CHEMIE IN UNSERER ZEIT
www.chiuz.de
DOI: 10.1002/ciuz.201700785

Rezepturen aus der Antike – Tinten der CIA – modernes Spicken – High-Tech-Varianten

Geheimtinten

M. Ducci

Das Schreiben geheimer Botschaften mit unsichtbaren Tinten, die erst mit Hilfe einer speziellen Entwicklerlösung oder durch Erwärmen ihre Sichtbarkeit entfalten, ist nicht nur für Kinder und Jugendliche von besonderer Faszination. Auch in Agentenfilmen ist dies ein beliebtes Stilmittel. In der realen Welt sind Geheimtinten beispielsweise in Nachrichtendiensten nach wie vor von Bedeutung. Im folgenden Beitrag wird ein naturwissenschaftlich-historischer Bogen über die Entwicklung und Verwendung von Geheimtinten von der Antike bis zur Gegenwart gespannt.

Der Einsatz von Geheimtinten – ein historischer Überblick

Antike Rezepturen

Über Rezepturen von Geheimtinten wird bereits in der Antike berichtet. So findet man beispielsweise in der Schrift „Veteres mathematici“ von Philon von Byzanz (* im 3. Jahrhundert v. Chr.; † im 2. Jahrhundert v. Chr.), einem griechischen Erfinder, Techniker und Autor, ein solches Rezept. Darin wird vorgeschlagen, mit Gallapfelextrakt zu scheiben. Die Schrift kann nach dem Eintrocknen mit Eisensalz-Lösung sichtbar gemacht werden [1]. Galläpfel sind durch den Stich der Gallwespe entstandene, kugelförmige Gewebewucherungen auf den Blättern und Blattstielen der Eiche. Sie weisen einen hohen Tanningehalt auf. Tannine (Gerbsäure, Gerbstoffe) sind sekundäre Pflanzenstoffe und gehören zur Gruppe der Polyhydroxyphenole. Bei der Extraktion mit Wasser werden die hydrolysierbaren Tannine unter anderem zu Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) und Glucose gespalten. Somit wird bei der Sichtbarmachung die bekannte Eisen-Gallustinte gebildet, deren Farbigkeit auf Komplexbildung von Eisen(III)-Ionen mit Gallussäure beruht. Hierbei wird das zentrale Eisen(III)-Ion von sechs Sauerstoffatomen der Gallussäure annähernd oktaedrisch koordiniert (Abbildung 1).

Die Sichtbarmachung des Gallapfelsuds bzw. einer Gallussäure-Lösung gelingt übrigens auch mit Eisen(II)salz-Lösungen, nur dauert sie etwas länger, da das zweiwertige Eisen durch Luftsauerstoff erst zum dreiwertigen Eisen oxidiert werden muss.

Der antike römische Dichter Ovid (43 v. Chr. – 17 n. Chr.) verfasste nicht nur Liebesgedichte, sondern gab auch ganz praktische Tipps zur geheimen (Liebes-)Kontaktaufnahme: „Unter den die Mädchen gelehrten Künsten ihre Hüter

ABB. 1 | EISEN-GALLUSTINTE

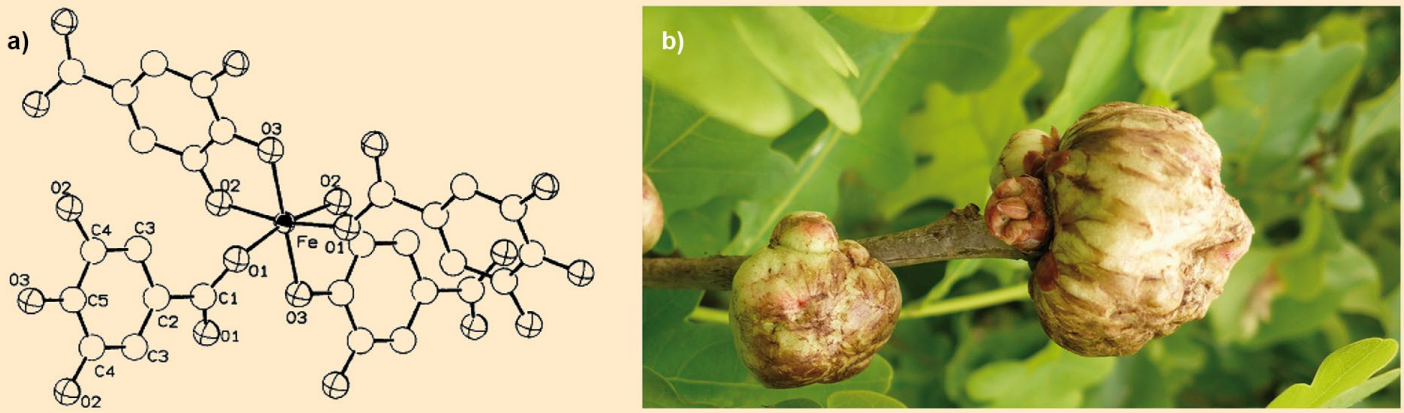


Abb. 1 ***a) Koordination des Eisen(III)-Ions im Eisen-Gallussäure-Komplex. b) Galläpfel an Eichen liefern die Gallussäure für die Eisen-Gallustinte*** *[a) By Ramessos, via Wikimedia Commons; b) 2, S. 373]*.

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

zu betrügen, wenn sie ihrem Liebhaber schreiben wollen, gibt Ovidius den Rath mit frischer Milch zu schreiben und die getrocknete Milch durch Kohlenstaub oder Ruß sichtbar zu machen.“ [3] Hierbei werden nämlich die Rußpartikel von den Eiweißstoffen und Fetten der getrockneten Milch adsorbiert (Abbildung 2). Diese Rezeptur ist auch in der „Naturalis historia“, einem enzyklopädischem Werk von Plinius dem Älteren (23 o. 24–79), nachzulesen, allerdings schlägt er den milchigen Saft von Pflanzen, wie den des Ziegenlattichs (Euphorbia), vor [4].

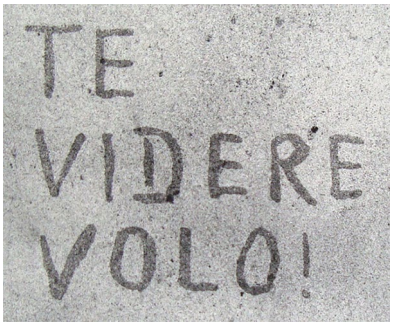


Abb. 2 ***Eine mit Milch geschriebene Botschaft („Ich will dich sehen!“), die mit Ruß sichtbar gemacht wurde.***

Geheimtinten im Mittelalter

Im Mittelalter waren eine ganze Reihe geheimer Tinten bekannt. So ist in dem Buch „*Kitab al-Athar al-baqiya an al-qurun al-chaliya* („Buch der Hinterlassenschaften früherer Jahrhunderte“, übersetzt ins Englische unter dem Titel: „The Chronology of Ancient Nations“ [5]) von dem choresmischen (iranischen) Universalgelehrten al-Biruni (973–1048) nachzulesen, dass der arabische Philosoph und Wissenschaftler al-Kindi (um 800–873) um 850 in einem seiner Werke über eine solche berichtete. Die genaue Rezeptur ist leider nicht angegeben, wohl aber ein damaliger, missbräuchlicher Verwendungszweck: Danach wurde die Tinte von Scharlatanen genutzt, um auf Achaten religiöse Begriffe, wie z. B. Muhammad, zu schreiben. Sie behaupteten, dass es sich bei den Gesteinen um Formationen der Natur handelte, nachdem die Schriftzüge in der Nähe eines Feuers in weißen Buchstaben sichtbar wurden. Diese Fälschungen wurden an Shi’a Priester verkauft.

Al-Kindi (Abbildung 3) befasste sich auch mit der Kryptologie und war vermutlich einer der ersten Experten im Bereich der Kryptoanalyse. Er verfasste die erste bekannte Abhandlung über dieses Gebiet, die 1987 im Istanbuler Süleiman-Osman-Archiv wiederentdeckt wurde [6].

Abb. 3 ***Portrait von al-Kindi (um 800–873) auf irakischer Briefmarke.***

Rezepturen aus der Neuzeit

In der Neuzeit tauchte erstmals die Bezeichnung „Sympathetische Tinten“ als Synonym für Geheimtinten in der Literatur auf. Vermutlich stammt der Name von Nicolas Lémery (1645–1715), der in seinem Werk *Cours de Chimie* aus dem Jahre 1679 derartige Tinten unter der Überschrift „Encres appellées Sympathique“ [7] zusammenfasste. Dabei ließ er sich offenbar davon leiten, dass an Adelshöfen gerne mit Geheimtinten heimliche Liebesbriefe geschrieben wurden. Weitere Bezeichnungen zu dieser Zeit lauteten Tinten für Liebende, Tinten für Damen oder Vexiertinten.

Abb. 4 ***Schwefelleber entsteht beim Erhitzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel unter Luftabschluss.***

Wilhelm Homberg (1652–1715) erweiterte das Spektrum an Geheimtinten im Jahre 1698. So schlug er z. B. als Tinte Bleiessig vor, welche mit dem „Dunst der Schwefelleber“ sichtbar würde [8]. Bleiessig ist eine alte Bezeichnung für Bleiacetat. Aufgrund seines süßen Geschmacks wurde dieser Stoff auch als Bleizucker bezeichnet und diente bis ins 19. Jahrhundert hinein als Zuckerersatz, etwa um in billigem Wein den bitteren Geschmack zu überdecken.

Schwefelleber wurde zur damaligen Zeit und wird zum Teil auch heute noch für pharmazeutische Zwecke eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt durch mäßiges Erhitzen von Pottasche (Kaliumcarbonat) und Schwefel unter Luftabschluss. Dabei entstehen neben Kaliumsulfid auch Kaliumpolysulfide, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat [9]. Der Name geht auf die leberbraune Farbe dieses Gemisches beim Zusammenschmelzen zurück. Im festen Zustand ist Schwefelleber eher gelblich (Abbildung 4). Durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit kommt es zur Zersetzung, bei der unter anderem Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen. Somit beruht die Sichtbarmachung dieser Geheimtinte auf der Bildung von schwarzem Bleisulfid:

$$Pb(CH_3COO)_2\,(s) + H_2S\,(g) \rightarrow PbS\,(s) + 2\,CH_3COOH\,(l)$$

In [8, S. 141] wird noch eine andere Möglichkeit beschrieben: Danach soll die Schrift mit einer Kochsalz-Lösung befeuchtet werden, welche durch die Bildung von Bleichlorid die Buchstaben weiß erscheinen lässt.

Die Verwendung von Kobalt(II)-chlorid-Lösung als Geheimtinte geht wohl auf die Entdeckungen des gothaischen Leibarztes Jacob Waitz (1642–?) zurück. Er experimentierte mit kobalthaltigen Mineralien und berichtete über Farbreaktionen [10]. Liegt Kobalt(II)-chlorid als Hexahydrat vor, so ist seine rosa Farbe auf Papier kaum sichtbar.

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

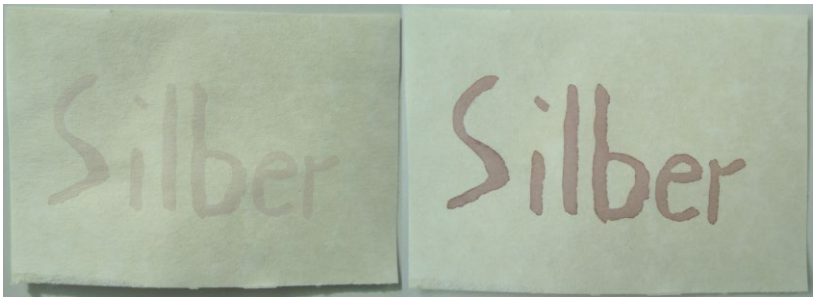


Abb. 5 ***Eingetrocknete Silbernitrat-Lösung nach 5 min (links) und nach 30 min im Sonnenlicht.***

Beim Erwärmen wird das Kristallwasser ausgetrieben und die Farbe ändert sich nach Blau. Das Erwärmen kann zum Beispiel mit einem Fön erfolgen. Hierbei entsteht das schon bläuliche Dihydrat. Die Reaktionsgleichung für die vollständige Entwässerung lautet:

$$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O\,(s) \rightarrow CoCl_2\,(s) + 6\,H_2O\,(g)$$

Bekannt wurde diese Tinte durch Jean Hellot (1685–1766) im Jahr 1737. In seinem Artikel „Sur une nouvelle Encre Sympathique“ [11] beschreibt er, wie er durch einen deutschen Maler auf ein Salz aufmerksam wurde, das in der Kälte rot war und beim Erhitzen blau wurde. Jenes Salz wurde aus einem Erz, das in einer Mine in Schneeberg im Erzgebirge gefördert wurde, gewonnen. Es diente zur Herstellung von Smalte (chemische Formel: $SiO_2 \cdot K_2O \cdot CoO$), einem Vorläufer des Farbpigments Kobaltblau. Hellot fand heraus, dass dieses Salz aus wismuthaltigem Kobalterz gewonnen werden kann. Erst 1744 zeigte der württembergische Leibarzt Johann Albrecht Gesner (1694–1760), dass nicht der Wismut-, sondern ausschließlich der Kobaltanteil im Erz für die Eigenschaften dieser Tinte verantwortlich ist [12].

Hellot war auch der erste, der Silbernitrat-Lösung als sympathetische Tinte vorschlug. Diese muss zur Sichtbarmachung nur dem Sonnenlicht ausgesetzt werden: Dabei entsteht elementares Silber (Abbildung 5).

Im *Chymischen Wörterbuch* von Pierre-Joseph Macquer (1718–1784) ist eine längere Abhandlung über sympathetische Tinten zu finden [13]. Erwähnenswert sind die Versuche mit Eisensulfat-Lösung als Geheimtinte sowie als Entwicklerlösung: „Wenn man grünen Vitriol im Wasser auflöset, und, um zu verhüten, daß der gelbliche Eisenniederschlag, der, im Fall die Säure nicht die Oberhand hat, allezeit zu entstehen pflegt, nicht niederfällt, ein wenig Alaun darzu thut, so kann man mit dieser Auflösung schreiben, und die Buchstaben werden unsichtbar seyn.“ [13, S. 61]. Der gelbe Niederschlag ist Eisen(III)-hydroxid, da Eisen(II)-Ionen in einer an Luft stehenden Lösung durch Sauerstoff zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden, welche mit Wasser zum schwerlöslichen Hydroxid reagieren. Mit der Zugabe von Alaun wird die Lösung sauer, da die Aluminium-Ionen als Kationensäure wirken. Somit wird die Bildung von Eisen(III)-hydroxid verhindert.

Zur Sichtbarmachung ist zu lesen: „Buchstaben, die man mit der jetzt gedachten sauren Auflösung von grünem Vitriol gemacht hat, kommen sehr schön blau zum Vorschein, wenn man sie mit einer Feuchtigkeit benetzt, die mit der färbenden Materie des Berlinerblauen gesättigt ist; und diejenige Schrift, welche man mit letztgedachter ganz reinen Feuchtigkeit selbst verfertigt hat, und die gleichfalls völlig unsichtbar ist, wird nicht weniger schön blau, sobald man sie mit einer Auflösung von grünem Vitriole befeuchtet.“ [13, S. 61/62]. Mit „der färbenden Materie des Berlinerblauen“ ist wohl rotes Blutlaugensalz gemeint, so dass die Buchstaben aufgrund der Bildung von Berliner Blau sichtbar werden.

$$FeSO_4\,(s) + 3\,K^+\,(aq) + [Fe(CN)_6]^{3-}\,(aq) \rightarrow 2\,K^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) + K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]\,(s)$$

Rotes (und gelbes) Blutlaugensalz war schon den Alchemisten bekannt. Der Name geht auf das damalige Darstellungsverfahren zurück, bei dem zunächst Blut mit Pottasche erhitzt wird. Anschließend wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Daraus kristallisiert ein Salz aus, welches, je nachdem, wie viel Luft man beim Erhitzen zulässt, rot (rotes Blutlaugensalz) oder gelb (gelbes Blutlaugensalz) ist.

„Ueber einige ganz neue Arten von sympathetische Dinten“ [14, S. 307] berichtet D. Brugnatelli im Jahre 1788 in *Crells Chemischen Annalen* (Anmerkung des Autors: Wahrscheinlich wird in dieser Quelle der Vorname mit einem falschen Anfangsbuchstaben abgekürzt und es handelt sich um Luigi Valentino Brugnatelli (1761–1818), der an der Universität Pavia lehrte.) Von seinen Versuchen soll einer in den Fokus genommen werden, bei dem er mit einem Gas arbeitete, das er als „Scheeles dephlogistisierte salzsaure Luft“ [14, S. 309] bezeichnet. Er gibt an, dass er dieses Gas bei der Umsetzung von Salzsäure mit Braunstein (Mangan(IV)-oxid) erhält. Somit handelt es sich um Chlor, von dem zu der Zeit nicht bekannt war, dass es sich um ein elementares Gas handelt. Dies erkannte erst H. Davy im Jahr 1810. Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet:

$$MnO_2\,(s) + 4\,HCl\,(aq) \rightarrow MnCl_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) + Cl_2\,(g)$$

Bei einem seiner Versuche schrieb Brugnatelli Nummern auf Papierstückchen. Als Tinten verwendete er farbige Pflanzensäfte sowie „Wasser, in dem sich sehr viel Bleiweiß befand“ [14, S. 309]. Letztere Schrift war nach dem Eintrocknen unsichtbar. Die Zettel steckte er in eine mit dephlogistisierter Luft angefüllte Flasche und zog sie nach einigen Minuten wieder heraus. Hierbei zeigte sich, dass die mit den Pflanzensäften geschriebenen Zeichen gänzlich verschwunden waren, während die mit Bleiweiß ($2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) gemalten Zahlen in roter Farbe sichtbar geworden waren. Offenbar ist aus der Reaktion von Chlor mit Bleiweiß Mennige (Pb_3O_4) entstanden.

Brugnatelli fand seine Versuchsergebnisse sehr „merkwürdig“ [14, S. 309]. Er erklärte sie mit der in dieser Zeit

 © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

dominierenden Phlogistontheorie: Demnach habe „die dephlogistisierte salzsaure Luft […] die Eigenschaft, die gesättigte Farbe von Vegetabilien zu vernichten, in dem sie ihr Phlogiston raubt, wodurch sie […] aber ihre Luftgestalt verliert, und zu gewöhnlicher Salzsäure wird“, wohingegen „metallische Körper eine lebhafte Farbe annehmen, wenn sie ihr Brennbares verlieren […]“[14, S. 309]. Später machte Brugnatelli die neuen chemischen Konzepte von Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794), unter anderem die Sauerstofftheorie der Verbrennung, welche im krassen Gegensatz zur Phlogistontheorie stand, in Italien bekannt.

Die Verwendung von Stärke-Lösung als Geheimtinte kam zu Beginn des 19. Jahrhunderts in Mode. Eine interessante Mitteilung hierzu ist im Jahre 1845 in der *Illustrirten Zeitung* zu lesen: „Unter den Tinten, welche nach dem Schreiben unsichtbar sind und statt durch Wärme, durch einen anderen chemischen Proceß erst sichtbar werden, spielt jezt das Jod eine große Rolle. Die Correspondenz mit Jellalabad wurde auf diese Weise geführt.“ [15] Anmerkung des Autors: Möglicherweise ist dies eine Anspielung auf den Ersten Anglo-Afghanischen Krieg, in dessen Verlauf eine britische Brigade von 1.500 Mann vom 12. November 1841 bis zum 8. April 1842 einer Belagerung von Dschalalabad durch 5.000 Afghanen standhielt. Weiter heißt es: „Der erste Brief derselben war in einem Federkiel verstekt. Als man denselben durchschnitt, fand man ein zusammengerolltes Papierblättchen, auf welchem, als man es entfaltete, nur das Wort ‚Jodine‘ stand. Man legte nun das Blatt in eine dünne Jodauflösung und augenbliklich wurde eine interessante Nachricht von Mr. Start lesbar. Diese Nachricht war mit starkem Reiswasser geschrieben und erschien nun violett.“ [15] Hierbei bildet sich der blau-violette Iod-Stärke-Komplex (Abbildung 6).

Abb. 6 ***Mit Lugolscher Lösung (Iod-Kaliumiodid-Lösung) sichtbar gemachte Geheimtinte aus Stärke-Lösung. Aufgrund des Stärkegehalts der meisten Papiersorten wurde auf einem Stück Leinen geschrieben.***

Auf eine recht ungewöhnliche Rezeptur erhielt J. Möller im Jahre 1898 ein Reichspatent. Er löste Alaun in Wasser und versetzte die Lösung mit Knoblauchsaft. Diese Tinte wird durch Erwärmen sichtbar [16, S. 1122]. Beim Ausprobieren im Labor zeigt sich, dass die Herstellung eines Gemisches gar nicht notwendig ist, denn sowohl eine Alaun-Lösung als auch Knoblauchsaft können als Geheimtinten verwendet werden. Im Falle des Alauns wirken die Aluminium-Ionen als Kationensäure. Die Säurewirkung führt an den benetzten Stellen zur (zunächst nicht sichtbaren) Zersetzung des Papiers, wodurch die Verkohlung an diesen Stellen leichter erfolgt und beim Erwärmen, zum Beispiel mit einer Kerze, die Schrift in schwarzen Buchstaben erscheint. Im Falle des Knoblauchsaftes führt die Verkohlung der organischen Bestandteile des Saftes zu einer schwachen, aber deutlich erkennbaren Braunfärbung der benetzten Stellen.

Geheimtinten in der Gegenwart

Die ostdeutsche Staatssicherheit hatte bis in die 1980er Jahre hinein ein äußerst umfangreiches Repertoire an Geheimtinten entwickelt [17]. Das Ministerium für Staatssicherheit beschäftigte in der Abteilung OTS (Operativ-Technischer Sektor) Chemiker, die an zahlreichen Verfahren zur Produktion und Sichtbarmachung von Geheimtinten arbeiteten. Ihre Arbeit war so umfangreich, dass sie ab 1987 eine elektronische Datenbank hierfür aufbauten. So kamen z. B. fluoreszierende Tinten zum Einsatz, die nur unter ultraviolettem Licht sichtbar sind. In einem anderen Rezept wird ein Papier mit Cer(III)-oxalat-Nonahydrat ($Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9\ H_2O$) präpariert und dieser Stoff mittels Durchschreibverfahren beim Verfassen einer geheimen Botschaft auf ein anderes Papier übertragen. Die Entwicklersubstanzen sind unter anderem Mangan(II)-sulfat-Tetrahydrat $MnSO_4 \cdot 4\ H_2O$ sowie Wasserstoffperoxid-Lösung ($w(H_2O_2) = 30\ \%$). Bei der Entwicklung wird eine gelbbraune Schrift sichtbar, da die Mangan(II)-Ionen zu Mangan(IV)-Ionen oxidiert werden. Hierbei entsteht zum Beispiel Braunstein (MnO_2):

Oxidation: $Mn^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^-$
Reduktion: $H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$
Katalysator: Ce^{3+}

Dieses Rezept ist gut durchdacht und hat zwei wesentliche Vorteile: Zum einen wird mit der Cerverbindung der Katalysator als Schreibmittel verwendet und kann daher sehr gering dosiert werden, was die Entdeckung einer solchen Nachricht zusätzlich erschwert. Zum anderen dauert die Entwicklung eine Weile (je nach Ansatz ca. 10 min). Dies könnte ebenfalls von der Existenz einer geheimen Botschaft auf dem untersuchten Papier ablenken.

Auch heutzutage werden noch Geheimtinten verwendet: So berichtet Richard Tomlinson, der von 1991 bis 1995 für den britischen Nachrichtendienst arbeitete, in seinem im Jahre 2001 publizierten Enthüllungsbuch über eine dreiköpfige Arbeitsgruppe mit Namen TS/SW (Technical Support/Secret Writing). Dieses, in Diensten des MI 5 und MI 6 stehende Team beschäftigt(e) sich mit der Erforschung und Anwendung modernster Geheimschrifttechniken.

Tomlinson selbst wurde in die Offset-Methode eingewiesen. Er berichtet, dass es allzu verräterisch war, einen Stift bei sich zu führen, der mit unsichtbarer Tinte schrieb. Außerdem sei es recht mühselig mit einem solchen Stift zu schreiben, da man das eben Geschriebene selbst nicht mehr lesen konnte. Daraufhin wurde eine Tinte entwickelt, die erst mit der Zeit verblasste. Aber auch der Besitz von solch einem Stift machte verdächtig. Die Lösung aus diesem Dilemma wurde durch einen unglaublichen Zufall gefun-

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

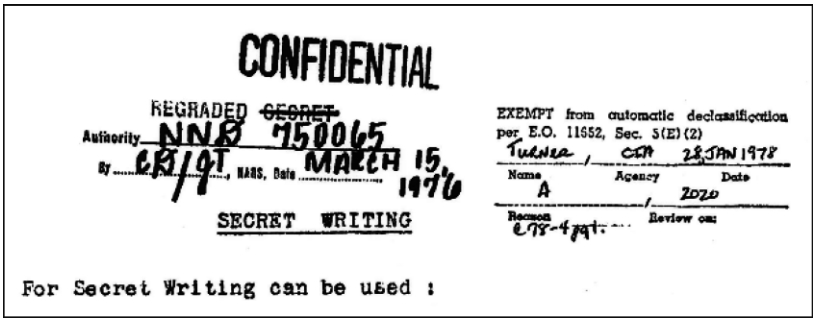

CONFIDENTIAL
REGRADED ~~SECRET~~
Authority NND 750065
By CR/GT, NARS, Date MARCH 15, 1976
SECRET WRITING
EXEMPT from automatic declassification per E.O. 11652, Sec. 5(E)(2)
Turner, CIA 28 JAN 1978
Name Agency Date
A 2020
Reason Review on:
For Secret Writing can be used :

Abb. 7 ***Ausschnitt aus einem der CIA-Dokumente [21]. Der linke Stempelabdruck beziehungsweise die handschriftlichen Eintragungen zeigen, dass im Jahre 1976 eine Herabstufung von „secret" auf „confidential" vorgenommen wurde. Auf der rechten Seite ist zu lesen, dass im Jahr 1978 entschieden wurde, dass Dokument nicht für die Öffentlichkeit freizugeben. Ein erneuter Prüftermin wurde für das Jahr 2020 angesetzt.***

den: Beim Sichtbarmachen einer sowjetischen Geheimbotschaft auf der Umschlagsrückseite eines Tarnbriefes tauchte plötzlich noch ein Text auf, und zwar eine Adresse in Kiew, spiegelverkehrt und von anderer Handschrift. Daraus zogen die britischen Experten die folgende Schlussfolgerung: Der Tarnbrief musste im Laufe der Zustellung mit einem anderen, ganz normalen Brief in engen Kontakt gekommen sein. Dabei wurde von der normalen Tinte, mit der die Kiewer Adresse geschrieben war, ein unsichtbarer Bestandteil auf den Tarnbrief übertragen. Daraufhin kauften die Agenten des MI 6 auf der ganzen Welt Schreibgeräte ein, um diesen Stift zu finden. Nach wochenlangen Testreihen wurde man fündig: Es war der Tintenroller der Marke Pentel. Die chemischen Hintergründe konnte der Autor dieses Beitrags nicht recherchieren; Experimente mit heutigen Pentelstiften blieben bislang erfolglos.

Noch aktueller ist ein Fall aus dem Jahre 2008. Auf der Homepage der Daily Mail ist zu lesen, dass zwei mutmaßliche Al-Qaida-Mitglieder in England verhaftet wurden, die ein Buch mit verdächtigen Telefonnummern mit sich führten, welche mit unsichtbarer (leider nicht näher erläuterter) Tinte geschrieben wurden [19].

Und schließlich ist Medienberichten immer wieder zu entnehmen, dass in Gefängnissen Häftlinge mitunter Nachrichten mit Urin schreiben, um im Geheimen miteinander zu kommunizieren [20]. Diese Geheimtinte wird durch Erhitzen sichtbar gemacht. Die braune Schrift ist zum einen auf den leicht sauren Charakter des Urins zurückzuführen, der eine Verkohlung des Papiers beim Erwärmen begünstigt. Zum anderen sind Thermolyseprodukte der organischen Bestandteile des Urins (u. a. Proteine) für die Braunfärbung verantwortlich.

Die Geheimtinten der Central Intelligence Agency (CIA)

Die Offenlegung der Dokumente und das Echo der Presse

Im April 2011 gab der US-amerikanische Auslandsgeheimdienst, die Central Intelligence Agency (CIA), Dokumente für die Öffentlichkeit frei, die jahrzehntelang als „geheim" und seit den siebziger Jahren als „vertraulich" eingestuft waren [21] (Abbildung 7). Das Konvolut, bestehend aus sechs Dokumenten, stammt aus der Zeit des Ersten Weltkriegs und handelt überwiegend von Rezepturen für Geheimtinten und ihre Entwicklerlösungen.

Der damalige Direktor der CIA und spätere Verteidigungsminister Leon Panetta kommentierte die Veröffentlichung mit den Worten: „These documents remained classified for nearly a century until recent advancements in technology made it possible to release them." Und er ergänzte: „When historical information is no longer sensitive, we take seriously our responsibility to share it with the American people." [22]

Die späte Veröffentlichung nach fast einem Jahrhundert sorgte für Spott in den Medien, da die Rezepturen in dieser Form wohl schon seit langer Zeit nicht mehr im Nachrichtendienst eingesetzt werden. „It seems a tad odd that this kind of material would be classified for nearly 100 years when every other child with a little lemon juice and a Hardy Boys or Nancy Drew novel [Anmerkung des Autors: *Nancy Drew & Hardy Boys Supermystery* ist eine amerikanische Kriminalromanserie für Jugendliche] has dabbled in invisible writing", schrieb etwa die Washington Post [23]. Ähnlich äußerte sich der Nachrichtensender N24: „Wie man Geheimtinte herstellt, stand bereits mehrfach in der Micky Maus. Die CIA hielt diese Informationen Jahrzehnte für so sensibel, dass die Rezeptur erst jetzt veröffentlicht wurde." [24] Die Zeitung Die Welt blies ins gleiche Horn: „Geheimdienstarbeit macht paranoid", war dort zu lesen. Doch war es ein Irrtum zu behaupten: „Unsichtbare Tinten jedenfalls wenden professionelle westliche Agenten schon seit Jahrzehnten nicht mehr an." [25]

Ein erster Blick in die Dokumente – Tipps für den Spionagealltag

Neben den Rezepturen für Geheimtinten und ihre Entwicklerlösungen erlauben die Dokumente einen faszinierenden Einblick in die damalige Agententätigkeit. So enthalten die Dokumente allerlei Tipps für den „Spionagealltag", etwa wie ein Brief, vom Adressaten unbemerkt, geöffnet und wieder verschlossen werden kann. Auch ist nachzulesen, wie eine hergestellte Geheimtinten-Lösung, in diesem Fall eine Stärke-Lösung, unbemerkt mitgeführt werden kann. Demnach solle man beispielsweise ein Taschentuch mit der Lösung tränken und dieses trocknen lassen. „The article thus treated is later on again put in water and a solution obtained, which can be used for invisible ink," heißt es dann weiter [21]. Zur Zerstörung sichtbar gemachter Botschaften auf der Haut wird geraten, entsprechende Partien zu schrubben und anschließend mit Zitronensaft zu waschen.

Auch findet sich eine Beschreibung, Briefe oder ähnliches ohne Kamera zu fotografieren und das erhaltene Foto unsichtbar zu machen: Hierzu muss das zu kopierende Do-

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

kument auf Fotopapier gelegt und belichtet werden. Anschließend erfolgt die Entwicklung sowie Fixierung. Ein Bad in Quecksilberchlorid-Lösung macht das Kopierte wieder unsichtbar. Um es dann wieder zum Vorschein zu bringen, reicht das Eintauchen in Natriumthiosulfat-Lösung.

Skeptisch solle der Agent auf schwarz gezogene Linien reagieren, die z. B. einen Text einrahmen oder Zeitungsspalten voneinander trennen. Diese könnten genutzt worden sein, um darauf z. B. mit Eiklar oder Gummilösung eine Nachricht im Morsealphabet zu schreiben. Zur Überprüfung eines solchen Verdachts müsse das Papier schwach erwärmt und fein gepudertes Drachenblut (rotbraunes Naturharz) darauf gestreut werden.

Eines der CIA-Dokumente richtet sich an US-amerikanische Post-Inspektoren: „There are a number of other methods used by spies and smugglers, according to the skill and education of the criminals, such as placing writings under postage stamps, wrapping messages in medicine capsules, and engraving messages and credentials on toenails, which latter are made visible by powdered charcoal." [21]

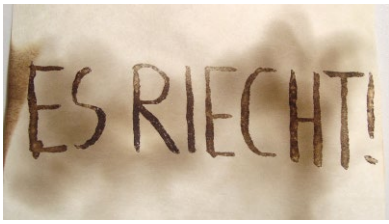


Abb. 8 ***Sichtbar gemachte Geheimtinte auf Basis von Alaun-Lösung und Knoblauchsaft („A German Formula") nach dem Trocknen und Erhitzen mittels einer Teekerze***

Im selben Dokument mahnt der Verfasser, ein Experte für Handschriften aus San Francisco, den Leser mit den Worten: „The rule is to suspect or examine every possible thing. The war between the spy or forger and the expert is continually bringing out new methods." [21]

Ausgewählte Rezepte im Praxistest

Die Dokumente enthalten etwa 50 Rezepturen für Geheimtinten und ihre Entwicklerlösungen. In Anbetracht der langen Geheimhaltung sind die Rezepturen mitunter überraschend simpel: So wird doch tatsächlich die Verwendung von Zitronensaft als Geheimtinte vorgeschlagen: „Run a warm iron over the surface. Discloses […] the juice of Lemons […]." [21] Außerdem finden sich – bis auf wenige Ausnahmen – fast nur solche Rezepte in den Dokumenten, die älteren Quellen entnommen wurden, wie die Verwendung eines Gemisches aus wässriger Alaun-Lösung und Knoblauchsaft. Dieses von J. Möller aus dem Jahr 1898 stammende Rezept (vgl. oben) wird in den CIA-Geheimpapieren unter der Bezeichnung „A German Formula" [21] geführt: „A German Formula: Take one ounce of alum and one ounce of white garlic juice. Write with a quill and upon heating the paper the letters become very legible can not be removed by salt water application." [21] (Abbildung 8).

Mitunter ist man angesichts des Gefährdungspotentials, zumindest aus heutiger Sicht, nicht zimperlich bei der Auswahl der Chemikalien. Ein Beispiel hierfür ist eine Platinchlorid-Lösung, die mit Quecksilberdämpfen entwickelt werden kann. Zahlreiche Vorschriften sehen die Sichtbarmachung mit Schwefelwasserstoff vor. Daher ist in den Dokumenten auch immer wieder zu lesen: „Do not inhale fumes." [21].

Im Folgenden soll ein Rezept genauer beschrieben werden, das sich auch als spektakuläres Experiment in der Schule eignet. Eine weitaus größere Auswahl bieten die Veröffentlichungen [26–28]. Die Geheimtinte basiert auf der folgenden Beschreibung: „Diluted acid solution of iron chloride. Invisible writing will appear red by sulpho cyanide vapors and will disappear again upon fuming with vapors of ammonia." [21].

Benötigt werden neben üblichen Laborgeräten, wie Bechergläsern etc., ein feiner Pinsel, gelbliches oder hellbraunes Papier (z. B. „Parchment – Royal Paper Collection" von DFW [Dresdner Feinpapier Werkstatt]), Wattepads und ein Glas- oder Kunststoffgefäß mit Deckel (z. B. eine Dünnschichtchromatographie-Kammer, eine farblose tic tac 100er-Dose oder ein farbloses Kartenspieletui). An Chemikalien müssen eine 5 %ige Kaliumthiocyanat-Lösung, eine

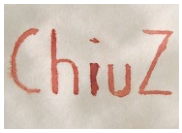


Abb. 9 ***Geheimtinte: Eisen(III)-chlorid-Lösung; Entwickler: Kaliumthiocyanat-Lösung.***

Abb. 10 ***Papier mit sichtbar gemachter Geheimtinte aus Abb. 9 in mit Ammoniak angereicherter Atmosphäre; links: zu Versuchsbeginn, Mitte: nach ca. 20 s, rechts: nach ca. 1 min.***

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Abb. 11 ***Geheimtinten-Versuchssets sowie UV-Stifte.***

0,2 %ige Eisen(III)-chlorid-Lösung und konzentrierte Ammoniak-Lösung zur Verfügung stehen.

Mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung wird auf das Papier geschrieben. Die Konzentration der Eisensalz-Lösung ist so gewählt, dass nach dem Schreiben eines jeden Buchstabens der Pinsel erneut in die Geheimtinten-Lösung eingetaucht werden muss. Bei Verwendung von gelblichem oder hellbraunem Papier ist das gelbe Eisen(III)-chlorid nach dem Eintrocknen nicht zu sehen. Hinweis: Da Papier grundsätzlich etwas aufquillt, wenn mit Flüssigkeiten darauf geschrieben wird, ist es empfehlenswert, das verwendete Papier vor dem Versuch komplett mit Wasser zu benetzen und zu trocknen, damit die unsichtbare Tinte nicht schon vor der eigentlichen Sichtbarmachung zu erkennen ist.

Nun wird ein Wattepad mit der Kaliumthiocyanat-Lösung befeuchtet und die getrocknete Schrift abgetupft. Auf dem Papier erscheint das Geschriebene in orangeroter Farbe (Abbildung 9), da Aquathiocyanatoferrat(III)-Komplexe entstehen, z. B.:

$$FeCl_3\,(s) + 3\,H_2O\,(l) + 3\,SCN^-\,(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)_3(H_2O)_3]\,(aq) + 3\,Cl^-$$

Das Papier wird in eine Kunststoffküvette überführt, drei Tropfen konz. Ammoniak-Lösung auf den Gefäßboden (nicht auf das Papier!) gegeben und das Gefäß abgedeckt. Die Schrift verblasst innerhalb weniger Sekunden bis sie schließlich wieder unsichtbar wird (Abbildung 10). Ammoniak lässt die rote Farbe verschwinden, es entsteht Eisen(III)-hydroxid:

$$NH_3\,(g) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$$
$$[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]\,(aq) + 3\,OH^-\,(aq) \rightarrow Fe(OH)_3\,(s) + 3\,SCN^-\,(aq) + 3\,H_2O\,(l)$$

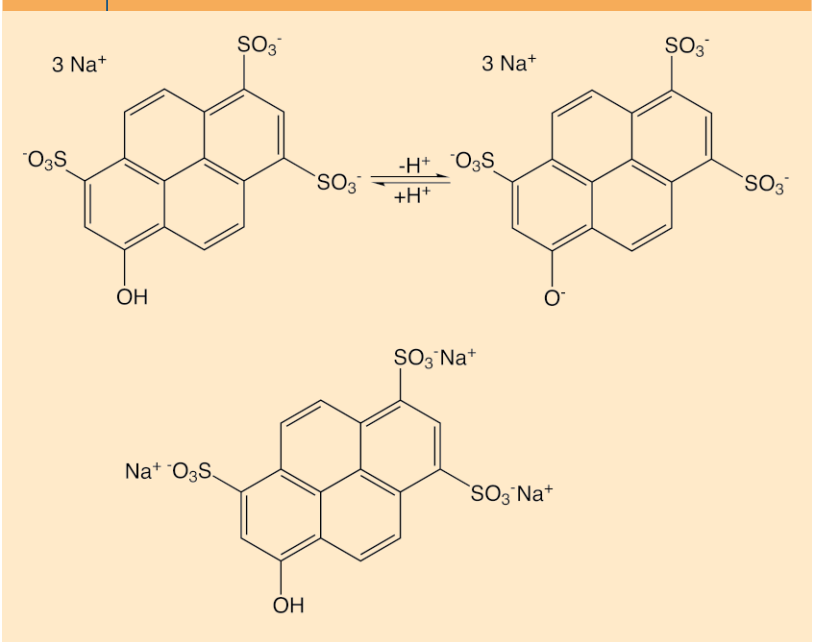
Entscheidend sind also die Hydroxid-Ionen und nicht etwa die Ammoniak-Moleküle. Zwei ergänzende Versuche können als Belege dienen: Zum einen kann die rote Schrift auch durch Abtupfen mit einer verdünnten Lauge zum Verschwinden gebracht werden und zum anderen gelingt es nur unvollständig, die rote Schrift wieder in den unsichtbaren Zustand zu überführen, wenn das Papier nach dem Sichtbarmachen erst einmal getrocknet ist.

Dieses Experiment kann noch – über die Beschreibung in der CIA-Akte hinaus – spektakulär fortgesetzt werden: Hierzu wird das Papier mit der nun wieder unsichtbaren Schrift in ein weiteres Gefäß überführt, auf dessen Boden 3 Tropfen konz. Salzsäure gegeben werden. Nach ca. 1 min ist die Botschaft erneut sichtbar, da die Aquathiocyanatoferrat(III)-Komplexe erneut gebildet werden, z. B.:

$$Fe(OH)_3\,(s) + 3\,SCN^-\,(aq) + 3\,H_3O^+\,(aq) \rightarrow [Fe(SCN)_3(H_2O)_3]\,(aq) + 3\,H_2O\,(l)$$

Bei der Beschreibung wurde – entgegen der Angabe im CIA-Dokument – auf das Ansäuern der Eisensalz-Lösung verzichtet, da Eisen(III)-Ionen als Kationensäure wirken. Diese Säurewirkung reicht aber bei bestimmten Papiersorten, zum Beispiel bei handelsüblichem, weißen Kopierpapier für das Gelingen des Versuches nicht aus. Auf derart weißem Papier ist die gelbe Farbe der eingetrockneten Geheimtinte aus Eisen(III)-chlorid-Lösung zu erkennen. Daher ist es sinnvoll, mit der farblosen Kaliumthiocyanat-Lösung zu schreiben und die Eisen(III)-chlorid-Lösung als Entwickler zu benutzen. Ist letztere nicht (zusätzlich) angesäuert, so wird die unsichtbare Botschaft allenfalls in Form schwach gelber Buchstaben sichtbar (Entstehung von Eisen(III)-hydroxid). Ursache hierfür sind Papierfüllstoffe wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxid, welche als feine Stäube bei der Papierherstellung eingebracht werden und den pH-Wert der aufgebrachten Lösungen leicht ansteigen lassen. Erst durch Nachbehand-

ABB. 12 | FLUORESZENZFARBSTOFF PYRANIN



Protolysegleichgewicht von Pyranin (Trinatrium-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat).

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

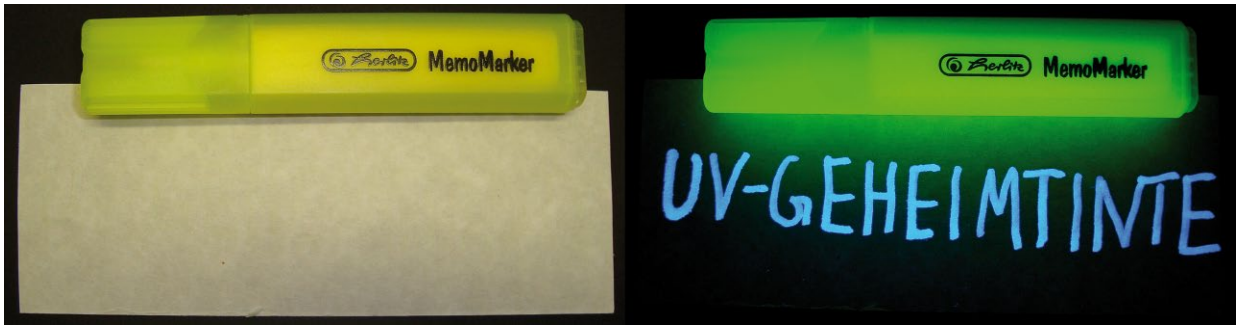


Abb. 13 ***Mit einem – zuvor in 4 M Salzsäure eingetauchten – Textmarker geschriebene Botschaft (links: bei Tageslicht; rechts: unter UV-Licht).***

lung mit Chlorwasserstoffdämpfen (oder Auftupfen verdünnter Salzsäure-Lösung) wird die Geheimschrift dauerhaft in roter Farbe sichtbar.

Entwicklung weiterer Geheimtinten mit Haushaltsprodukten und Schulchemikalien

UV-Geheimtinte aus Textmarker

Das Interesse an Geheimtinten ist unter Kindern und Jugendlichen nach wie vor groß. So werden von bekannten Herstellern Geheimtinten-Versuchssets angeboten (Abbildung 11). Besonders beliebt sind Stifte mit fluoreszierenden Tinten, die unsichtbar schreiben und erst bei Bestrahlung mit einer LED, deren Licht einen gewissen UV-Anteil aufweist, lesbar werden. Die LED befindet sich zumeist in der Spitze des UV-Stiftes.

Die Produktbewertung eines UV-Stiftes auf dem Handelsportal von Amazon zeigt deutlich, wozu diese Stifte von Schülerinnen und Schülern auch gerne verwendet werden: „Ideal zum spicken, helles aber unauffälliges licht, so lassen sich ganz einfach formeln und so weiter unsichtbar notieren. echt zu empfehlen.“ Hierzu können auch ganz bestimmte Textmarker verwendet werden, wie im Folgenden beschrieben wird [28]. Die gelben Textmarker von Herlitz, Pelikan und Faber-Castell enthalten mit Pyranin einen Fluoreszenzfarbstoff mit besonderen Eigenschaften (Abbildung 12). Dieser hat im Neutralen und Alkalischen eine leuchtend gelbe Farbe und fluoresziert unter UV-Licht (λ = 365 nm) grün. Im Sauren ist er bei Tageslicht farblos und fluoresziert unter UV-Licht mit abnehmendem pH-Wert zunehmend blau. Dafür verantwortlich ist eine Hydroxygruppe im Molekül, die reversibel deprotoniert werden kann.

In der Tintenflüssigkeit liegt das in Abbildung 12 dargestellte Gleichwicht aufgrund des pH-Werts von ca. 9 weitgehend auf der rechten Seite. Wird das mit einem solchen Textmarker Geschriebene mit Essigessenz übertupft, so ist es bei Tageslicht auf gelbem oder hellbraunem nahezu unsichtbar; um es gänzlich zum Verschwinden zu bringen, ist 4 molare Salzsäure notwendig. Bei Bestrahlung mit dem Licht einer UV-Taschenlampe kommt die Botschaft jedoch zum Vorschein. Alternativ kann der Textmarker beim Schreiben wiederholt in eine 4 molare Salzsäure getaucht werden. Dann ist die Botschaft von Anfang an bei Tageslicht unsichtbar (Abbildung 13).

Die bei Tageslicht unsichtbare Schrift kann selbstverständlich durch Einwirkenlassen von Ammoniakdämpfen oder durch Auftupfen von verdünnter Soda- oder Ammoniak-Lösung wieder sichtbar gemacht werden.

Azokupplung auf Papier

Der spektakulären Sichtbarmachung der Geheimtinte im folgenden Versuch liegt die Synthese eines Azofarbstoffes durch Azokupplung auf Papier zugrunde [28].

Abb. 15 ***Aus Sulfanilsäure und β-Naphthol auf Papier synthetisierter Azofarbstoff*** *[Foto: S. Pilarski]*.

Diazotierung von Sulfanilsäure (Entwicklerlösung)

In einem Reagenzglas werden 0,05 g Sulfanilsäure in 2,5 mL einer 2 M Natronlauge und in einem zweiten Reagenzglas 0,05 g Natriumnitrit in 2,5 mL dest. Wasser gelöst. Beide Lösungen werden in einem der beiden Reagenzgläser gemischt und in Eiswasser gestellt. In einem weiteren Rea-

ABB. 14 | DIAZOTIERUNG VON SULFANILSÄURE

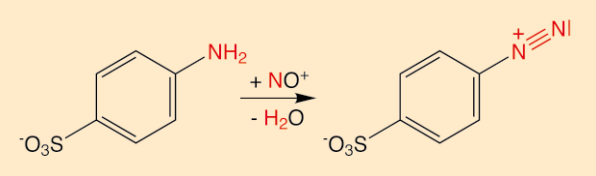
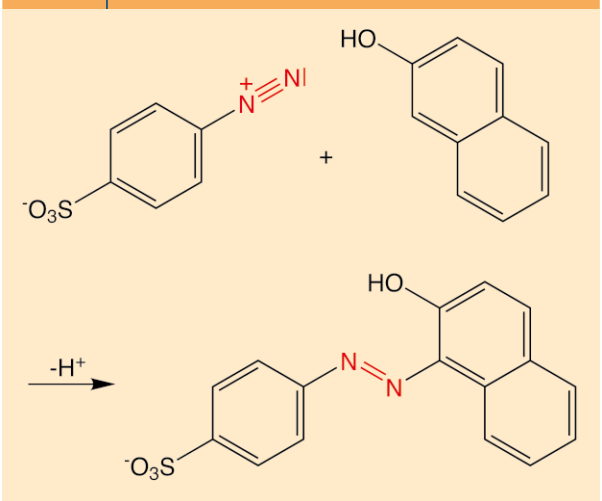


ABB. 16 | SYNTHESE VON β-NAPHTHOLORANGE



© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

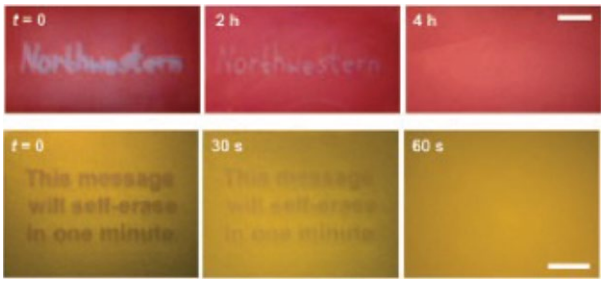


Abb. 17 ***Sich selbst löschende Geheimtinten auf Basis von Gold-(oben) bzw. Silbernanopartikel*** *[30, S. 7170].*

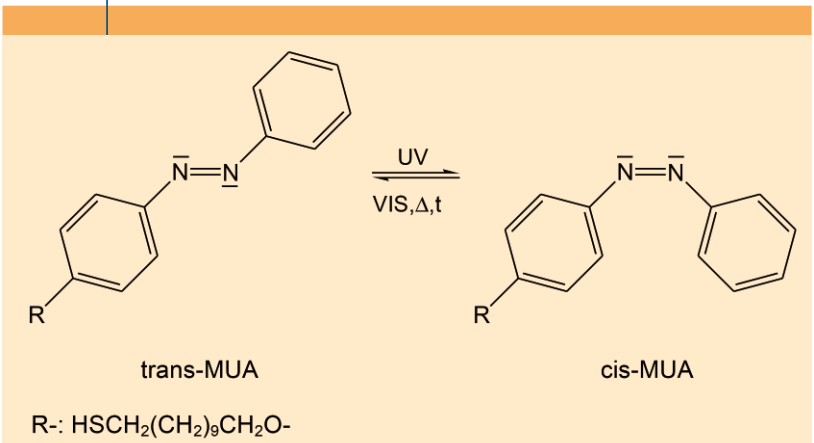
genzglas werden 1,5 mL einer 4 M Salzsäure im Eisbad gekühlt. Nach 15 min wird die Salzsäure tropfenweise in die Sulfanilat-Nitrit-Lösung gegeben (Achtung: die Temperatur der Reaktionsmischung darf 5°C nicht überschreiten, bitte Thermometer verwenden). Hierbei wird die Sulfanilsäure diazotiert (Abbildung 14). Der Ansatz wird in eine im Eisbad vorgekühlte Sprühflasche gegeben, welche dort verbleibt. Die diazotierte Sulfanilsäure kann wahlweise mit verschiedenen Kupplungskomponenten zur Reaktion gebracht werden, z. B. mit der in Schulen häufig vorhandenen Chemikalie β-Naphthol.

Kupplung mit β-Naphthol (Geheimtinte)

In einem Reagenzglas wird ein Gemisch aus 0,15 g β-Naphthol, 1 mL dest. Wasser und 1 mL einer 2 M Natronlauge hergestellt. Es kann ignoriert werden, wenn sich β-Naphthol nicht vollständig löst. Mit der (gegebenenfalls überstehenden) Lösung wird anschließend mit einem Pinsel auf gelbliches oder hellbraunes Papier geschrieben. Hinweis: Es muss ein Pinsel mit hellen Borsten verwendet werden, da schwarze Borsten nach dem Eintauchen in eine alkalische Lösung dunkle Streifen auf dem Papier hinterlassen.

Die Schrift wird beim Aufsprühen der Entwicklerlösung in orangefarbenen Buchstaben sichtbar (Abbildung 15), es bildet sich der Azofarbstoff β-Naphtholorange (Abbildung 16).

ABB. 18 | AZOBENZOL-TINTE



cis-trans-Isomerie bei 4-(11-Mercaptoundecanoxy)azobenzol (Abk.: MUA).

Aktuelle Forschung zur geheimen Nachrichtenübermittlung

Ein bekannter Phraseologismus in Agentenfilmen lautet: „Diese Nachricht wird sich in 5 Sekunden selbst zerstören." Meistens kommt es anschließend zur spontanen Selbstentzündung des Datenträgers oder ähnlichem. In der Forschung gilt das Interesse zwar nicht derartig spektakulären Prozessen, wohl aber der Entwicklung von Materialien, die Texte oder Abbildungen für eine gewisse Zeitspanne speichern. Über eine derartige inverse Geheimtinte wurde erstmals im Jahre 2009 berichtet [29,30]. US-Forschern der Northwestern University in Evanston haben hierzu Gold- bzw. Silbernanopartikel in dünne, organische Gelfilme eingebettet und diese laminiert. Die Filme, die Goldnanopartikel enthalten, sind kräftig rot und im Falle der Silbernanopartikel gelb. Bei Bestrahlung mit einem UV-Licht aussendenden Stift ändert sich die Farbe, das Geschriebene wird im goldhaltigen Film blau und im silberhaltigem violett sichtbar (Abbildung 17).

Die so erzeugten Botschaften sind nicht beständig, die Schrift verschwindet nach einiger Zeit wie von Geisterhand. Die Lebensdauer hängt von der Intensität der UV-Strahlung ab, mit der zuvor geschrieben wurde. Die Funktionsweise basiert auf im Gel enthaltenen, langkettigen organischen Molekülen mit einer Azobenzolgruppe (4-(11-Mercaptoundecanoxy)azobenzol) (Abbildung 18). Diese liegt zunächst in der trans-Form vor. Durch Bestrahlung mit UV-Licht geht die Azobenzolgruppe in die cis-Form über. Damit verknüpft ist eine Änderung (Erhöhung) der Polarität der Moleküle, sie ziehen sich nun untereinander stärker an. Dies wiederum führt zur Zusammenlagerung der Nanopartikel zu größeren, kugelförmigen Aggregaten. Die Farbe ändert sich, denn bei Nanopartikeln ist der Farbeindruck von der Größe der Aggregate abhängig. Die cis-Form der Azobenzolgruppe ist metastabil und geht zum Beispiel unter dem Einfluss von sichtbarem Licht oder Wärme schließlich wieder in die trans-Form über. Die Aggregate zerfallen wieder und die „Tinte" ist gelöscht. Eine Rekonstruktion der Botschaft nach dem Zerfall ist ausgeschlossen.

Chinesischen Wissenschaftlern ist es kürzlich gelungen, eine High-Tech-Variante einer unsichtbaren Tinte zu entwickeln [31]. Diese basiert auf Quantenpunkten, womit nanoskopische Häufchen eines Halbleitermaterials bezeichnet werden. Ihre Größenordnung bewegt sich im Bereich von 10^4 Atomen. Quantenpunkte haben besondere elektronische und optische Eigenschaften, die über ihre Form und Größe beeinflusst werden können. In der Tinte werden Quantenpunkte aus Kohlenstoffnitrid verwendet. Konkret handelt es sich um Ringsysteme aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, deren Struktur einer einzelnen Schicht des Graphits ähnelt. Informationen, die mit dieser Tinte geschrieben werden, sind bei Tageslicht und unter üblichem UV-Licht unsichtbar. Erst unter dem Licht eines Mikrotiterplatten-Lesegeräts, welches gewöhnlich für biologische Fluoreszenz-Tests verwendet wird, sind sie zu erkennen. Eine zusätzliche Verschlüsselung kann durch

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Behandlung mit Oxalsäure erfolgen, die die Sichtbarkeit der Tinte unter dem Lesegerät aufhebt. Dieser Vorgang kann dann mit Hilfe von Natriumhydrogencarbonat wieder umgekehrt werden [31].

Und nun sind Sie am Zug, liebe Leserinnen und Leser. Schreiben Sie doch mal wieder (k)einen (elektronischen) Brief – vielleicht dieses Mal mit einer Geheimtinte?!

Zusammenfassung

Es wird die Entwicklung von Geheimtinten von der Antike bis in die Gegenwart exemplarisch beschrieben. Ein besonderer Fokus wird auf Rezepturen gelegt, die in ehemals als geheim eingestuften Dokumenten der CIA aufgeführt sind. Einige ausgewählte Tinten werden einem Praxistest unterzogen. Darüber hinaus werden weitere Geheimtinten vorgestellt, die mit Haushaltsprodukten hergestellt werden können. Abschließend werden aktuelle Forschungsergebnisse zur geheimen Nachrichtenübermittlung präsentiert.

Summary

The development of secret inks from antiquity to the present is described. The primary focus is on recipes from formerly classified CIA documents. Selected inks are subjected to field tests. Furthermore, secret inks made from household products are introduced. Finally, some recent results on secret communication are presented.

Schlagwörter

Geheimtinte, Sympathetische Tinte, Central Intelligence Agency (CIA)

Literatur

[1] *Philonis de telorum constructione, lib. V*, in: *Veterum mathematicorum Athenaei, Apollodori, Philonis, Bitonis, Heronis et aliorum opera, graece et latine pleraque nunc primum edita : ex manuscriptis codicibus Bibliothecae Regiae*, Typographia Regia, Parisiis, **1693**, S. 102.
[2] C.-H. Wunderlich, R. Weber und G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, S. 371–376.
[3] C. T. Schuch, *Privatalterthümer; oder wissenschaftliches, religiöses und häusliches Leben der Römer*, Christian Theodor Groot, Karlsruhe, **1852**, S. 707.
[4] *Plinius der Ältere*, *Naturgeschichte* (übersetzt von J. D. Denso), *2. Band*, Anton Ferdinand Rösens Buchhandlung, Greifswald und Rostock, **1765**, S. 421.
[5] E. Sachau, *The Chronology of Ancient Nations*, W. H. Allen, London, **1879**, S. 294.
[6] S. Singh, *Geheime Botschaften*, C. Hanser, München, **2000**, S. 33.
[7] N. Lémery, *Cours de chimie*, *Seconde Edition*, Lycée d'Adultes, Paris, **1679**, S. 274.
[8] Ungenannter Autor, *Taschenbuch für Tintenliebhaber*, Schwickertscher Verlag, Leipzig, **1795**, S. 25.
[9] A. F. Hollemann, E. Wilberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, *102. Aufl.*, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 560.
[10] J. Waitz, *Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur, zu Such und Findung des Steins der Weisen, durch Fragen und Antworteten gestellet*, *2. Ausgabe* (Erstausgabe 1706) H. G. Winzer, Leipzig, **1722**, S. 186.
[11] J. Hellot, *Sur une nouvelle Encre Sympathique*, Histoire de l'Akadémie Royale des Science, Paris, **1737**, S. 54–58.
[12] A. Kopp, *Geschichte der Chemie*, *Band IV*, Vieweg, Braunschweig, **1847**, S. 157.
[13] P. J. Macquer, *Chymisches Wörterbuch*, *Band 2*, Weidmannische Buchhandlung, Leipzig, **1788**, S. 61–66.
[14] L. Crell, *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen*, *Band 2*, Müllersche Buchhandlung, Leipzig, **1788**.
[15] Ungenannter Autor, *Sympathetische Tinten*, Illustrirte Zeitung Bd. 82, **1845**, S. 63.
[16] F. Fischer, *Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie*, *Bd. 44 (1898)*, Otto Wigand, Leipzig, **1899**.
[17] K. Macrakis, Die Stasi-Geheimnisse, Herbig, München, 2009.
[18] R. Tomlinson, *Das Zerwürfnis*, Heyne, München, **2001**, S. 85.
[19] Daily Mail, **2008**: www.dailymail.co.uk/news/article-1061190/British-Muslim-Al-Qaeda-contacts-book-terrorists-numbers-written-invisible-ink.html#axzz2KmXq9TQH (Letzter Zugriff: 21.07.2016).
[20] Spiegel Online, **2006**: www.spiegel.de/panorama/justiz/sensationsprozess-in-kalifornien-schreckensherrschaft-hinter-gittern-a-406172.html (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[21] US National Archives, **2011**; download unter www.flickr.com/photos/usnationalarchives/ (Suchbegriff „secret ink cia" eingeben) (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[22] CNN, **2011**: www.edition.cnn.com/2011/US/04/19/cia.invisible.ink/ (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[23] The Washington Post, **2011**: www.washingtonpost.com/world/cia-recipe-for-invisible-ink-among-newly-released-wwi-era-documents/2011/04/19/AFn5Ej7D_story.html (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[24] N24, **2011**: www.n24.de/n24/Nachrichten/Panorama/d/1257514/cia-veroeffentlicht-vertrauliche-dokumente.html (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[25] Die Welt, **2011**: www.welt.de/kultur/history/article13229216/CIA-gibt-sensible-Papiere-frei-ueber-Geheimtinte.html (Letzter Zugriff: 22.07.2016).
[26] M. Ducci und E. Krahl, *CHEMKON* **2013**, *20*, 163–168.
[27] M. Ducci, *Chemie & Schule* **2014**, *29*, 11–15.
[28] M. Ducci und S. Pilarski, *PdN-ChiS* **2016**, *65*, 46–49.
[29] J. Evans, *New Sci.* **2009**, *203*, 19.
[30] R. Klajn, P. J. Wesson, K. J. M. Bishop und B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7035-7039; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7169–7173.
[31] Z. Song, T. Lin, L. Lin, S. Lin, F. Fu, X. Wang und L. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2773-2777; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2823–2827.

Wenn nicht anders angegeben, stammen alle Fotos vom Autor Matthias Ducci.

Der Autor

Matthias Ducci studierte Chemie und Mathematik für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Oldenburg (1. Staatsexamen 1996), wo er 2000 auch promovierte. Nach dem 2. Staatsexamen war er zunächst als Studienrat an der KGS Rastede und Lehrbeauftragter an der Universität Oldenburg tätig. Im Jahre 2004 wurde er an die Pädagogische Hochschule Karlsruhe als Professor für Chemie und ihre Didaktik berufen. Er ist zudem geschäftsführender Direktor des Chemielehrerfortbildungszentrums der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Karlsruhe und Herausgeber der Zeitschrift „Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule". Sein Forschungsschwerpunkt liegt in der experimentellen und konzeptionellen Erschließung neuer Themenfelder für einen problemorientierten, alltagsbezogenen und zeitgemäßen Chemieunterricht.

Korrespondenzadresse:
Prof. Dr. Matthias Ducci
Pädagogische Hochschule Karlsruhe
Institut für Chemie, Bismarckstr. 10
76133 Karlsruhe
E-Mail: ducci@ph-karlsruhe.de

© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim