

*Химия и криминалистика.*

*Исследовательское задание команды 16ch217*

## Загадка Вултонской тюрьмы

**Цель:** изучить состав, способы применения и химические реакции, на которых основано действие симпатических чернил

**Оборудование:** пипетки Пастера, бумага для записей (серая и оранжевая), ультрафиолетовая лампа, поролоновая губка, электроплитка, весы, мерный цилиндр на 50 мл, стаканы на 150 мл, стеклянные палочки.

**Реактивы:**

- 1%-ный раствор крахмала;
- 3%-ный спиртовой раствор йода;
- спиртовой раствор фенолфталеина;
- 5%-ный раствор NaOH;
- 5%-ный раствор лимонной кислоты;
- раствор метилоранжа;
- 5%-ный раствор  $K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$  ;
- 30% -ный раствор  $FeCl_3$ ;
- 5%-ный раствор  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ;
- 25%-ный раствор  $NH_3$ ;
- 2%-ный раствор  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ;
- 5%-ный раствор куркумы в спирте.

### Ответы на вопросы задания

1. Послания из тюрьмы были написаны на газете соком картофеля.
2. Передавал банде приказы Стампа охранник.
3. Поможет Холмсу разоблачить Стампа реакция между крахмалом, содержащимся в картофельном соке, и иодом:



Рис.1

### «Опыт Шерлока Холмса»

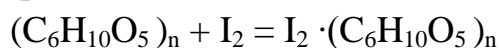
Мы приготовили 1%-ный раствор крахмала в воде: взяли 99 г дистиллированной воды, немного использовали для растворения 1 г крахмала, остальную воду нагрели до кипения и вылили туда при перемешивании холодный раствор крахмала.

Этим раствором пипеткой Пастера мы сделали надписи на бумаге (рис.2), высушили и проявили их при помощи нанесенного на поролоновую губку 3%-ного раствора йода. При этом на месте нанесения надписи появилось тёмно-синее окрашивание (рис.1).



Рис.2

Опыт с этими же веществами – качественную реакцию на крахмал – мы провели в пробирке (рис.3).



*Задолго до банды Стампа такие чернила использовал для своих тай-*



*ных писем китайский император Цин Шихуанди (249–206 гг. до н.э.), во время правления которого появилась Великая Китайская стена.*

Рис.3 Только вместо кар-

*тофеля, которого в Китае тогда еще не было, он брал густой рисовый отвар, также содержащий крахмал. А для проявления письма император, видимо, пользовался отваром бурых морских водорослей, содержащим иод.*



Симпатические чернила могут быть химическими, фоточувствительными, термочувствитель-

ными и влажочувствительными.

Для исследования мы выбрали в основном те опыты, которые проводятся на уроках для подтверждения качественных реакций. На наш взгляд, будет более увлекательным и лучшим для запоминания, если эти реакции проводить не в пробирке, а «шпионским» способом.

### Опыт 2 «Малиновые индикаторные чернила»

Мы заполнили пипетку спиртовым раствором фенолфталеина (для опытов взяли имеющиеся в лаборатории готовые растворы индикаторов) и с её помощью нанесли на бумагу надпись. После высыхания нанесли 5%-ный



Рис.4

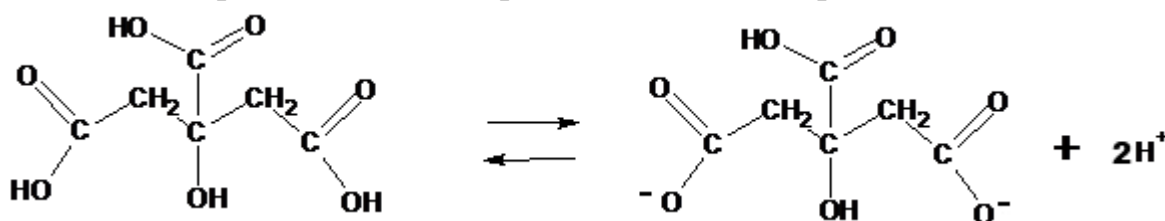
раствор щёлочи (NaOH). В домашних условиях для нанесения надписи можно использовать раствор соды, а в классе наоборот, проявить фенолфталеином. Надпись проявляется ярко-малиновым цветом (рис.4):



Индикатор фенолфталеин – реактив на ион  $\text{OH}^-$ . В щелочной среде он из бесцветного становится малиновым.

### Опыт 3 «Розовые индикаторные чернила»

Мы приготовили 5%-ный водный раствор лимонной кислоты и написали им на листе формулу ( $\text{FeCl}_3$ ). В домашних условиях для надписи можно использовать сок лимона или уксус. Надпись, выполненная этими чернилами, невидима, проявляются они при действии метилоранжа.



Индикатор метилоранж – реактив не только на ионы  $\text{H}^+$ , но и



Рис.5

на  $\text{OH}^-$ . В кислой среде он меняет свой цвет с оранжевого на розовый (рис.5).

#### Опыт 4 «Кровяные чернила»

Такими химическими чернилами пользовались немецкие шпионы во время первой мировой войны. В 1915 году из Англии в Норвегию шпионом было отправлено письмо, в которое он вложил важный документ. На первый взгляд, это была нотная тетрадь (рис.6). 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 входила желтая кровяная соль, текст стал видимым после обработки бумаги солями трехвалентного железа.

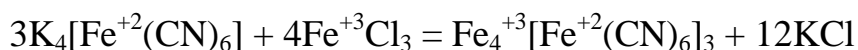


Рис.6



Рис.7

Мы приготовили 5%-ный водный раствор желтой кровяной соли (гексацианоферрата (II) калия)  $\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  и сделали им надпись. Написанную формулу проявили, смачивая бумагу 30% раствором хлорида железа (III). Надпись стала синей из-за образования «берлинской лазури» (рис.7):



Это качественная реакция на ионы трехвалентного железа.

#### Опыт 5. «Термочувствительный кобальт»

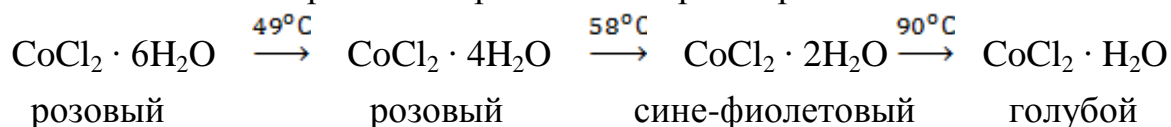
Такой вид симпатических чернил готовится из солей кобальта; написанное последними на холоду не заметно, но при слабом нагревании выступают буквы красивого синего цвета (образуются безводные соли кобальта - синего цвета); при охлаждении, под влиянием влаги воздуха, буквы эти вновь исчезают и могут быть снова вызваны нагреванием. Это открытие приписывали французскому химику Белло (1737), но, по-видимому, оно было сделано раньше, так как еще в XV столетии Парацельс изготовил один рисунок, изображавший зимний ландшафт, покрывавшийся при слабом нагревании сине-зеленой листвой и превращавшийся таким образом в летний.

Мы взяли 5%-ный раствор гексагидрата хлорида кобальта (II) и напи-



сали им на листе формулу соединения кобальта

Написанное этими чернилами проявляется при нагревании.



Мы подержали лист над электроплиткой, надпись окрасилась в сине-фиолетовый цвет (рис.8).

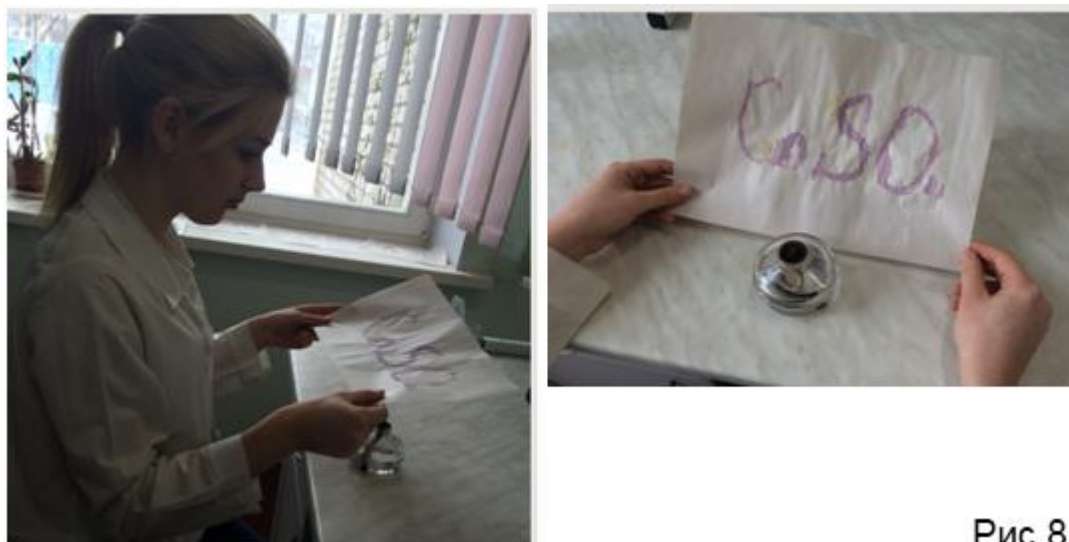


Рис.8

Значит, нагревание велось до 60 – 80 °С и образовался моногидрат хлорида кобальта (II).

### Опыт 6 «Рецепт тайных организаций»

*Эти невидимые чернила использовали в переписке члены тайной организации "Черный передел". Но из-за предательства одного из чернопредельцев, знавшего секрет расшифровки писем, почти все были арестованы....*

Мы приготовили 2%-ный раствор сульфата меди (II). Для этого растворили в 100 г воды 3,125 г медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

$$\begin{aligned} \text{Расчет: } m(\text{CuSO}_4) &= 2 \text{ г}; \nu(\text{CuSO}_4) = 2 : 160 = 0,0125 \text{ моль} = \\ &= \nu(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}); m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,0125 \cdot 250 = 3,125 \text{ г.} \end{aligned}$$

Получился чуть голубоватый раствор. Этим раствором на бумаге написали формулу. Чтобы надпись появилась, в вытяжном шкафу подержали лист бумаги над кристаллизатором с 25%-ным раствором  $\text{NH}_3$ . После проявления появилась надпись ярко-

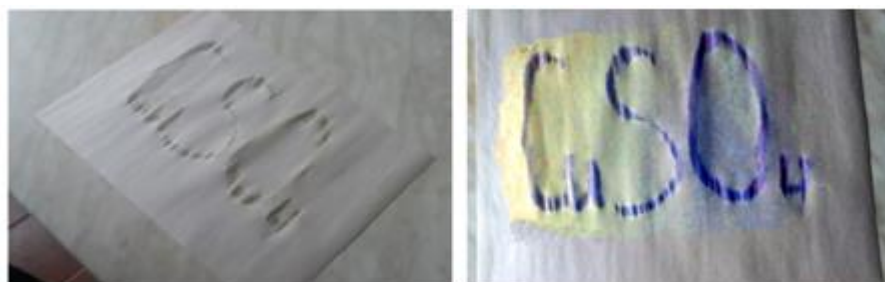
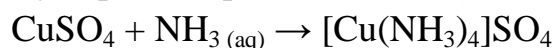


Рис.9

синего цвета (рис.9), что обусловлено образованием комплексного соединения аммиаката меди – сульфата тетраамминмеди (II):



Это одна из качественных реакций на ионы двухвалентной меди.

### Опыт 7 «Тайнственное свечение»

*Этот опыт не проводится на уроках, но нас они заинтересовал.*

*Мы прочитали, что к веществам, способным к люминесценции под действием ультрафиолетового излучения, относятся родамины и кумарины. Последнее название созвучно с названием кулинарной приправы – куркумы. Поскольку этот реактив нашелся на кухне, мы решили проверить, не обладает ли куркума люминесцентными свойствами.*

Мы приготовили 5%-ный раствор куркумы в спирте. Серую бумагу он окрашивал, поэтому для нанесения надписи была взята оранжевая бумага. С УФ-лампой мы работали в специальных очках. Было обнаружено, что под действием ультрафиолетовых лучей надпись, сделанная куркумой, светится



ярко-желтым цветом (рис.10). Вполне возможно, что в состав куркумы входит кумарин.

#### Выводы:

При исследовании способов тайнописи мы установили, что:

1. Большинство химических способов тайнописи представляют собой качественные реакции на неорганические или органические вещества.

2. Раствор реактивов для нанесения надписи должен иметь невысокую концентрацию (массовая доля веществ в нашем случае составляла 1 – 5 %). Для проявления надписей лучше брать концентрированные растворы.

3. Бумага для тайнописи должна быть не глянцевой, не очень высокого качества, достаточно плотной, чтобы чернила не расплывались. Цвет бумаги должен быть слегка сероватым, а для окрашенных реактивов лучше выбрать бумагу соответствующего оттенка (для раствора куркумы мы использовали оранжевую бумагу).



Рис.10

4. Запись необходимо вести приспособлением, не царапающим бумагу: промытым растворителем стержнем фломастера или чернильной перьевой авторучкой (поскольку писать пришлось крупным шрифтом, мы использовали пипетку Пастера).

5. После высушивания лист необходимо тщательно разгладить с обеих сторон по разным направлениям кусочком мягкой материи, чтобы скрыть следы тайнописи в поверхностных слоях бумаги.

6. Сушить лист с тайнописью лучше под прессом. Мы это условие не выполнили, поэтому при внимательном рассмотрении даже невооруженным глазом следы тайнописи были все-таки заметны.

7. Для маскировки на таком листе нужно что-либо написать (лучше простым карандашом, чтобы исключить реакцию с проявителем).

#### **Использованные источники:**

- 1) Симпатические чернила – В. А. Красицкий. – Химия и Химики №5 (2009), <http://chemistryandchemists.narod.ru/>
- 2) Симпатические чернила – <http://slov.com.ua4>
- 3) Неорганическая химия – Н.С. Ахметов. – М., Высшая школа, 1975 г.