

CHEMIE FÜR SPIONE

# Die Geheimtinten der CIA

Fast ein Jahrhundert hielt der US-Geheimdienst eine Sammlung von Rezepten unter Verschluss, mit denen sich unsichtbare Nachrichten verfassen und vom Empfänger sichtbar machen lassen. Darunter finden sich neben vielen altbekannten auch einige ziemlich ausgefallene Methoden.

VON MATTHIAS DUCCI UND MARCO OETKEN

Im April 2011 gab der US-Geheimdienst, die Central Intelligence Agency (CIA), sechs Dokumente für die Öffentlichkeit frei, die jahrzehntelang als geheim und seit Ende der 1970er Jahre immerhin noch als vertraulich eingestuft waren. Darin stehen unter anderem zahlreiche Rezepturen für Geheimtinten und ihre Entwicklerlösungen aus der Zeit des Ersten Weltkriegs.

Die späte Veröffentlichung nach fast einem Jahrhundert sorgte für Spott in der Presse, da die Rezepturen in dieser Form wohl schon seit Langem nicht mehr im Nachrichtendienst eingesetzt werden. Es munde doch recht seltsam an, dass derlei Material fast 100 Jahre als geheim eingestuft worden sei, wo doch jedes aufgeweckte Kind, das gängige Kriminalgeschichten gelesen hat, sich mit etwas Zitronensaft an unsichtbarer Tinte versuchen könne, schrieb etwa die »Washington Post«. Ins gleiche Horn blies der Nachrichtensender N24: »Wie man Geheimtinte herstellt, stand bereits mehrfach in der Micky Maus.«

Dem Stempel auf einem der Dokumente ist gleichwohl zu entnehmen, dass noch Anfang 1978 entschieden

wurde, es von der automatischen Offenlegung auszunehmen. Eine erneute Prüfung sollte erst 2020 erfolgen.

## Mehr als 2000 Jahre alt

Rezepte für Geheimtinten gab es schon vor über 2000 Jahren. Eines steht zum Beispiel in den Schriften des Philon von Byzanz, eines griechischen Erfinders, Konstrukteurs und Autors. Die verborgene Nachricht wird dabei mit farblosem Gallapfelextrakt geschrieben. Der Empfänger kann sie dann mit Eisen-salzen sichtbar machen, weil Eisen(III)-Ionen mit Gallussäure eine tiefschwarze Komplexverbindung bilden.

Im Jahr 50 n. Chr. erwähnte Plinius der Ältere eine Geheimtinte aus dem Saft der auch als Wolfsmilch bezeichneten Euphorbie. Die Schrift ist nicht mehr zu erkennen, wenn der Milchsafte trocknet, und kommt erst beim Erhitzen des Pergaments wieder zum Vorschein. Mit solchen blassen Tinten, die erst in der Wärme einen kräftigen Farbton annehmen, wurden vom 17. bis zum 19. Jahrhundert gerne geheime Liebesbriefe verfasst. Dass sie zum Bekunden verborgener Zuneigung dien-

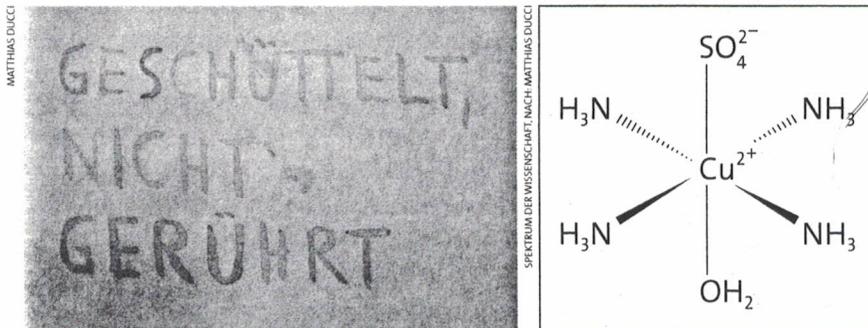
ten, trug ihnen den Beinamen »sympathetisch« ein.

Auch das Ministerium für Staatssicherheit der DDR befasste sich noch bis in die 1980er Jahre mit Geheimtinten. In der Abteilung Operativ-Technischer Sektor (OTS) entwickelten Chemiker immer neue Rezepturen. Das Sortiment war schließlich so umfangreich, dass ab 1987 eine elektronische Datenbank dafür aufgebaut wurde.

Selbst heute finden Geheimtinten gelegentlich noch Verwendung. So berichtet der bis 1995 für den britischen Geheimdienst MI6 arbeitende Agent Richard Tomlinson in seinem 2001 publizierte Enthüllungsbuch über einen zur Ausrüstung gehörenden Stift zum Verfassen unsichtbarer Botschaften. Und 2008 wurde ein mutmaßliches Al-Kaida-Mitglied in England verhaftet, das ein Buch mit verdächtigen Telefonnummern mit sich führte, welche mit Geheimtinte notiert waren. Außerdem schreiben Häftlinge in Gefängnissen mitunter Nachrichten mit Urin. Pikanterweise handelt es sich dabei ebenfalls um eine sympathetische Tinte.

## Kurioses aus dem Agentenleben

Abgesehen von den Rezepturen für Geheimtinten und ihre Entwicklerlösungen ermöglichen die CIA-Dokumente auch faszinierende bis kuriose Einblicke in die einstige Agententätigkeit. So enthalten sie allerlei Tipps für den Spionagealltag, indem sie zum Beispiel verraten, wie ein Brief vom Adressaten unbemerkt geöffnet und wieder verschlossen werden kann. Generell suspect seien frisch gestrichene Metallwände etwa auf Schiffen, da sich unter der Farbe eine geheime Botschaft verbergen könne. Einen derartigen Ver-



Mit Ammoniakdämpfen sichtbar gemachter Geheimtintertext aus Kupfersulfatlösung (links). Das Ammoniak verwandelt das blassblaue Kupfersulfat-Pentahydrat in das tiefblaue Tetraamminkupfersulfat-Monohydrat (rechts).

dacht solle man mit Hilfe von Terpen-  
tin überprüfen.

Ferner enthalten die CIA-Dokumen-  
te Ratschläge, wie sich eine Geheim-  
tinte, in diesem Fall eine Stärkelösung,  
unbemerkt mitführen lasse. Demnach  
könne man zum Beispiel ein Taschentuch  
damit tränken und es dann trocken  
lassen. Das gelte es später nur wieder  
zu befeuchten.

Eines der CIA-Dokumente richtet  
sich an US-amerikanische Postinspek-  
toren. Dort heißt es: »Es gibt eine Reihe  
weiterer Methoden, die Spione und  
Schmuggler je nach Geschick und Aus-  
bildung einsetzen – etwa Texte unter  
Briefmarken schreiben, Botschaften in  
Medikamentenkapseln verpacken und  
Nachrichten oder Zeugnisse auf Zehen-  
nägel gravieren, wo sie später mit Ruß  
sichtbar gemacht werden.«

### Ausgewählte Rezepte im Praxistest

Zum Teil führen die CIA-Dokumente  
recht triviale Geheimtinten auf, so  
den schon erwähnten Zitronensaft. Um  
damit geschriebene Texte sichtbar zu  
machen, wird empfohlen, mit einem  
heißen Bügeleisen darüberzufahren.

Andere Rezepturen beinhalten Chemi-  
kalien, von denen erhebliche gesund-  
heitliche Risiken ausgehen, so dass  
heutzutage nur fachlich geschultes Per-  
sonal unter Laborbedingungen damit  
hantieren darf. Ein Beispiel ist eine Pla-  
tinchloridlösung, die mit Quecksilber-  
dämpfen entwickelt wird. Zahlreiche  
Vorschriften sehen sogar vor, die ver-  
borgene Schrift mit Schwefelwasser-  
stoff zum Vorschein zu bringen, jenem  
berüchtigten, stark giftigen Gas, das  
penetrant nach faulen Eiern riecht und  
früher in Stinkbomben enthalten war.  
Deshalb steht in den Dokumenten auch  
immer wieder, man solle die Dämpfe  
nicht einatmen.

Insgesamt enthalten die Unterlagen  
etwa 50 Rezepturen für Geheimtinten  
und ihre Entwicklerlösungen. Hiervon  
haben wir drei recht harmlose ausge-  
wählt, die sich mit allgemein verfügba-  
ren Chemikalien, vor allem Haushalts-  
produkten, nachvollziehen lassen. Ein  
weitaus größeres Sortiment bieten zwei



MATTHIAS DUECCI

Eine lugolsche Lösung bringt zum Vorschein, was zuvor mit einer  
Geheimtinte aus Stärkelösung geschrieben wurde.

Veröffentlichungen, die in den Quellen  
am Schluss aufgeführt sind (Ducci &  
Krahl, 2013) und (Ducci, 2014). Für die  
dort beschriebenen Rezepte benötigt  
man allerdings teilweise Schulchemi-  
kalien.

Obwohl wir die nachfolgenden Ver-  
suche sorgfältig erarbeitet haben, über-  
nehmen der Verlag und wir als Autoren  
keine Haftung für die Richtigkeit der  
Angaben, Hinweise und Ratschläge so-  
wie für eventuelle Druckfehler. Jeder  
Experimentator ist selbst gehalten, sich  
über das Gefährdungspotenzial der  
verwendeten Stoffe zu informieren,  
mit entsprechender Vorsicht vorzuge-  
hen und am Ende alle Substanzen ord-  
nungsgemäß zu entsorgen.

Die erste von uns herausgegriffene  
Geheimtinte der CIA-Dokumente ist  
eine stark verdünnte Kupfersulfatlö-  
sung. Sie sei, heißt es dort, mit einem  
weichen Zahnstocher aufzutragen und  
werde später mit konzentrierten Am-  
moniakdämpfen entwickelt, welche die  
unsichtbare Schrift blau erscheinen lie-  
ßen. Wir haben dieses Rezept für den  
Hausgebrauch etwas abgewandelt. Be-  
nötigt werden ein feiner Pinsel, gelb-  
liches oder hellbraunes Papier, ein Rea-  
genzglas, ein Teelicht und ein kleines  
Glasgefäß – etwa ein 50-Milliliter-Be-  
cherglas – sowie als Chemikalien Hirsch-  
hornsalz und Kupfersulfat-Pentahydrat  
( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), das im Fachhandel für  
Poolbedarf erhältlich ist.

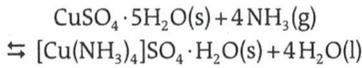
In dem Glasgefäß löst man 1,5  
Gramm der Kupferverbindung in 100

Milliliter Wasser. Der Pinsel dient dazu,  
mit dieser Lösung auf dem Papier zu  
schreiben. Am besten taucht man ihn  
nach jedem Buchstaben erneut ein.  
Nach dem Trocknen ist die Schrift nicht  
mehr mit dem Auge wahrnehmbar. We-  
gen der gelbbraunlichen Tönung des  
Papiers gilt das selbst dann, wenn man  
es gegen eine Lichtquelle hält. Bei wei-  
ßem Schreib- und Kopierpapier würde  
sich die Schrift dagegen schattenhaft  
abzeichnen.

Als Nächstes füllt man das Reagenz-  
glas etwa zwei Zentimeter hoch mit  
dem Hirschhornsalz und erhitzt es von  
außen mit dem brennenden Teelicht.  
Dabei passiert dasselbe wie beim Ba-  
cken: Das Hirschhornsalz, das che-  
misch überwiegend aus Ammonium-  
hydrogencarbonat besteht, zerfällt und  
setzt Kohlendioxid und Ammoniak  
frei. Hält man nun das Papier mit der  
beschrifteten Seite direkt über die Rea-  
genzglasöffnung, erscheinen die Zei-  
chen in Blau (Bild links).

Chemisch lassen sich die Beobach-  
tungen leicht erklären. Die Konzentra-  
tion der Kupfersulfatlösung ist so ge-  
ring, dass die blassblaue Farbe des ent-  
haltenen Tetraaquakupfer-Komplexes  
nach dem Auftragen auf dem Papier op-  
tisch nicht erkennbar ist. Dasselbe gilt  
für das Kupfersulfat-Pentahydrat nach  
dem Trocknen. Mit den Ammoniak-  
molekülen bildet sich dagegen gemäß  
der folgenden Gleichung, in der *s* für  
fest (englisch: solid), *l* für flüssig (liquid)  
und *g* für gasförmig steht, ein Tetra-

amminkupfer-Komplex, genauer: das Tetraamminkupfersulfat-Monohydrat.



Diese tiefblaue Verbindung erscheint selbst in geringer Konzentration noch farbig.

Unsere zweite Geheimtinte bezieht sich auf eine Stelle im selben CIA-Dokument, wo es heißt: »Stärkeschrift auf Leinen wird nach dem Trocknen durch eine Lösung von Kaliumiodid sichtbar gemacht. Sie färbt sich dabei blau. Die Farbe verschwindet wieder, wenn man das Papier mit einer sehr schwachen Lösung von Natriumhyposulfat behandelt.« Diese Beschreibung ist interessanterweise fehlerhaft. Hält man sich streng daran, erscheint keine blaue Schrift; denn statt der Kaliumiodid- muss eine Iod-Kaliumiodid-Lösung verwendet werden! Außerdem heißt Natriumhyposulfat heutzutage Natriumthiosulfat.

Diesmal brauchen wir außer dem Pinsel ein zweites Becherglas sowie ein kleines Leinentuch, einen Fön, Wattepads und Speisestärke. Die Iod-Kaliumiodid-Lösung gibt es als lugolsche Lösung in der Apotheke zu kaufen. Dort erhalten Sie auch Fixiersalz, das aus Natriumthiosulfat-Pentahydrat besteht.

Für den Versuch lösen wir 0,1 Gramm Speisestärke in einem Becherglas unter Rühren in zehn Milliliter Wasser und erwärmen auf etwa 60 Grad Celsius. Wir benutzen erneut den Pinsel, um mit der



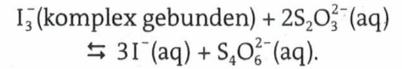
Eine Geheimtinte aus Ammoniumalaunlösung und Knoblauchsaff färbt sich beim Erhitzen mit einem Teelicht braunschwarz.

Lösung auf das Leinentuch zu schreiben. Dieses trocknen wir anschließend mit dem Fön. Da die Stärke farblos ist, lässt sich die Schrift nicht erkennen.

Nun geben wir im zweiten Becherglas etwa fünf Tropfen der lugolschen Lösung in zehn Milliliter Wasser, tauchen ein Wattepad hinein und tupfen damit das Leinentuch ab. Daraufhin erscheint die zunächst unsichtbare Schrift in blauen Zeichen (Bild auf S. 75). Das liegt an der Bildung eines entsprechend farbigen Iod-Stärke-Komplexes. Dabei lagern sich Polyiodidketten (I<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>5</sub><sup>-</sup>, I<sub>7</sub><sup>-</sup>, I<sub>9</sub><sup>-</sup>) in den kanalartigen Hohlraum der schraubenförmigen Helix ein, zu der die kettenartigen Amylosemoleküle in der Stärke gewunden sind.

Wie im CIA-Dokument beschrieben, kann man die Schrift auch wieder verschwinden lassen. Dazu lösen wir 0,5 Gramm Fixiersalz in zehn Milliliter Wasser und tupfen mit dieser Lösung die blaue Schrift ab. Das Natriumthiosulfat-Pentahydrat zerstört den Iod-

Stärke-Komplex, indem es das Iod zum Iodid reduziert, während es selbst zu Natriumtetrathionat reagiert. Die Reaktionsgleichung lautet:

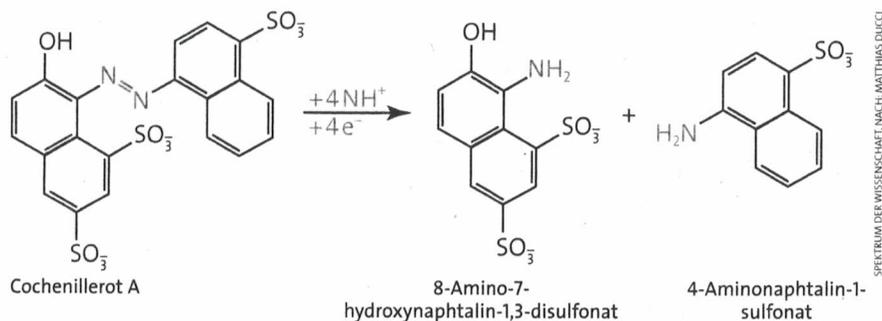


Das Kürzel »aq« (von englisch: aqueous) bedeutet »in Wasser gelöst«.

Die Chemie hinter diesen beiden Geheimtinten ist seit Langem bekannt, und deshalb verwundert es doch sehr, dass die CIA noch bis in unser Jahrhundert hinein glaubte, die Rezepte quasi als Staatsgeheimnisse hüten zu müssen. Vergleichsweise ungewöhnlich nimmt sich dagegen das dritte Beispiel aus, das wir hier vorstellen wollen. In den Dokumenten taucht es überraschenderweise als »deutsche Formel« auf, ohne dass klar wäre, worauf diese Bezeichnung beruht.

Für das Rezept brauchen wir außer den schon bekannten Utensilien eine Knoblauchzehe und einen gewöhnlichen Kristalldestock, der chemisch aus Ammoniumalaun NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O besteht. Von ihm schaben wir etwa 0,5 Gramm ab und lösen sie in zehn Milliliter Wasser. Dann zerquetschen wir die Knoblauchzehe mit einer Knoblauchpresse und schlämmen den Brei mit etwas Wasser auf. Einen Milliliter dieses Safts mischen wir mit dem gleichen Volumen der Alaunlösung. Fertig ist die Geheimtinte, mit der wir wieder mittels Pinsel einen Text auf bräunliches

MATTHIAS DUCCI

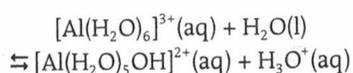


Die »Saubär«-Badewasserfarbe Rot enthält den Farbstoff Cochenillerot A, den das Natriumdithionit im Power-Entfärber der Firma Heitmann gemäß der rechts gezeigten Reaktionsgleichung in gelbliche aromatische Amine spaltet. Weil eines der beiden Spaltprodukte (4-Aminonaphthalin-1-sulfonat) bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht fluoresziert, kann die resultierende Lösung als Geheimtinte dienen.

SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT, NACH MATTHIAS DUCCI

Papier malen. Nach dem Trocknen ist er unsichtbar. Erwärmt man das Papier jedoch über einem Teelicht, erscheint nach etwa einer halben Minute eine braunschwarze Schrift (Bild links oben).

Die Verfärbung rührt vor allem von Zersetzungsprodukten des Papiers her, die sich in der Wärme an den zuvor benetzten Stellen bilden, weil hier die Zellulose von der sauren Geheimtintenlösung teilweise gespalten – chemisch: hydrolysiert – wurde. Die Aluminiumionen wirken nämlich gemäß der Gleichung



als Kationensäure. Außerdem tragen braune Zersetzungsprodukte des Knoblauchsafte zur Verfärbung bei.

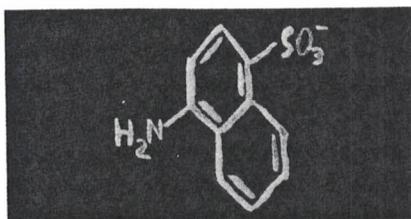
Beide Flüssigkeiten können auch jede für sich als sympathetische Geheimtinte dienen. Dabei zeigt die Alaunlösung nach dem Trocknen und Erwärmen einen wesentlich intensiveren Effekt als der Knoblauchsafte, der nur eine schwach braune Verfärbung des Papiers bewirkt.

### Nur unter UV-Licht sichtbar

Unter Schülern erfreuen sich neuerdings Geheimstifte großer Beliebtheit, die von zahlreichen Firmen angeboten werden. Mit ihnen geschriebener Text ist unsichtbar und leuchtet nur bei Bestrahlung mit UV-Licht auf. Zu diesem Zweck ist meist eine Licht emittierende Diode (LED) am oberen Ende des Stifts angebracht. Der Grund für dessen Beliebtheit wird deutlich, wenn man die Produktbewertungen auf den einschlägigen Internetportalen liest. Da heißt es etwa: »Ideal zum Spicken, helles, aber unauffälliges Licht, so lassen sich ganz einfach Formeln und so weiter unsichtbar notieren. Echt zu empfehlen.«

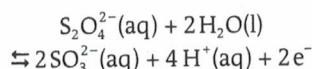
Farblose Tinten, die beim Bestrahlen mit UV-Licht fluoreszieren, kann man aber auch selbst aus normalen Haushaltsprodukten herstellen. Hierzu lösen Sie eine halbe Tablette der Saubär-Bade-wasserfarbe, die in Drogeriemärkten erhältlich ist und den roten Azofarbstoff Cochenillerot A enthält, in 25 Milliliter Wasser. Anschließend fügen Sie einige Spatelspitzen Power-Entfärber »Inten-

MATTHIAS DUCCI



Strukturformel von 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat, geschrieben mit fluoreszierender Geheimtinte aus Haushaltsprodukten, die unter UV-Licht bläulich leuchtet.

siv« der Firma Heitmann hinzu, der bis zu 30 Prozent aus Natriumdithionit besteht. Da dieses Reduktionsmittel Cochenillerot A an der Azogruppe in aromatische Amine spaltet (Grafik links unten), schlägt die Farbe von Rot nach Gelb um. Die Dithionitionen werden dabei gemäß der Gleichung



zu Sulfitionen oxidiert.

Die resultierende Lösung lässt sich auf gelbem oder leicht braunem Papier, das allerdings keine Weißmacher enthalten darf, als Geheimtinte verwenden, weil eines der beiden Spaltprodukte, nämlich das 4-Aminonaphthalin-1-sulfonat, bläulich fluoresziert, wenn ultraviolettes Licht darauffällt (Bild oben). Idealerweise beleuchtet man die unsichtbare Botschaft in einem dunklen Raum mit einer UV-Handlampe. Diese darf nur äußerst wenig sichtbares Licht aussenden, um die Fluoreszenz nicht zu überstrahlen.

An Methoden zur Übermittlung von Nachrichten, die an James-Bond-Filme erinnern, wird auch heute durchaus noch vereinzelt geforscht. So berichten Rafal Klajn und Kollegen von der Northwestern University in Evanston (Illinois) 2009 in der Zeitschrift »Angewandte Chemie« über die Entwicklung eines Verfahrens zum Verfassen geheimer Botschaften, die sich nach dem Sichtbarmachen von selbst wieder lösen. Träger der Nachricht sind auf Papier aufgebrachte Nanopartikel aus Gold oder Silber. Diese verklumpen bei Bestrahlung mit einem Stift, der UV-

Licht aussendet. Das Geschriebene kommt dadurch zum Vorschein. Mit der Zeit zerfallen die Klumpen, so dass die Schrift wieder verschwindet. Wie schnell das geschieht, hängt von der Intensität der UV-Bestrahlung ab, da diese über die Größe der gebildeten Aggregate entscheidet. Eine Rekonstruktion der Botschaft nach dem Zerfall sei ausgeschlossen, versichern die Entwickler des Verfahrens. ~

### DIE AUTOREN



**Matthias Ducci** (links) ist Professor für Chemie und ihre Didaktik am Institut für Chemie der Pädagogischen Hochschule Karlsruhe sowie geschäftsführender Direktor des Chemielehrerfortbildungszentrums der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Karlsruhe und Herausgeber der Zeitschrift »Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule«.

**Marco Oetken** ist Abteilungsleiter und Lehrstuhlinhaber in der Abteilung Chemie der Pädagogischen Hochschule Freiburg sowie Chefredakteur und Herausgeber der »Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule«. Die Forschungsschwerpunkte von beiden liegen in der Erschließung und Erprobung neuer Themenfelder für einen problemorientierten, alltagsbezogenen und zeitgemäßen Chemieunterricht.

### QUELLEN

**Ducci, M., Krahl, E.:** A German Formula – Rezepte für Geheimtinten aus den Archiven der CIA. In: CHEMKON 20, S. 163–168, 2013

**Ducci, M.:** Historische Geheimtinten der CIA. In: Chemie & Schule 29(3), S. 11–15, 2014

**Klajn, R. et al.:** Writing Self-Erasing Images Using Metastable Nanoparticle »Inks«. In: Angewandte Chemie 121, S. 7169–7173, 2009

**Macrakis, K.:** Die Stasi-Geheimnisse. Herbig, München 2009

### WEBLINKS

Dieser Artikel und Links zu den im Text genannten Publikationen im Internet: [www.spektrum.de/artikel/1396788](http://www.spektrum.de/artikel/1396788)