

# „Ertappt“ – Spurensuche im Chemieunterricht

## Latente Fingerabdrücke durch elektrochemische Verfahren sichtbar machen

I. Rubner, R. Fischer und M. Oetken

### *abstract*

Kriminalbücher und Kriminalfilme sind über alle Generationen hinweg ein beliebtes Genre. Um sich dieser Anziehungskraft und der somit verbundenen Motivation der Schülerinnen und Schüler für den Unterricht zu bedienen, kann die Forensische Chemie mit relevanten Themenfeldern des Schulcurriculums (z.B. Elektrochemie, elektrochemische Spannungsreihe, Elektrolyse) verbunden werden [1].

Bei der Berührung eines Gegenstands hinterlassen wir unweigerlich einen Fingerabdruck. Ist dieser für uns nicht sichtbar, so spricht man von einem latenten Fingerabdruck. Befindet sich dieser latente Abdruck auf einer leitfähigen Unterlage, z.B. auf einem Gegenstand aus Metall, kann er mit Hilfe eines geeigneten elektrochemischen Verfahrens sichtbar gemacht werden. In diesem Artikel werden verschiedene Möglichkeiten dahingehend vorgestellt sowie deren Einbindung in die Unterrichtspraxis.

### **Einleitung**

Die Innenseite unserer Handflächen und Fußsohlen sind von feinen Linien überzogen, den sogenannten Papillarleisten. Diese haben sich evolutiv entwickelt, weil unseren Vorfahren dadurch ein besserer und sicherer Griff möglich war [2,3]. Inzwischen haben diese Papillarleisten eine weitere Funktion für uns Menschen bekommen: Sie ermöglichen es, uns anhand der individuellen Linienmuster zu identifizieren und dienen somit unter anderem als Beweismittel, um Verbrechen aufzuklären. Seit entdeckt wurde, wie Fingerabdrücke klassifiziert werden können, etablierte sich die Daktyloskopie (Wissenschaft, die sich mit Fingerabdrücken beschäftigt) auf der ganzen Welt. Sie stellt eine tragende Säule in der Beweisaufnahme bei Kriminalfällen dar.

Ein Fingerabdruck am Tatort kommt zustande, weil wir, sobald wir etwas anfassen, Spuren hinterlassen, da über Hautdrüsen kontinuierlich Schweiß und Talg abgesondert wird. Schweißdrüsen befinden sich an unserer Handinnenseite. Talgdrüsen besitzen wir im Gesicht und an der Kopfhaut. Da wir uns mit den Händen auch ins Gesicht fassen, kommt der Talg auch an die Hände und befindet sich somit auch im Fingerabdruck [4]. Ist der Abdruck für unser Auge nicht oder kaum sichtbar, so spricht man von einem latenten Fingerabdruck. Es gibt allerdings auch sichtbare und plastische Fingerabdrücke. Sie entstehen, wenn man z. B. einen blutigen Abdruck oder in einer weichen Masse einen dreidimensionalen Abdruck hinterlässt [5].

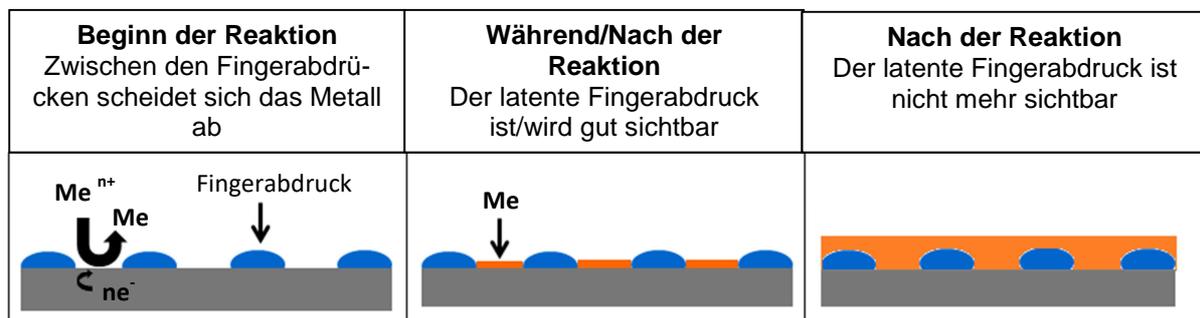
Befinden sich latente Fingerabdrücke am Tatort, ist ein Verfahren notwendig, mit dessen Hilfe man die Abdrücke sichtbar machen kann. Hierfür gibt es heutzutage zahlreiche Verfahren, die es je nach Unterlage, auf welchem sich der Fingerabdruck befindet, ermöglichen, den Abdruck sichtbar zu machen. Grundsätzlich teilt man die

Verfahren in drei Kategorien ein: die physikalischen, die chemischen und die physikalisch-chemischen.

Eine physikalische Methode ist z. B. die Pulvermethode. Sie beruht auf der Tatsache, dass Pulver an den talgigen Komponenten des Fingerabdrucks haftet, auf der Unterlage jedoch nicht. Die Iodmethode ist ein physikalisch-chemisches Verfahren. Hierbei bleibt das verdampfte Iod an dem Abdruck haften und reagiert je nach Untergrund (z.B. Thermopapier) mit einem Bestandteil des Fingerabdrucks. Chemische Verfahren beruhen darauf, dass das Reagenz mit einem Bestandteil des Fingerabdrucks reagiert. Ein Beispiel hierfür ist die Ninhydrinmethode. Ninhydrin reagiert mit den Aminosäuren des Abdrucks, so dass dieser sichtbar wird [6]. Eine weitere Möglichkeit, latente Abdrücke sichtbar zu machen, sind elektrochemische Verfahren, welche Gegenstand dieser Veröffentlichung sind.

### **Das elektrochemische Verfahren**

Auf leitfähigen Unterlagen lassen sich elektrochemisch Fingerabdrücke (z.B. durch Elektrolyse) sichtbar machen [7], die letztlich zu einem Negativbild des Abdrucks führen. Die chemische Reaktion erfolgt nicht mit einem Bestandteil des Fingerabdrucks, sondern es findet eine Reaktion zwischen dem Elektrolyten und der leitfähigen Unterlage statt. Die talgigen, also unpolaren, Rückstände des Fingerabdrucks dienen hier als Isolator. Die leitfähige Unterlage wird bei diesem Verfahren in einen wässrigen Metallsalzelektrolyten gegeben und es scheidet sich entweder freiwillig oder mit Hilfe einer angelegten Spannung zwischen den Rückständen der Papillarleisten das elementare Metall ab. Abb. 1 zeigt schematisch die Visualisierung des Fingerabdrucks mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens. Zu sehen ist die Unterlage in grau, sowie die Rückstände der Papillarleisten als blaue Erhebungen. Das Metallsalz ( $Me^{n+}$ ) reagiert in den Zwischenräumen der Abdrücke zu elementarem Metall ( $Me$ ).



**Abb. 1: Schematische Darstellung der Metallplatte und des darauf befindlichen Fingerabdrucks (Querschnitt), links: Beginn der Reaktion; mitte: Während bzw. nach der Reaktion, rechtzeitig beendet; rechts: nach zu langer Reaktionszeit.**

Bei der Auswahl der Metalle wurden bevorzugt kostengünstige und leicht erwerbbar Metalle wie Kupfer, Zink, Stahl, Aluminium und die Legierung Messing gewählt. Die Experimente wären auch mit Platin, Silber und Gold möglich [7-9].

Bei Stahl handelt es sich um eine Metalllegierung, die aus Eisen und Kohlenstoff besteht. Die Legierung ist in den Versuchen äquivalent zu reinem Eisen eingesetzt, da der Kohlenstoff keinen Einfluss auf die stattfindende Redoxreaktion hat.

### ***Sichtbarmachen von latenten Fingerabdrücken***

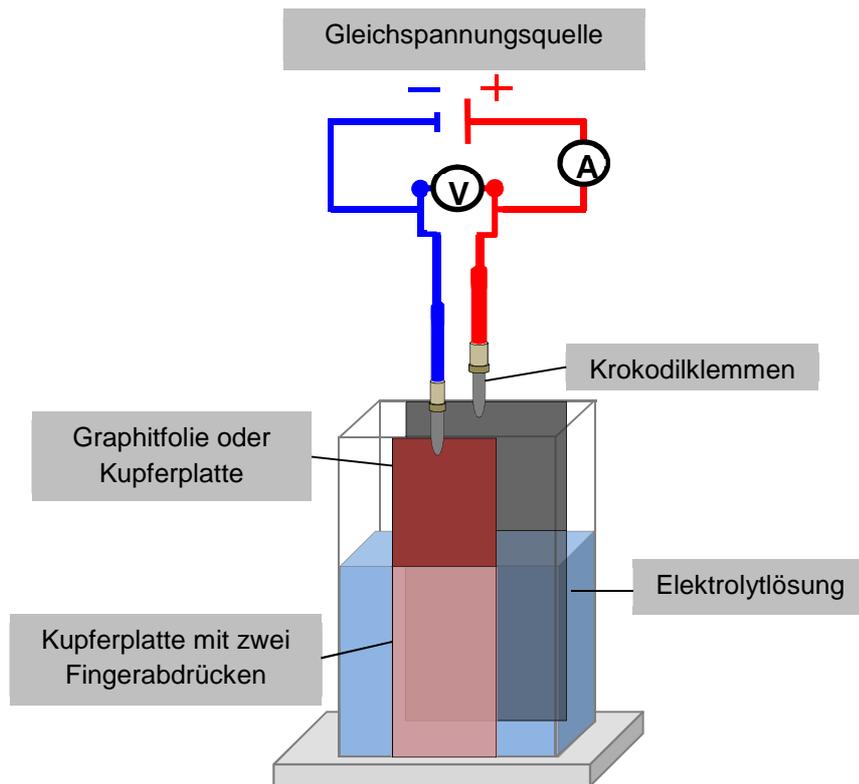
Ziel der Versuche ist es, aus einem latenten Fingerabdruck einen deutlich sichtbaren Fingerabdruck zu erhalten. Bei der Versuchsdurchführung werden die Reinigung der Elektroden und das Herstellen der Fingerabdrücke immer gleich durchgeführt. Die Anode und die Kathode werden mit einem in Ethanol getränkten Tuch abgerieben, um Rückstände zu entfernen. Im Anschluss werden auf die Metallplatte ein bis zwei Fingerabdrücke platziert. Die Versuchsperson wäscht sich zuvor die Hände mit Seife, trocknet sie an einem sauberen Handtuch ab und reibt den betreffenden Finger an der Stirn, Nase oder hinter dem Ohr (i.d.R. talgreiche Stellen). Danach drückt sie den Finger vorsichtig auf die Metallplatte. Wichtig ist, dass beim Erzeugen des Fingerabdrucks nicht zu viel Druck angewendet wird, da sonst die Papillarleisten des Abdrucks nach dem Entwickeln nicht deutlich zu sehen sind. Die so entstandenen Fingerabdrücke sind talgig, das heißt sie enthalten einen hohen Anteil an unpolaren Substanzen [8]. Somit können sie mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens gut sichtbar gemacht werden.

Im Weiteren werden verschiedene Versuche zur Kupferabscheidung auf unterschiedlichen Metallen vorgestellt. Sie sind nach der jeweiligen Metallsalzlösung bzw. dem abgeschiedenen Metall sortiert.

### ***Versuch 1: Kupferabscheidung auf Kupfer***

*Geräte und Chemikalien:* zwei Kunststoffgefäße (tic-tac<sup>®</sup> Dosen 8 cm x 4,5 cm x 2 cm), zwei Bodenplatten aus Kunststoff (optional), Voltmeter, Amperemeter, Verbindungskabel, Netzgerät, Krokodilklemmen, zwei Kupferplatten je 2,5 cm x 8 cm, alternativ als Pluspol eine Graphitfolie 4 cm x 8 cm, Kupfersulfat-Lösung  $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ , verdünnte Schwefelsäure (18%), Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ , dest. Wasser, Ethanol.

*Aufbau:*



**Abb. 2: Versuchsaufbau Kupferabscheidung auf Kupfer**

*Durchführung:* Der Versuch wird entsprechend der Abb. 2 aufgebaut. Dabei wird zunächst eine Kupferplatte als Pluspol und eine als Minuspol geschaltet. Die Seite mit den Fingerabdrücken ist der gegenüberliegenden Kupferplatte zugewandt. Als Elektrolyt-Lösung wird eine 0,1 molare Kupfersulfat-Lösung eingesetzt. Zur Herstellung der schwefelsauren Kupfersulfat-Lösung werden 95 ml der 0,1 molaren Kupfersulfat-Lösung mit 5 ml 18 %-iger Schwefelsäure versetzt. Es wird bei einer Spannung von 1,5 Volt für 1-2 Minuten elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wird die mit Kupfer beschichtete Kupferplatte aus dem Elektrolyten entnommen, kurz in destilliertes Wasser getaucht und zum Trocknen auf ein saugfähiges Tuch gelegt. Bei jeder Elektrolyse muss jeweils eine neue Kupferplatte verwendet werden. Die Gegenelektrode und der Elektrolyt werden mehrmals genutzt.

Alternativ kann als Gegenelektrode eine Graphitfolie eingesetzt werden. Bei dieser Anordnung wird 4 Minuten mit 2,5 Volt elektrolysiert.

Eine weitere Variante ist der Einsatz von 0,1 molarer Kupferchlorid-Lösung als Elektrolytlösung. Allerdings muss dieser Versuch unter dem Abzug durchgeführt werden, da es hier zur Chlorgasentwicklung kommt. Als Pluspol wird eine Graphitfolie eingesetzt und es wird bei einer Spannung von 2 Volt für 2 Minuten elektrolysiert.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich der beiden Elektrolyte und dabei eine intensive Auseinandersetzung mit den Themen Zersetzungsspannung und Überspannung an.

*Auswertung:* Durch Anlegen einer Spannung scheidet sich elementares Kupfer auf der als Minuspol geschalteten Kupferplatte ab (1). Kupfer-Ionen werden zu Kupfer-Atomen reduziert. Das abgeschiedene Kupfer hat durch dendritische Abscheidung eine andere Farbnuance als das Kupfer der Kupferplatte, auf welcher sich die Fingerabdrücke befinden. Somit wird der latente Fingerabdruck sichtbar. Schwefelsäure wird der Elektrolytlösung zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt.

Ist eine Kupferplatte als Pluspol geschaltet, so gehen Kupferatome als Kupfer-Ionen in Lösung (2). Dies geschieht, weil Kupfer ( $E^0 = +0,34 \text{ V}$ ) ein niedrigeres Normalpotential als Wasser ( $E^0 = +1,23 \text{ V}$ ) hat und somit leichter oxidierbar ist [10]. Ist die Graphitfolie als Pluspol geschaltet, so wird an dieser der im Wassermolekül chemisch gebundene Sauerstoff zu elementarem Sauerstoff oxidiert (3). Während der Elektrolyse ist dies als Gasentwicklung am Pluspol erkennbar. Für Schülerinnen und Schüler ist somit nicht nur die Reaktion an der Kathode, sondern auch an der Anode auf makroskopischer Ebene zu beobachten.

Bei Einsatz der Kupferplatte als Pluspol kann mit einer geringeren Spannung (1,5 Volt) gearbeitet werden, als mit einer Graphitfolie als Pluspol (2,5 Volt).

Wird die Kupfer(II)-chlorid-Lösung als Elektrolyt eingesetzt, so ist während der Elektrolyse ein auffälliger Chlorgasgeruch zu bemerken, da Chlorid-Ionen an der Anode zu Chlor-Molekülen oxidiert werden (4). Diese Reaktion findet statt, obwohl Chlor ( $E_0 = +1,36 \text{ V}$ ) ein höheres Normalpotential als Wasser ( $E^0 = +1,23 \text{ V}$ ) hat. Die Reaktion ist mit der Überspannung zu erklären, welche an der Graphitfolie zustande kommt. Die Überspannung tritt auf, wenn die Elektrodenreaktion kinetisch gehemmt ist. Es wird dann ein höheres Potential benötigt, als mit Hilfe der Normalpotentiale errechnet wurde [11]. Chlorgas hat an Graphit eine Überspannung von +0,05 Volt, Sauerstoffgas hingegen eine Überspannung von +0,53 Volt [12]. Diese Spannung muss zum jeweiligen Normalpotential hinzugerechnet werden. Somit ergibt sich für Chlor eine Zersetzungsspannung von +1,41 Volt und für Sauerstoff +1,76 Volt. Das erklärt, weshalb bei diesem Elektrolyten Chlorgas und nicht Sauerstoffgas entsteht. Die Elektrolyse mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung muss demzufolge unter dem Abzug durchgeführt werden und ist für den Einsatz im Schülerversuch nur bedingt geeignet.



In Abb. 3 werden die Ergebnisse der beiden Versuche dargestellt. Die visualisierten Fingerabdrücke mit 0,1 molarer schwefelsaurer Kupfersulfat-Lösung als Elektrolytlösung sind gut erkennbar.

		
<b>Elektrolyt</b>	0,1 mol/L schwefelsaure CuSO <sub>4</sub> -Lösung	0,1 mol/L CuCl <sub>2</sub>
<b>Anode   Kathode</b>	Cu   Cu	C   Cu
<b>Spannung</b>	1,5 V	2 V
<b>Dauer</b>	1-2 min	2 min

**Abb. 3: Ergebnisse der elektrochemischen Kupferabscheidung auf Kupfer**

Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von 0,1 molarer Kupferchlorid-Lösung erzielt. Der Abdruck ist deutlich sichtbar, da das abgeschiedene Kupfer einen leichten Grünstich besitzt. Dies bewirkt einen höheren Kontrast und somit eine bessere Sichtbarkeit des Abdrucks.

Im Folgenden werden Versuche vorgestellt, bei denen Kupfer auf weiteren Metallen abgeschieden wird.

### **Versuch 2: Kupferabscheidung auf Eisen**

*Geräte und Chemikalien:* Geräte siehe Versuch 1, Graphitfolie 4 cm x 8 cm, Stahlplatte je 2,5 cm x 8 cm, Kupfersulfat-Lösung  $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ , Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ , 18%ige Schwefelsäure, dest. Wasser, Ethanol.

*Hinweis:* Dieser Versuch kann als Zementationsreaktion oder als Elektrolyse durchgeführt werden, da es sich bei der Kupferabscheidung auf Eisen um eine freiwillig ablaufende Reaktion handelt. Da die Ergebnisse bei der Elektrolyse meist besser gelingen, bietet es sich an, zu elektrolysieren.

*Durchführung:* Bei der Zementationsreaktion wird die mit den Fingerabdrücken versehene Stahlplatte in die Kupfersulfat-Lösung gestellt und ca. 1 Minute gewartet, bis der Fingerabdruck gut sichtbar ist. Anschließend taucht man die Stahlplatte in destilliertes Wasser ein, um die noch anhaftende Elektrolytlösung zu entfernen.

Für die Elektrolyse wird der Versuch entsprechend Abb. 2 aufgebaut und anstelle der Kupferplatte wird eine Stahlplatte verwendet. Die Graphitfolie wird als Pluspol und die Stahlplatte als Minuspol geschaltet, wobei die Seite mit den Fingerabdrücken der

Graphitfolie zugewandt ist. Als Elektrolytlösung werden 95 ml einer 0,1 molaren Kupfersulfat-Lösung mit 5 ml 18 %-iger Schwefelsäure versetzt. Es wird nun für 30 Sekunden bei 2 Volt elektrolysiert.

Eine Variante stellt die Verwendung von 0,1 molarer Kupferchlorid-Lösung als Elektrolyt dar. Hier wird für einen Zeitraum von 2 Minuten bei 2 Volt elektrolysiert. Zu beachten gilt, dass dieser Versuch im Abzug durchgeführt werden muss, da bei der Elektrolyse Chlorgas entsteht.

Nach der Elektrolyse wird die mit Kupfer beschichtete Stahlplatte aus dem Elektrolyten entnommen, kurz in destilliertes Wasser getaucht und zum Trocknen auf ein saugfähiges Tuch gelegt. Für jede Elektrolyse muss jeweils eine neue Stahlplatte verwendet werden. Die Gegenelektrode und der Elektrolyt werden mehrmals verwendet.

Die Elektrolyse kann ebenfalls mit Messern oder Schlüsseln aus Stahl durchgeführt werden. Die Gegenstände werden, genauso wie die Platte, gereinigt, mit einem Fingerabdruck versehen und als Kathode geschaltet.

*Auswertung:*

Die Qualität des Fingerabdrucks bei der Zementationsreaktion ist abhängig von der Zeit, wobei die Qualität der elektrolytisch gewonnenen Fingerabdrücke nicht erreicht wird. Trotzdem kann dieser Versuch zur Einführung oder Wiederholung der Fällungsreihe der Metalle durchgeführt werden. Zudem kann sie zum Vergleich von Zementations- und Elektrolysereaktion herangezogen werden.

	
<b>Elektrolyt</b>	0,1 mol/L schwefelsaure CuSO <sub>4</sub> -Lösung
<b>Unterlage</b>	Fe
<b>Dauer</b>	1 min

**Abb. 4: Ergebnis der Zementationsreaktion Kupferabscheidung auf Eisen**

Die Ergebnisse der Elektrolyse sind größtenteils identisch zur Auswertung von Versuch 1. Durch Anlegen einer Spannung scheidet sich elementares Kupfer auf der als Minuspol geschalteten Stahlplatte ab (1). Kupfer-Ionen werden zu Kupfer-Atomen reduziert. Somit wird der latente Fingerabdruck sichtbar. Die Schwefelsäure dient zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Ist Graphitfolie als Pluspol geschaltet, so wird an dieser der im Wassermolekül chemisch gebundene Sauerstoff zu elementarem Sauerstoff

oxidiert (2). Während der Elektrolyse ist dies an einer Gasentwicklung am Pluspol erkennbar.

Ist eine Kupferplatte als Pluspol geschaltet, so gehen Kupfer-Atome als Kupfer-Ionen in Lösung (3). Dies geschieht, weil Kupfer ( $E_0 = +0,34 \text{ V}$ ) ein niedrigeres Normalpotential als Wasser ( $E_0 = +1,23 \text{ V}$ ) hat [10]. Bei der Zementationsreaktion findet die Redoxreaktion nicht räumlich getrennt voneinander statt, sondern nur an der Stahlplatte. Es scheidet sich ebenfalls elementares Kupfer ab, allerdings geht elementares Eisen aus der Stahlplatte als Eisen-Ionen in Lösung (5). Dies hat Einfluss auf die Qualität des entwickelten Fingerabdrucks. Latente Abdrücke, welche durch Elektrolyse sichtbar gemacht werden, sind deutlicher zu erkennen, als Abdrücke, welche rein durch Zementation visualisiert wurden (siehe Abb. 4 und 5).

Die Chlorgasentwicklung bei der Elektrolyse mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung ist auf die anodische Oxidation von Chlorid-Ionen zu Chlor-Molekülen zurück zu führen (4). Diese Reaktion findet statt, obwohl Chlor ( $E_0 = +1,36 \text{ V}$ ) ein höheres Normalpotential als Wasser ( $E_0 = +1,23 \text{ V}$ ) hat. Die Reaktion ist mit der Überspannung zu erklären, welche an der Graphitfolie zustande kommt. Die Abscheidung von Sauerstoff an der Graphitfolie ist kinetisch gehemmt, so dass Chlorgas entsteht (siehe Versuch 1).



		
<b>Elektrolyt</b>	0,1 mol/L schwefelsaure $\text{CuSO}_4$ -Lösung	0,1 mol/L $\text{CuCl}_2$
<b>Anode   Kathode</b>	Cu   Fe	C   Fe
<b>Spannung</b>	0,8 V	2 V
<b>Dauer</b>	30 sec	2 min

Abb. 5: Ergebnisse der elektrolytischen Kupferabscheidung auf Eisen

		
<b>Elektrolyt</b>	0,1 mol/L schwefelsaure CuSO <sub>4</sub> -Lösung	0,1 mol/L schwefelsaure CuSO <sub>4</sub> -Lösung
<b>Anode   Kathode</b>	C   Fe	C   Fe
<b>Spannung</b>	2 V	2 V
<b>Dauer</b>	3 min	1-2 min

**Abb. 6: Ergebnisse der elektrolytischen Kupferabscheidung auf Alltagsgegenständen (links: Schlüssel; rechts: Messer)**

Es lassen sich innerhalb kurzer Zeit sehr gute Ergebnisse realisieren, wobei auffallend ist, dass bei Einsatz einer Kupferplatte als Gegenelektrode, eine Spannung von nur 0,8 Volt ausreicht um die Fingerabdrücke zu visualisieren.

Bei den Versuchen mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung erhält man ebenfalls gute Fingerabdrücke. Dieser Elektrolyt hat jedoch den Nachteil, dass Chlorgas gebildet wird und somit die schulische Eignung begrenzt ist.

Um den forensischen Rahmen überzeugend zu bedienen, können des Weiteren auf Messern, Schlüsseln, etc. Fingerabdrücke visualisiert werden (siehe Abb. 6). Es gilt dabei zu beachten, dass die Oberfläche des Gegenstands möglichst glatt und ohne Verzierungen ist. Auch kann je nach Zusammensetzung des Stahls die Elektrolysedauer variieren.

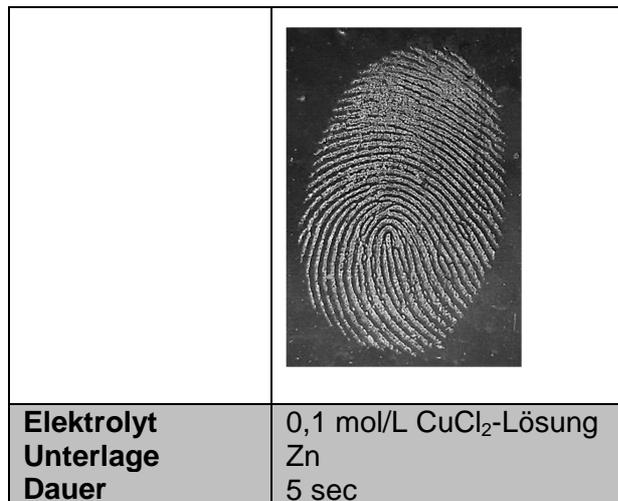
Mit identischem Versuchsaufbau lassen sich ebenfalls gute Ergebnisse von Kupferabscheidungen auf Zinkblech erzielen.

### **Versuch 3: Kupferabscheidung auf Zink**

Die Abscheidung von Kupfer auf Zinkblech erfolgt sehr schnell und ergibt bei den Zementationsreaktionen sehr gute Ergebnisse. Bei der elektrolytischen Abscheidung erfolgt innerhalb weniger Sekunden eine metallische Überlagerung des Fingerabdrucks.

*Geräte und Chemikalien:* zwei Kunststoffgefäße (tic-tac® Dosen 8 cm x 4,5 cm x 2 cm), zwei Bodenplatten aus Kunststoff (optional), Graphitfolie 4 cm x 8 cm, Zinkplatte 2,5 cm x 8 cm, Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ , dest. Wasser, Ethanol.

*Durchführung:* Bei diesem Versuch wird eine Zinkplatte mit einem Fingerabdruck versehen. Anschließend stellt man die Zinkplatte in die Elektrolytlösung.



**Abb. 6: Ergebnis der Zementationsreaktion Kupferabscheidung auf Zink**

*Auswertung:* Auf dem Zinkblech scheidet sich elementares Kupfer ab (10). Kupferionen werden dadurch zu Kupfer-Atomen reduziert. Somit wird der latente Fingerabdruck sichtbar. Aus der Zinkplatte werden Zink-Atome zu Zink-Ionen oxidiert (11).



Zink, mit einem Normalpotential von -0,76 Volt, ist unedler als Kupfer, welches ein Normalpotential von +0,34 Volt hat. Deshalb kommt es zu einer heftigen Zementationsreaktion, wenn das Blech in eine Kupfersalzlösung gestellt wird. Steht das Blech zu lange in dem Elektrolyten oder es wird zusätzlich elektrolysiert, so kommt es zur Überdeckung des Fingerabdrucks durch Kupferfraktale.

Durch die kurzen Reaktionszeiten und die guten Ergebnisse ist dieser Versuch bestens für den schulpraktischen Einsatz geeignet.

Neben den hier angeführten Versuchen lassen sich ebenfalls eindruckliche Ergebnisse auf Messing realisieren.

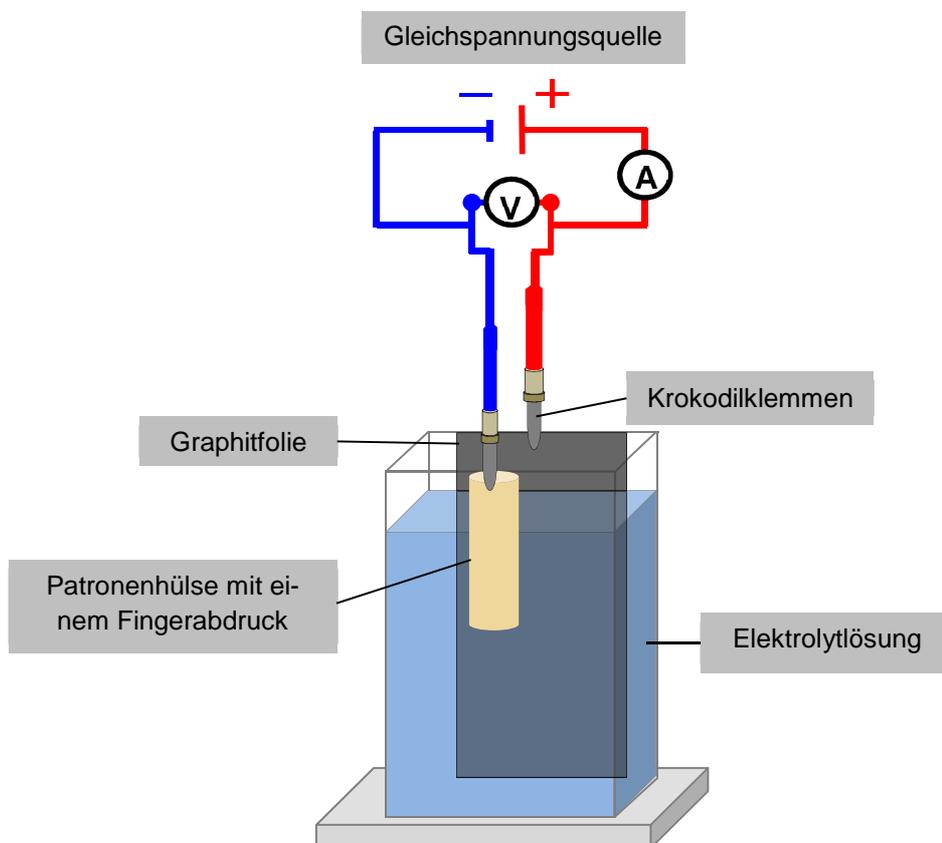
#### **Versuch 4: Kupferabscheidung auf Messing**

Da Patronenhülsen häufig aus Messing sind und im kriminologischen Milieu eine zentrale Rolle spielen, eignen sich diese hervorragend zur Untersuchung. In der Regel kann man über einen Schießsportverein oder aus dem Jagdbereich gebrauchte Patronenhülsen erhalten. Teilweise muss auf Schmauchspuren geachtet werden, da sie eine schwärzliche Farbveränderung an der Patronenhülse bewirken und visuell störend sein könnten.

Dieser Versuch wird nur als Elektrolyse vorgestellt, da eine Zementationsreaktion hier deutlich zeitaufwändiger ist (ca. 1 Stunde) und zudem nicht so gute Ergebnisse liefert.

*Geräte und Chemikalien:* Geräte siehe Versuch 1, Pinzette, Graphitfolie 4 cm x 8 cm, Kupferplatte 2,5 cm x 8 cm, Patronenhülse aus Messing, ammoniakalische Kupfersulfat-Lösung  $c(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , dest. Wasser, Ethanol.

*Aufbau:*



**Abb. 7: Versuchsaufbau Kupferabscheidung auf einer Patronenhülse (Messing)**

*Durchführung:* Der Versuch wird entsprechend Abb. 7 aufgebaut. Dabei wird die Graphitfolie als Pluspol und die Patronenhülse als Minuspol geschaltet. Der Fingerabdruck ist der Graphitfolie zugewandt. Als Elektrolyt wird eine 0,2 molare ammoniakalische Kupfersulfat-Lösung eingesetzt. Zur Herstellung dieser werden 90 ml der 0,2 molaren Kupfersulfat-Lösung mit 10 ml 25 %-iger Ammoniaklösung versetzt. Es wird mit einer Spannung von 1,5-2 Volt für 2-3 Minuten elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wird die mit Kupfer beschichtete Hülse mit Hilfe einer Pinzette aus dem Elektrolyten entnommen, kurz in destilliertes Wasser getaucht und zum Trocknen auf ein saugfähiges Tuch gelegt. Für jede Elektrolyse muss jeweils eine neue Patronenhülse verwendet werden. Die Gegenelektrode und der Elektrolyt werden mehrmals verwendet.

		
<b>Elektrolyt</b>	0,2 mol/L ammoniakalische CuSO <sub>4</sub> -Lösung	0,2 mol/L ammoniakalische CuSO <sub>4</sub> -Lösung
<b>Anode   Kathode</b>	Cu   CuZn <sub>x</sub>	C   CuZn <sub>x</sub>
<b>Spannung</b>	1,5 V	2 V
<b>Dauer</b>	2 min	2-3 min

**Abb. 8: Ergebnisse der elektrolytischen Kupferabscheidung auf einer Patronenhülse (Messing)**

*Auswertung:* Durch Anlegen einer Spannung scheidet sich elementares Kupfer auf der als Minuspol geschalteten Patronenhülse ab (14). Kupfer-Ionen werden zu Kupfer-Atomen reduziert, wodurch der latente Fingerabdruck sichtbar wird. Ist die Graphitfolie als Pluspol geschaltet, so wird an dieser der im Wassermolekül chemisch gebundene Sauerstoff zu elementarem Sauerstoff oxidiert (15).



Bei der Elektrolyse scheidet sich das Kupfer in der Regel kupferfarben ab. Die Ergebnisse sind in Abb. 8 festgehalten. Bei einer Spannung von maximal 2 Volt und einer Versuchsdauer von 2-3 Minuten lässt sich ein gut sichtbarer Fingerabdruck erhalten.

Als didaktische Einbindung eignet sich ein inszenierter Kriminalfall im Chemieunterricht, bei dem Gegenstände, bzw. Besonderheiten der jeweiligen Schule bzw. Stadt entwendet oder beschädigt wurden. Als Kreis der Hauptverdächtigen werden alle anwesenden Schülerinnen und Schüler gesehen. Es liegen Fingerabdrücke auf Materialien aus Eisen (Messer, Türklinke, Rahmen), Kupfer (Dachrinne, Münze) oder Zink (Zinkbleche aus dem Bauwesen, verzinkte Materialien) vor, die als Vergleich dienen werden. Im Folgenden werden die Schüler aufgefordert sich bei der Tätersuche einzubringen und bekommen Verfahren vorgestellt, die dafür erforderlich sind. In diesem Kontext werden die fachlichen Hintergründe eingeführt bzw. aufgefrischt. Neben der elektrochemischen Spannungsreihe lassen sich zudem die Themenbereiche Elektrolyse, Überspannung und Redoxchemie bearbeiten.

Um die Identifizierung der Täter durchzuführen, eignet sich ein kostenfreies Automatisiertes Fingerabdruck-Identifizierungssystem (AFIS)<sup>1</sup>. Die Fingerabdrücke werden zum Abgleich abfotografiert<sup>2</sup> und in das Programm eingespeist. Innerhalb weniger Sekunden wird angezeigt, ob eine Übereinstimmung vorliegt oder nicht. Naheliegend ist für den inszenierten Kriminalfall, dass die Lehrperson, der Rektor oder - soweit es einen Gärtner an der Schule gibt - dieser der Täter war.

Zusammenfassend kann verzeichnet werden, dass sich dieses elektrochemische Verfahren mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen hervorragend eignet, latente Fingerabdrücke sichtbar zu machen. Es stellt eine motivierende Variante dar, sich mit elektrochemischen Themenfeldern im Chemieunterricht zu beschäftigen.

---

<sup>1</sup> Näheres dazu finden Sie auf der Homepage der PH Freiburg unter: <https://www.ph-freiburg.de/chemie/linksmaterial.html>

<sup>2</sup> Alle Aufnahmen wurden mit einer USB-Mikroskopkamera (z.B. von Conrad) oder mit einem Tablet (Samsung Galaxy Tab S) fotografiert und in die Erkennungssoftware eingespeist.

## Literatur

- [1] *Ministerium für Kultus, Jugend und Sport Baden-Württemberg, Bildungsplan Gymnasium - Chemie 2016, S. 26, S.34 [www.bildungsplaene-bw.de/Lde/Startseite/BP2016BW\\_ALLG/BP2016BW\\_ALLG\\_GYM\\_CH](http://www.bildungsplaene-bw.de/Lde/Startseite/BP2016BW_ALLG/BP2016BW_ALLG_GYM_CH) (Zugriff: 28.08.2017)*
- [2] Lyle, D.P. (2009). *CSI-Forensik für Dummies*. 1. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
- [3] Voss-de Haan, P. (2005). *Physik auf der Spur. Kriminaltechnik heute*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] Almog, J. (2000). FINGERPRINTS (DYCTYLOSCOPY) Visualization. In: *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Elsevier, 890-900.
- [5] Kobus, H.J., Kikbride, K.P. und Raymond, M.A. (2016). Identification: Fingerprints a Key Identification Parameter – Detection, Identification and Interpretation. In: *Encyclopedia of forensic and legal medicine*. Payne-James, J., Byard, R.W. (Hrsg.). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 65-73.
- [6] Bader, H. J., Rothweil, M. (2003). *Forensische Chemie - Aufklärung von Verbrechen mit chemischen Methoden*. CHEMKON 10/4, 181–186.
- [7] Qin, G., Zhang, M., Zhang, Y., Zhu, Y., Liu, S., Wu, W., Zhang, X. (2013). Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **693**, 122–126.
- [8] Zhang, M., Yu, X., Qin, G., Zhu, Y., Wang, M., Wei, Q., Zhang, Y., Zhang, X. (2015). Latent fingerprint enhancement on conductive substrates using electrodeposition of copper. *Sci. China Chem.* **58/7**, 1200–1205.
- [9] Fatima Nizam, Wade Knaap, John D. Stewart (2012). Development of Fingerprints using Electrolysis: A Technical Report into the Development of Fingerprints on Fired Brass Cartridge Cases. *Journal of Forensic Identification* - 62 (2).
- [10] Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., Robl, C. (2007). *Chemie. Die zentrale Wissenschaft*, 10. Aufl. Pearson Studium, München
- [11] Mortimer, C. E., Müller, U. (2003). *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*; 520 Formelbilder, 125 Tabellen, 8. Aufl. Thieme, Stuttgart.
- [12] Jansen, W. (1994). *Elektrochemie. Wechselwirkung zwischen stofflicher Veränderung und elektrischer Energie*, 4. Aufl. Aulis Verl. Deubner, Köln.