

# CHEMISCHE UNTERHALTUNGEN

## MAGISCHE STIFTE

Es wirkt wie Zauberei: Mit Filzschreiber gezeichnete bunte Linien ändern ihre Farbe, wenn man mit einem farblosen Stift darüber hinwegstreicht. Doch die Magie entpuppt sich als raffinierte Chemie.



**Matthias Ducci** (links) ist Professor für Chemie und ihre Didaktik am Institut für Chemie an der Pädagogischen Hochschule Karlsruhe. **Marco Oetken** ist Abteilungsleiter und Lehrstuhlinhaber in der Abteilung Chemie der Pädagogischen Hochschule Freiburg.

» [spektrum.de/artikel/1420988](http://spektrum.de/artikel/1420988)

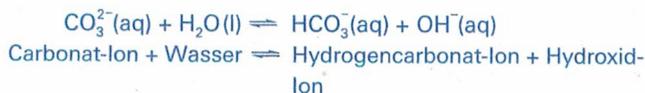
Seit einiger Zeit bieten Warenhäuser und Internetversandhändler neben den üblichen Buntstiften auch Filzschreiber mit einer faszinierenden Eigenschaft an: Damit gezeichnete Linien ändern beim Übermalen mit einem beigefügten »Magic Pen« wie von Zauberhand die Farbe. Welcher Farbwechsel stattfindet, verrät gewöhnlich schon das äußere Erscheinungsbild der Stifte; beispielsweise zeigt die Hülse die ursprüngliche Farbe und die Kappe das Ergebnis des Übermalens mit dem Magic Pen.

Wie funktioniert dieser verblüffende Verwandlungstrick? Mit einfachen Experimenten, die zu Hause durchführbar sind, kommen Sie dem Rätsel auf die Spur. Und Sie können sogar Zauberstifte mit Alltagsprodukten selbst herstellen!

### Ein Tintenkiller als Verwandlungskünstler

Zunächst wollen wir den Magic Pen, der den Farbwechsel hervorruft, genauer unter die Lupe nehmen. Verräterisch ist seine Wirkung auf blaue Tinte: Er lässt sie beim Übermalen verblassen. Handelt es sich also vielleicht nur um einen gewöhnlichen Tintenkiller? Unser nächster Test erhärtet diesen Verdacht: Ein Tintenkiller ruft beim Übermalen der mit dem Zauberfarbstift gezogenen Linien dieselben Farbänderungen hervor wie der Magic Pen! Bestehen somit beide tatsächlich aus den gleichen Substanzen?

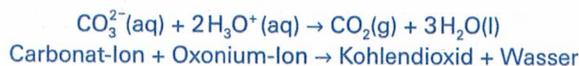
Die Google-Suche mit den Begriffen »Tintenkiller« und »Inhaltsstoffe« führt zu einer Webseite der Firma Pelikan, auf der steht, dass Tintenlöschstifte Wasser, Reduktionsmittel und Soda enthalten. Soda ist der Trivialname für Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Sollte dieses Salz in der Magic-Pen-Flüssigkeit vorkommen, müsste sie alkalisch sein. Bei der Einstellung des Carbonat/Hydrogencarbonat-Gleichgewichts in wässriger Lösung bilden sich nämlich Hydroxid-Ionen. Die entsprechende Gleichung lautet (die Symbole »aq« und »g« stehen für »wässrige Lösung« beziehungsweise »flüssig«):



Ob eine wässrige Lösung sauer, neutral oder alkalisch ist, lässt sich im Labor mit Indikatorpapier feststellen. Denselben Zweck erfüllen im Haushalt bestimmte Lebensmittel, etwa Rotkohlblätter. Die darin enthaltenen Pflanzenfarbstoffe, so genannte Anthocyane, erscheinen in alkalischem Milieu grün und in saurem rot.

Wenn Sie ein knapp handtellergroßes Stück eines Rotkohlblatts in fünf Milliliter Wasser mit einem Messer oder Löffel zerstampfen, erhalten Sie eine violette Lösung. Davon geben Sie einen Tropfen auf eine Folie. Öffnen Sie nun den Magic Pen am hinteren Ende mit einer Zange, klopfen Sie die Mine heraus und drücken Sie etwas vom Inhalt auf den Rotkohlsaft. Der Tropfen färbt sich augenblicklich grün. Also ist die Magic-Pen-Flüssigkeit in der Tat alkalisch.

Mit einem weiteren Test können Sie zudem zeigen, dass sie Carbonat-Ionen enthält. Drücken Sie dazu einen Tropfen aus der Magic-Pen-Mine auf eine schwarze Folie und fügen etwas 24-prozentige Salzsäure aus dem Baumarkt hinzu, die Sie vorher im Verhältnis 3:2 mit Wasser verdünnt haben. Dabei kommt es zu einem kurzen, heftigen Aufschäumen, hervorgerufen durch die Freisetzung von Kohlendioxid gemäß folgender Reaktion (das Symbol »g« steht für »gasförmig«):



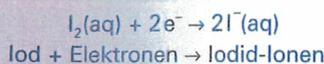
Außerdem bilden sich weiße Schlieren – eine Besonderheit, auf die wir später zurückkommen.

Die Gegenwart eines Reduktionsmittels lässt sich gleichfalls mit Haushaltsprodukten nachweisen, beispielsweise

# SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT

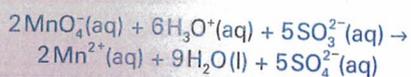
Mit verschiedenen Zauberstiften gekritzelte Farbflächen, auf denen der Magic Pen den Schriftzug »SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT« erscheinen lässt – wobei jedes Wort eine andere Farbe hat.

mit einer Betaisodona-Lösung aus der Apotheke, die durch das enthaltene Iod braun erscheint. Bei Zusatz eines ausreichend starken Reduktionsmittels entfärbt sie sich, weil sich in einer Redoxreaktion entsprechend der nachfolgenden Gleichung Iodid-Ionen bilden ( $e^-$  steht für die vom Reduktionsmittel gelieferten Elektronen):



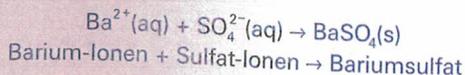
Genau diese Entfärbung beobachten Sie, wenn Sie auf einen Tropfen Betaisodona-Lösung etwas Magic-Pen-Flüssigkeit träufeln. Demnach ist der Magic Pen also tatsächlich nur ein einfacher Tintenkiller!

Bei dem Reduktionsmittel handelt es sich üblicherweise um ein Gemisch aus Natriumsulfit ( $Na_2SO_3$ ) und Natriumdithionit ( $Na_2S_2O_4$ ). Zum Nachweis der Sulfid-Ionen kann eine stark verdünnte, mit etwas Essigessenz angesäuerte Kaliumpermanganat-Lösung dienen, die in Apotheken erhältlich ist und eine violette Farbe hat. Diese Farbe verschwindet, wenn Sie einige Tropfen der Magic-Pen-Flüssigkeit zufügen. Wer Zugang zu Schulchemikalien hat, kann auch den nächsten Schritt noch ausführen: Bei Zugabe einiger Tropfen einer verdünnten Bariumchlorid-Lösung fällt ein feiner weißer Niederschlag aus. Das beweist, dass Sulfit in der Magic-Pen-Flüssigkeit vorhanden ist, das vom Kaliumpermanganat zu Sulfat oxidiert wird:



Permanganat-Ionen + Oxonium-Ionen + Sulfit-Ionen  $\rightarrow$  Mangan-Ionen + Wasser + Sulfat-Ionen

Diese bilden mit den Barium-Ionen im Bariumchlorid schwer lösliches Bariumsulfat, das als weißer Niederschlag ausfällt (das Symbol »s« steht für »fest«):

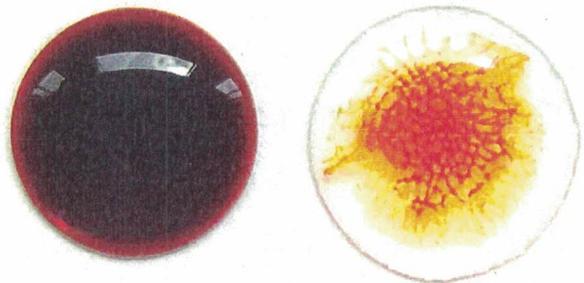


Einen deutlichen Hinweis auf Natriumdithionit liefern die schon erwähnten weißen Schlieren beim Ansäuern der Magic-Pen-Flüssigkeit. Sie bestehen aus Schwefel, der fein verteilt anfällt und deshalb weiß erscheint. Er entsteht in einer relativ komplizierten Reaktion, die Chemiker als Dis-

proportionierung bezeichnen. Darunter versteht man einen Vorgang, bei dem Atome ein und desselben Elements zugleich als Oxidations- und Reduktionsmittel fungieren, indem einige von ihnen Elektronen an die anderen abgeben. Im Dithionit ( $S_2O_4^{2-}$ ) sind die Schwefelatome formal dreifach positiv geladen (und die Sauerstoffatome entsprechend zweifach negativ). Reagieren zwei derartige Ionen miteinander, geben jeweils drei der insgesamt vier enthaltenen Schwefelatome ein Elektron an das vierte ab, das dadurch elektrisch neutral wird, während sie selbst am Ende formal vierfach positiv geladen sind.



Wird ein Tropfen Magic-Pen-Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, schäumt er auf. Demnach enthält er offenbar Soda – ein Carbonat, aus dem die Säure gasförmiges Kohlendioxid austreibt.



Rotbraune Iod-Lösung (links) entfärbt sich bei Zugabe eines Tropfens Magic-Pen-Flüssigkeit. Diese beinhaltet folglich ein Reduktionsmittel, das Iod in farbloses Iodid verwandelt.



Dithionit-Ionen + Oxonium-Ionen → Schwefel + Hydrogensulfid-Ionen

Nachdem das Geheimnis des Magic Pen gelüftet ist, fragt sich nun, welche Substanzen in den farbigen Stiften enthalten sind. Hinweise auf die Antwort liefern Papierchromatogramme, wie sie schon Kinder in der Grundschule anfertigen. Schneiden Sie dazu in die Mitte eines Laborrundfilters – zu beziehen bei verschiedenen Herstellern im Internet – ein etwa einen Zentimeter breites Loch. Als Nächstes zeichnen Sie ein kleines Stück von dessen Rand entfernt mit einem der Zauberstifte einen Kreis. Anschließend rollen Sie aus einem zwei bis drei Zentimeter breiten Filterpapierstreifen einen Docht und schieben ihn in das Loch des Rundfilters. Das Ganze stellen Sie in den metallischen Schraubverschluss einer Flasche, den Sie halb mit Wasser gefüllt haben (Bild ganz unten). Der Docht saugt das Wasser hoch, so dass es zum runden Filterpapier gelangt und darin langsam nach außen wandert.

Im Normalfall zerläuft dabei der eingezeichnete Kreis, und es bilden sich unterschiedlich gefärbte Ringe. Demnach enthalten die Zaubertinten in der Regel also mehrere Farbstoffe, die sich verschieden gut in Wasser lösen. Wenn Sie nun die eine Hälfte des Chromatogramms mit dem Magic Pen oder einem Tintenkiller übermalen, kommen Sie dem Geheimnis der Farbänderung näher (Bilder rechts oben).

Betrachten wir einen Zauberstift, dessen Schrift von Grün nach Lila wechselt. Dem Chromatogramm zufolge enthält er ein Gemisch aus einem blauen und einem gelben Farbstoff (linker Filter im Bild rechts oben). Die blaue Komponente bleibt beim Übermalen mit dem Magic Pen unverändert, während sich die gelbe rot färbt. Das erklärt, warum der ursprünglich grüne Strich (Mischfarbe von Blau und Gelb) die Farbe Lila annimmt (Mischfarbe von Blau und Rot).

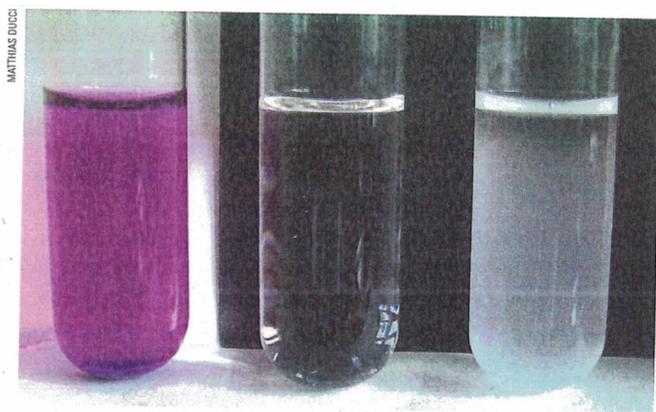
Der rote Stift mit gelber Kappe funktioniert etwas anders: Hier verblasst die rote Farbe, und die gelbe bleibt unverändert (mittlerer Filter im Bild rechts oben). Beim grünen Stift mit roter Kappe schließlich treten beide Effekte auf: Die blaue Farbe wird gelöscht, und die gelbe verwandelt sich in Rot (rechter Filter im Bild rechts oben).

Aus chemischer Sicht enthalten die Stifte demnach Farbstoffe, die unterschiedlich auf Basen oder Reduktionsmittel reagieren – die einen sind empfindlich dagegen, die anderen nicht. Zur erstgenannten Gruppe gehören viele Triphenylmethan- und Azofarbstoffe: Sie verblassen oder ändern ihre Farbe. Unempfindlich sind dagegen unter anderem Xanthenfarbstoffe, zu denen insbesondere die Rhodamine zählen.

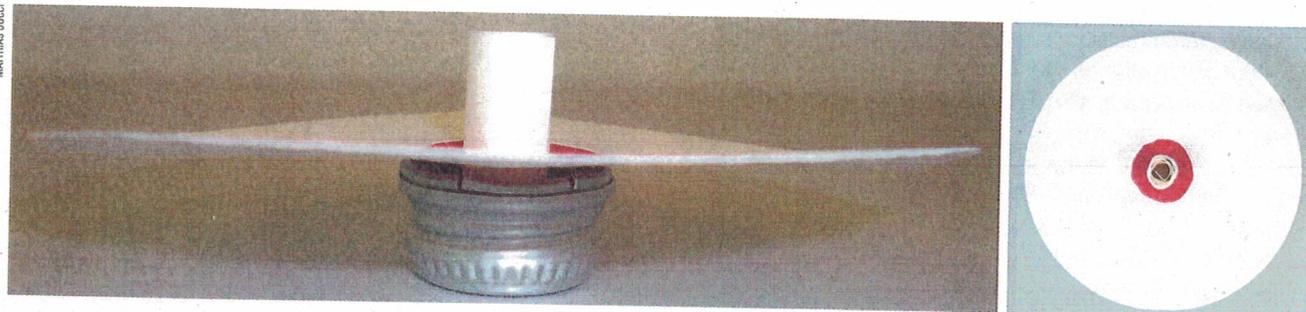
### Die molekularen Vorgänge beim Farbwechsel

Um Ihnen einen Eindruck von den chemischen Vorgängen zu vermitteln, die beim Übermalen mit dem Magic Pen ablaufen, sei ein Stift betrachtet, der einen besonders spektakulären Farbwechsel zeigt, nämlich von Blau nach Gelbfluoreszierend.

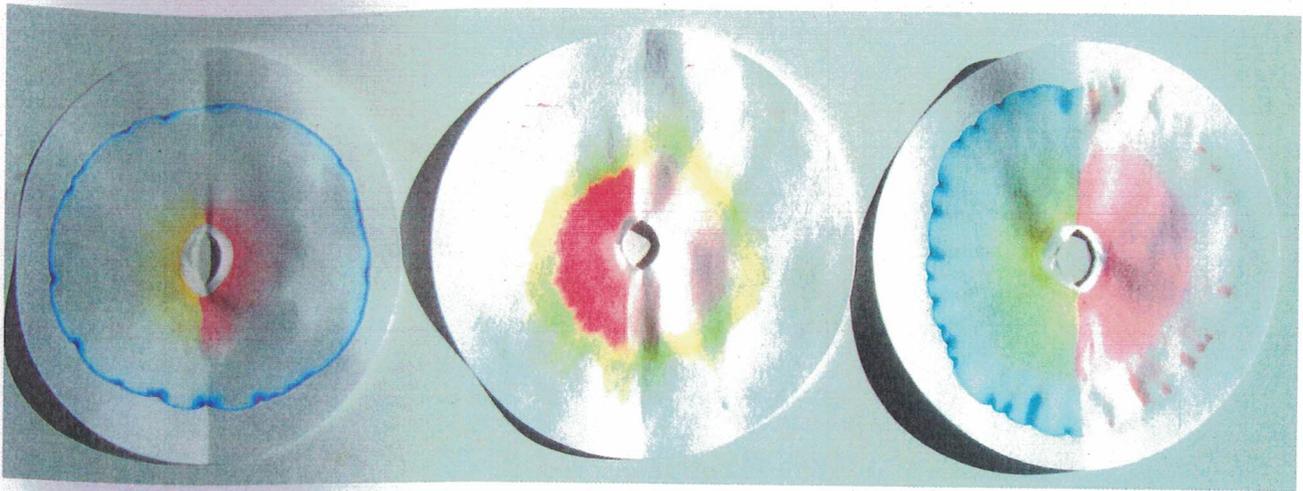
Untersuchungen im Labor zufolge enthält die blaue Tinte den Triphenylmethanfarbstoff Wasserblau im Gemisch mit dem gelben Fluoreszenzfarbstoff Pyranin (dem Trinatriumsalz der 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure). Dieser liegt allerdings im farblosen Zustand vor; sonst ergäbe sich ja eine grüne Mischfarbe. Er entfaltet seine gelbe Fluoreszenz erst beim Übermalen mit dem alkalischen Magic Pen. Der Grund dafür ist eine Hydroxy-Gruppe (–OH), von der sich in basischem Milieu ein Wasserstoff-Ion (H<sup>+</sup>) abspaltet, so dass sie zum O<sup>-</sup>-Rest wird. Dieser fungiert als so genanntes Auxochrom. Darunter verstehen Chemiker ein Atom oder eine Atomgruppe mit der Eigenschaft, das Absorptionsmaximum eines Moleküls zu größeren Wellenlängen hin zu verschieben. Im Fall von Pyranin verlagert es sich in den blauen Spektralbereich, weshalb die Substanz nun gelb erscheint.



Saure Kaliumpermanganat-Lösung (links) entfärbt sich bei Zugabe der Magic-Pen-Flüssigkeit (Mitte). Wird anschließend Bariumchlorid-Lösung zugetropft, bildet sich ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat (rechts). Demnach besteht das Reduktionsmittel im Magic Pen aus Natriumsulfit.



Der Versuchsaufbau zur papierchromatografischen Analyse der Farbe von Zauberstiften in Seitenansicht (links) und von oben betrachtet (rechts).



Die Tinte von Zauberstiften enthält in der Regel mindestens zwei verschiedene Farbstoffe. Das zeigen die Papierchromatogramme, die auf der linken Seite der Rundfilter zu sehen sind. Die rechte Seite wurde jeweils mit einem Magic Pen übermalt, um zu demonstrieren, wie dieser mit den einzelnen Farbkomponenten reagiert.

Verantwortlich dafür ist ein Phänomen, das als +M-Effekt bezeichnet wird. Dieser tritt auf, wenn ein Substituent in einem aromatischen System – es besteht aus Kohlenstoff-Sechsringen, in denen sich so genannte  $\pi$ -Elektronen frei bewegen können – die Elektronendichte erhöht und es den Elektronen damit erleichtert, vom Grund- in den angeregten Zustand überzugehen. Daher findet dieser Übergang schon bei geringerer Energiezufuhr statt und wird folglich bereits durch langwelligeres Licht ausgelöst.

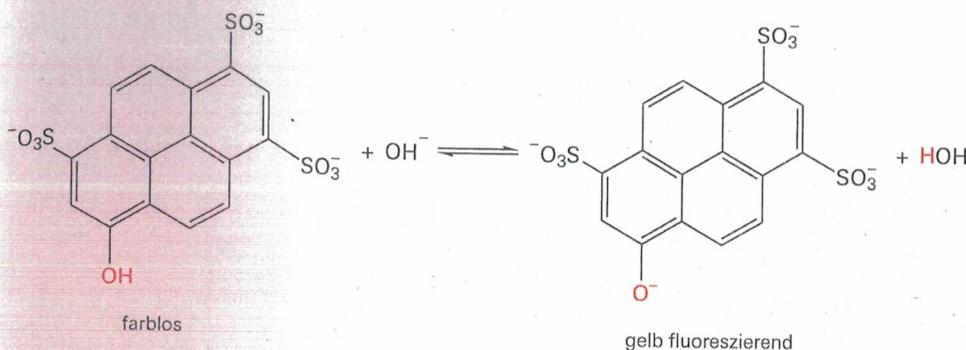
Während die Hydroxid-Ionen im Magic Pen das Pyranin in den gelb fluoreszierenden Zustand überführen, entfärben die Sulfid-Ionen das Wasserblau. Indem sie sich an das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethanmoleküls anlagern, zerstören sie nämlich die Doppelbindung zwischen diesem und dem benachbarten Benzolring. Aus einer ebenen, einem Mercedesstern gleichenden Konfiguration ( $sp^2$ -Hybridisierung), in der sich die für die Doppelbindung verantwortlichen  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Ring-systems frei über das ganze Molekül verteilen können, wird so eine tetraedrische Anordnung ( $sp^3$ -Hybridisierung), in der das nicht mehr möglich ist. Dadurch erhöht sich automatisch die Energie für den Übergang der  $\pi$ -Elektronen aus dem Grund- in den ersten angeregten Zustand, so dass sichtbares Licht ihn nicht mehr auslösen kann. Deshalb

verliert der Stoff seine Farbigkeit. Dasselbe passiert übrigens, wenn man die blaue Tinte eines Füllers mit einem Tintenkiller behandelt.

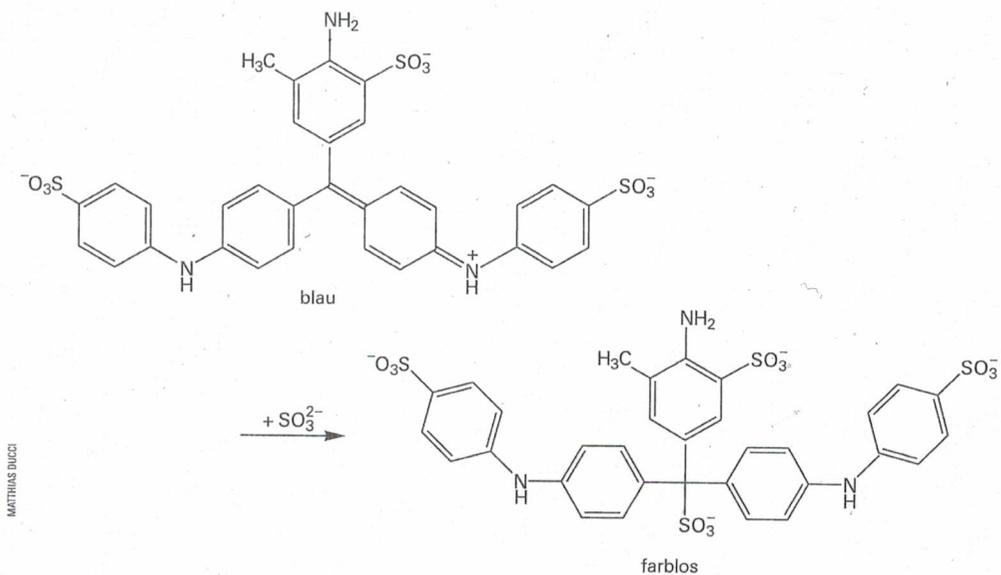
#### Herstellung eigener Zauberstifte mit Haushaltsprodukten

Ausgerüstet mit diesen Kenntnissen, sind Sie nun in der Lage, Zauberstifte auch selbst herzustellen. Dazu müssen Sie aus Filzschreibern mit herausnehmbarer Plastikmine und wasserlöslicher Farbe zunächst die Tinte entfernen. Das ist nicht weiter schwierig, wenn auch etwas mühselig. Entnehmen Sie die Mine und drücken Sie die Tinte unter fließendem Wasser heraus. Das dabei eindringende Wasser müssen Sie anschließend ebenfalls vollständig entfernen. Bevor Sie die Mine wieder einsetzen, spülen Sie auch noch die im Gehäuse verbliebene Spitze des Stifts aus, um sie von Tintenresten zu befreien.

Die derart vorbereitete Mine füllen Sie dann mit der Zauberfarbe. Diese kann im einfachsten Fall aus einer Mischung von blauer und roter Tinte bestehen, von der Sie jeweils 1,5 Milliliter in den Schraubverschluss einer Wasserflasche geben und umrühren. Wenn Sie nun die Mine mit einem Ende hineintauchen, hat sie sich innerhalb von Sekunden zu etwa zwei Dritteln mit der Flüssigkeit vollgesogen. Durch Aufdrücken von saugfähigem Haushaltspapier



Wird das farblose Pyranin (links ohne Natriumionen gezeigt) mit einer Base versetzt, gibt es ein Wasserstoffion ( $H^+$ ) an ein Hydroxidion ( $OH^-$ ) ab und wird dadurch gelb fluoreszierend.



**Triphenylmethanfarbstoffe wie Wasserblau entfärben sich, wenn sich ein Sulfition ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) an das zentrale Kohlenstoffatom anlagert.**



**Diese Zeichnungen entstanden mit selbst hergestellten Zauberstiften und einem Tintenkiller.**

auf das andere Ende können Sie den Füllstand weiter erhöhen. Stecken Sie den Stift anschließend wieder zusammen. Zum Schluss drücken Sie die Spitze auf das Haushaltspapier, bis die Tinte aus der Mine bei ihr angelangt ist.

Der Stift malt lilafarben. Wenn man die Striche mit einem Tintenkiller nachzieht, werden sie hellrot. Der Grund ist, dass blaue Tinten Triphenylmethanfarbstoffe enthalten, von denen wir schon wissen, dass sie durch Reaktion mit Sulfid in den farblosen Zustand übergehen. Dies gilt jedoch nicht für die rote Tinte. Sie enthält gewöhnlich Eosin Y (Dinatriumsalz von 2,4,5,7-Tetrabromofluorescein). Dieses gehört zur Gruppe der Xanthenfarbstoffe und ist immun gegen Tintenkiller.

Auch eine weitere Zaubertinte können Sie selbst zusammenmischen. Dazu benötigen Sie einen gelben Textmarker, der den Fluoreszenzfarbstoff Pyranin enthält, zum Beispiel von den Firmen Herlitz, Pelikan oder Faber Castell. Öffnen Sie mit einer Zange das hintere Ende und entnehmen Sie mit einer Pinzette die Mine. Aus ihr drücken Sie 0,5 Milliliter der gelben Farbstofflösung heraus (am besten tragen Sie dabei Haushaltshandschuhe) und versetzen sie mit zwei Milliliter blauer Tinte. Das Gemisch ist grün. Bei Zusatz von 0,1 Gramm Zitronensäure – erhältlich als Entkalker in Drogerien – nimmt es wieder eine tiefblaue Farbe an.

Striche eines mit dieser Tinte gefüllten Stifts erscheinen nach dem Übermalen mit einem Tintenkiller gelb fluoreszierend. Wie oben beschrieben, lagert sich das Sulfid-Ion an das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethanfarbstoffs an und löscht die blaue Farbe. Gleichzeitig spalten die Hydroxid-Ionen im Tintenkiller ein Wasserstoff-Ion vom Pyranin ab, das daraufhin gelb fluoresziert.

Falls sich die Striche lediglich entfärben, haben Sie zu viel Zitronensäure zugefügt. Diese können Sie auch ganz weglassen; dann erhalten Sie einen Stift, der einen Farbwechsel von Grün nach Gelbfluoreszierend zeigt.

Noch eindrucksvoller erscheint die Fluoreszenz beim Betrachten unter UV-Licht. Dabei sollten Sie allerdings Papier verwenden, das keine optischen Aufheller enthält. Diese fluoreszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht nämlich selbst bereits. Geeignet ist hellgelbes oder hellbraunes Papier, etwa solches aus der »Parchment – Royal Paper Collection« der Dresdner Feinpapier-Werkstatt (DFW), das im Schreibwarenhandel erhältlich ist. Unter UV-Licht leuchtet übrigens nicht nur Pyranin, sondern auch Eosin Y – allerdings nicht rot, sondern hellgrün.

Statt einen kommerziellen Tintenkiller zu benutzen, können Sie sich schließlich auch Ihren eigenen Magic Pen herstellen. Die zugehörige Flüssigkeit lässt sich ebenfalls leicht aus Haushaltsprodukten zusammenmischen. Hauptzutat ist der Power-Entfärber »intensiv« von Heitmann, der Natriumcarbonat sowie Natriumdithionit enthält. Natriumsulfid kommt zwar nicht darin vor, aber darauf verzichten wir einfach. Lösen Sie 0,2 Gramm von dem Pulver in zwei Milliliter Wasser und rühren Sie einen Milliliter Glycerin aus dem Baumarkt hinein. Obwohl der Power-Entfärber schon Natriumcarbonat enthält, sollten Sie noch 0,3 Gramm (Haushalts-)Soda zufügen, damit die Lösung alkalisch genug ist. Glycerin verhindert als Feuchthaltemittel ein schnelles Eintrocknen der Tinte im Stift. ◀

#### QUELLEN

**Ducci, M. et al.:** Magic Colours: Die Chemie der Zaubermarker – Ein Laborkurs im Rahmen des Projekts »Make Science«. In: Chemie in Labor und Biotechnik 62, S. 480–486, 2011

**Ducci, M. et al.:** Magische Stifte. In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule 59, S. 20–24, 2010

**Ducci, M. et al.:** Herstellung von Zaubermarkern. In: CHEMKON 17, S. 83–84, 2010

**Ducci, M. et al.:** Color Changing Markers – Ein spannendes Thema für den forschend-entwickelnden naturwissenschaftlichen Unterricht. In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule 58, S. 44–48, 2009