



ИЗ ЗАПИСНОЙ КНИЖКИ ШЕРЛОКА ХОЛМСА: СИМПАТИЧЕСКИЕ ЧЕРНИЛА

Василий А. Красицкий

*Химический факультет Белорусского государственного университета,
Минск*

Абстракт

Занимательный химический эксперимент является действенным средством повышения интереса школьников к химии, способствует более осознанному изучению предмета и более глубокому усвоению материала. Занимательный эксперимент можно с успехом использовать как в учебное, так и в неурочное время, при проведении различных мероприятий – вечеров, конференций, диспутов. Однако использование этого эксперимента ограничивается довольно небольшим выбором известных и безопасных опытов, выполнимых в условиях школьной лаборатории. В данной статье содержится подробное описание занимательного эксперимента по тайнописи и приводятся соответствующие методические рекомендации по его выполнению.

Ключевые слова: *симпатические чернила, химический эксперимент, занимательная химия.*

Введение

Каждый раз, когда мы, увлеченные интригой детективного фильма, видим, как чистая страница блокнота, освещенная ярким солнечным светом или проглаженная горячим утюгом, вдруг превращается в отчетливо написанное письмо, возникает сомнение: а может ли такое быть на самом деле или это вымысел, ставший реальностью, благодаря лишь технике кино? Оказывается, что это – не вымысел, а вполне реальное явление. В этом «загадочном таинстве» нет никакого чуда и его секрет понятен каждому, кто знаком с химией – искусством превращения одних веществ в другие. В описанном случае с письмом всё довольно просто: бесцветное вещество, которым было написано «невидимое» письмо, при освещении превратилось в вещество с яркой окраской и написанное стало видимым. Использование «секретных» чернил, содержащих такие вещества, называется *тайнописью*, а сами чернила – *симпатическими*. Оказывается, их можно найти или самостоятельно приготовить даже в школьной лаборатории.

В данной статье я предлагаю подробное и систематизированное описание симпатических чернил и привожу некоторые не очень сложные рецепты их приготовления.

К симпатическим чернилам относятся бесцветные или слабоокрашенные растворы некоторых веществ или смесей, не оставляющие следа на бумаге после высыхания. Надписи или изображения, сделанные такими чернилами, кажутся совершенно незаметными и становятся видимыми (проявляются) лишь при определенном воздействии на них. В зависимости от характера процессов, происходящих при проявлении, все симпатические чернила условно делятся на *химические*, *фоточувствительные*, *термочувствительные* и *влажочувствительные*.

Химические чернила

В основе их использования лежит способность целого ряда веществ, растворы которых бесцветны или слабо окрашены, реагировать с образованием ярко окрашенных соединений. Таким эффектом сопровождаются, в частности, многие реакции ионного обмена с участием электролитов. Раствор одного из них (чернила) наносится на бумагу и высушивается при комнатной температуре. Полученное скрытое изображение проявляется раствором другого электролита (проявитель) при помощи пульверизатора

или ватного тампона. В качестве химических чернил используются растворы, содержащие катионы ряда переходных металлов, а качестве проявителей – растворы, содержащие некоторые анионы (или наоборот). Обычно используются водные растворы с массовыми долями растворенных веществ 2–5%. Сведения об ионах, содержащихся в растворах и об окраске соединений, образующихся при их взаимодействии на бумаге, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Окраска надписей, образующихся на бумаге при взаимодействии катионов и анионов (Прочерк означает, что окраска не появляется или она недостаточна интенсивна)

Анионы Катионы	S ²⁻	Г	ОН ⁻	NCS ⁻	[HgI ₄] ²⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
Cu ²⁺	черная	бурая	светло-синяя	—	коричневая	коричневая	красно-коричн.
Fe ²⁺	черная	—	бурая	—	—	синяя	светло-синяя
Fe ³⁺	черная	бурая	бурая	красно-кричн.	—	—	синяя
Pb ²⁺	черная	желтая	—	—	—	—	—
Bi ³⁺	черная	коричн.	—	—	коричневая	—	—
Ag ⁺	черная	—	черно-коричн.	—	желтая	—	—
Cd ²⁺	желтая	—	—	—	—	—	—
Sn ²⁺	коричн.	—	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	—	—	—	—	—	—	—
Ni ²⁺	черная	—	светло-зеленая	—	—	светло-зеленая	—
Co ²⁺	черная	—	светло-синяя	¹ ярко-голубая	—	коричневая	зеленая

¹ Окраска возникает при использовании водно-ацетонового раствора NH₄NCS. Для его приготовления водный раствор тиоцианата аммония смешивается с ацетоном в объемном соотношении 1:5.

В состав проявителей могут входить также некоторые органические вещества. Сведения о них и об окраске образующихся соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Окраска соединений, образующихся при проявлении растворами некоторых органических соединений

Проявители Чернила	Диметилглиоксим + аммиак ¹	Аминоуксусная кислота	Фенолфталеин ²
Ni ²⁺	алая	светло-синяя	—
Fe ²⁺	красная	— (светло-розовая) ³	—
Fe ³⁺	—	коричнево-красная	—
Cu ²⁺	синяя	светло-синяя	—
ОН ⁻	—	—	малиновая

¹ Спиртовой раствор диметилглиоксима смешивается с концентрированным водным раствором аммиака в объемном соотношении 1:1.

² Используется раствор фенолфталеина в спирте или в ацетоне.

³ При использовании свежеприготовленных растворов Fe(II) окраска не возникает. При использовании растворов, многократно контактировавших с воздухом и содержащих Fe(III), появляется розовое или светло-красное окрашивание.

Фоточувствительные чернила

К первой группе таких чернил (Рецепт 1) относятся чернила, проявляющиеся при освещении. В их состав входят бесцветные или слабоокрашенные фоточувствительные вещества, разлагающиеся под действием излучений видимого или ультрафиолетового диапазонов. Продукты разложения таких веществ окрашены сами или образуют окрашенные вещества в результате взаимодействия с другими компонентами чернил.

Ко второй группе относятся чернила, «исчезающие» при освещении и проявляющиеся в темноте (Рецепт 2).

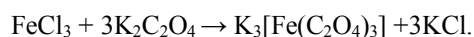
Фоточувствительные чернила наносят на бумагу и высушивают на воздухе. Надпись проявляют или удаляют, освещая ее ярким солнечным светом.

К фоточувствительным соединениям, входящим в состав симпатических чернил, относятся некоторые комплексные соединения *d*-металлов – Fe(III), Co(III), Mo(VI) и V(V), содержащие в качестве лигандов анионы щавелевой, лимонной и некоторых других кислот.

Приготовление фоточувствительных чернил на основе триоксалатоферрата(III) калия

Рецепт 1

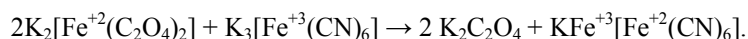
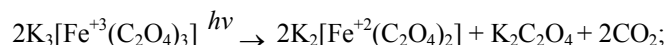
1. Взвесьте гексагидрат хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 2,7 г (~0,01 моль) и растворите его в дистиллированной воде объемом 10 см³.
2. Взвесьте моногидрат оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой 5,5 г (~0,03 моль) и растворите его в воде объемом 20 см³.
3. Приготовленные растворы смешайте в колбе, обернутой в плотную черную бумагу. При этом в растворе образуется фоточувствительный триоксалатоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$:



4. Взвесьте гексацианоферрат(III) калия («красную кровяную соль») $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ массой 3,3 г (~0,1 моль) и растворите его в воде объемом 25 см³. Приготовленный раствор добавьте к раствору в колбе, плотно закройте, перемешайте и храните смесь в темноте.

Полученные таким образом фоточувствительные чернила окрашены в желтоватый цвет, поэтому ими лучше писать на бумаге такого же цвета. Нанесение надписи нужно проводить обязательно в затемненном помещении, а сушить и хранить бумагу следует в темноте.

При освещении бумаги ярким солнечным светом на ней быстро проявляется «тайная» надпись синего или темно-синего цвета из-за образования окрашенного вещества, состав которого выражается формулой $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$:



Рецепт 2

1. Взвесьте гексагидрат хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 2,2 г (~0,008 моль) и растворите его в дистиллированной воде объемом 10 см³.

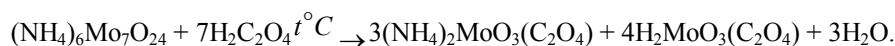
2. Взвесьте гесацианоферрат(II) калия («желтую кровавую соль») $K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$ массой 2,2 г (~0,006 моль) и растворите его в воде объемом 10 см³.
3. Смешайте приготовленные растворы, в результате чего образуется обильный осадок «берлинской лазури».
4. Взвесьте дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 3,8 г (~0,03 моль) и растворите его в воде объемом 25 см³, нагретой до температуры 35 – 40 °С.
5. В приготовленный теплый раствор щавелевой кислоты приливайте при постоянном перемешивании небольшими порциями взвесь «берлинской лазури» до прекращения ее растворения.

Надпись, сделанная приготовленными чернилами синего цвета, при освещении быстро исчезает, но в темноте снова проявляется. Этот процесс повторяется многократно.

Внимание: Фоточувствительные чернила «работают» особенно эффективно во влажном воздухе. Старайтесь не пересушивать бумагу с надписью !

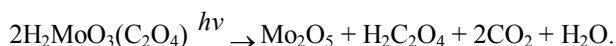
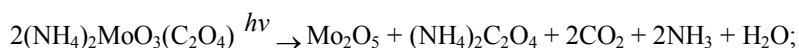
Приготовление фоточувствительных чернил на основе щавелевомолибденовой кислоты

1. Взвесьте дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 4,4 г (~0,035 моль) и растворите его в дистиллированной воде объемом 15 см³.
2. Взвесьте тетрагидрат гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ массой 6,2 г (~0,005 моль) и растворите его при нагревании в воде объемом 20 см³.
3. Оба раствора нагрейте до начала кипения и быстро смешайте в колбе, предварительно обернутой плотной черной бумагой. При этом образуется смесь фоточувствительных веществ – щавелевомолибденовой кислоты и ее аммонийной соли:



Смесь охладите, закройте и храните в темном месте. Приготовленные таким образом фоточувствительные чернила бесцветны. Пользоваться ими нужно так же, как и в предыдущем случае – писать в затемненном помещении, а бумагу сушить в темноте.

При освещении бумаги ярким солнечным светом компоненты чернил разлагаются с образованием ярко-окрашенной «молибденовой сини», состав которой можно условно выразить формулой Mo_2O_5 :



Интересно, что проявившаяся надпись в темноте исчезает, а при освещении появляется вновь.

На скорость фотохимического проявления сильное влияние оказывает влажность воздуха – чем она выше, тем быстрее проявляется надпись. Если бумага совершенно сухая, то перед проявлением ее желательно подержать над стаканом с кипящей водой.

Термочувствительные чернила

В их состав входят бесцветные или слабо окрашенные вещества, которые при повышении температуры реагируют с материалом бумаги, образуя окрашенные соединения. Чернила наносятся на бумагу и высушиваются при комнатной температуре. Сделанные ими надписи и рисунки незаметны. Они проявляются при нагревании до 120–180 °С, например, при проглаживании бумаги горячим утюгом или при держании ее над сильно нагретой электроплиткой.

В зависимости от характера химического воздействия на бумагу при проявлении скрытого изображения, термочувствительные чернила делятся на 3 группы:

Дегидратирующие чернила. Это – разбавленные (2–10%) водные растворы серной и фосфорной кислот, гидросульфата натрия NaHSO_4 , гидро- и дигидрофосфатов аммония, алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, сульфата железа(II) и ряда других соединений. При нагревании скрытого изображения указанные вещества обезвоживаются и оказывают на бумагу сильное дегидратирующее (обезвоживающее) действие. В результате бумага в местах нанесения чернил окрашивается в цвета от светло-коричневого до черного.

Окисляющие чернила. В их состав входят вещества, способные при нагревании до 150–180 °С окислять материал бумаги и восстанавливаться при этом с образованием окрашенных соединений. К таким чернилам относятся разбавленные (1–5%) водные растворы метаванадата аммония NH_4VO_3 и парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, реактив Толленса – раствор комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

При нагревании метаванадат аммония восстанавливается бумагой с образованием смеси оксидов ванадия, окрашенной в цвета от коричневого до черного. Парамолибдат аммония образует при этом «молибденовую синь», а реактив Толленса – мелкодисперсное серебро чёрного цвета.

Нейтральные чернила. При проявлении скрытого изображения они не оказывают химического воздействия на бумагу, а лишь окрашивают ее продуктами своего разложения. К таким чернилам относятся, например, сок лимона, репчатого лука, яблок, а также молоко и сыворотка крови. Органические вещества, входящие в их состав (кислоты, белки, углеводы и другие) при нагревании до 150–180 °С разлагаются с образованием продуктов, окрашенных в цвета от желтого до светло-коричневого.

При подборе и использовании термочувствительных чернил первых двух групп следует помнить, что интенсивность окраски проявленного изображения усиливается при увеличении массовой доли действующего вещества в чернилах и температуры проявления, которая однако, не должна превышать температуру разложения бумаги. Кроме того, эти чернила проявляются намного лучше при использовании бумаги невысокого качества.

Влагочувствительные чернила

Невидимые надписи или изображения, сделанные влагочувствительными чернилами, проявляются водой или водяным паром. В зависимости от характера процессов проявления такие чернила делятся на две группы:

Просвечивающие чернила. Надписи, сделанные ими, после высыхания на бумаге совершенно незаметны, но проявляются при выдерживании ее в воде в течение 2–3 минут. Участки бумаги, пропитанные этими чернилами под действием воды становятся полупрозрачными. При высыхании бумаги надпись исчезает, но вновь появляется при погружении в воду. К таким чернилам относится «раствор Видемана». Он готовится смешиванием льняного масла, 25%-ного раствора аммиака и воды в объемном соотношении 1:20:100. Жидкости смешиваются в указанной последовательности, смесь

интенсивно перемешивается до получения гомогенной системы. В состав таких чернил вместо льняного масла могут входить и некоторые другие масла растительного происхождения.

Клеящие чернила. Изображения или надписи, сделанные ими, проявляются водяным паром с последующей обработкой порошком пигмента. Для проявления бумагу с невидимой надписью держат над водяным паром (100°C) в течение 5 с не допуская ее переувлажнения и образования на ней капелек воды. Затем, держа бумагу вертикально, посыпают ее очень мелкодисперсным порошком какого-нибудь окрашенного вещества (Fe₂O₃, CuO, MnO₂, сажа и др.). Избыток порошка удаляют стряхиванием. Участки бумаги пропитанные указанными чернилами, после обработки паром становятся липкими и за счет этого удерживают частицы пигмента – надпись «проявляется». В качестве таких чернил можно использовать водные растворы сахарозы, глюкозы и других углеводов (5–15%), нагретые растворы желатина (1–3%), растворов столярного клея (1–3%) и других клеящих веществ.

Надеюсь, что материал данной статьи заинтересует как преподавателей химии, так и учеников старших классов и окажется полезным во внеклассной работе по химии в качестве занимательного химического эксперимента.

Summary
FROM SHERLOCK HOLMES RECORDS: SYMPATHETIC INK

Vasilij A. Krasitski

The entertaining chemical experiment is an effective way to increase pupils' interest in chemistry; it helps to study and realize the subject, and to learn the material more deeply. The entertaining experiment may be successfully used during the lesson and after it as part of different activities – conferences, disputes, etc. Besides, this experiment is limited by few well-known and safe school laboratory experiences. The article presents a detailed description of the entertaining cryptography experiment and corresponding methodical recommendations.

Key words: sympathetic ink, chemical experiment, entertaining chemistry

Received 22 May 2006; accepted 26 June 2006.



Vasilij A. Krasitski

Department of General Chemistry, Belarus State University
Leningradskoe Street 14, Minsk–50, 220050, Belarus.
E-mail: ykras64@mail.ru