

## СИМПАТИЧЕСКИЕ ЧЕРНИЛА

Пасько Ю.А.

г. Лесосибирск, МБОУ «СОШ № 9», 8 класс

Руководитель: Божедомова Н.А., г. Лесосибирск, МБОУ «СОШ №9»,  
учитель химии высшей категории

Данная статья является реферативным изложением основной работы. Полный текст научной работы, приложения, иллюстрации и иные дополнительные материалы доступны на сайте V Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://school-science.ru/5/13/35639>

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 только после определенного воздействия.

**Актуальность исследования:** симпатические чернила можно использовать для написания тайных писем, защиты различных документов (сертификатов, аттестатов, лицензий, удостоверений, паспортов, виз, денежных купюр), что является важной и весьма наукоемкой задачей.

**Объект исследования:** растворы химических веществ, на основе которых изготавливаются симпатические чернила.

**Предмет исследования:** эффективность проявления симпатических чернил.

**Гипотеза:** эффективность проявления симпатических чернил зависит от их состава и концентрации реагентов.

**Цель исследования:** получить в условиях школьной лаборатории невидимые чернила и оценить эффективность их проявления.

### Задачи исследования:

1. Обобщить и проанализировать теоретический материал о способах получения симпатических чернил

2. Расширить знания о свойствах веществ, необходимых для получения симпатических чернил.

3. В условиях школьной лаборатории изготовить симпатические чернила по различным рецептам и оценить эффективность их проявления.

4. Создать буклет-памятку о рецептах приготовления невидимых чернил.

### Методы исследования:

1. Анализ и обобщение литературных источников.

2. Эксперимент.

## I. Теоретическая часть

### 1.1. Что такое симпатические чернила?

Симпатические (невидимые) чернила – это чернила, записи которыми являются изначально невидимыми и становятся видимыми только при определенных условиях (нагрев, освещение, химический проявитель). Они представляют собой бесцветные или слабоокрашенные растворы. Изготовление и использование симпатических чернил – один из наиболее распространенных методов классической стеганографии.

Невидимые чернила – неприменный атрибут любого шпионского фильма. Такие чернила часто используются в политических, любовных и других захватывающих произведениях. В наше время, с развитием химии, получить такие чернила очень просто, можно использовать сотни разных веществ, фруктовых соков и предметов бытовой химии.

Считается, что «тайные» чернила, не оставляющие следов на бумаге и проявляющиеся при нагревании или смачивании определенным раствором, впервые появились в XVII веке во Франции. Чернилами для секретной переписки, то есть симпатическими, пользовались еще в древние времена. В I веке нашей эры Филон Александрийский описал способ изготовления «тайных» чернил из сока чернильных орешков, для проявления которых использовался раствор железомедной соли. Римский поэт Овидий предлагал использовать для написания текста молоко, проявляющееся после присыпания его порошком из сажи. Секрет тайнописи Плиния Старшего заключался в использовании сока растений. Китайский император Цин Шихуанди (249-206 гг. до нашей эры), во время правления которого появилась Великая Китайская стена, использовал для своих тайных писем густой рисовый отвар, который после высыхания

написанных иероглифов не оставляет никаких видимых следов. Если такое письмо слегка смочить слабым спиртовым раствором йода, то появляются синие буквы. А император для проявления письма пользовался бурым отваром морских водорослей, видимо, содержащим йод. Есть сведения, что в 9 в. арабские священники писали симпатическими чернилами имя пророка Мухаммеда на камнях, и эти надписи становились видимыми от воздействия тепла прикоснувшейся к ним руки. В средневековой Европе секретные чернила нередко применялись мошенниками для демонстрации аналогичных «чудес». В XV веке швейцарский врач и ученый Парацельс сделал рисунок пейзажа, который при нагревании из «зимнего» превращался в «летний»: голые ветки деревьев покрывались зеленой листвой. Тайные агенты Ивана Грозного писали свои донесения луковым соком. Буквы становились видимыми при нагревании бумаги. Знаменитая шпионка Мата Хари тоже использовала секретные чернила. Когда она была арестована в Париже, в ее гостиничном номере нашли пузырек с водным раствором хлорида кобальта, что и стало одной из улики при разоблачении ее шпионской деятельности. Хлорид кобальта можно успешно использовать для тайнописи: буквы, написанные его раствором, содержащим в 25 мл воды 1 г соли, совершенно невидимы и проявляются, делаясь синими, при легком нагревании бумаги [1].

Секретные чернила широко применялись в России революционерами – подпольщиками. Секретный текст, написанный молоком между строк внешне безобидного обычного письма, проявлялся при проглаживании бумаги горячим утюгом. Царская охрана знала об этой секретной переписке и успешно ее прочитывала. Члены тайной организации «Черный передел» тоже использовали в переписке невидимые чернила. Тайные письма были написаны разбавленным водным раствором медного купороса. Проявлялся написанный такими чернилами текст, если бумагу подержать над склянкой с нашатырным спиртом. Буквы окрашиваются в ярко-синий цвет из-за образования аммиачного комплекса меди.

Ленин использовал для тайнописи сок лимона или молоко. Для проявления письма в этих случаях достаточно подержать бумагу несколько минут над огнем.

Во время Второй мировой войны военные использовали различные вещества для скрытой передачи военных донесений, включая сульфат меди (проявляется йодидом натрия), сульфат железа (карбонат натрия), хлорид натрия, т.е. обычная поварен-

ная соль (проявляется нитратом серебра). В состав современных симпатических чернил могут входить – кровь, слюна, соки растений, мыльные растворы, кислоты, основания, соли, соль, сахар, крахмал. Это зависит только от фантазии и профессионализма химика. В 2006 году два исследователя из Мичиганского университета раскрыли секрет невидимых сообщений, используемый немецкими спецслужбами (Штази). Лист бумаги, пропитанный оксалатом церия, 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. Скандально известный греческий миллионер Аристотель Онассис несколько раз использовал при подписании контрактов ручку с симпатическими чернилами. В фильме «Гений» главный герой – персонаж Александра Абдулова – обманывает милицию, написав признание симпатическими чернилами. Сегодня американские биологи приспособили светящуюся кишечную палочку для шифровки и передачи информации – при помощи этих бактерий они закодировали сообщения, которые «скрываются» от взора до определенного времени и самоуничтожаются после прочтения. Дэвид Уолт из Университета Тафтса и его коллеги назвали свое изобретение «бактериальный спам».

## 1.2. Классификация симпатических чернил и рецепты их приготовления

Симпатические чернила классифицируются различными способами. Э. Митчел и Т. Хепворт различают их по цвету при проявлении, а Ф. Марживаль – по методам обнаружения. Еще один способ классификации определяется природой чернил, основу которых могут составлять: 1) кровь и выделения тела (пот, слюна, моча); 2) пищевые растворы и соки фруктов, овощей и растений; 3) химические препараты (кислоты, основания и соли); 4) разнообразные вещества, включая мыльные растворы и клейкое вещество растений. В зависимости от характера воздействия все симпатические чернила можно условно разделить на химические, фоточувствительные, термочувствительные и влагочувствительные.

### *Химические чернила*

В состав химических чернил входят бесцветные или слабо окрашенные вещества, которые способны реагировать с дру-

гими 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. (см. полный текст работы. Приложение 1, таблица 1)

В состав проявителей могут входить также некоторые органические вещества, часто они образуют комплексные соединения с катионами металлов, которые сдержатся в чернилах. (Приложение 2, таблица 2)

#### Рецепт 1. Химические чернила

1. Спиртовой раствор диметилглиоксида 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 железа (II) окраска не возникает. Если взять раствор, который контактировал с воздухом и содержит железо (III), появляется розовое или светло-красное окрашивание.

#### Фоточувствительные чернила

Фоточувствительными называются чернила, способные проявляться или исчезать под действием света. Первая группа таких чернил 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

1. Фоточувствительные чернила наносят на бумагу и высушивают на воздухе.

2. 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.

Рецепт 3. Приготовление фоточувствительных чернил на основе триоксалаатоферрата (III) калия

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 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

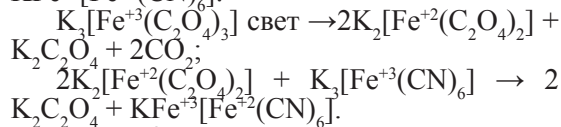
2. Возьмите 5,5 г (~0,03 моль) моногидрата оксалата калия  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и растворите его в 20 см<sup>3</sup> воды.

3. Приготовленные растворы смешайте в колбе, обернутой в плотную черную бумагу. При этом в растворе образуется фоточувствительный триоксалаатоферрат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ :  $\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{KCl}$ .

4. 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 см<sup>3</sup> воды.

5. 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:  $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ :



#### Рецепт 3.

1. Возьмите 2,2 г (~0,008 моль) гексагидрата хлорида железа(III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и растворите его в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

2. Возьмите гесацианоферрата(II) калия («желтая кровяная соль»)  $\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  массой 2,2 г (~0,006 моль) и растворите его в 10 см<sup>3</sup> воды.

3. Смешайте приготовленные растворы, в результате чего образуется обильный осадок «берлинской лазури».

4. Возьмите 3,8 г (~0,03 моль) дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и

5. растворите его в 25 см<sup>3</sup> воды, нагретой до температуры 35 – 40°C.

6. 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.

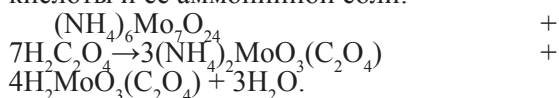
Фоточувствительные чернила «работают» особенно эффективно во влажном воздухе. Нельзя пересушивать бумагу с надписью.

Рецепт 4. Приготовление фоточувствительных чернил на основе щавелевомолибденовой кислоты

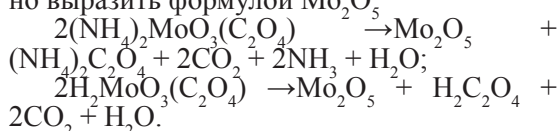
1. Возьмите 4,4 г (~0,035 моль) дигидрата щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и растворите его в 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

2. Возьмите 6,2 г (~0,005 моль) тетрагидратагептамолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O и растворите его при нагревании в 20 см<sup>3</sup> 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:



4. 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



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

#### Термочувствительные чернила

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°C, 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<sub>4</sub>, гидро- и дигидрофосфатов аммония, алюмокалиевых квасцов KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>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°C окислять материал бумаги и восстанавливаться при этом с образованием окрашенных соединений. К таким чернилам относятся разбавленные (1 – 5%) водные растворы метаванадата аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> и парамолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, реактив Толленса – раствор комплексного соединения [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]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 черного 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°C 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:

1. 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%-го раствора аммиака и воды в объемном соотношении 1:20:100. Жидкости смешиваются в указанной последовательности, смесь интенсивно перемешивается до получения однородной системы. В состав таких чернил вместо льняного масла могут входить и некоторые другие масла растительного происхождения.

2. Клеящие чернила. Изображения или надписи, сделанные ими, проявляются водяным паром с последующей обработкой порошком пигмента. Для проявления бумаги 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 окра-

шенного вещества ( $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_2$ , сажа и др.). Избыток порошка удаляют встряхиванием. 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. В качестве приемлемых чернил для тайнописи можно использовать очень многие из подворачивающихся под руку веществ: лекарства, бытовую химию и даже отдельные продукты: зубной порошок, яблочный сок, сок лука, брюквы, молоко, Кока-кола, вяжущие средства для дезинфекции рта и глотки, слюна, уксус, сок цветной капусты, свет лампы ультрафиолета.

#### **1.3. Методы выявления симпатических чернил**

При изучении документов для обнаружения тайнописи используются оптические, механические, термические и химические методы.

Оптические методы включают просмотр в видимом свете, под проникающим излучением, в ультрафиолетовом свете от кварцевой лампы и в инфракрасных лучах, а также использование фотографии. Видимый свет направляется на документ прямо или наклонно, а сам документ размещается на матовом светотехническом стекле, причем подсветка создается расположенной под ним лампой накаливания с матированной колбой. При таком просвечивании надпись, содержащая нитрат серебра, темнеет и становится видимой. Проникающее излучение может направляться на документ прямо, наклонно или почти параллельно поверхности. Многие виды чернил флуоресцируют в ультрафиолетовых лучах.

Механические методы включают: 1) посыпку бумаги тонким порошком графита, охры, сурьмы или оксида железа; 2) воздействие парами йода; 3) увлажнение водой, растворами йода (иногда с добавлением иодида калия), ультрамарина или других красителей.

Термические методы: обычно проводится воздействие на тайнопись умеренно нагретым телом, например, утюгом; при этом надо позаботиться о том, чтобы не повредить документ. Надписи, содержащие нитрат калия, обнаруживаются касанием их открытым пламенем, в результате чего это соединение разлагается. Следует соблюдать осторожность с учетом того, что некоторые кислоты разлагают как надпись, так и бумагу.

Химические методы охватывают: 1) воздействие парами аммиака, перекиси водорода или сероводорода; 2) увлажнение специальными растворами; 3) погружение в химическую ванну; 4) выполнение контактных фотографий с применением специальных химреактивов или без него. Современные методы обнаружения тайнописи оставляют преступникам мало шансов на успешное использование симпатических чернил. Материалы, на которых можно писать симпатическими чернилами, разнообразны. Шире всего используется бумага, реже – ткани, тогда как стекло, дерево, металлы и пластмассы применяются редко. Для письма некоторыми видами симпатических чернил требуются специально подготовленные поверхности. Запись ведется на листе бумаги повышенного качества тонким и длинным деревянным острием, пропитанным нужными чернилами (к примеру, зубочисткой или спичкой в обкрутке ватой), тоненьким стерженьком фломастера, либо тонкой кисточкой; главное, чтобы данное «перо» не царапало бумагу. Лист тщательно разглаживается с обеих сторон по разным направлениям мягкой материей, скрывая тайнопись в поверхностном слое бумаги, обрабатывается паром, а после зажимается между страницами объемной книги и хорошо высушивается. Для проявления тайнописи надо воспользоваться соответствующим реактивом и подобающей методикой. Сам проявитель здесь наносится через касание – протирку губкой (ватным тампоном), через обрызгивание из пульверизатора, или другим доступно-оптимальным способом. В температурных вариациях задействуют проглаживание утюгом или нагрев возле электролампочки.

#### 1.4. Применение симпатических чернил

В прошлом невидимые чернила широко применялись для тайной переписки. В настоящее время используются невидимые люминесцентные чернила для: шоу-техники, декораций, создание оригинального дизайна; автостайлинга, тюнинга; косметики; наружной рекламы; текстильных и полиграфических изделий; эвакуационных, пожарных, предупреждающих, указывающих и других светознаков. Невидимые при обычном освещении флуоресцентные краски и чернила (симпатические чернила) используются для повышения степени защиты документов, товаров и различных изделий, тем более что особого разрешения на их приобретение и использование, для защитной и сигнальной маркировки не нужно. Эти материалы нашли свое применение и в киноиндустрии и шоу-бизнесе (люминесцентная

киносъемка, киносъемка с использованием свечения). Флуоресцирующие невидимые краски в производстве кинофильмов применяются главным образом для получения кадров с изображениями «висящих в пространстве» объектов, например, декоративных «космических объектов», ракет, самолетов и др.

## II. Экспериментальная часть

### 2.1. Методика и результаты исследования

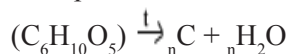
#### 2.1.1. Изготовление термочувствительных чернил

Экспериментальная часть работы выполнена в школьной лаборатории, в период с 5 октября по 18 декабря 2017 года. При выполнении опытов использовали методику «Химический эксперимент» Жуков П.Н., Чертков И.Н., Дрофа, Москва 2009, «Занимательные задания и эффектные опыты по химии» Степин Б.Д., Аликберов Л.Ю.

На первом этапе мы изготавливали Термочувствительные чернила. Для выполнения опытов взяли: соки лимона, репчатого лука, яблок, молоко.

Опыт 1. Взяли молоко концентрацией 2,5% и 6,5% раствора намочили кисточку, и написали надпись на бумаге. Надпись просохла в течении 10 минут, затем мы прогрели ее утюгом с температурой 180° С, после этого надпись проявилась темно-желтым цветом.

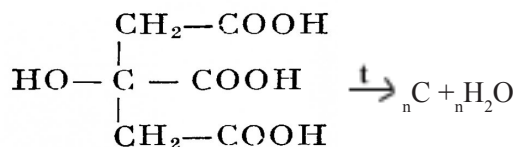
Уравнение химической реакции:



Вывод: входящие в состав молока углеводы, органические кислоты при высокой температуре разлагаются, с образованием углерода, что и вызывает изменение цвета. Выбирая для эксперимента молоко с различной концентрацией, и меняя температуру на утюге, мы отметили, что чем выше концентрация молока: 6,5% и выше температура, тем надпись проявлялась ярче.

Опыт 2. Кисточкой нанесли на бумагу лимонный сок, дали бумаге просохнуть в течение 10-15 минут. Затем нагрели надпись утюгом с температурой 180°С, проявилась надпись.

Уравнение химической реакции:

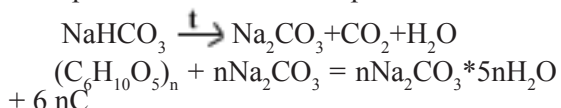


Вывод: некоторые вещества, которые содержатся в лимонном соке, под действи-

ем тепла разрушаются быстрее, чем загорается сама бумага. При проявлении такой надписи над огнем сгорает содержащаяся лимонная кислота. При этом химическом процессе выделяются продукты горения.

Опыт 3. Приготовили раствор: 1 часть пищевой соды и 1 части воды. С помощью ватной палочки нанесли на бумагу, дали ей просохнуть. Далее прогрели бумагу утюгом с температурой 180° С, проявилась надпись.

Уравнение химической реакции:



Вывод: пищевая сода превращается в кальцинированную, которая при нагревании реагирует с материалом бумаги (типа сульфата целлюлозы). След письма слегка темнеет.

Опыт 4. Взяли яблочный сок. С помощью кисточки нанесли его на лист бумаги. Надпись просохла в течение 10 минут. Далее прогрели бумагу с помощью утюга, надпись проявилась.

Уравнение химической реакции:



Вывод: при надрезе фрукта, оксидаза аскорбиновой кислоты, начинает взаимодействовать с кислородом, вызывает изменение цвета, а действие температуры ускоряет химическую реакцию.

Опыт 5. Взяли луковый сок, и нанесли его на бумагу. В течение 10 минут бумага просохла. Далее прогрели лист бумаги утюгом, надпись проявилась.

Вывод: чернила проявляются из-за того, что при нагревании до 150-180° С, вещества водящие в состав лука – витамины, (В-6, В-9, в – С минеральные вещества кальций, фосфор) разрушаются быстрее, чем загорается бумага, вызывая потемнение.

В ходе опытов, мы получали термические – нейтральные чернила. При проявлении скрытого изображения чернила полученные нами, из соков лимона, репчатого лука, яблок, молока, лимона не оказывали химического воздействия на бумагу, а лишь окрашивали ее продуктами своего разложения. Нейтральные чернила при проявлении скрытого изображения 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 разлагались с образованием продуктов, окрашенных в цвета от желтого до светло-коричневого.

При подборе и использовании термочувствительных чернил первых двух группы заметили, 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.

Самыми эффективными являются чернила из молока и лимонного сока.

### 2.1.2. Изготовление химических чернил

При изготовлении химических чернил:

1. Подготовили бумагу для нанесения симпатических чернил (прогладили с обеих сторон);

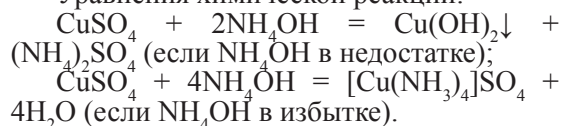
2. Приготовили растворы невидимых чернил и их проявителей по рецептуре;

3. Наносили с помощью ватных палочек растворы симпатических чернил на листы бумаги в виде надписей и просушивали их;

4. Оказывали проявляющее воздействие на надписи (нагрев над электроплиткой, обработка водяным паром, пропитывание ватным тампоном, смоченным в растворе проявителя, облучение ультрафиолетовым светом).

Опыт 1. Взаимодействие медного купороса с гидроксидом аммония. Взяли медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 3,5%, намочили кисть, нанесли на бумагу надпись, дали ей просохнуть. Далее подержали лист над 10% раствором нашатырного спирта. Надпись проявилась ярко голубым цветом.

Уравнения химической реакции:



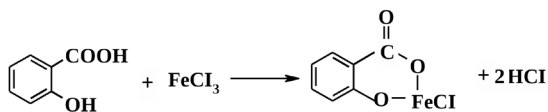
Вывод: из-за образования аммиачной соли (тетрааминосульфата меди) надпись стала синего цвета. Мы обратили внимание, чем выше концентрация нашатырного спирта, тем надпись проявлялась быстрее и ярче.

Опыт 2. Взаимодействие крахмала и йода. Приготовили клейстер: 2 части крахмала на 1 часть воды, нагрели на медленном огне, постоянно помешивая. По остыванию с помощью ватной палочки написали клейстером на бумаге. После высыхания начали смазывать лист водным раствором йода с концентрацией 3,5%. В бумаге крахмала мало, и она окрашивается в светло-фиолетовый цвет. А те места, которые мы промазали крахмалом, становятся темно-фиолетовыми.

В реакции йода с крахмалом образуются соединения (клатрат), окрашенные в синий цвет. Считают, что йодистый крахмал представляет собой соединения включения-внедрения йода во внутренние каналцы молекул крахмала. В упрощенном виде можно написать:  $(C_6H_{10}O_5)_n + I_2 \Rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n \cdot I_2$

Опыт 3. Взаимодействие аспирина с солями железа. Растворили таблетку аспирина в воде. Затем кисточкой нанесли на бумагу, дали просохнуть в течение 10 минут. Для проявления чернил нанесли на бумагу водный раствор солей железа с концентрацией 3,5%.

Уравнение химической реакции:



Вывод: в результате гидролиза аспирина в щелочной среде и взаимодействием продуктов реакции (фенола) с хлоридом железа(III) образуется сине-фиолетовое окрашивание.

Опыт 4. Качественные химические реакции на ионы железа. Взяли для опыта раствор хлорида железа (III). На листе бумаги сделали надпись раствором гидроксида натрия. Затем по следам надписи нанесли раствор соли трехвалентного железа, наблюдали появление темно-коричневого цвета – это нерастворимый осадок гидроксида железа(III).  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$

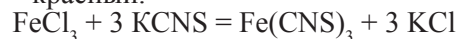
1. Качественная реакция на ион железа (III) – реакция с желтой кровяной солью.

Желтая кровяная соль – это гексацианоферрат калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

На листе бумаги сделали надпись раствором желтой кровяной соли, затем по следам надписи нанесли раствор соли трехвалентного железа. Наблюдала образование темно-синего осадка – гексацианоферрата железа  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  – берлинская лазурь.

Качественная реакция на ион железа (III) – реакция с роданидом калия.

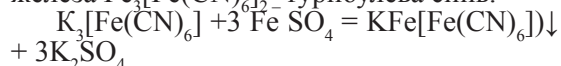
На листе бумаги сделали надпись раствором роданида аммония, затем по следам надписи нанесли раствор соли трехвалентного железа. Наблюдала образование красного-красного осадка роданида железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Роданид от греческого «родос» – красный.



2. Качественная реакция на ион железа(II) реакция с красной кровяной солью  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

На листе бумаги сделали надпись раствором красной кровяной соли, затем по следам надписи нанесли раствор соли двух-

валентного железа. Наблюдала образование темно-синего осадка – гексацианоферрата железа  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  – турнбулева синь.



Турнбулева синь очень похожа по свойствам на берлинскую лазурь и тоже служила красителем, названа по имени одного из основателей шотландской фирмы по производству красителей «Артур и Турнбуль».

Из-за образования осадков гексацианоферрата железа  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  берлинская лазурь, гексацианоферрата железа  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  – турнбулева синь надписи стали синего цвета. Мы обратили внимание, чем выше концентрация солей, тем надпись проявлялась быстрее и ярче.

Опыт 5. На листе бумаги сделали надпись раствором гидроксида натрия, затем по следам надписи нанесли раствор фенолфталеина. Наблюдала образование малинового цвета.

Вывод: индикатор фенолфталеин меняет свою бесцветную окраску в щелочной среде на малиновую.

По результатам исследования при изготовлении химических чернил, мы обратили внимание, что наиболее эффективно проявляются надписи на основе реактивов сульфата меди, гидроксида натрия, гидроксида аммония, фенолфталеина. При изготовлении химических чернил мы использовали качественные химические реакции на катионы.

### Заключение

В ходе исследовательской работы, выдвинутая мною гипотеза об эффективности проявления симпатических чернил различных составов, подтвердилась.

Лучше использовать для приготовления симпатических чернил состава: сульфата меди, гидроксида аммония, солей железа. Для проявления тайнописи надо воспользоваться соответствующим реактивом и подобающей методикой.

Проявитель лучше наносить через касание – протирку губкой (ватным тампоном), или через обрызгивание из пульверизатора. В температурных вариациях лучше задействовать проглаживание утюгом.

В качестве приемлемых чернил для тайнописи можно использовать очень многие из подворачивающихся под руку веществ: лекарства, бытовую химию и даже отдельные продукты.

### Список литературы

1. Абдрашитов Элик Евгеньевич Письма военнопленных Первой мировой войны как канал передачи информации // Вестн. Том. гос. ун-та. История. 2012. №3 (19). С.30-35.



2. Буцкус П.Ф. Книга для чтения по неорганической химии – М.: Просвещение, 2015.
3. Григорьев Николай Юрьевич, Родюков Эдуард Борисович Информационный терроризм // Вестник ГУУ. 2015. №5. С.175-180.
4. Гроссе Э, Вайсмантель Х, Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты, 2-е русское издание. – Л.: Химия, 1985. – Лейпциг, 1974. – 336 с.
5. Ефременко Н. В. Лингвистическая стеганография // Вестник МГЛУ. 2011. №619. С.66-73.
6. Жуков П.Н, Чертков И.Н. Химический эксперимент, -М.: Дрофа, Москва 2009.
7. Красицкий В.А. Симпатические чернила. Invisible ink / В.А. Красицкий // Химия и Химики. – 2015 – №5.
8. Степин Б.Д., Аликберов Л.Ю. Занимательные задания и эффектные опыты по химии. – М.: Дрофа, 2006.
9. Универсальная научно-популярная энциклопедия «Кругосвет». 1997.
10. Яковишин. Л.А. Опыты по химии практическое руководство, 2009.
11. [http:// www.bolshoyvopros.ru/](http://www.bolshoyvopros.ru/)
12. [http:// www.schoolchemistry.by.ru/](http://www.schoolchemistry.by.ru/)