



Chemical Education at School

Chers Lecteurs,

La rubrique 'Chemical Education at School', sous la direction de Thierry Chuard (PHBern, Institut Sekundarstufe 1) et Klemmens Koch (PHBern, Institut Sekundarstufe 2 und Deutsches Gymnasium Biel), publiera régulièrement des expériences de chimie pouvant être réalisées aux niveaux secondaires 1 et 2 (gymnase). Si vous désirez soumettre une expérience, veuillez au préalable contacter les responsables de la rubrique en envoyant une brève description de l'expérience à l'adresse 'education@chimia.ch'. Les projets seront évalués sur la base de leur intérêt didactique, leur originalité, et leur faisabilité dans des laboratoires disposant d'un équipement minimal. Une fois le projet accepté, un manuscrit détaillé devra être soumis et l'expérience sera vérifiée expérimentalement. Les vérificateurs figureront également sur la publication avec la mention 'vérifié par'. Les expériences seront publiées en français ou en allemand. Une traduction dans la seconde langue sera disponible sur le site internet de CHIMIA (www.chimia.ch).

Philippe Renaud, Editor-in-chief

Liebe Leserinnen und Leser

In der Rubrik „Chemical Education at School“ unter der Leitung von Thierry Chuard (PHBern, Institut Sekundarstufe 1) und Klemmens Koch (PHBern, Institut Sekundarstufe 2 und Deutsches Gymnasium Biel) werden regelmässig Chemie-Experimente publiziert, welche auf den Sekundarstufen 1 und 2 (Gymnasium) durchführbar sind. Falls Sie Interesse haben, ein Experiment zu unterbreiten, wenden Sie sich bitte vorgängig an die Verantwortlichen dieser Rubrik, indem Sie eine kurze Beschreibung Ihres Experimentes an folgende e-Mail-Adresse schicken: education@chimia.ch. Die Projekte werden nach didaktischem Interesse, Originalität sowie deren Umsetzung in einem Labor mit einer minimalen Ausstattung bewertet. Ist das Projekt angenommen, muss ein detailliertes Manuskript vorgelegt werden und das Experiment wird experimentell überprüft. Die Prüfer werden ebenfalls auf der Publikation unter dem Vermerk „geprüft durch“ ersichtlich sein. Die Experimente werden in Französisch oder Deutsch publiziert. Eine Übersetzung in der zweiten Sprache wird auf der Internet-Seite von CHIMIA (www.chimia.ch) verfügbar sein.

Philippe Renaud, Editor-in-chief

Ein Experiment aus der Kriminaltechnik: Wie können Fingerabdrücke mit Superkleber nachgewiesen werden?

Thierry Chuard*

*Korrespondenz: Dr. T. Chuard, PHBern IS1, Departement für Chemie und Biochemie
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel.: +41 31 631 43 80
E-mail: thierry.chuard@phbern.ch

Einführung

Der grosse Erfolg der aktuellen Fernsehserien, in denen die Kriminaltechnik eine entscheidende Rolle spielt (CSI), zeigt das grosse Interesse der breiten Öffentlichkeit – insbesondere von Jugendlichen – für solche Untersuchungen. Beleg dafür ist die riesige Zunahme der Anmeldungen in den letzten Jahren in die Studiengänge der Kriminaltechnik.

Wenn auch die meisten in diesen Fernsehserien benutzten Techniken komplexe (und teure!) Geräte benötigen, gibt es doch einige, welche leicht mit einfachen Materialien und günstigen Chemikalien durchgeführt werden können.

Das hier vorgestellte Experiment erlaubt den einfachen und schnellen Nachweis von Fingerabdrücken mit demselben Verfahren, das auch in der Kriminaltechnik angewandt wird.

Für den Versuch wird kein spezielles Material oder Substanzen aus der Chemie benötigt; alles kann im Handel gekauft werden.

Zufällige Entdeckung des Sekundenklebers^[1]

Während des zweiten Weltkriegs (1942) bekam Harry Coover, welcher bei der Firma Eastman Kodak (Rochester, USA) arbeitete, den Auftrag, einen neuen durchsichtigen und unzerbrechlichen Stoff für die Zieloptik von Kriegsmaterial zu entwickeln. Um solche Polymere zu synthetisieren, hat er unter anderem Alkyl-2-Cyanacrylate als Monomere ausgewählt (Fig. 1).

Er stellte fest, dass alles, was in Kontakt mit diesen Molekülen kam, extrem klebrig wurde. Aus diesem Grund hat er die Forschung daran aufgegeben. Sechs Jahre später hat Coover (East-

man Kodak, Kingsport, USA) wiederum Cyanacrylate benutzt, diesmal zur Synthese eines hitzebeständigen und bruchfesten Materials für die Pilotenkanzel von Jagdflugzeugen. Ein Mitarbeiter von Coover war auf die Idee gekommen, den Brechungsindex eines kleinen Tropfens Cyanacrylat zu bestimmen (!), was die zwei Prismen des teuren Refraktometers für immer verklebte. Coover erkannte endlich das wirtschaftliche Potential seiner sehr gut klebenden Verbindung und, nachdem er das Patent deponiert hatte,^[2] brachte er sie unter dem Namen Super Glue[®] (Superkleber) auf den Markt.

Coover ist auch ausserhalb der wissenschaftlichen Welt prominent geworden, als er 1959 in der Fernsehsendung 'I've got a secret' erschienen ist. Während dieser direkt ausgestrahlten Sendung gab er wenige Tropfen seines Sekundenklebers auf die Sohlen der Schuhe des berühmten Moderators Garry Moore und wies ihn an, sich auf eine durchsichtige Kunststoffplatte zu stellen. Zwanzig Sekunden später wurde die Platte mit Hilfe von daran fixierten metallischen Ketten angehoben und der Moderator stand plötzlich kopf, nur dank des Klebers an seinen Sohlen gehalten. Heute werden Sekundenkleber für alles Mögliche gebraucht: vom Kleben zerbrochener Elefantenzähne bis hin zum Modellbau ist alles dabei. Sie haben aber noch weitere erstaunliche Anwendungen gefunden:

In Form von Sprays hat der Sekundenkleber während des Vietnamkriegs das Leben vieler amerikanischer Soldaten gerettet. Durch

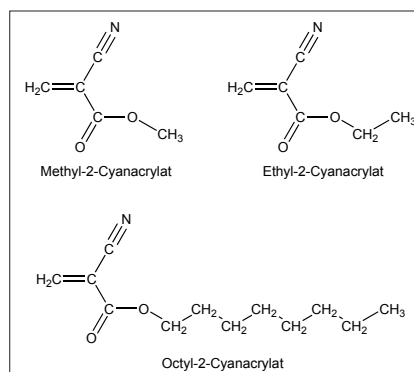


Fig. 1. Ausgewählte Strukturen von Alkyl-2-Cyanacrylaten.

Zusammenkleben offener Wunden konnten schwere Blutungen gestoppt werden, was den Transport der Verletzten zur nächsten medizinischen Einheit ermöglichte. Die mit dem Polycyanacrylat geschlossenen Wunden haben eine sehr interessante Eigenschaft des Polymers in physiologischem Gewebe aufgezeigt: Das Polymer wird innerhalb weniger Tage von selbst resorbiert. In diesem Prozess zersetzt sich das Polymer in Formaldehyd und Cyanacetat. Eine zu hohe Konzentration dieser Stoffe im Gewebe bewirkt Entzündungen und möglicherweise Nekrosen.^[3]

Aus diesem Grund mussten spezielle Formen des Sekundenklebers für den medizinischen Zweck entwickelt werden. Je länger die Seitenkette des Polymers, desto langsamer verläuft seine Zersetzung. Ein aus Octyl-2-Cyanacrylat (Fig. 1) gebautes Polymer wird langsam genug (2–3 Wochen) resorbiert, damit die Konzentration der durch die Zersetzung entstandenen Produkte nie ihre toxische Schwelle erreicht. Verschiedene Medikamente sind heute auf dem Markt erhältlich (Indermil®, Dermabond®, usw.). Sie vermeiden die Benutzung von Fäden oder Klammern, was von grossem Vorteil ist, wenn es sich um Kinder handelt (aber nicht nur...).

Eine weitere unerwartete Anwendung der Superkleber ist Thema dieses Artikels, der Einsatz in der Kriminaltechnik zum Nachweis von Fingerabdrücken.

Polymerisation von Cyanacrylaten

Das ultraschnelle Verkleben zweier Oberflächen miteinander resultiert hier nicht aus einem Trocknungsprozess (Verdampfen des Lösungsmittels), wie es für die meisten Kleber der Fall ist. Bei Cyanacrylaten handelt es sich um eine chemische Reaktion (Polymerisation), die sehr rasch zwischen zwei Oberflächen stattfindet und zu deren Verkleben führt. Die Feuchtigkeit, welche sich als eine hauchdünne Schicht auf der Oberfläche fast aller beliebigen Gegenstände befindet, ist für die Initiierung der Reaktion verantwortlich (Fig. 2).^[4] Die Wassermoleküle, oder noch besser die im Wasser enthaltenen Hydroxid-Ionen OH⁻, wirken als Initiatoren der Polymerisation, indem sie einen nukleophilen Angriff auf ein Monomer machen. Somit bildet sich ein erstes negativ geladenes Intermediat (Carbanion), welches selber einen nukleophilen Angriff auf ein neues Monomer machen kann (Wachstum), und so weiter reagiert, bis zum Erhalt eines Polymers.

Jedes in dieser Reaktion gebildete Intermediat ist negativ geladen (Anion), was diesem Reaktionsmechanismus den Namen anionische Polymerisation gegeben hat.

Damit diese Reaktion bei Raumtemperatur so rasch verlaufen kann, muss jedes Intermediat leicht gebildet werden können, anders gesagt, es muss ein niedriges Energieniveau besitzen. Die Möglichkeit, die negative Ladung auf mehrere Atome zu verteilen (elektronische Resonanz), gibt eine besondere Stabilisierung dieser Carbanionen, was ihr Energieniveau stark erniedrigt (Fig. 3).

Weil sie die mögliche elektronische Delokalisierung und auch gleich die Polarisation des Monomers erhöht, was den nukleophilen Angriff begünstigt, ist die Anwesenheit von Cyano-Gruppen für die ultraschnelle Polymerisation von Sekundenkleber entscheidend.

Anwendung von Cyanacrylaten zum Nachweis von Fingerabdrücken

Beim üblichen und bekannten Verfahren zum Nachweis von Fingerabdrücken werden unpolare Pulver benutzt, welche sich selektiv auf die ebenfalls unpolaren Fettdepots der Finger adsorbieren.

Werden Fingerabdrücke Alkyl-2-Cyanacrylat-Dämpfen – also Sekundenkleber-Dämpfen – ausgesetzt, erlaubt dies auch deren Nachweis.^[5] Ein Fingerabdruck besteht nicht nur aus fettartigen Substanzen, sondern auch aus Wasser und Proteinen. Die Rolle des Wassers als Nukleophil wurde schon erklärt. Einige Sei-

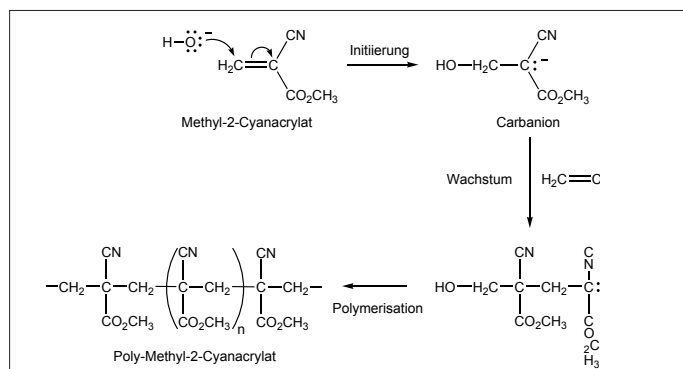


Fig. 2. Mechanismus der anionischen Polymerisation des Methyl-2-Cyanacrylats.

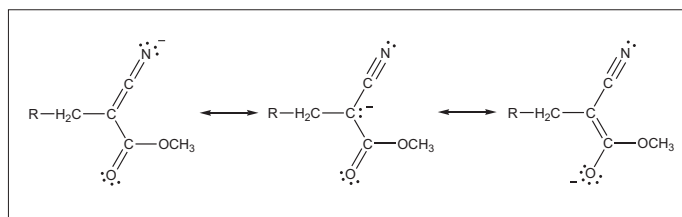


Fig. 3. Resonanzformen der Intermediate (Carbanionen).

tenketten der Proteine können auch als Nukleophile wirken und die Polymerisation initiieren. Dies erklärt, warum Cyanacrylat-Dämpfe, die in Kontakt mit Fingerabdrücken kommen, schnell reagieren und ein klar sichtbares Polymer bilden, welches die Abdrücke umhüllen wird.

Die Kriminaltechnik verfügt über spezielle Bedampfungsschränke, die optimal gebaut sind, um diverse Objekte mit Cyanacrylat-Dämpfen zu untersuchen. Das hier beschriebene Verfahren gibt an, wie ein einfaches Joghurtglas (oder Konfitürenglas) als Bedampfungsschrank benutzt werden kann.

Verfahren

Sicherheit:

Beachten Sie die allgemeinen Angaben betreffend die Sicherheit im Chemie-Labor.^[6]

Besondere Bemerkungen zu diesem Experiment:

- Superkleber (mehrheitlich aus Ethyl-2-Cyanacrylat aufgebaut) sind im Handel erhältlich und zeigen eine niedrige Toxizität (ätzend, Xi, R-36/37/38). Es wird nur ein einziger Tropfen in diesem Experiment verdampft (Sdp = 54–56 °C bei 0.21–0.40 kPa) und das hier beschriebene Verfahren verhindert, dass Dämpfe in den Raum gelangen. Wenn eine Belüftung zur Verfügung steht, wird deren Benützung für diesen Versuch empfohlen.
- Ein Sprung im Glasgefäss (Joghurtglas) beim Kontakt mit der vorgewärmten Heizplatte kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Das wurde jedoch in den zahlreichen Versuchen (>50) nie beobachtet. Dieses Risiko kann durch Verwendung eines aus Sicherheitsglas bestehenden Gefässes (Pyrex®) vermindert werden.

Zunächst wird eine saubere und glatte (wenn möglich durchsichtige) Oberfläche mit einem Fingerabdruck versehen. Zu diesem Zweck verwendeten wir einen Objektträger, den wir vorgängig mit etwas Ethanol gereinigt haben.

Eine Heizplatte wird auf ca. 300 °C vorgeheizt – was auf der maximalen Position ca. 10 Min. braucht. Ein Tropfen Sekundenkleber (Pattex®, Uhu® oder irgendeine andere Marke, alle sollten gut gehen) wird auf dem Boden eines sauberen Joghurtglases deponiert. Danach wird der Objektträger mit der Seite des Fingerabdruckes nach unten ins Glasgefäss gestellt (Fig. 4).

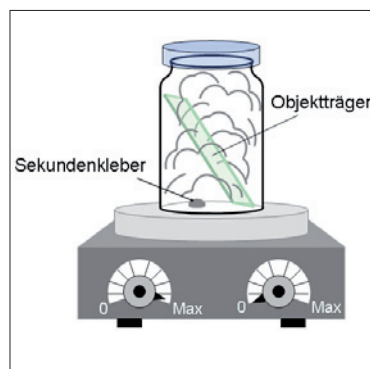


Fig. 4. Einrichtung zur Bedampfung des Sekundenklebers.



Fig. 5. Bild (mit schwarzem Hintergrund) eines auf einem Objektträger mit Sekundenkleber nachgewiesenen Fingerabdrucks.

Der Deckel des Joghurtglases (oder ein flaches Kartonstück) wird auf das Glasgefäß gestellt. Das reicht, damit kaum Cyanoacrylat-Dämpfe aus dem Joghurtglas gelangen. Das Joghurtglas mit Deckel und Inhalt wird *ca.* 30 Sekunden auf die vorgewärmte Heizplatte gestellt (bis die Entstehung der ersten Dämpfe beobachtet werden kann) und dann wiederum 30 Sekunden auf einer kalten Oberfläche stengelassen: Beim Entfernen des Deckels sollen keine Cyanoacrylat-Dämpfe aus dem Joghurtglas gelangen. Der Fingerabdruck ist jetzt klar sichtbar, besonders wenn der Objektträger gegen eine Lichtquelle oder auf einer schwarzen Oberfläche beobachtet wird (Fig. 5).

Der auf diese Weise nachgewiesene Fingerabdruck kann ohne weiteres so aufbewahrt werden. Er kann aber auch auf eine weiße Unterlage übertragen werden: Nachdem wenig Aktivkohle auf den Abdruck gestäubt und der Überschuss durch leichtes Blasen entfernt wurde, wird der Abdruck einfach mit Klebeband auf ein weißes Papier geklebt.

Schlussfolgerung

Mit demselben Verfahren, das auch in der Kriminaltechnik angewandt wird, können Fingerabdrücke mit diesem vorgestellten Experiment extrem einfach, leicht und schnell nachgewiesen werden. Für den Versuch braucht man nur ein alltägliches Produkt mit vielen Facetten (Superkleber) und er erlaubt entweder, einen Kurs über Materialien zu illustrieren (Polymere, Kleber, usw.), einen Reaktionsmechanismus zu erklären, ein Verfahren aus der Kriminaltechnik vorzuführen, oder unter vielen als ein Beispiel der zufälligen Entdeckungen in der Chemie zu dienen.

- [1] S. C. Hayes, 'Discovery of Super Glue helped land Coover in National Inventors Hall of Fame', Kingsport Times-News, July 11, **2004**; <http://www.gluseal.info/research.htm>.
- [2] H. W. Coover, U.S. Patent 2768109, **1956**.
- [3] N. D. Schwade, 'Wound Adhesives, 2-Octyl Cyanoacrylate', eMedicine article, April 10, **2002**; <http://emedicine.medscape.com/article/874047-overview>.
- [4] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, 'Traité de chimie organique', 5^{ème} éd., De Boeck Université, Bruxelles, **2009**; K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, 'Organische Chemie', 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2005**.
- [5] F. G. Kendall, *Identification News* **1982**, 32, 3.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Labor>.