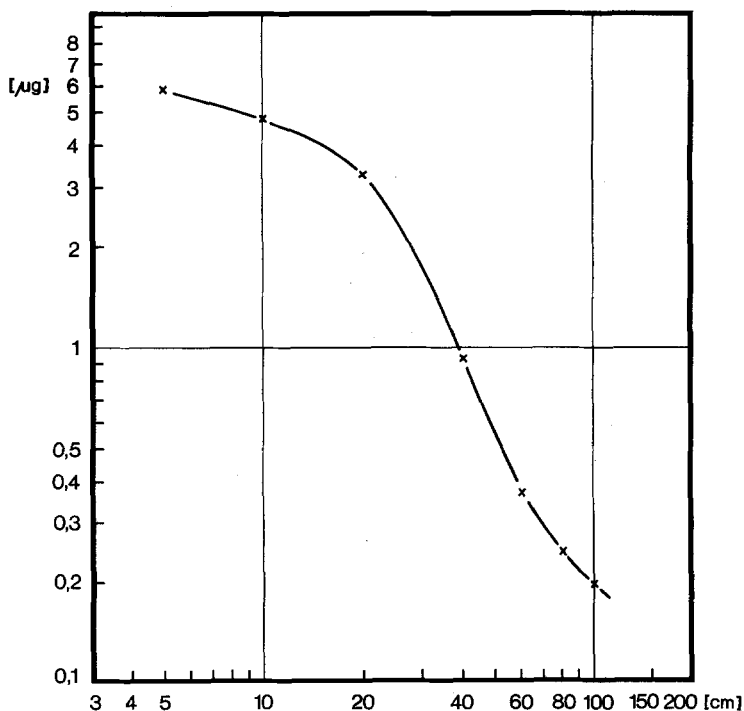


Abb. 1. Kupfermenge am Ziel als Funktion der Schußentfernung (umgerechnet auf den ganzen Schmauchhof) Außendurchmesser 85 mm, Innendurchmesser 15 mm, Pistole "Radom" 9 mm

doppelt-logarithmisch aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ist etwa wie zu erwarten, das Abknicken bei 80 cm könnte eventuell durch eine Blindwertkorrektur vermieden werden (siehe Diskussion).

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse bei Verwendung der Maschinenpistole (Uzi) und des Gewehrs (G 3) gegenübergestellt. Der Kurvenverlauf ist für beide Waffen etwa gleich. Für 5 cm und 10 cm Schußentfernung liegen für das Gewehr keine Meßergebnisse vor, da durch den hohen Gasdruck der Stoff Zerrissen worden war. Als Nebenbefund sei erwähnt, daß bei Beschuß eines vierfach gefalteten Stoffes (SE = 20 cm) Pulverschmacha Lagerungen auch auf der vierten Schicht zu beobachten waren. Der Pulverschmauch wird durch den hohen Gasdruck durch mehrere Stoffschichten hindurchgetrieben.

Wie man aus Tabelle 1 sieht, hat die Waltherpistole bei einer Schußentfernung von 20 cm den geringsten Cu-Auswurf, die Pistole Radom den höchsten. Bei einer SE von 100 cm ist die Cu-Menge beim G 3 am höchsten, die MP und die Radom dagegen haben etwa die gleichen Cu-Werte. Bei der Pistole "Radom" ist der starke Intensitätsabfall zwischen 40 und 60 cm SE auffällig.

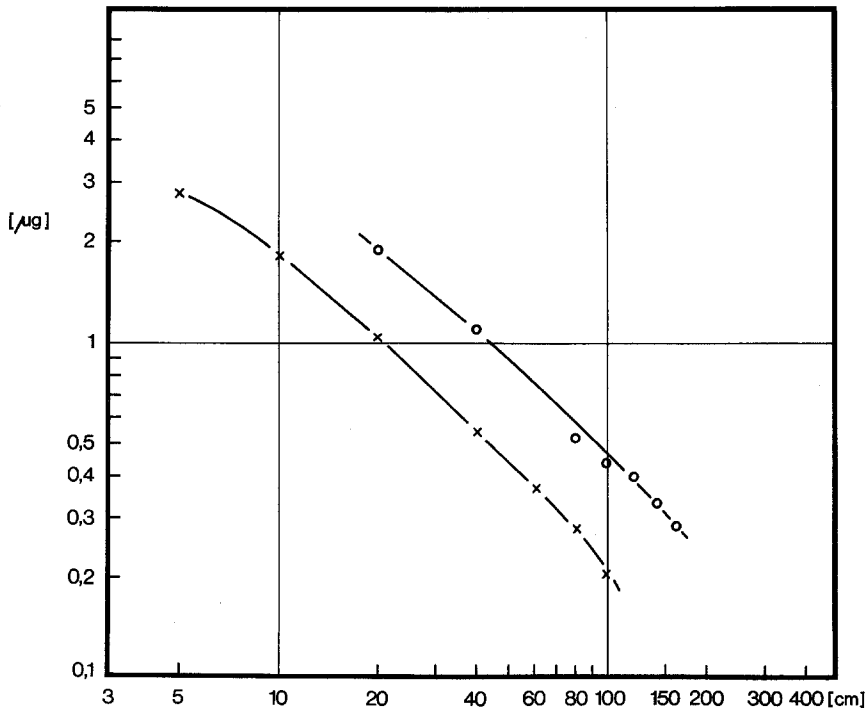


Abb. 2. Kupfermenge am Ziel als Funktion der Schußentfernung, x Maschinenpistole "Uzi" Kal. 9 mm, o Gewehr G 3, Kal. 7,62 mm (Schmauchhof wie bei Abb. 7)

Tabelle 1. Kupfermengen am Ziel in Abhängigkeit von der Schußentfernung für verschiedene Waffen (Mengenangaben in μg). Zur Analyse kamen 2 x 1/4 Kreisring, Innendurchmesser 15 mm, Außendurchmesser 85 mm (Die Werte wurden auf den ganzen Schmauchhof umgerechnet)

Schußent- fernung (cm)	Pistole	MP "Uzi"	Gewehr G 3 7,62 mm	Pistole
	Walther 7,65 mm			Radom 9 mm
5	2,30	2,79	--	5,9
10	0,59	1,80	--	4,8
20	0,12	1,07	1,90	3,3
40	0,038	0,54	1,10	0,93
60	--	0,37	--	0,38
80	--	0,28	0,52	0,25
100	--	0,21	0,45	0,20
120	--	--	0,40	0,14
140	--	--	0,33	--
160	--	--	0,28	--

DISKUSSION

Fehlerabschätzung des Verfahrens

Wie bei jeder Schußentfernungsbestimmung muß auch für die Tüpfelanalyse unbedingt die Tatwaffe und die Tatmunition für die Vergleichsschüsse zur Verfügung stehen; bei Schußentfernungsbestimmungen, bei denen man sich wie hier auf den Geschoßabrieb bezieht, ist die Waffengleichheit besonders wichtig. Verwendet man z.B. für die Vergleichsschüsse eine alte ausgeschossene Waffe, während die Tatwaffe neu ist, so findet sich bei den Vergleichsschüssen am Ziel möglicherweise viel zu wenig Kupfer. Die Schußentfernung würde zu gering bestimmt werden.

Der Vergleich der beiden Veraschungsverfahren ergab keine relevanten Cu-Verluste des Glühverfahrens gegenüber dem "Kaltveraschungsverfahren." Es kann deshalb, jedenfalls für die Cu-Bestimmung, die Veraschung in einem Muffelofen durchgeführt werden.

Die Tüpfelflecke lassen sich bei sorgfältiger Arbeit sehr gut reproduzieren. Die Dichte der Lösung wirkt sich etwa auf den Füllungszustand der Kapillare aus. Je weniger konzentriert die Lösung an Schmauchelementen ist, umso schwächer wirkt sich dieser Effekt aus. Bei hohen Schußentfernungen, bei denen die Schmauchelementkonzentration sehr gering werden, dürfte dieser ohnehin sehr geringe Fehler gegen Null gehen. Nur vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß der Füllungsgrad der Kapillare auch vom Luftdruck abhängig ist. Dieser - minimale - Fehler wird automatisch vermieden, wenn Meß- und Vergleichskurven gleichzeitig getüpfelt werden, was aus anderen Gründen ohnehin zu empfehlen ist. Außerdem läßt sich dieser Fehler bei Verwendung einer Eppendorf-Pipette ganz vermeiden, weil die Füllung der Pipette unabhängig von der Dichte der Lösung ist.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten der Komplexe wurde ausgemessen. Ziel war es, einen Bereich herauszufinden, in dem der Absorptionskoeffizient des Cu-Komplexes möglichst groß, der der anderen Kationen-Komplexe möglichst klein ist, um durch geeignete Wahl eines Filters störungsfreie Messungen durchführen zu können. Leider lagen die Absorptionskoeffizienten des Kobalts und des Nickels stets in etwa der gleichen Größenordnung wie die des Cu-Komplexes. Der Absorptionskoeffizient des Eisenrubeanats war bei gleicher Konzentration wie der Cu-Komplex unmeßbar klein, kann also vernachlässigt werden.

Liegt eine Verunreinigung des beschossenen Materials durch Nickel oder Kobalt in der gleichen Größenordnung wie die zu erwartende Cu-Menge, so kann eine Schußentfernungsbestimmung trotzdem durchgeführt werden, sofern nur die Verunreinigung konstant ist. Hat die Eichkurve der Vergleichsschüsse auf das Bekleidungsstück, daß den Einschub trägt, keinen glatten Verlauf, so ist an eine inhomogene Kontamination z.B. mit Kupfer zu denken. In diesem Fall sollten mehrere Blindproben des Materials genommen werden. Sind die Schwankungen der Cu-Konzentration im Material zu groß, muß auf die Bestimmung eines anderen Schmauchelementes ausgewichen werden. Da es für Blei oder Antimon bisher noch kein ausreichend empfindliches Nachweisreagens gibt, wäre es dann erforderlich, ein anderes Verfahren anzuwenden (s.u.). Da für die Cu-Bestimmung nur ein geringer Bruchteil des Materials verbraucht wird, ist die nachträgliche Untersuchung mit einer anderen Methode immer noch möglich. Stammt das Kation, z.B. Nickel, ebenfalls aus dem Geschoßmantel, so stört es die Schußentfernungsbestimmung überhaupt nicht.

Einflüsse der Waffengeometrie und der Munition auf die Schußentfernungsbestimmung

Folgende Faktoren können Einfluß auf die am Ziel gemessene Kupfermenge haben:

1. Geschossgeschwindigkeit (V_0)
2. statischer Geschossdurchpreßwiderstand (W_i)
3. Rückhaltewirkung des Laufes
4. die durch die Züge eingeschnittene Fläche (F_i)

Je größer die V_0 des Geschosses wird, umso größer wird auch der dynamische Geschossdurchpreßwiderstand sein. Bei größerem Durchpreßwiderstand wird auch die Menge des Metallabriebs vom Geschoßmantel größer. Der statische Geschossdurchpreßwiderstand ist eine Funktion der Geometrie des Laufes und der Masse und Festigkeit des Geschosses. Er hängt vor allem von der durch die Züge eingeschnitte-

nen Fläche (F_i) ab. Nach VELTE gilt bei gleicher Munition für verschiedene Waffen die Relation:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{F_1}{F_2}$$

Die Rückhaltewirkung des Laufes auf die Schmauchelemente und den Abrieb des Geschoßmantels ist schwer theoretisch zu erfassen. Den größten Einfluß dürfte der Reinigungszustand der Waffe haben. Nach SELLIER (1967) sind die Unterschiede (gereinigter Lauf - ungereinigter Lauf vor der Schußabgabe) von größerem Einfluß auf die Schußentfernungsbestimmung als der Gerätefehler. Bereits LOCHTE (1914) äußerte die Vermutung, daß der Erhaltungszustand des Laufs Einfluß auf den Metallabrieb haben könnte. "Vermutlich werden Waffen, deren Läufe vom Rost zerfressen sind oder die trockenen Rostansatz haben, eine größere Bleispur aufweisen, als rostfreie Läufe". Wenn möglich sollte der Reinigungszustand der Waffe vor dem Schuß berücksichtigt werden. Nach VELTE ist der statische Durchpreßwiderstand für eine Armeepistole (Kaliber 9 mm) des 2. Weltkrieges, wie z.B. die "Radom", $R_1 = 82$ kp und für eine Maschinenpistole mit 4 Zügen (Kaliber 9 mm, wie bei der "Uzi") $R_2 = 60$ kp. Insofern sollte die Pistole mehr Abrieb verursachen als die Maschinenpistole.

Wie aus Abb. 1. ersichtlich ist, sind die ausgetriebenen Kupfermengen trotz gleicher Munition bei der "Uzi" tatsächlich geringer als bei der Pistole "Radom". Weiterhin wirkt sich die Abdichtung des Patronenlagers nach hinten bei Schußabgabe auf die Geschoßgeschwindigkeit und auf die Menge des nach vorn ausgetriebenen Metallstaubes aus. Nach BOCK und WEIGEL (1971) hat die Radom-Pistole einen Riegelwarzenverschluß, der sich erst dann öffnet, wenn das Geschoß den

Tabelle 2. Zur Bestimmung des Gerätefehlers des Densitometers wurde eine *Tüpfelserie* 5 mal hintereinander durchgemessen. In der Tabelle sind die Mittelwerte \bar{x} der Flächeneinheiten (FE), die Anzahl der Messungen n und die Standardabweichung S eingetragen

Nr.	(Cu) in (μ g)	\bar{x} (FE)	N	S
1	0,007	1	5	0
2	0,014	2	5	0
3	0,035	5,8	5	0,45
4	0,07	13,2	5	0,45
5	0,14	25,8	5	0,45
6	0,70	121,4	5	0,89
7	1,40	216,4	5	1,52
8	7,00	616,4	5	1,67

Tabelle 3. Bestimmung des Tüpfelfehlers. Um einen Eindruck von der Größe des Tüpfelfehlers zu gewinnen, wurden 3 Eichreihen (I; II und III) getüpfelt und jeweils 3 x durchgemessen.

	(Cu) in (μg)	\bar{x} (I) (Fe)	\bar{x} (II) (Fe)	\bar{x} (III) (Fe)
1)	0,014	1,0	1,0	1,0
2)	0,035	3,0	3,0	3,0
3)	0,07	7,1	7,3	6,67
4)	0,14	14,7	13,3	16,3
5)	0,70	64,1	63,3	65,0
6)	1,40	116,2	115,6	118,00
7)	7,00	363,7	347,6	378,00
8)	70,00	572,4	567,00	583,00

Tabelle 4. Zusammenfassung der Mittelwerte \bar{x} der Tabelle 3 und Berechnung der Standardabweichung

	\bar{x}	N	S
1	1,0	3	0,00
2	3,0	3	0,00
3	7,0	3	0,34
4	14,8	3	1,50
5	64,2	3	0,83
6	116,6	3	1,22
7	363,1	3	9,17
8	574,2	3	8,19

Tabelle 5. Streuung der Meßwerte bei Wiederholmessungen. Der Ausreißertest nach NALIMOV (siehe KAISER und GOTTSCHALK, 1972) zeigt, daß keine Ausreißer feststellbar sind (allerdings liegt der Wert Nr. 1 an der Grenze). Es darf also ein Mittelwert gebildet werden. Dieser lautet $\bar{x} = 0,944$; die Standardabweichung $S = 0,0422$. Die relative Standardabweichung ist also 4,5 %. Trägt man diesen Wert in Abbildung 1 ein, so erhält man eine Längstreuung von etwa 5 %

Schuß-Nr.	FE	(Cu) μg
1	165	1,01
2	147	0,91
3	148	0,91
4	153	0,93
5	157	0,96

Lauf verlassen hat. Dagegen ist die MP eine offen schießende Waffe, bei der die Abdichtung des Patronenlagers nur durch die Masse des Verschlusses bewirkt wird. Auch bei dem Gewehr G 3 ist die ausgetriebene Schmauchmenge geringer als bei der "Radom", obgleich die Geschosßgeschwindigkeit beim Gewehr mehr als doppelt so groß ist (der dynamische Geschosßdurchpreßwiderstand wird danach enorm erhöht). Allein durch das geringere Kaliber dürfte sich dieser Effekt nicht erklären lassen. Hier führt die Berücksichtigung der Wirkung des Mündungsfeuerdämpfers zu einer Erklärung: Der Mündungsfeuerdämpfer dient zur Verwirbelung und Dämpfung der Mündungsflamme. Ebenso werden auch die Pulverschmauchelemente durch den Mündungsfeuerdämpfer verwirbelt und abgebremst. Auffällig ist der mehr gestreckte Kurvenverlauf der Langwaffen (Gewehr und MP) (Abb. 2) gegenüber der Pistole (Abb. 1). Die Hauptmenge des Pulverschmauches vor der Waffenmündung kann man durch einen gedachten Kegelmantel umschließen. Bei den langläufigen Waffen ist der Öffnungswinkel dieses Kegelmantels kleiner als bei den kurzläufigen Waffen. Die Pulverschmauchelemente zerstreuen sich also bei der Pistole schneller als bei dem Gewehr.

Mit zunehmender Treibladung und damit zunehmender V_0 steigt der maximale und mittlere Geschosßdurchpreßwiderstand stark an. Je höher der Geschosßdurchpreßwiderstand ist, umso höher ist auch der Kupferabrieb. Das hat Konsequenzen für die Schußentfernungsbestimmung. Bei Schüssen mit reduzierten Treibladungen beobachteten wir ein starkes Absinken der ausgetriebenen Kupfermenge. Die Verwendung überalterter oder verdorbener Munition muß deshalb zu einem Fehler der Schußentfernungsbestimmung führen. Es ist deshalb unbedingt erforderlich, Munition, wie sie bei der Tat verwendet wurde, auch für die Vergleichsschüsse zu benutzen.

Vergleich der Ergebnisse unseres Verfahrens mit den Werten anderer Methoden
Über Schußentfernungsbestimmungen aufgrund aus dem Geschosßmantel stammender Elemente wurde von KRISHNAN und SELLIER (1969) berichtet. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Autoren mit denjenigen der Abb. 1 wird dadurch erschwert, daß SELLIER die emissionsspektralanalytisch bestimmten Quotienten $\frac{I_{Cu}}{I_{Fe}}$ logarithmisch gegen die Schußentfernung aufgetragen hat und die Absolutmenge des Eisens unbekannt ist. Immerhin stimmt der Kurvenverlauf mit dem in Abb. 1 gezeigten recht gut überein. Einem schwachen Abfall bis 20 cm folgt ein stärkerer Abfall bis 80 cm. Das Abknicken der Kurve bei 100 cm könnte darauf zurückzuführen sein, daß der Blindwert etwas zu niedrig gefunden wurde.

Bei Messungen mit einem Winchestergewehr (Munition 22 Magnum) wurde ebenfalls von SELLIER ein starkes Absinken des Intensitätsquotienten bei 5 cm gegenüber 10 cm festgestellt. Für diesen nahen Bereich liegen für das Gewehr G 3 keine Messungen vor, weil das Gewebe bei 5 und 10 cm (SE) zerrissen wurde. Bei Schüssen mit der "Uzi" findet sich das Absinken der Cu-Konzentration bei niedrigen Entfernungen jedoch nicht.

Bei den Schüssen mit dem Gewehr G 3 wurden auch bei 40 cm Schußentfernung noch massenhaft Schmauchpartikel durch das Gewebe hindurchgetrieben. Auch auf der 4. Schicht eines mehrfach gefalteten Stoffes fand sich noch eine deutlich sichtbare Beschmauchung. Dagegen basiert eine von SCHÖNTAG und SUCHENWIRTH (1970) beschriebene Methode zur Schußentfernungsbestimmung beim fast aufgesetzten Schuß auf der Annahme, daß nur bis zu einer Entfernung von 5 cm Schmauchpartikel den Stoff durchdringen. Die Zahl der Pulverkörner auf den unteren Schichten der Bekleidung nimmt bei Schußentfernungen zwischen 1 und 2 cm stark ab. Nach unserer Zufallsbeobachtung, die übrigens auch schon von EIDLIN erwähnt wurde, gilt diese Voraussetzung also nur für Waffen mit relativ niedrigem Gasdruck, wie z.B. Kleinkalibergewehre oder Faustfeuerwaffen nicht zu großen Kalibers. Jedenfalls darf der Nachweis von Pulverschmauch auf den unteren Bekleidungsschichten nicht schlechthin als Beweis für einen fast aufgesetzten Schuß gewertet werden.

Das Absinken der Kupferwerte bei 5 cm bei Messungen mit dem Winchestergewehr (SELLIER, 1969) läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß der Pulverschmauch teilweise das Ziel durchschlagen hat und so für die quantitative Auswertung verlorengegangen ist.

Die Gegenüberstellung der emissions-spektralanalytischen Methode (Beispiel von SELLIER) mit der hier ausgearbeiteten mikroanalytischen Methode zeigt vergleichbare Resultate. Zur Beurteilung unterschiedlicher Meßmethoden wurde von DOERFEL und HILDEBRANDT folgende Formel vorgeschlagen:

$$I \text{ (bit)} = 2,303 N \cdot \frac{T_M}{t_m} \lg^{10} \left(\frac{\text{Co-Cu}}{S} \right) \cdot \frac{\sqrt{n}}{2 \pi e}$$

Hierbei ist I die Information in (bit), N die Zahl der Meßkanäle, T_M die zur Verfügung stehende Meßzeit, t_m die Zeit der Einzelmessung, Co-Cu der Konzentrationsbereich, in dem gemessen werden kann, n = Anzahl der Wiederholungsmessungen, S = Standardabweichung. Der große Vorteil des emissions-spektralanalytischen Verfahrens ist der, daß mehrere Elemente gleichzeitig gemessen werden können. Ist zum Beispiel das Material mit einem Element inhomogen ver-

unreinigt, kann die Konzentration eines anderen Elementes bestimmt werden. Gerade dies ist aber mit dem Tüpfelverfahren noch nicht mit befriedigender Empfindlichkeit möglich. Der Nachweis von Antimon mit Triphenylmethylarsoniumjodid erreicht längst nicht die Empfindlichkeit des Cu-Nachweises mit Rubeanwasserstoff (HARRISON und GILROY, 1959). Andererseits werden auch bei der Entwicklung und Erprobung neuer chromogener Metallkomplexe Fortschritte gemacht, die eines Tages den Nachweis von Antimon bzw. anderer Schmauchelemente mit der gleichen Empfindlichkeit ermöglichen könnten wie den des Kupfers.

T_M wirkt auf beide Verfahren nicht limitierend. Während jedoch bei dem emissions-spektralanalytischen Verfahren $n = 1$ ist, kann die Messung mit dem TLD 100 beliebig oft und sehr schnell wiederholt werden. t_m und S sind für das hier ausgearbeitete Verfahren sehr viel kleiner als für das emissions-spektralanalytische, was eine Vergrößerung der Information bedeutet. Der Konzentrationsbereich Co-Cu ist für beide Verfahren etwa gleich. Ließe sich durch Entwicklung neuer Reagenzien die Zahl der Meßkanäle N erhöhen, so wäre das Flying spot-Verfahren hinsichtlich des Informationsgehaltes dem emissions-spektralanalytischen sogar noch überlegen.

Nach dem hier ausgearbeiteten Verfahren läßt sich eine Schußentfernungsbestimmung auch von nicht geschultem Personal durchführen. Meßfehler können nur an 4 Stellen auftreten: Schießen, Probenahme, Tüpfeln und Auswertung. Die Fehlerbreite bei Wiederholmessungen durch einen nicht sehr erfahrenen Experimentator ist für die mikroanalytische Methode mit dem TLD 100 sehr viel geringer als die des emissions-spektralanalytischen Verfahrens.

Das emissions-spectrographische Verfahren setzt hochqualifiziertes Personal mit Kenntnis des theoretischen Hintergrundes voraus. Fehler können neben dem Schießen und der Probenahme beim Abfunken, beim Entwickeln der photographischen Platte, bei der Identifizierung der auszumessenden Linie, bei der Photometrierung und Auswertung der so gewonnenen Ergebnisse entstehen. Dazu kommt, daß die Schmauchelementkonzentration nicht direkt gemessen werden kann, sondern nur die Relation zu einem inneren Standard bestimmt wird, dessen Messung seinerseits auch mit einem Fehler behaftet ist. Der apparative Aufwand des emissions-spektralanalytischen Verfahrens ist sehr hoch. Der von uns verwendete Emissionsspektrograph hat etwa den 10-fachen Preis wie der TLD-100.

Die Ergebnisse des mikroanalytischen Verfahrens allein sind mit minimalem apparativem Aufwand zu erzielen. Verzichtet man auf die Auswertung mit dem TLD-100, so sind für die halbquantitative Abschätzung der Schußentfernung lediglich erforderlich: Glaskapillaren, 2 Reagenzien und ein Glühofen.

Die "flying spot"-Methode wurde vorwiegend für die Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen ausgearbeitet (GOLDMANN und GOODALL) und erprobt (z.B. DERTINGER und SCHOLZ; SCHMIDTMANN *et al.*). Wie hier gezeigt, ist sie auch für den Nachweis anorganischer Spuren in der kriminalistischen Praxis gut geeignet-

Die Kombination der Tüpfeltechnik mit der "flying spot"-Methode liefert eine Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der Photometrie in Lösungen um etwa das 100-fache. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß auch die Entwicklung von neuen, empfindlicheren Reagenzien noch nicht abgeschlossen ist. Dies sei an einem Beispiel erläutert, welches einen Ausblick auf eine Entwicklung gibt, die für die Spurenbestimmung erfolgversprechend erscheint:

Der theoretisch mögliche Extinktionskoeffizient liegt je Elektronenübergang bei $E = 10^5$ l/molcm. Der Rubeanwasserstoff-Cu-Komplex hat bei 400 nm einen Extinktionskoeffizienten von 10^4 l/mol cm. Von SPICER und STRICKLAND wurde eine analytische Methode zur Bestimmung kleiner Borgehalte mit Curcumin als Rosocyanin angegeben. Der Extinktionskoeffizient des Rosocyanins liegt mit $E = 1,8 \cdot 10^5$ l/mol cm recht nahe dem für einen 2-Elektronenübergang theoretisch möglichen Wert von $E = 200000$ l/mol cm. Durch die Kombination der Tüpfeltechnik mit der "flying spot" - Methode könnte es bei Verwendung neuer komplexbildender Reagenzien gelingen, den Leistungsbereich der modernsten analytischen Verfahren, die einen unvergleichlich höheren finanziellen und personellen Aufwand erfordern, zu erreichen.

LITERATUR

- BAUMGÄRTNER, F., SCHÖNTAG, A.: Aktivierungsanalyse in der Kriminaltechnik. Kerntechnik 4, 2, 51-53 (1962)
- BAUMGÄRTNER, F., STÄRK, H., SCHÖNTAG, A.: Aktivierungsanalytische Antimonbestimmung im Nanogrammbereich zur Ermittlung von Schußentfernungen. Z. anal. Chem. 197, 424-430 (1963)
- BAYLE, A.: Sur un perfectionnement apporté à la technique de l'analyse spectrale. Application à l'expertise judiciaire. Ann. Méd. lég. 525-526 (1928)
- BOCK, G., WEIGEL, W.: Handbuch der Faustfeuerwaffen. Melsungen-Berlin-Basel-Wien: Verlag J. Neumann-Neudamm 1971
- DERTINGER, G., SCHOLZ, H.: Ein neues spektraldensitometrisches Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Tabletten. Pharm. Ind. 34, 114-117 (1972)
- DRAGOMIRECKY, A., MAYER, V., MICHAEL, J., RERICHA, K.: Photometrische Analysen anorganischer Roh- und Werkstoffe. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1968
- DOERFEL, K., HILDEBRANDT, W.: Wiss. Z. der T.H. Chem., Leuna-Merseburg 11, 30-35 (1969)
- EIDLIN, L.M.: Röntgenographischer Nachweis des Metallrings am Einschuß (ein neues Merkmal für Schußverletzungen). Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 22, 204-220 (1933)
- FEIGL, F.: Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam-London-New York: Princeton Elsevier Publ. Comp. 1958

- GERLACH, W.: Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 20, 148 (1933)
- GOLDMAN, J., GOODALL, R.R.: Quantitative analysis on thinlayer chromatograms: A theorie for light absorption methods with an experimental verification. J. Chromatog. 32, 24-42 (1968)
- HENSEL, E.B.: Back to Basics. J. forens. Sci. 14, 1 (1974)
- HARRISON, H.C., GILROY, R.: Firearms Discharge Residues. J. forens. Sci. 4, 184-199 (1959)
- KAISER, R., GOTTSCHALK, G.: Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten. B.I. Hochschultaschenbücher Bd. 774, 1972
- KIJEWSKI, H., LANGE, J.: Neue Aspekte in der Schußentfernungsbestimmung durch Anwendung der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektrophotometrie. Z. Rechtsmedizin 74, 9-16 (1974 a)
- KRISHNAN: zitiert nach Sellier 1967
- LOCHTE, TH.: Über den Nachweis von Fett- und Bleispuren bei Kleiderschußverletzungen. Vjschr. gerichtl. Med. 43, 2. Suppl. 68-78 (1912)
- LOCHTE, TH., FIEDLER, A.: Ergebnisse der chemischen Analyse von Schußspuren. Vjschr. gerichtl. Med. 47, 68-78 (1914)
- SCHMIDTMANN, W., RESCHKE, L., BAUMEISTER, L., KOCH, M.: Erfahrungen mit dem Densitometer TLD 100 im Hinblick auf eine quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen. Chromatografia 3, 1-7 (1970)
- SCHÖNTAG, A., HEINDL, R.: Entwicklung der Methoden zur Bestimmung der Schußentfernung. Arch. Kriminol. 118, 19-29 (1956)
- SCHÖNTAG, A., SUCHENWIRTH, F.: Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Schußentfernungen zwischen 0,5 und 5 cm. Arch. Kriminol. 146, 61-68 (1970)
- SCHWAB, R.: Kalte Trockenveraschung in der analytischen Chemie. Z. anal. Chemie. Z. anal. Chem. 243, 208-209 (1968)
- SELLIER, K.: Schußentfernungsbestimmung. Lübeck: Schmidt-Römhild 1967
- SELLIER, K.: Schußwaffen und Schußwirkungen. Lübeck: Schmidt-Römhild 1969
- SPICER, G.S., STRICKLAND, J.D.H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam 18, 523 (1958)

Dr. Harald KIJEWSKI
Inst. für Rechtsmedizin
Geiststraße 7
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland