

Name:	Datum:
-------	--------

Geheimschriften

1. Blaue Geheimschrift

Materialien

verschiedene Papiersorten, Wattestäbchen, Pinsel, Fön, Lösung A (gelbes Blutlaugensalz, Kaliumhexacyanoferrat[II], 1 g/100 mL), Lösung B (Eisen[III]chloridlösung, 1 g/100 mL)

Sicherheitshinweis

Wenn du dir Lösung A oder Lösung B auf die Finger tropfst, wasch sie dir gleich ab.

Durchführung

1. Nimm zuerst ein Blatt Papier.
2. Tauche das Wattestäbchen in **Lösung A** (gelbes Blutlaugensalz) und male oder schreibe etwas.
3. Trockne das Blatt mit dem Fön.
4. Bestreiche das Blatt mit dem Pinsel mit **Lösung B** (Eisen[III]chloridlösung).

Was kannst du beobachten?

Auf der Rückseite kannst du deinen Zettel aufkleben.

Name:	Datum:
-------	--------

2. Rote Geheimschrift

Materialien

Filterpapier, Pinsel, Wattestäbchen, Fön, Lösung B (Eisen[III]chloridlösung, 1 g/100 mL), Lösung C (Kaliumthiocyanatlösung, 1 g/100 mL)

Sicherheitshinweis

Wenn du dir Lösung B oder Lösung C auf die Finger tropfst, wasch sie dir gleich ab.

Durchführung

1. Nimm zuerst ein Filterpapier.
2. Tauche das Wattestäbchen in **Lösung C** (Kaliumthiocyanatlösung) und male oder schreibe etwas.
3. Trockne das Filterpapier mit dem Fön.
4. Bestreiche das Filterpapier mit dem Pinsel mit **Lösung B** (Eisen[III]chloridlösung).

Was kannst du beobachten?

Hier kannst du dein Filterpapier aufkleben:

Name:	Datum:
-------	--------

3. Rosa Geheimschrift

Materialien

verschiedene Papiersorten (auch Filterpapier), Pinsel, Wattestäbchen, Fön, Lösung F (Phenolphthalein-Lösung: 0,1 g/100 mL Ethanol), Lösung G (Natriumcarbonat-Lösung: 1 g/100 mL)

Sicherheitshinweis

Wenn du dir Lösung F oder Lösung G auf die Finger tropfst, wasch sie dir gleich ab.

Durchführung

1. Nimm zuerst ein Blatt Papier oder ein Filterpapier.
2. Tauche das Wattestäbchen in **Lösung F** (Phenolphthalein-Lösung) und male oder schreibe etwas.
3. Trockne das Blatt mit dem Fön oder durch Wedeln.
4. Bestreiche das Blatt mit dem Pinsel mit **Lösung G** (Natriumcarbonat-Lösung).

Was kannst du beobachten?

Zusatzversuch zur Erklärung (Vorführversuch)

Materialien

3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, 1 Stückchen Kernseife, Essig, Wasser, 2 Pipetten
Lösung F (Phenolphthalein-Lösung: 0,1 g/100mL Ethanol), Lösung G (Natriumcarbonat-Lösung: 1g/100mL)

Durchführung

1. Gib 1 Stückchen Kernseife in ein Reagenzglas und löse es in Wasser.
2. In ein zweites Reagenzglas gib etwas Essig und in ein drittes mit einer Pipette etwas Natriumcarbonat-Lösung.
3. Tropfe mit der sauberen Pipette in alle drei Reagenzgläser etwas Phenolphthalein-Lösung.

Was kannst du beobachten?

Farbe der Seifenlösung: _____

Farbe des Essigs: _____

Farbe der Natriumcarbonat-Lösung: _____

Erkläre deine Beobachtungen anhand der Eigenschaften der Stoffe (Seifenlösung, Essig)!

Name:	Datum:
-------	--------

4. Geheimschrift mit Zitronensaft

Materialien

Papier, Filterpapier, frisch gepresster Zitronensaft, Wattestäbchen, Heizplatte, Pinzette, Fön

Durchführung

1. Stelle die Heizplatte auf 200 °C ein.
2. Tauche das Wattestäbchen in den Zitronensaft und schreibe oder male etwas damit auf ein Blatt Papier.
3. Trockne das Blatt Papier mit dem Fön.
4. Lege das Papier mit der Pinzette auf die Heizplatte und erhitz es.

Vorsicht: Wenn du zu heftig erhitzt, verkohlt das Papier!

Was kannst du beobachten?

Auf der Rückseite kannst du deinen Zettel aufkleben.

Name:	Datum:
-------	--------

5. Geheimschrift mit einem Bleistift

Materialien

Papier, 1 harter Bleistift, flache Schale mit Wasser, Fön

Pass auf, dass bei diesem Versuch keine Überschwemmung entsteht!

Durchführung

1. Ziehe ein Blatt Papier durch das Wasser. Lass es über der Schale abtropfen.
2. Lege dann ein trockenes Blatt Papier darauf und schreibe etwas mit dem Bleistift auf das trockene Blatt. Drücke dabei nicht zu fest auf.
3. Nimm nun das Papier, auf dem du geschrieben hast, weg.

Betrachte das feuchte, untere Blatt Papier. Was kannst du sehen?

4. Trockne das Papier mit dem Fön.

Was passiert?

5. Ziehe das Papier erneut durch das Wasser.

Beschreibe deine Beobachtungen?

Name:

Datum:

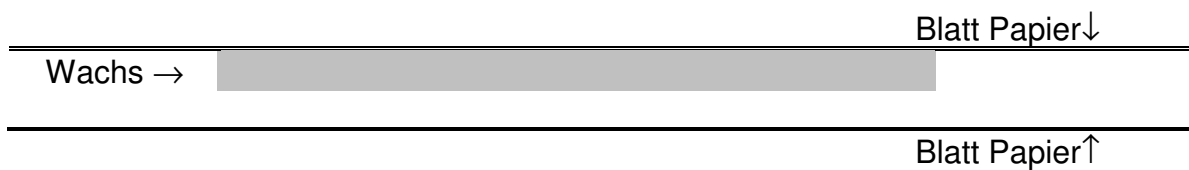
6. Geheimschrift mit Wachs

Materialien

Papier, Bleistift, Kerze, Kakaopulver, Spatel, Streichhölzer/Feuerzeug, mit Alufolie abgedeckte Heizplatte

Durchführung

1. Zünde die Kerze an und warte bis flüssiges Wachs entstanden ist.
2. Lege ein Blatt Papier auf die mit Alufolie abgedeckte Heizplatte (150 °C) und tropfe wenig Wachs darauf. Bewege das Blatt Papier so hin und her, dass sich das Wachs zu einer dünnen Schicht verteilt.
3. Nimm das Papier von der Heizplatte und warte bis das Wachs fest geworden ist.
4. Lege dann das Papier mit der Wachsseite nach unten auf ein anderes Blatt Papier, so dass das Wachs zwischen den Papierblättern liegt.



5. Schreibe mit dem Bleistift etwas auf die Rückseite des Papiers mit dem Wachs.
6. Nimm nun das Papier mit dem Wachs weg. Bestäube das untere Papier mit dem Kakaopulver (Spatel).
7. Fülle das überschüssige Kakaopulver in das Vorratsgefäß zurück.

Was kannst du beobachten?

Deinen Zettel kannst du auf die Rückseite kleben.

Name:	Datum:
-------	--------

7. Geheimschrift mit dem Tintenkiller

Materialien

Papier, Tinte (Königsblau), Pinsel, Wattestäbchen, Lösung E (Natriumsulfitlösung: 1 g/100 mL Ethanol:Wasser 20:80), Tintenkiller

Sicherheitshinweis

Wenn du dir Lösung E auf die Finger tropfst, wasch sie dir gleich ab

Durchführung

1. Schreibe etwas mit der Löschseite des Tintenkillers auf ein Blatt Papier.
2. Schreibe mit dem Wattestäbchen etwas mit Lösung E auf ein anderes Blatt Papier.
3. Warte, bis beide Zettel trocken sind.
4. Tauche dann den Pinsel in das Tintenfass und bestreiche beide Zettel mit wenig Tinte. Streiche nur einmal über jede Stelle des Zettels.

Was kannst du beobachten?

Zettel mit Tintenkiller:

Zettel mit Lösung E:

Deine Zettel kannst du auf die Rückseite kleben.

Tipps zur Unterrichtsgestaltung

Methodische Überlegungen

Die 7 verschiedenen Geheimschriften können in Stationsarbeit ausprobiert werden. Dazu kann als Laufzettel ein Stationenplakat im Klassenraum aufgehängt werden, auf dem die Schülerinnen und Schüler die von ihnen bearbeiteten Stationen abhaken. Für alle 7 Geheimschriften werden sicherlich mehrere Unterrichtsstunden notwendig sein. Sinnvoll ist besonders für jüngere Kinder eine Auswahl zu treffen und sich auf die Geheimschriften zu beschränken, deren Materialien ihnen aus ihrem Alltagsleben bekannt sind. Dagegen ist als Weiterführung auch denkbar, eigene Geheimschriften auszuprobieren zu lassen.

Wichtig ist, die vorgegebenen Arbeitsschritte einzuhalten, damit die Lösungen nicht durcheinander geraten. Des Weiteren empfiehlt es sich bei der blauen, roten und rosa Geheimschrift, die geheimen Botschaften mit dem Wattestäbchen zu schreiben und durch Übermalen mit dem Pinsel sichtbar zu machen. So können die Lösungen nicht durch einen bereits benutzten Pinsel unbrauchbar werden. Um zu guten Ergebnissen zu gelangen, sollte die Schrift vor dem Sichtbarmachen gut getrocknet sein.

Sind die ersten Ergebnisse trotzdem nicht zufriedenstellend, sollten die Schülerinnen und Schüler ermutigt werden, das Experiment zu wiederholen. Manchmal reicht es schon aus, mit weniger Lösung zu arbeiten.

Statt einer Heizplatte kann bei der Geheimschrift mit dem Zitronensaft zum Erhitzen auch ein Bügeleisen eingesetzt werden.

Bei der Geheimschrift mit der Tinte ist es wichtig, dass zum Sichtbarmachen nur sehr wenig Tinte verwendet wird, der Pinsel also am Rand des Gefäßes abgestreift wird. Außerdem sollte nur einmal über das Papier gestrichen werden, weil sonst die Schrift bzw. der Tintenkiller verwischt wird und nicht mehr zu lesen ist.

Der Demonstrationsversuch (s. Lehrerinformation) zur rosa Geheimschrift kann den Schülern verdeutlichen, welche unterschiedlichen Reaktionen bei der Zugabe einer Lauge bzw. einer Säure zu beobachten sind.

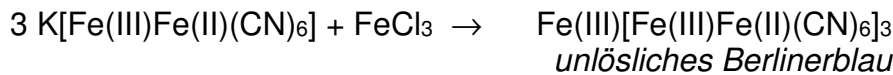
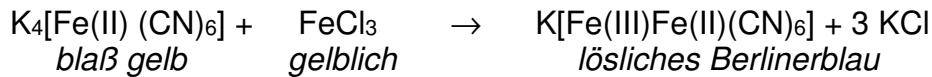
Sicherheit im Labor

Schutzbrille und Handschuhe müssen grundsätzlich bei allen Versuchen getragen werden.

Lehrerinformation: Geheimschriften

Blaue Geheimschrift

Schreibt man mit Lösung A (Kaliumhexacyanoferrat II: $K_4[Fe(II)(CN)_6]$) etwas auf das Papier und bestreicht es dann mit der Eisenlösung, so ergibt sich folgende Reaktion, bei der ein blau gefärbter Komplex (Berlinerblau) entsteht:

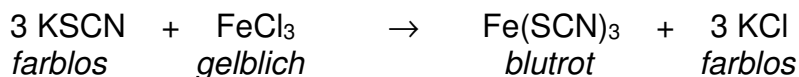


Die intensive Farbe ergibt sich aus dem gleichzeitigen Vorliegen des Eisens in der drei- und der zweiwertigen Oxidationsstufe. Der Übergang zwischen beiden verursacht die Farbigkeit.

Da bei hohem Eisenüberschuss das unlösliche Berlinerblau an den bemalten oder beschriebenen Stellen ausfällt, erhält man recht scharfe Konturen. Verwendet man die Lösungen in umgekehrter Reihenfolge, d.h. man schreibt mit Lösung B und bestreicht nach dem Trocknen mit Lösung A, verläuft das Blau, weil die lösliche Form des Berliner Blaus entsteht. Kinder fragen mitunter danach, ob es egal ist, in welcher Reihenfolge man die Lösungen verwendet.

Rote Geheimschrift

Wird mit der Lösung C (Kaliumthiocyanat: KSCN) auf ein Blatt Papier geschrieben, so kann die Schrift mit Lösung B (Eisenchlorid: $FeCl_3$) entwickelt werden. Das entstehende Eisenthiocyanat ist blutrot gefärbt. Die Reaktion dient auch als ein sehr empfindlicher Nachweis für Eisenionen.



Der Nachteil dieser Schrift ist, dass Eisenthiocyanat in Wasser löslich ist, so dass die Farbe bei Auftragen der Eisenchloridlösung zerlaufen kann und somit die Schrift nicht mehr lesbar ist. Hier ist es notwendig ein saugfähiges Papier (Filterpapier) zu verwenden.

Rosa Geheimschrift

Farbstoffe als Indikatoren

Das Prinzip dieser Geheimschrift beruht darauf, dass das farblose Phenolphthalein mit Lauge (alkalische Lösung) unter Bildung eines rosa Farbstoffes reagiert. Schreibt man also etwas mit Phenolphthaleinlösung auf ein Blatt Papier, trocknet dies und behandelt anschließend mit Lauge, erscheint das Geschriebene mit rosa Farbe. Setzt man zu der pinkfarbenen Form Säure hinzu (auf dem Papier oder in einer Lösung), wird die Reaktion rückgängig gemacht und die farblose Form entsteht. Man nennt solche Stoffe, die ihre Farbe in Abhängigkeit vom Säuregrad (vom pH-Wert) ändern, *Indikatoren* (indicare = zeigen).

Wasser und der pH-Wert

Wasser ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}-\text{O}-\text{H}$) ist ein Stoff, der zu einem bestimmten Anteil immer auch als H^+ (Proton) und OH^- (Hydroxid-Ion) – man nennt dies *dissoziiert* - vorliegt. Der Säuregrad einer wässrigen Lösung wird von der Konzentration der Protonen bestimmt und als pH-Wert angegeben:

$$\text{pH (pondus hydrogenius)} = -\log [\text{H}^+],$$

wobei eckige Klammern für Konzentrationen stehen.

Ein pH-Wert von 7 kennzeichnet eine wässrige Lösung, in der genauso viele Protonen wie Hydroxid-Ionen vorliegen, also: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Sie wird als neutral bezeichnet.

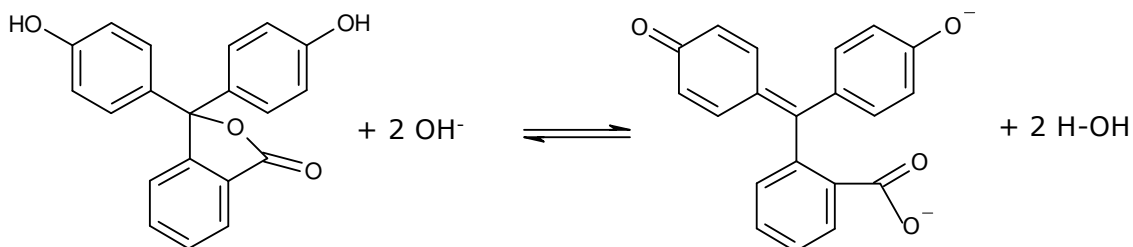
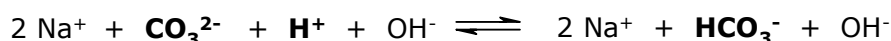
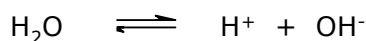
Lösungen (z.B. auch Essig und Zitronensaft) mit pH-Werten kleiner als 7 sind sauer. - In ihnen liegen mehr Protonen als Hydroxid-Ionen vor.

Lösungen, wie z.B. Waschmittellösungen und Lösungen von Schmierseife, mit pH-Werten über 7 sind alkalisch (basisch, seifig). - In ihnen überwiegen die Hydroxid-Ionen.

Lösungen von Salzen

Das hier verwendete Natriumcarbonat (Na_2CO_3) ist das Salz aus Natriumhydroxid (NaOH , „Natron“, Natronlauge) und Kohlensäure (H_2CO_3). Dieses Salz führt beim Lösen in Wasser zu einem Überschuss an Hydroxidionen und damit zu einem pH-Wert deutlich > 7 .

Phenolphthalein gibt bei einem pH-Wert von 8.2 bis 9.8, der durch die Natriumcarbonatlösung erreicht wird, Protonen ab und geht dadurch in eine Form über, die sichtbares Licht absorbiert und somit farbig erscheint. Die Lösung verfärbt sich rosa. Da die Protonenabgabe nur im wässrigen Milieu erfolgen kann, muss zunächst die ethanolische Phenolphthalein-Lösung (Lösungsmittel wird dann durch Trocknen entfernt) und dann erst die wässrige Natriumcarbonatlösung aufgetragen werden. Ist das Phenolphthalein in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol gelöst, erfolgt die Verfärbung mit einer kleinen Verzögerung auch beim Auftragen in umgekehrter Reihenfolge.



Phenolphthalein, farblos, $\text{pH} < 8,5$

Phenolphthalein, rosa, $\text{pH} > 9,0$

Anmerkung:

Am Beispiel von Essig/Zitronensaft und Schmierseifenlösung kann man den Schülern die Bedeutung der Begriffe Säure und Base und die Umfärbung des Indikators Phe-

nolphthalein näherbringen. Nach Befragen der Schüler nach ihren Erfahrungen mit Essig/Zitronensaft (sauer) und Schmierseife (seifig) gibt man jeweils ein wenig davon in ein Reagenzglas, die Schmierseife verwendet man als Lösung. Während die saure Lösung unverändert bleibt, färbt ein Tropfen Phenolphthalein die basische (seifige) Schmierseifenlösung kräftig pink!

Geheimschrift mit Zitronensaft

Zitronensaft enthält Kohlenhydrate, die beim Erhitzen über einer Kerzenflamme oder einer Heizplatte verkohlen. Dadurch zeigt sich an den bemalten Stellen eine Braunfärbung, so dass die Schrift lesbar wird. Wichtig ist, das Papier nicht zu stark zu erhitzen, weil es sonst selbst verkohlt.

Statt Zitronensaft lassen sich auch Grapefruitsaft oder Milch verwenden.

Geheimschrift mit einem Bleistift

Durch den Druck beim Schreiben mit dem Bleistift wird bei feuchtem Papier die Struktur der Zellulosefasern, aus denen das Papier besteht, verändert. Beim Wiederbefeuchten zeichnet sich dies auf dem Papier ab und die Schrift wird wieder lesbar. Da nicht die Bleistiftfarbe übertragen wird, funktioniert dieser Versuch auch z.B. mit einem Holzstäbchen.

Geheimschrift mit Wachs

Wie bei den Fingerabdrücken beruht diese Geheimschrift auf der Übertragung von Fett aus dem Wachs auf die Papieroberfläche. Bestreut man nun das Papier mit einem feinen Pulver, hier Kakaopulver, so lagert es sich, da es selbst *lipophil*, also „fettliebend“ ist, an die fettigen Stellen an: Die Schrift wird sichtbar.

Möglich ist aber auch der umgekehrte Weg, die Schrift wieder sichtbar zu machen: Durch Bestreichen mit z.B. Wasserfarbe oder Tinte wird das Papier um die fettigen Stellen herum gefärbt, das Fett weist die wässrige Lösung ab, so dass man ein „Negativ“ erhält.

Geheimschrift mit dem Tintenkiller

Tintenkiller enthalten Sulfit, ein Salz der schwefligen Säure, das sich an die Farbstoffmoleküle des „Königsblau“ der Tinte anlagert (addiert). Dadurch wird die Struktur des Farbstoffs so verändert, dass er anderes Licht absorbiert und nicht mehr farbig erscheint („*Leukoform*“).

Schreibt man nun mit der Löschseite des Tintenkillers und bestreicht das Blatt Papier anschließend mit der königsblauen Tinte, so kehrt man den üblichen Prozess des Löschens um und die Schrift wird als farblose Stelle sichtbar.

Denselben Effekt erzielt man durch Schreiben mit Natriumsulfitlösung (Lösung E), dem selbstgemachten Tintenkiller.

Da diese Reaktion nur mit der Struktur des königsblauen Farbstoffs stattfindet, ist sie mit andersfarbigen Tinten nicht möglich.

Anmerkung:

Natriumsulfit wird auch als Lebensmittelzusatzstoff verwendet. Es soll vor allem unerwünschte Bräunungsreaktionen verhindern („geschwefelt“).