



Симпатические чернила

В. А. Красицкий



Существуют чернила, которые не оставляют следа на бумаге после их высыхания. Они представляют собой бесцветные или слабоокрашенные растворы. Такие чернила называются симпатическими. Надписи или изображения, сделанные симпатическими чернилами, становятся видимыми (проявляются) только после определенного воздействия. В зависимости от характера этого воздействия все симпатические чернила можно условно разделить на *химические, фоточувствительные, термочувствительные и влажочувствительные*.

Химические чернила

В состав химических чернил входят бесцветные или слабо окрашенные вещества, которые способны реагировать с другими веществами, образуя ярко окрашенные продукты. В частности, таким эффектом сопровождаются некоторые реакции 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. Иногда проявитель представляет собой газообразное вещество. В качестве химических чернил используются растворы, содержащие катионы ряда переходных металлов, а качестве проявителей – растворы, содержащие некоторые анионы (или наоборот). *Обычно берут водные растворы с массовыми долями растворенных веществ 2 – 5 %*. Сведения об ионах, которые можно использовать в химических чернилах 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 отсутствует либо она недостаточна интенсивна).

Анионы / Катионы	S^{2-}	I^-	OH^-	NCS^-	$[HgI_4]^{2-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Cu^{2+}	черная	бурая	светло-синяя	—	коричневая	коричневая	красно-коричневая
Fe^{2+}	черная	—	бурая	—	—	синяя	светло-синяя
Fe^{3+}	черная	бурая	бурая	красно-коричневая	—	—	синяя
Pb^{2+}	черная	желтая	—	—	—	—	—
Bi^{3+}	черная	коричневая	—	—	коричневая	—	—
Ag^+	черная	—	черно-коричневая	—	желтая	—	—
Cd^{2+}	желтая	—	—	—	—	—	—
Sn^{2+}	коричневая	—	—	—	—	—	—
Mn^{2+}	—	—	—	—	—	—	—
Ni^{2+}	черная	—	светло-зеленая	—	—	светло-зеленая	—
Co^{2+}	черная	—	светло-синяя	ярко-голубая ¹	—	коричневая	зеленая

¹ Окраска возникает при использовании водно-ацетонового раствора NH_4NCS . Для его приготовления водный раствор тиоцианата аммония смешивается с ацетоном в объемном соотношении 1:5.

В состав проявителей могут входить также некоторые органические вещества, часто они образуют комплексные соединения с катионами металлов, которые содержатся в чернилах. Сведения о таких веществах и окраске образующихся продуктов 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	—
OH^-	—	—	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. Если взять раствор, который контактировал с воздухом и содержит Fe(III), появляется розовое или светло-красное окрашивание.



Этот документ был вложен в письмо, которое направлено из Англии в Норвегию (1915г). Между строчек нотной тетради немецкий агент сделал надписи с помощью симпатических чернил.

Британская контрразведка смогла проявить эту тайнопись, что привело к разоблачению германского шпиона.

В состав чернил входил гексацианоферрат калия, текст стал видимым после обработки бумаги солями железа.

test.mi5.gov.uk

Фоточувствительные чернила

Фоточувствительными называются чернила, способные проявляться или исчезать под действием света.

Первая группа таких чернил (Рецепт 1) содержит бесцветные или слабоокрашенные вещества, которые разлагаются при освещении видимым или ультрафиолетовым светом. Продукты разложения таких веществ окрашены или образуют окрашенные соединения в результате взаимодействия с другими компонентами чернил.

Ко второй группе относятся чернила, «исчезающие» при освещении и снова 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, которые входят 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 или лимонной кислот.

Приготовление фоточувствительных чернил на основе триоксалатоферрата(III) калия

Рецепт 1.

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

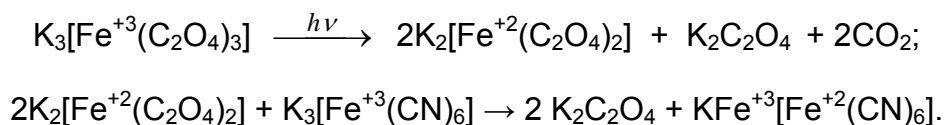


3. Возьмите 3,3 г (~0,1 моль) гексацианоферрата(III) калия («красная кровяная соль») $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и растворите его в 25 см³ воды. Приготовленный раствор добавьте к раствору в колбе, плотно закройте, перемешайте и храните смесь в темноте.

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 в результате образования окрашенного вещества, состав которого можно условно выразить формулой $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$:



Рецепт 2.

1. Возьмите 2,2 г (~0,008 моль) гексагидрата хлорида железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и растворите его в 10 см³ дистиллированной воды.
2. Возьмите гесацианоферрата(II) калия («желтая кровяная соль») $K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$ массой 2,2 г (~0,006 моль) и растворите его в 10 см³ воды.
3. Смешайте приготовленные растворы, в результате чего образуется обильный осадок «берлинской лазури».
4. Возьмите 3,8 г (~0,03 моль) дигидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и растворите его в 25 см³ воды, нагретой до температуры 35 – 40 °С.
5. В приготовленный теплый раствор щавелевой кислоты приливайте небольшими порциями при постоянном перемешивании 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.

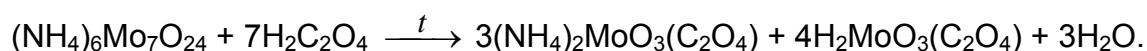
Внимание: Фоточувствительные чернила «работают» особенно эффективно во влажном воздухе. Старайтесь не пересушивать бумагу с надписью !

Приготовление фоточувствительных чернил на основе щавелевомолибденовой кислоты

1. Возьмите 4,4 г (~0,035 моль) дигидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и растворите его в 15 см³ дистиллированной воды.
2. Возьмите 6,2 г (~0,005 моль) тетрагидрата гептамолибдата аммония

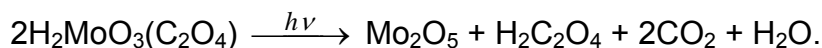
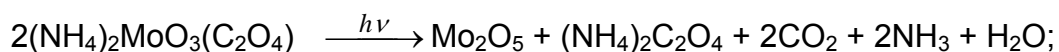
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и растворите его при нагревании в 20 см³ воды.

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 яркоокрашенной «молибденовой сини», состав которой можно условно выразить формулой Mo_2O_5 ¹:



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.

Люминесцентные чернила

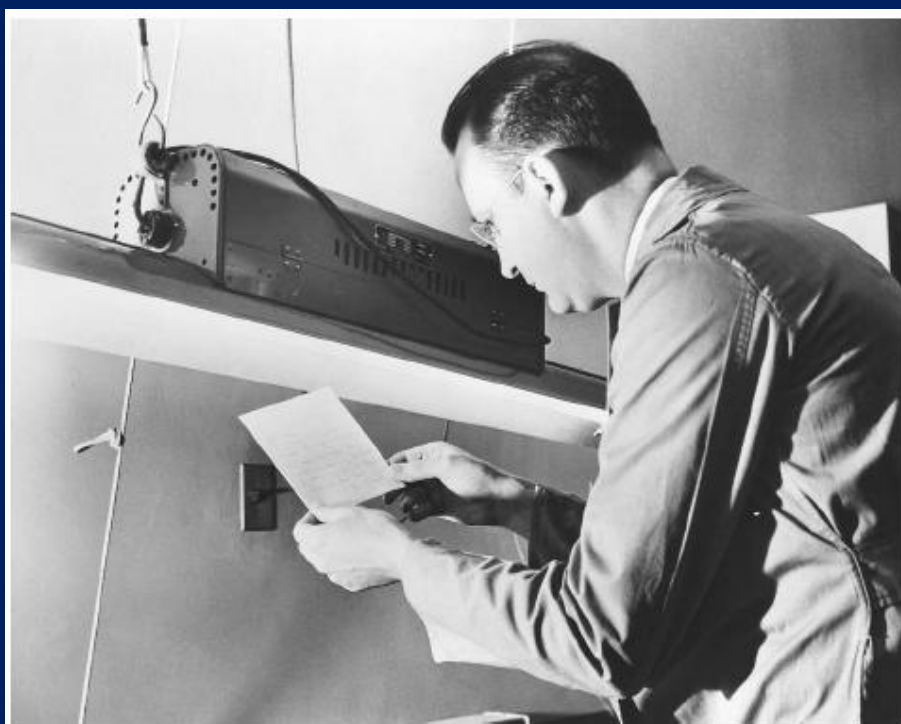
Данная группа чернил содержит бесцветные либо слабо окрашенные вещества, способные к люминесценции под действием ультрафиолетового излучения. К ним относятся, например, родамины и кумарины.

Для проявления таких чернил надпись освещают УФ лампой. После прекращения действия ультрафиолета надпись исчезает. Люминесцентные чернила активно используются полицией и спецслужбами, а также студентами – во время контрольных или экзаменов.

¹ На самом деле молибденовые сини – это довольно сложные соединения. Они одновременно содержат Mo(V) и Mo(VI), причем в переменных количествах (- прим. ред.).



Надписи, нанесенные люминесцентными чернилами, проявляются в УФ свете
riskreactor.com и geek.tomsk.ru



Сотрудник ФБР с помощью УФ лампы читает послание, написанное невидимыми чернилами
espionageinfo.com

В состав термочувствительных симпатических чернил входят бесцветные или слабо окрашенные вещества, которые переходят в окрашенные соединения при нагревании. Во многих случаях окраска появляется в результате взаимодействия компонентов чернил с бумагой. Чернила наносятся на бумагу и высушиваются при комнатной температуре. Сделанные ими надписи и рисунки незаметны. Они проявляются при нагревании до 120 – 180 °С, например, если бумагу прогладить горячим утюгом, подержать ее над пламенем или сильно нагретой электроплиткой.

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

Дегидратирующие чернила. Это – разбавленные (2 – 10 %) водные растворы серной или 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 частично обугливается и появляется надпись, 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, соки 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 концентрации 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

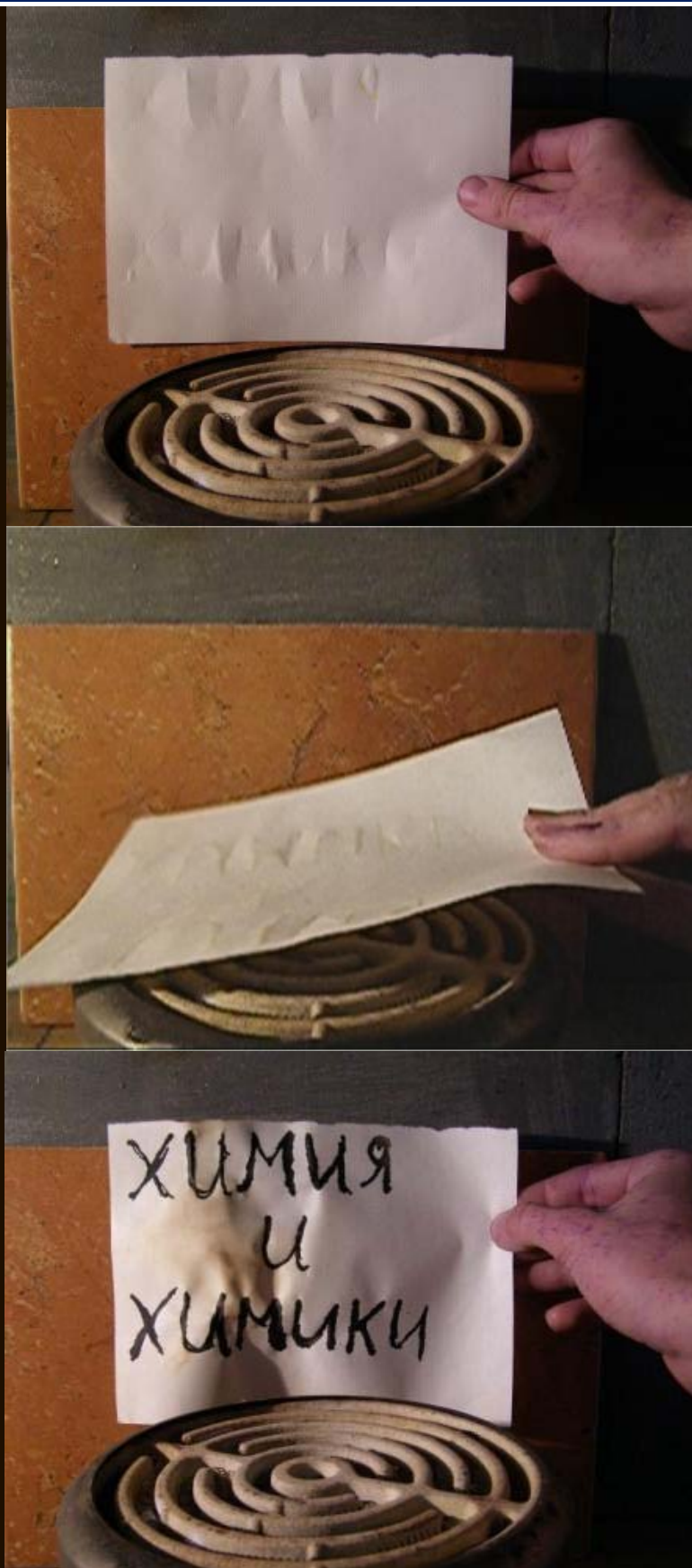
Невидимые надписи или изображения, сделанные влагочувствительными чернилами, проявляются водой или водяным паром. В зависимости от характера процессов проявления такие чернила делятся на две группы:

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, становятся под действием воды 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 °С) 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 (Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 , 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.



cindyvallar.com



Надпись, сделанная разведенным раствором H_2SO_4 , почти невидима на бумаге. Но стоит ее немного подержать над горячей плиткой, и надпись проявится.

Фото В.Н. Витер