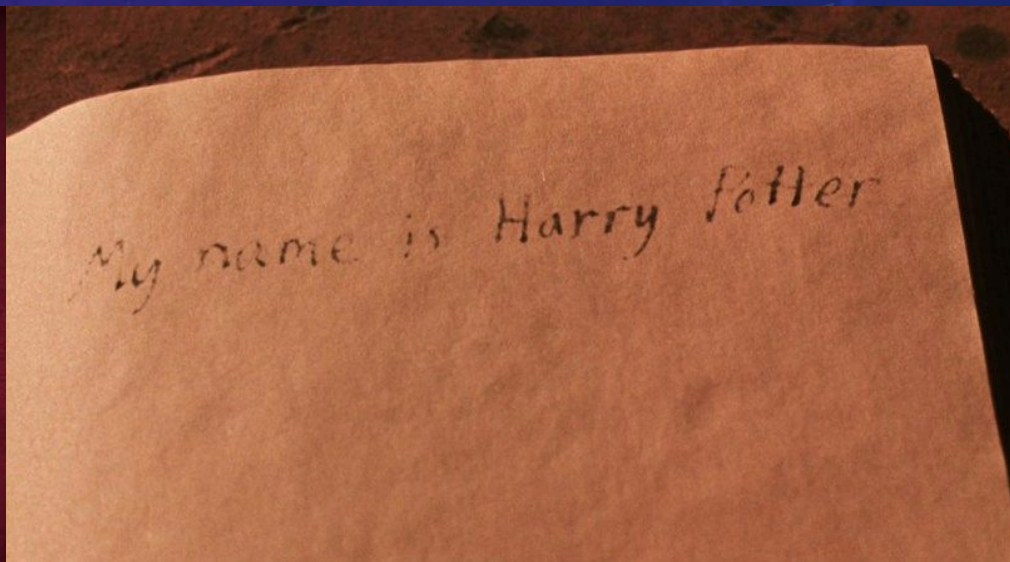


# НЕВИДИМЫЕ ЧЕРНИЛА

# ИСТОРИЯ

Название "симпатические чернила" введено в конце XVII ст. Лемортом в Лейдене. Он назвал этим именем раствор свинцового сахара  $Pb(CH_3COO)_2$  причем написанное таковым делается заметным после обработки сероводородом. Подобное явление, впрочем, было уже описано раньше, в 1653 г., в вышедшем в Париже сочинении П. Бореля.

Чтобы сделать чернила видимыми, нужно приложить к ним определенное химическое воздействие. Это может быть нагрев, какой-то химический проявитель или даже особое освещение.



# ИСТОРИЯ

Знаменитый древнеримский поэт Овидий указывал на возможность письма молоком, в этом случае написанное проявляется от нагрева. Древнегреческий философ Филон Александрийский еще в I веке приводил пример рецепта невидимых чернил. В его рецепте они изготавливались из сока чернильных орешков.



Piccola pietra spesso a gran uirtude  
In piccolo uaso sempre cosa di gran  
uirtute. Si conserua e' citata  
Philosophia ancor questo e' insegna  
che la uirtu insieme guado. Panita  
diuenta piu serua che sparta



**S**anctorum martyrum Cornelij.  
et Cypriani: Oratio.

**B**eatorum martyrum pariterq; pontifi-  
cum Cornelij, et Cypriani nos. quesim?  
domine festa tueantur: et eorum commē-  
det oratio ueneranda. Per dominum:  
**A**desto domine supplicationib' nris: qu-  
as in sanctorum tuorum commemorati-  
one deseruimus: ut qui nostre uisite fidu-  
ciam non habemus: eorum gratiis pla-  
cuerant meritis adiuuemur: Per do-  
minum nostrum Iesum Christum.

dicta cum...  
ita conde...



Тайные агенты Ивана Грозного писали свои донесения луковым соком. Буквы становились видимыми при нагревании бумаги. Ленин использовал для тайнописи сок лимона. Для проявления письма в этих случаях достаточно прогладить бумагу горячим утюгом или подержать ее несколько минут над огнем.



Знаменитая шпионка Мата Хари тоже использовала секретные чернила. В Париже, в ее гостиничном номере нашли пузырек с водным раствором хлорида кобальта.





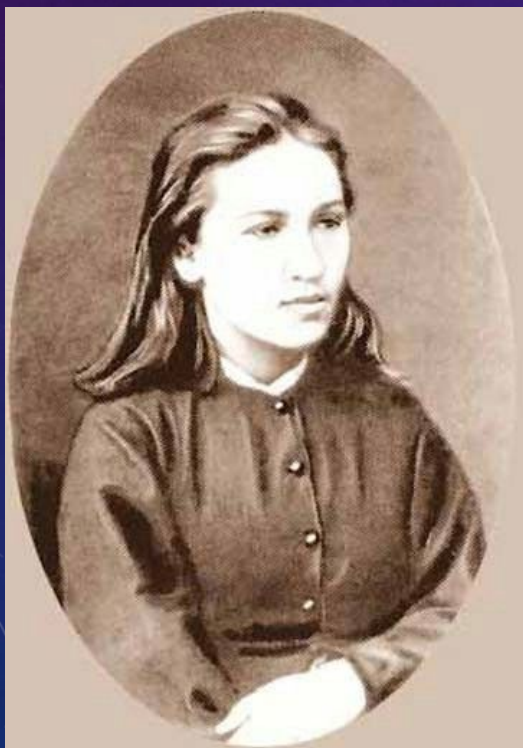
Diagram illustrating the reaction of iron(III) ions with thiocyanate ions:

Left: A test tube containing a red liquid.

Middle: A diagram showing a yellow solution containing  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  reacting with  $\text{SCN}^-$  to form a red solution containing  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

Right: A diagram showing the reaction  $3\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ . Below the reaction are three small test tubes showing the reaction progress.

Far right: A photograph of a hand holding a test tube containing a dark red liquid.









Цин  
Шихуанди

# СПИСОК ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ КОТОРЫХ МОЖНО ПРИГОТОВИТЬ НЕВИДИМЫЕ ЧЕРНИЛА СВОИМИ РУКАМИ В ДОМАШНИХ УСЛОВИЯХ

- Воск — проявитель зубной порошок
- Молоко — проявляется при нагревании;
- Яблочный сок — проявляется при нагревании;
- Сок лука — проявляется при нагревании;
- Сок брюквы — проявляется при нагревании;
- Стиральный порошок (с отбеливателем) — проявляется под ультрафиолетовым светом;
- Крахмал — проявляется под воздействием йодной настойки;
- Аспирин — проявляется под воздействием солей железа

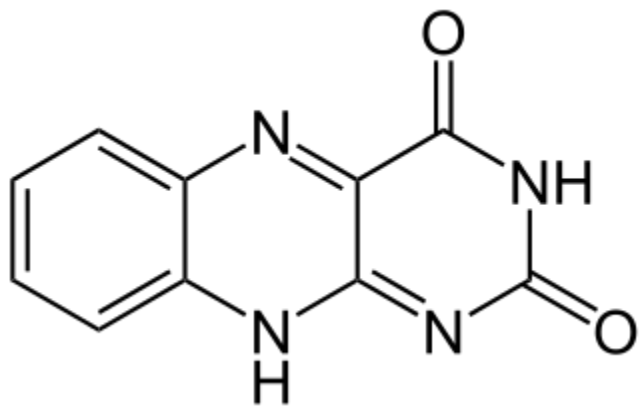


# ЛИМОННЫЙ СОК



# УКСУС

Проявление с помощью сока цветной капусты. При реакции его с уксусом пигмент под названием флавин (антоцианин) окрашивается в ярко-красный цвет, проявляя сообщение.



# ОКСАЛАТ ЦЕРИЯ

В 2006 году два исследователя из Мичиганского университета раскрыли секрет невидимых сообщений, используемый немецкими спецслужбами. Лист бумаги, пропитанный  $Ce_2(C_2O_4)_3$ , размещался между двумя чистыми листами белой бумаги. После на верхнем листе писалось сообщение, которое при этом переносилось на нижний лист. Для проявления сообщения необходимо было обработать «письмо» смесью сульфата магния, перекисью водорода и нескольких других веществ, после чего скрытое сообщение проявлялось в оранжевом цвете.



$\text{CuSO}_4 - \text{NaI}$

$\text{FeSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{NaCl} - \text{AgNO}_3$

Часто пузырьки с такими веществами прятались в совершенно неожиданных местах — ключах, дверных ручках, выключателях и т.д.

Таблица 1. Окраска надписей, образующихся на бумаге при взаимодействии катионов и анионов.

(Прочерк означает, что окраска отсутствует либо она недостаточна интенсивна).

Анионы Катионы	S <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	NCS <sup>-</sup>	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	черная	бурая	светло-синяя	—	коричневая	коричневая	красно-коричневая
Fe <sup>2+</sup>	черная	—	бурая	—	—	синяя	светло-синяя
Fe <sup>3+</sup>	черная	бурая	бурая	красно-коричневая	—	—	синяя
Pb <sup>2+</sup>	черная	желтая	—	—	—	—	—
Bi <sup>3+</sup>	черная	коричневая	—	—	коричневая	—	—
Ag <sup>+</sup>	черная	—	черно-коричневая	—	желтая	—	—
Cd <sup>2+</sup>	желтая	—	—	—	—	—	—
Sn <sup>2+</sup>	коричневая	—	—	—	—	—	—
Mn <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	—	—
Ni <sup>2+</sup>	черная	—	светло-зеленая	—	—	светло-зеленая	—
Co <sup>2+</sup>	черная	—	светло-синяя	ярко-голубая <sup>1</sup>	—	коричневая	зеленая

## Качественные реакции на катионы и анионы

Ион	Реактив	Признаки реакции
H <sup>+</sup>	индикаторы	см. цвета индикаторов в разл. средах
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	↑ NH <sub>3</sub> - запах аммиака
Ba <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BaSO <sub>4</sub> ↓ белый, мелкокрист., нер-рим в к-тах
Ca <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CaCO <sub>3</sub> ↓ / CaSO <sub>4</sub> ↓ белые, мелкокрист., р-р-мы в кислотах
Mg <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ белый аморфный
Al <sup>3+</sup>	OH <sup>-</sup> (недост.)	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый, студенист., р-рим в изб. OH <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup> (недост.)	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый, р-рим в изб. OH <sup>-</sup>
Cr <sup>3+</sup>	OH <sup>-</sup> (недост.)	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ серо-зеленый, р-рим в изб. OH <sup>-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> ↓ св.-зелен., бурет (ок-ся до Fe(OH) <sub>3</sub> )
	K <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (красная кровяная соль)	Fe <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ↓ синий (турнбулева синь)
Fe <sup>3+</sup>	OH <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ темно-бурый
	K <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (желтая кровяная соль)	Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ↓ синий (берлинская лазурь)
	SCN <sup>-</sup>	[Fe(SCN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> кроваво-красный раствор
Cu <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> ↓ голубой, студенистый
Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	AgCl ↓ белый, творожистый, нер-рим в к-тах
OH <sup>-</sup>	индикаторы	см. цвета индикаторов в разл. средах
Cl <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	AgCl ↓ белый, творожистый, нер-рим в NH <sub>4</sub> OH
Br <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	AgBr ↓ светло-желтый, мало р-рим в NH <sub>4</sub> OH
I <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	AgI ↓ желтый, нер-рим в NH <sub>4</sub> OH
	Cl <sub>2</sub> + крахмал	AgI ↓ синий окрашивание
S <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	↑ H <sub>2</sub> S - запах тухлых яиц
	Cu <sup>2+</sup> /Pb <sup>2+</sup> /Ag <sup>2+</sup>	CuS ↓ / PbS ↓ / Ag <sub>2</sub> S ↓ черные
	Cd <sup>2+</sup>	CdS ↓ желтый
	Mn <sup>2+</sup>	MnS ↓ розовый
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	BaSO <sub>4</sub> ↓ белый, мелкокрист., нер-рим в к-тах
	Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↓ белый
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	↑ SO <sub>2</sub> - запах резкий, вызывает покраску, окисл. (об-р. SO <sub>2</sub> )
	Ba <sup>2+</sup>	BaSO <sub>3</sub> ↓ белый, мелкокр., р-рим в к-тах (HNO <sub>3</sub> )
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↓ белый
	Cu, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц)	↑ NO - бурый, запах резкий, неприятный
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↓ желтый
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый, нер-рим в CH <sub>3</sub> COOH
	H <sup>+</sup>	↑ CO <sub>2</sub> - без запаха, вызывает помутнение известк. воды (об-р. CaCO <sub>3</sub> )
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ↓ белый, студенистый/копложидный р-р

### Окрашивание пламени

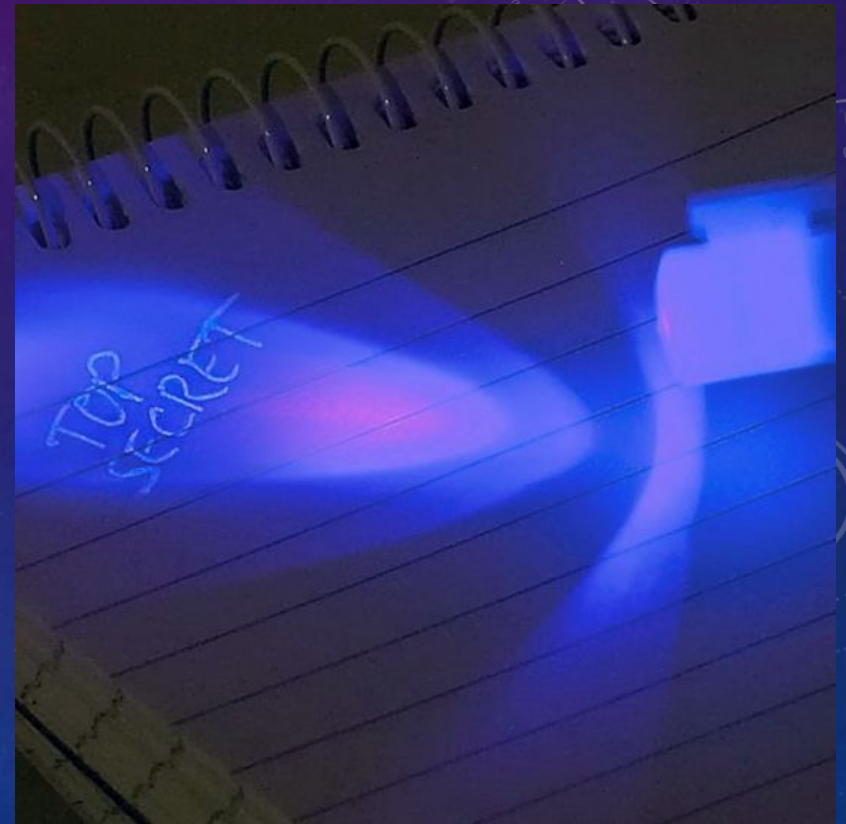
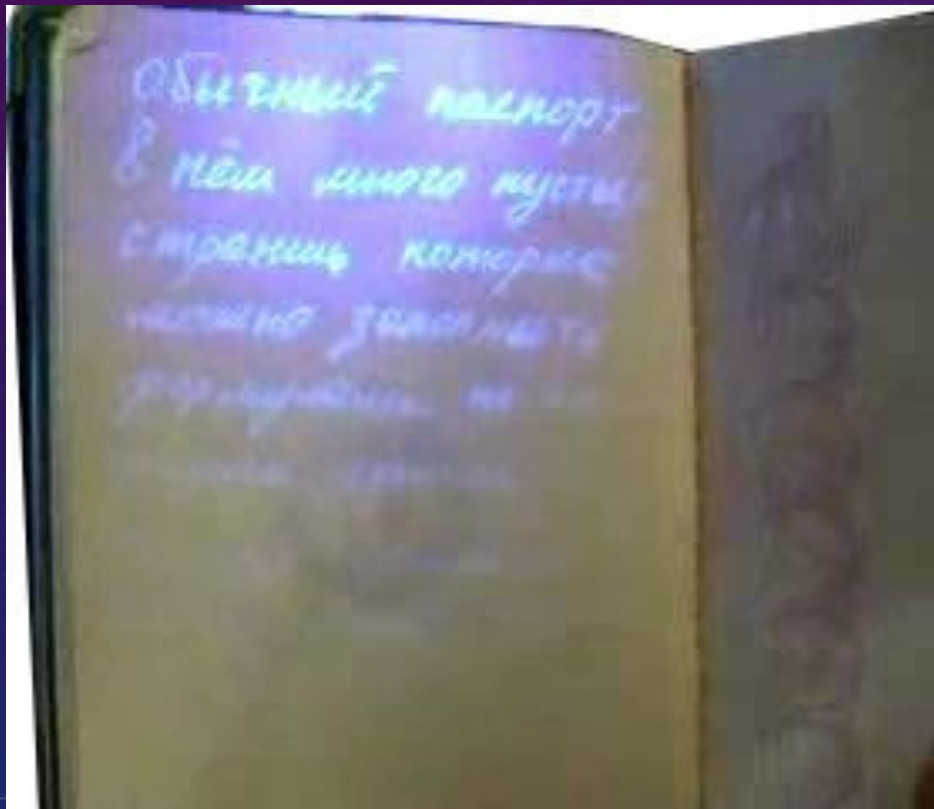
Li<sup>+</sup> - малиновый; Na<sup>+</sup> - желтый; K<sup>+</sup> - фиолетовый; Ba<sup>2+</sup> - желто-зеленый; Sr<sup>2+</sup> - карминово-красный; Ca<sup>2+</sup> - кирпично-красный; Pb<sup>2+</sup> - светло-голубой; Cu<sup>2+</sup> - зеленый; Bi<sup>3+</sup> - зеленый.

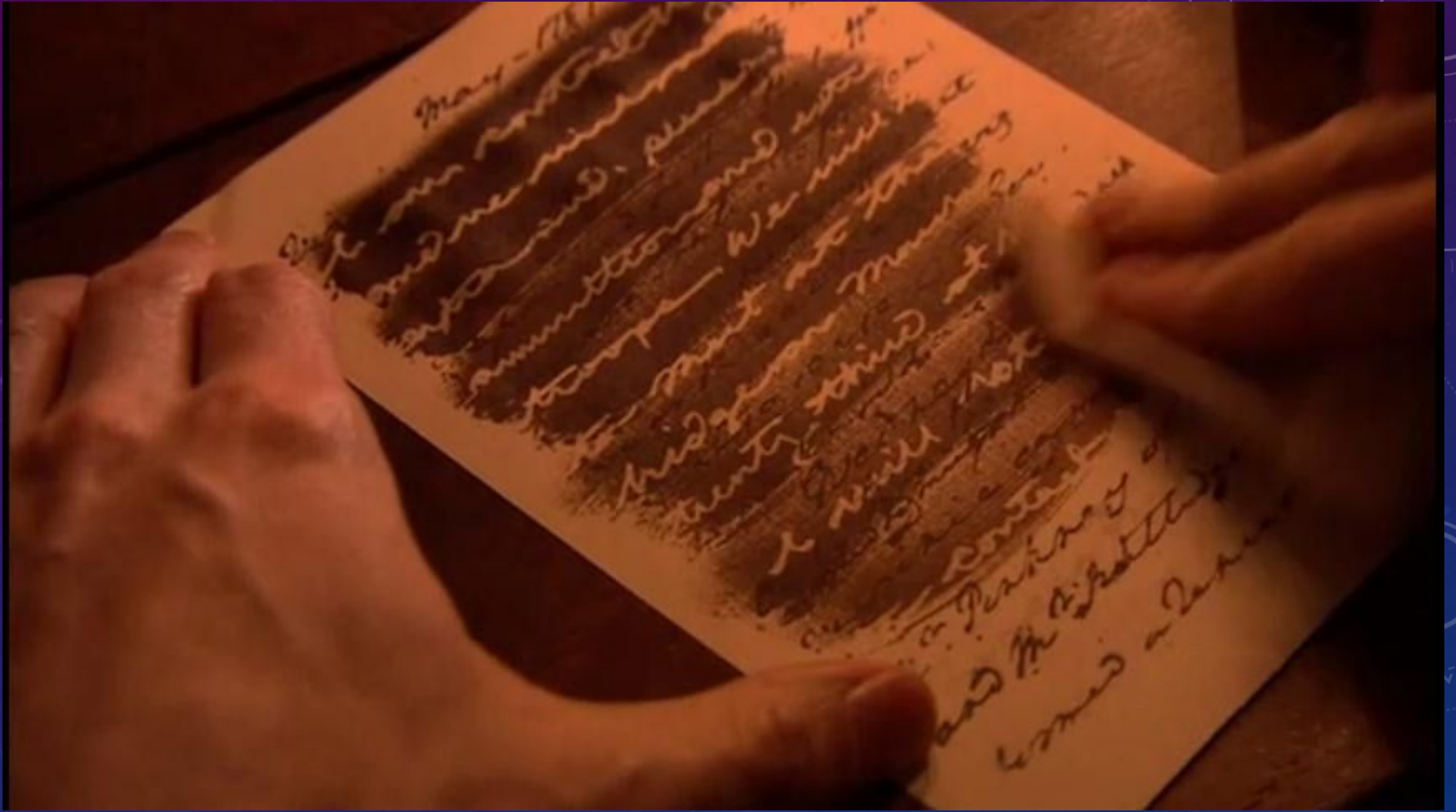


# МЕТОД "ВОДЯНОГО ДАВЛЕНИЯ"



# УЛЬТРАФИОЛЕТ





# СИМПАТИЧЕСКИЕ ЧЕРНИЛА ИЗ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА



# Берлинская лазурь



# ИСЧЕЗАЮЩИЕ ЧЕРНИЛА

- Тимолфталейн с гидроксидом натрия.
- 50 мл спиртовой настойки иода с чайной ложкой **декстрина**.

