

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ «НЕВИДИМЫХ» ЧЕРНИЛ В ДОМАШНИХ УСЛОВИЯХ

Селезнёва А.А.

г. Калуга, МБОУ «Гимназия «24», 5 класс «А»

Научный руководитель: Кошевич О.А., МБОУ «Гимназия №24»

Я очень люблю вести дневники, записывать разные события моей жизни. В моей коллекции около ста блокнотов и большое количество открыток. Путешествуя с родителями на каникулах, я записываю в блокнот разные события и дополняю их документальными подтверждениями – сохраняю железнодорожные и транспортные билеты, карты городов, рекламу, купоны и путеводители. Оформляю эту информацию по дням, вклеивая в блокнот всю собранную информацию. Получается отличный календарь путешественника с комментариями. Но я заметила, что со временем чернила, особенно на чеках, стираются и исчезают совсем. А может, наоборот: есть чернила, которые проявляются сами?

Поиск ответов на эти вопросы начался с запроса «исчезающие чернила» в интернете, и первое, что я обнаружила, была информация о невидимых чернилах. Научное название таких чернил – симпатические, записи которыми являются изначально невидимыми и становятся видимыми или наоборот только при определенных условиях (нагрев, освещение, химический проявитель).

Исследуя разные виды невидимых чернил и методы их применения, меня заинтересовало использование симпатических чернил, например, в классической стеганографии. Стеганография – это наука о скрытой передаче информации, путем сохранения в тайне самого факта передачи. Сам метод использования симпатических чер-

нил очень прост: первый слой – наносится важная надпись невидимыми чернилами, второй слой – ничего не значащая запись видимыми чернилами. Практически каждый человек хоть раз сталкивался с разгадыванием ребусов и тайн, а кто-то пытался скрыть информацию или разгадать ее. А что может быть интереснее тайной переписки, когда с помощью невидимых чернил можно написать что угодно, между строк или на чистой стороне листа.

Оказалось, что в наши дни невидимые чернила возможно изготовить даже в домашних условиях. Тема тайнописи с использованием невидимых чернил очень увлекла меня, и так родилась тема моего исследования – как можно получить невидимые чернила в домашних условиях и использовать их необычным образом в наши дни. (см. Приложение I).

Актуальность данного исследования. Сейчас, кроме узких специалистов, мало кто знает о большом опыте применения невидимых чернил. Хотя, актуально и незаметно их использование в криминалистике, банковском деле, маркировании, химчистке. Открылась новая область применения – экология. Я думаю, что изобретение и применение новых видов невидимых чернил послужит дальнейшее развитие в современном обществе.

Цель работы: исследовать способы получения симпатических чернил в домашних условиях



Задачи:

1. познакомиться с историей невидимых чернил и способами их получения.

2. проверить свою гипотезу об актуальности использования невидимых чернил.

3. писать результаты моих химических экспериментов и сделать выводы.

4. доказать, что химические эксперименты являются интересными, увлекательными, познавательными и необходимы в научной деятельности.

5. познакомить с результатами исследований учеников моего класса.

Объект исследования: «невидимые» чернила.

Предмет исследования: вещества, исчезающие при нанесении на бумагу и проявляющиеся на ней при определенных условиях.

Гипотеза: считаю, что исследование способов получения «невидимых» чернил актуально и в наше время

Практическая значимость исследования. Практическое применение знаний о чернилах используется при решении задач технико-криминалистического исследования документов и помогает раскрыть преступления. Важным направлением практического применения чернил, являются ловушки в банкоматах. При похищении денег из банкомата или его механическом повреждении ловушка срабатывает мгновенно и выбрасывает чернила, что позволит обнаружить преступника. Использование невидимых чернил включает антиподделывание, имущественную маркировку, штамповку руки для повторного доступа, маркировки в целях идентификации в производстве и забавных детских игр.

Практическая значимость моей работы: изобретение ручек, фломастеров и других письменных принадлежностей с «исчезающими» чернилами позволит многократно использовать тетради другие бумажные носители, что позволит сберечь деревья, расширит возможности химистки

Основная часть*Теория**История невидимых чернил*

Невидимые (симпатические) чернила – это чернила, записи которыми являются изначально невидимыми и становятся видимыми только при определенных условиях. Одним из наиболее распространенных методов классической тайнописи (стеганографии) является использование симпатических чернил. Стеганография – это наука о скрытой передаче информации, путем со-

хранения в тайне самого факта передачи: обычно процесс записи осуществляется следующим образом: первый слой – наносится важная запись невидимыми чернилами, второй слой – ничего не значащая запись видимыми чернилами.

История невидимых чернил насчитывает уже более 2000 лет, они использовались древними греками и римлянами. Приходится признать, что некоторые виды чернил давно исчезли из употребления или применяются в тайных целях для ведения секретной переписки. Известно много рецептов подобных чернил.

Тайные агенты Ивана Грозного писали свои донесения луковым соком. Буквы становились видимыми при нагревании бумаги.

В.И. Ленин использовал для тайнописи сок лимона или молоко. Для проявления письма в этих случаях достаточно прогладить бумагу горячим утюгом или подержать ее несколько минут над огнем.

При аресте знаменитой шпионки Мата Хари в Париже, в ее гостиничном номере нашли пузырек с водным раствором хлорида кобальта, что и стало одной из улик разоблачения ее шпионской деятельности. Хлорид кобальта можно успешно использовать для тайнописи.

Секретные чернила широко применялись в России революционерами-подпольщиками. В 1878 году Вера Засулич стреляла в петербургского градоначальника Трепова. Судом присяжных Засулич была оправдана, но жандармы хотели арестовать ее вновь при выходе из зала суда. Однако ей удалось скрыться, сообщив заранее своим друзьям о плане побега по окончании суда при любом его решении. Записка с просьбой принести ей кое-что из одежды содержала на обратной стороне листка информацию о побеге, написанную раствором хлорида железа $FeCl_3$ (Засулич принимала это вещество как лекарство). Такую записку можно прочесть, обработав ее ватным тампоном, смоченным разбавленным водным раствором тиоцианата калия (KCNS). Все невидимые буквы станут кроваво-красными. Кстати, переулочек Григоров – улица, на которой я живу – раньше носила имя Веры Засулич. (см. Приложение II).

Во время войны за независимость, как англичане, так и американцы использовали невидимые чернила. Британцы использовали как органические жидкости, так и химические вещества. Майор Джон Андре, главный британский разведчик, придумал способ как агенты сообщали получателям о том, что в письме скрыто тайное сообщение. Например, буква «F», написанная в углу письма, означала, что письмо нужно

нагреть для того, чтобы прочесть. А буква «А» означала, что необходимо применить кислоту.(см. Приложение III)

В начале Второй мировой войны немцы использовали чернила, сделанные из таблеток от головной боли, средств от лихорадки и слабительных; они были удобны, так как их можно было выдать за обычные лекарства.

Во время холодной войны американские шпионы также писали секретные сообщения на теле, которое можно увидеть, распылив на тело специальную смесь.

Существуют также чернила с химически нестабильным пигментом. Написанное этими чернилами, выглядит как написанное обычной ручкой, но через определённое время нестабильный пигмент разлагается, и от текста не остаётся и следа. Вот один из интересных способов применения «исчезающих чернил» в наши дни.

Книга, которая не ждет

Речь пойдет об интересном виде книг, которые вышли совсем недавно. Это книга с исчезающими чернилами. Я уверена, что иногда (надеюсь, не часто), прочитав какую-то часть книги, вы находите её не очень интересной и на время откладываете в сторону. При этом вы думаете, что может быть, дочитаете книгу позже. Но не тут-то было. Проходит неделя, за ней месяц, книга все так же пылится на полке, а вы в это время уже увлечены каким-нибудь другим произведением. И вот, аргентинский издательский дом «Eterna Cadencia» придумал, как

с этим бороться! Они решили, что такое отношение к книгам совсем не справедливо и предложили новую концепцию печати книг, так называемую «El Libro que No Puede Esperar» (Книга, которая не ждет).(см. Приложение IV)

Чернила у такой книги исчезают через 2 месяца после того, как ее открыли в первый раз. Таким образом, время у читателя ограничено, и ему нужно успеть дочитать книгу, чтобы деньги не были потрачены зря. Идея создать книгу с исчезающими чернилами появилась из-за теперешней сложности в издании книг у молодых писателей. Сама книга при покупке обернута в пластиковую обертку, и как только вы ее откроете и начнете читать, чернила со временем начнут стареть и всего через два месяца от книги останется только белая бумага. Авторы идеи считают, что в будущем это поможет выжить издательствам, которых все чаще вытесняют электронные книги.

Что происходит с чернилами: чернила реагируют на свет, воздух и со временем исчезают. Лично мне хочется приобрести такую книгу, и спустя два месяца эту книгу можно будет использовать как записную книгу или блокнот.

О веществах – основе симпатических чернил

Изучив информацию из разных источников о невидимых чернилах, я сделала вывод, что для создания невидимых чернил используют неорганические и органические вещества:



Исследовав назначение невидимых чернил, я разделила их на две группы: изначально невидимые – нужен проявитель – проявляются; изначально видимые – нужен нейтрализатор – исчезают.

Рассмотрим каждый вид.

Химические

В состав химических чернил входят бесцветные или слабо окрашенные вещества, которые способны вступать в реакцию



Виды симпатических чернил

Изучив энциклопедии и информацию в Интернете, я узнала, что чернила, которые не оставляют следа на бумаге после их высыхания, представляют собой бесцветные или слабоокрашенные растворы. В зависимости от характера взаимодействия веществ, все невидимые (симпатические) чернила можно условно разделить на пять видов: химические, фоточувствительные, люминесцентные, термочувствительные (дегидратирующие, окисляющие, нейтральные), влажочувствительные (просвечивающие, клеящие).

с другими веществами, образуя ярко окрашенные продукты. Полученное скрытое изображение проявляется раствором другого электролита (проявитель) при помощи пульверизатора или ватного тампона. Иногда проявитель представляет собой газообразное вещество.

Фоточувствительные

Чернила, способные проявляться или исчезать под действием света.

Люминесцентные

Данная группа чернил содержит бесцветные либо слабо окрашенные вещества, способные к люминесценции под действием ультрафиолетового излучения.



Термочувствительные

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 три группы.

Взаимодействие с бумагой

1. Дегидратирующие чернила – это разбавленные (2–10%) водные растворы серной или фосфорной кислот и ряда других соединений. При нагревании скрытого изображения указанные вещества обезвоживаются и оказывают на бумагу сильное обезвоживающее действие. В результате бумага в местах нанесения чернил частично обугливается и появляется надпись, окрашивается в цвета от светло-коричневого до черного.

2. 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.

3. 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, яблоч, а также молоко и сыворо́тка

ви. 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.

Влагочувствительные: 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.

2) 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 секунд, не допуская ее переувлажнения и образования на ней капелек воды. Затем, держа бумагу вертикально, посыпают ее очень мелким порошком какого-нибудь окрашенного вещества. 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. В ходе исследования информации о невидимых чернилах я составила две таблицы:

Таблица 1

Виды чернил	«Проявитель»	«Нейтрализатор»
Химические	Другое химическое вещество или соединение веществ	Другое химическое вещество или соединение веществ
Фоточувствительные	Свет	Свет
Люминесцентные	Ультрафиолетовое излучение	-
Термочувствительные (дегидратирующие, окисляющие, нейтральные)	Нагревание до 120–1800	Охлаждение
Влагочувствительные (просвечивающиеся, клеящие)	Вода или водяной пар	-

Таблица 2

Характер взаимодействия	
<u>Воздействие на бумагу:</u>	<u>Воздействие на чернила:</u>
- механическое ; - химическое (обугливание, окрашивание бумаги пигментом)	- светом; - ультрафиолетовым излучением; - водой или паром.

Мое исследование и изучение невидимых чернил привело меня к идее попробовать самой провести химические опыты с органическими и неорганическими веществами по созданию невидимых чернил.

Я решила провести опыты с помощью доступных химических реактивов. Названия эксперимента я дала в соответствии с названием веществ и соединений веществ, которые и являлись невидимыми чернилами. Вот некоторые опыты.

Экспериментальная часть

Эксперимент 1. «Жёлтая кровяная соль»

Химические эксперименты по созданию невидимых чернил

Нам понадобится: чистый лист белой бумаги, ватная палочка, 30 миллилитров воды, 20 граммов желтой кровяной соли, 3 % раствора хлорного железа.

Сначала растворим желтую кровяную соль в 30 миллилитрах воды. С помощью ватной палочкой этим раствором на белом листе бумаге пишем слово. Надпись не видна, так как вещество, которым мы пишем бесцветное и не оставляет следов. Затем мы подготавливаем «проявитель» – раствор

хлорного железа наливаем в бутылочку с распылителем. Этот раствор распыляем на лист, на котором сделана надпись. Надпись проявляется в результате химической реакции двух растворов.

Эксперимент 2. «Хлорид кобальта»

Нам понадобится: чистый лист белой бумаги, 30 миллилитров воды, 15 граммов хлорида кобальта, тонкая кисть, фен.

Сначала растворим хлорид кобальта в 30 миллилитрах воды. Раствор для написания слова готов. Затем с помощью тонкой кисти на белом листе бумаги этим раствором пишем слово. После нанесения надписи, лист остается чистым, так как раствор не оставляет следов. Для проявления надписи используем фен – проводим включенным феном над листом на небольшом расстоянии до тех пор, пока надпись не проявится под воздействием тепла.

Эксперимент 3. «Какао-порошок»

Нам понадобится: чистый лист белой бумаги, парафиновая свеча, 100 граммов какао-порошка.

На чистом листе бумаги свечой пишем слово. Высыпаем на лист какао-порошок. Проводим несколько раз по листу круговыми движениями ладонью. Затем стряхнём порошок. Написанное слово проявилось.

Результаты исследования (эксперименты 1, 2, 3)

Результаты исследования показали, что в качестве симпатических чернил могут быть использованы самые различные вещества и их соединения, разные проявители, надписи могут быть разных цветов и разной степени насыщенности, также могут проявляться исчезать. В результате проведения опытов и изучения теоретического материала, я составила таблицу с выводами и результатами наблюдений:

Невидимые чернила	Проявитель или нейтрализатор	Характер взаимодействия	Вид чернил	Способ изготовления надписи	Результат
Жёлтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$	Хлорное железо $FeCl_3$	Химическая реакция одного соединения веществ с другим	Химические	-растворить жёлтую кровяную соль в 30 мл воды; -написать слово кисточкой; - распылить на надпись раствор хлорного железа	Надпись проявляется: - достаточно разборчиво; - ярко-синим цветом; - не исчезает.
Хлорид кобальта $CoCl_2$	Нагревание (проявитель) и охлаждение (нейтрализатор)	Химическое воздействие соединения веществ на бумагу	Термочувствительные (окисляющие)	-растворить хлорид кобальта в 30 мл воды; -написать слово кисточкой; - греть надпись феном	Надпись проявляется: - достаточно разборчиво; - бледно-голубым цветом; - исчезает при охлаждении
Парафин (свеча)	Какао-порошок	Механическое воздействие на бумагу	Клеящие	- Написать слова парафином на бумаге; - нанести какао-порошок; - провести несколько раз круговыми движениями.	Надпись проявляется: - достаточно разборчиво - цветом «проявителя» - не исчезает.

В современном мире невидимые чернила можно применяться даже школьниками практически с разными целями. В ходе исследования составила таблицу:

Разработка собственного способа применения невидимых чернил и проявления надписи со свечей и какао-порошком в эксперименте №3, натолкнуло на мысль

Вид невидимых чернил	Практическое применение
Парафин и какао-порошок	Можно использовать этот способ при отсутствии маркеров и других пишущих инструментов для крупных надписей.
Хлорид кобальта	Рисунки, открытки с неяркими надписями небольшого размера, плакаты с крупными неяркими надписями. Бумагу можно использовать повторно, так как надпись со временем исчезает.
Жёлтая кровяная соль	Рисунки, открытки с яркими надписями небольшого размера, плакаты с крупными яркими надписями. Надпись устойчивая.

Проводя химические опыты, я поняла, что обычные инструменты для письма не всегда подходят для невидимых чернил. Составила таблицу «Инструменты, которые я приспособила для работы с симпатическими чернилами и особенность их применения».

о подготовке оригинального поздравления друзьям и близким. Можно вести тайные дневники и записи. Наблюдая, как появляются и исчезают чернила на листах в ходе экспериментов, можно сделать вывод, что данное исследование актуально и практически подтверждено опытами. В состав со-

Инструмент	Особенность применения
Свеча (парафиновая)	Лучше писать крупные буквы или символы.
Тонкая кисть	Очень удобна для рисования, но не очень удобна для письма: буквы неровные.
Ватная палочка	Надпись чёткая и ровная, даже мелкие буквы и рисунки.

временных симпатических чернил могут входить практически любые вещества. Проведение химического исследования и экспериментов по изготовлению невидимых чернил это очень увлекательно. Изучая литературу и историю появления чернил, мои эксперименты будут продолжаться и поиск нового применения невидимых чернил еще впереди.

Заключение

Итак, в ходе исследования мы экспериментов мы узнали историю возникновения и применения симпатических чернил, их виды. Узнали названия веществ, которые можно использовать для их изготовления. Нам стало известно об особых их свойствах: возможности исчезать или проявляться, а также названия «проявителей» или «нейтрализаторов». Составили различные таблицы, чтобы систематизировать знания.

Важной частью работы было проведение химических опытов по созданию симпатических чернил. Некоторые опыты я описала в работе. Результатам исследования я также систематизировала, составив таблицы. Придумала свой способ получения «невидимых» чернил.

Тем самым добились той цели, которую ставили перед собой в начале исследования – исследовать способы получения невидимых чернил в домашних условиях. И полностью подтвердили гипотезу о том, что использование невидимых чернил актуально в наше время.

Выводы

1. Исследование взаимодействия химических веществ актуально и в наше время

2. Невидимые чернила можно изготовить в домашних условиях как их органических, так и из химических веществ.

3. Для чернил разных видов нужны разные способы их проявления ил нейтрализации.

4. По характеру воздействия чернила делятся на две группы: воздействуют на бумагу или взаимодействуют вещества между собой.

5. Для письма симпатическими чернилами не всегда подходят традиционными письменные принадлежности.

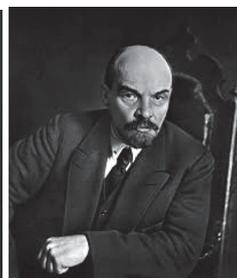
6. Дальнейшие исследования в данной области откроют новые возможности применения симпатических чернил и знаний, накопленных в этой области.

Список литературы

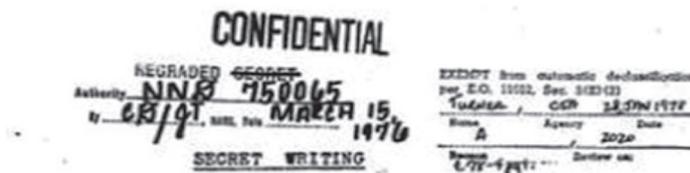
1. Рябко Б.Я., Фионов А.Н. Основы современной криптографии и стеганографии. – М.: 2013.
2. Завьялов С.В., Ветров Ю.В. Стеганографические методы защиты информации: учеб. пособие. – СПб., 2012.
3. Лаврова С.А. Моя первая книга. Занимательная химия для малышей. – Изд. «Белый город», 2009.
4. Степин, Л.Ю. «Занимательные задания и эффективные опыты по химии», М.: Изд-во «Дрофа», 2002.
5. Что? Зачем? Почему? Большая книга вопросов и ответов. – М.: Эксмо, 2007.
6. Громов В.И. Энциклопедия безопасности.
7. <http://ru.m.wikipedia.org>.
8. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D1%E8%EC%EF%E0%F2%E8%F7%E5%F1%EA%E8%E5_%F7%E5%F0%ED%E8%EB%E0.
9. http://chemistry-chemists.com/N5_2009/11-21.pdf.
10. <http://patlah.ru/etm/etm-13/dom%20tipografia/sekret%20cernil/sekret%20cernil.htm>.
11. http://spies.3dn.ru/news/istorija_nevidimykhn_chnil/2013-12-01-11.

Приложения

Приложение 1



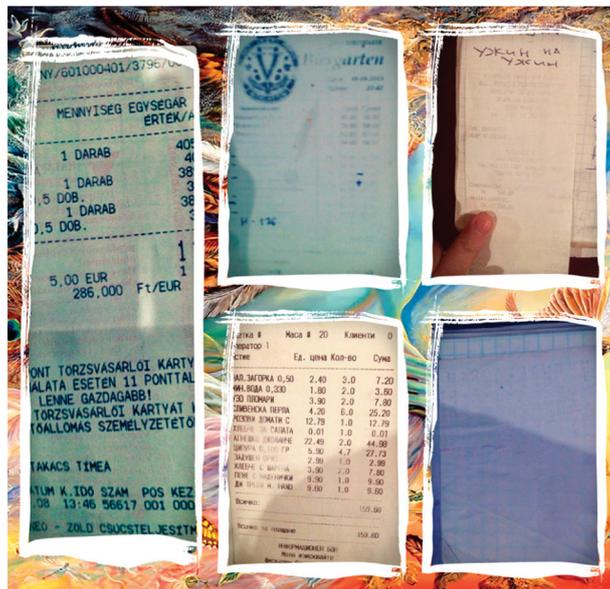
Приложение 2



For Secret Writing can be used :

First : A solution of nitrate of soda and starch in water x /may be carried for exaxple in henchkerchiefs or starched collars, starched shirts or anything else starched. These things being laid in this solution and then ironed. The article thus treated is later on again put in water and a solution obtained which can be used for invisible writing. / The best means for developing are iodite of potassium.

Приложение 3



Приложение 4



