

Симпатические чернила

Выполнила: Буровкина Дарья Александровна

5б класс МБОУ СОШ №37

Научный руководитель:

Цверова Зинаида Владимировна

Учитель химии I категории

Кандидат химических наук

Нижний Новгород 2014

Содержание	стр
Введение.....	3
Глава 1.	
1.1 История появления симпатических чернил.....	4
1.1.2 Симпатические чернила в Древнем мире.....	5
1.1.3 Симпатические чернила в средние века.....	6
1.1.4 Симпатические чернила в современном мире.....	7
1.2 Виды симпатических чернил.....	8
1.2.1 Химические чернила.....	9
1.2.2 Фоточувствительные чернила.....	9
1.2.3 Термочувствительные чернила.....	9
1.2.4 Влажочувствительные чернила.....	10
Глава 2. Практическая часть	
2.1 Приготовление образцов химических чернил.....	11
2.2 Приготовление образцов термочувствительных чернил.....	11
2.3 Приготовление образцов фоточувствительных чернил.....	12
2.4 Приготовление образцов влажочувствительных чернил.....	12
2.5 Результаты исследований.....	13.
2.5.1 Химические чернила.....	14
2.5.2 Термочувствительные чернила.....	14
2.5.3 Фоточувствительные чернила.....	15
2.5.4 Влажочувствительные чернила.....	16
Заключение.....	17
Список используемой литературы.....	18

Введение

Некоторые виды чернил или давно исчезли из употребления, или применяются только в таких таинственных целях, как секретная переписка. Для такого рода тайнописи существует много способов, и все они используют секретные или "симпатические" чернила - бесцветные или слегка окрашенные жидкости. Написанные ими послания становятся видимыми только после нагревания, обработки специальными реактивами или в ультрафиолетовых либо инфракрасных лучах.

В переводе с греческого языка слово «симпатический» обозначает – чувственный, восприимчивый к влиянию. Так как невидимые чернила становятся видимыми только при определённых условиях, поэтому они и получили такое название.

Рецептов невидимых (симпатических) чернил, великое множество. Текст, выполненный симпатическими чернилами, не видим в обычных условиях. Их использовали шпионы, революционеры, влюбленные. Симпатические чернила проступали на странице только при нагревании. Можно написать письмо лимонным соком или молоком. Адресат прочитает его, нагрев над огнем или прогладив утюгом. Нас очень заинтересовали невидимые чернила. Поэтому **целью** нашей работы является приготовление некоторых видов симпатических чернил и написание ими невидимого текста.

Для этого требовалось решить следующие **задачи**:

1. Изучить литературный материал о симпатических чернилах и способах их проявления
2. Приготовить образцы различных видов невидимых чернил
3. Опробовать невидимые чернила для записи текста и рисунков

Глава 1.

1.1 История появления симпатических чернил.

Приходится признать, что некоторые виды чернил или давно исчезли из употребления, или применяются только в таких таинственных целях, как секретная переписка. Для такого рода тайнописи существует много способов, и все они используют секретные или "симпатические" чернила - бесцветные или слегка окрашенные жидкости. Написанные ими послания становятся видимыми только после нагревания, обработки специальными реактивами или в ультрафиолетовых либо инфракрасных лучах.

В истории они шли рука об руку со своими классическими собратьями, ведь как только человечество научилось писать, сразу же появилась необходимость скрывать написанное от того, кому оно не предназначалось. Текст, написанный такими чернилами, невозможно увидеть, не зная специальной технологии их проявления. Сам термин «симпатические» впервые был введен французским химиком Лемери в 1675 году.

Так почему же известный ученый невидимые чернила назвал симпатическими?

В переводе с греческого языка слово «симпатический» обозначает – чувственный, восприимчивый к влиянию. Так как невидимые чернила становятся видимыми только при определённых условиях, поэтому они и получили такое название. Это одна из версий.

Но существует и другое предположение. Термин «симпатический» возник от слова «симпатия». В 18 веке французы под симпатией понимали естественное соответствие вещей друг другу. Причем это соответствие они находили в самых неожиданных и нелепых (с нашей просвещенной точки зрения) свойствах. Например, они считали, что магнит и железо соответствуют ("симпатизируют") друг другу, потому и притягиваются. Или янтарь соответствует соломе, потому что они одного цвета.

Следовательно : невидимые чернила соответствуют (симпатичны) бумаге именно потому, что невидимы на ней .

По определению Лемери, симпатические чернила имели сродство к бумаге или иному материалу, на котором наносилась надпись. Лишь специальная обработка (чаще всего нагрев) лишала чернила сродства к бумаге, в результате чего написанное проявлялось и могло быть прочитано.

1.1.2 Симпатические чернила в Древнем мире

Существует множество версии появления тайнописи. Ее корни растут от первой письменной цивилизации, существовавшей на юго-востоке Междуречья Тигра и Евфрата в IV—III тысячелетиях до н. э.. Цивилизация Шумер была высокоразвита, имела древнейшую письменность, обладала технологиями колеса и обожженного кирпича. При раскопках были найдены глиняные клинописные таблички – основа письменности, но что самое интересное некоторые находки были двухслойными, под первым слоем глины был второй с клинописью. Клинопись — это система письма, при которой знаки выдавливаются тростниковой палочкой (стило) на табличке из сырой глины.

Также упоминания тайнописи были у древнегреческого историка Геродота (484 до н. э. — 425 до н. э.). Он описывал весьма необычный способ, при котором использовались татуировки. Раба обривали и наносили на голову сообщение татуировкой, потом когда голова обрастала, раб отправлялся в место назначения. После обрития головы можно было прочитать сообщение снова.

Первый документально засвидетельствованный историками рецепт симпатических чернил предложил Овидий в 43 году до нашей эры. Он советовал влюбленным вести переписку молоком. Высыхая, оно не оставляет на пергаменте никаких следов, а проявить надпись можно, нагрев письмо над

огнем. Написанное такими чернилами можно также увидеть, если посыпать бумагу пеплом и аккуратно стряхнуть его — мелкие частички золы прилипнут к нанесенным молоком буквам.

В I веке нашей эры Филон Александрийский описал способ изготовления «тайных» чернил из сока чернильных орешков с последующей обработкой написанного раствором железомедной соли. Секрет тайнописи Плиния Старшего заключался в использовании сока растений. В IX веке арабские священники использовали симпатические чернила для писем пророку Мухаммеду на камнях, а видимыми эти надписи становились при контакте с теплом руки, прикоснувшейся к камню.

1.1.3 Симпатические чернила в Средние века

В период средневековья рецептами простых симпатических чернил широко пользовались для дипломатической переписки. В средневековой Европе секретные чернила нередко применялись мошенниками для демонстрации аналогичных «чудес».

В период с 14 по 17 вв. папский двор, итальянские города-государства и другие страны широко применяли тайнопись для передачи секретной дипломатической корреспонденции. Тайные агенты Ивана Грозного писали свои донесения луковым соком

А вот китайский император Цин Шихуанди (249--206 гг. до н. э.), 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.

1.1.4 Симпатические чернила в современном мире

Со времен Первой мировой войны над составами «тайных» чернил изрядно потрудились химики, существенно усовершенствовав и разнообразив их. Невидимые чернила продолжали использоваться как в средневековье, так и в новейшее время, например, в письмах русских революционеров из тюрем. Секретный текст, написанный молоком между строк внешне безобидного обычного письма, проявлялся при проглаживании бумаги горячим утюгом. Царская охранка знала об этой секретной переписке и успешно ее прочитывала.

. Буквы становились видимыми при нагревании бумаги. 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. 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 улик 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. Секретные чернила широко применялись и в России революционерами-подпольщиками. В 1878 году Вера Засулич стреляла в петербургского градоначальника Трепова. Судом присяжных Засулич была оправдана, но жандармы пытались снова арестовать ее при выходе из здания суда. Однако ей удалось скрыться, сообщив заранее своим друзьям о плане побега по окончании суда при любом его решении. Записка с просьбой принести кое-что из одежды содержала на обратной стороне листка информацию, написанную водным 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: все невидимые буквы станут кроваво-красными из-за образования тиоцианатного комплекса железа. Члены тайной организации "Черный передел" тоже использовали в переписке невидимые чернила. Но из-за предательства одного из чернопредельцев, знавшего секрет расшифровки писем, почти все были арестованы. 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.

А в Японии совсем недавно изготовили чернила, которые исчезают с бумаги через два дня. Ими удобно пользоваться, работая с книгой, когда нужно делать пометки и подчеркивания.

1.2 Виды симпатических чернил

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. Используются и довольно распространенные вещества, доступные в жидком состоянии или в растворе: уксусная кислота (бесцветный уксус), вишневый и цитрусовые соки, кальцинированная и питьевая сода, рис, соль, сахар, вода, квасцы, аспирин, гуммиарабик, борная кислота, бура, крахмал, аммиак, сульфат магния (соли Эпсома), сульфат меди, нитрат серебра (или аргирол) и йод. 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

1.2.1 Химические чернила

В основе использования химических чернил лежит способность целого ряда веществ, растворы которых бесцветны или слабо окрашены, реагировать с другими веществами с образованием ярко окрашенных соединений. Таким эффектом сопровождаются многие реакции ионного обмена с участием электролитов. Раствор одного из них (чернила) наносят на бумагу и высушивают при комнатной температуре. Полученное скрытое изображение проявляют раствором другого электролита (проявитель) при помощи пульверизатора или ватного тампона. В качестве химических чернил используются растворы, содержащие катионы переходных металлов, а в качестве проявителей - растворы, содержащие анионы и наоборот.

1.2.2 Фоточувствительные чернила

К ним относятся чернила, проявляющиеся при освещении. В их состав входят окрашенные фоточувствительные вещества, разлагающиеся под действием излучений видимого или ультрафиолетового диапазона. Продукты разложения таких веществ окрашены сами или образуют окрашенные вещества в результате взаимодействия с другими компонентами чернил. Также к этой группе относятся чернила, исчезающие при освещении и проявляющиеся в темноте. Фоточувствительные чернила наносят на бумагу и высушивают на воздухе. Надпись проявляют или удаляют, освещая ее ярким солнечным светом.

К фоточувствительным соединениям, входящим в состав симпатических чернил, относятся некоторые комплексные соединения металлов - Fe^{3+} Co^{3+} Mo^{6+} , содержащие в качестве лигандов анионы щавелевой или лимонной кислоты.

1.2.3 Термочувствительные чернила

В состав термочувствительных чернил входят бесцветные или слабоокрашенные вещества, которые при повышении температуры

реагируют с материалом бумаги, образуя окрашенные соединения. Чернила наносят на бумагу и высушивают при комнатной температуре. Сделанные ими надписи и рисунки незаметны. Они проявляются при нагревании до 120 – 180°C при проглаживании бумаги горячим утюгом или при держании ее над нагретой электроплиткой.

В зависимости от характера химического воздействия на бумагу при проявлении скрытого изображения термочувствительные чернила могут быть **дегидратирующие или нейтральные**.

Дегидратирующие чернила- это разбавленные водные растворы серной или фосфорной кислот, сульфата железа, алюмокалиевых квасцов и других соединений, которые при нагревании обезвоживаются и оказывают на бумагу сильное дегидратирующее действие. В результате в местах нанесения чернил бумага окрашивается в коричневый или черный цвет.

Нейтральные чернила при проявлении скрытого изображения не оказывают химического воздействия на бумагу, а лишь окрашивают ее продуктами своего разложения. К таким чернилам относятся соки лимона, репчатого лука, яблок, а также молока. Органические вещества, входящие в их состав при нагревании разлагаются с образованием продуктов, окрашенных в цвета от желтого до светло-коричневого.

1.2.4 Влагодчувствительные чернила

Невидимые надписи или изображения, сделанные влагодчувствительными чернилами, проявляются водой или водяным паром. К таким чернилам относятся **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, под действием воды становятся полупрозрачными. При высыхании бумаги надпись исчезает, но вновь появляется при погружении в воду. К таким чернилам относится раствор Видемана, который готовится из льняного масла, раствора аммиака и воды в определенных соотношениях.

Глава 2. Практическая часть

2.1 Приготовление образцов для химических чернил.

2.1.1. С раствором хлорида железа (III)

Мы приготовили 2-5 % раствор хлорида железа (III) и нанесли кисточкой на листке пористой бумаги (фильтре) рисунок. Затем высушили бумагу на воздухе и поместили этот лист бумаги в чашку Петри с раствором роданида калия. Изображение мгновенно приобрело кроваво - красный цвет.

2.1.2. С раствором хлорида кобальта (II)

Приготовили 2-5% раствор хлорида кобальта (II). Кисточкой нанесли рисунок на лист пористой бумаги, высушили на воздухе и проявили изображение раствором желтой кровяной соли. Изображение на бумаге мгновенно приобрело бледновато-зелёный цвет.

2.1.3. С раствором медного купороса

Мы приготовили насыщенный раствор медного купороса. Кисточкой нанесли рисунок на лист пористой бумаги, высушили на воздухе и проявили изображение 10% раствором аммиака (нашатырный спирт) . Изображение на бумаге мгновенно приобрело ярко-синюю окраску.

2.2 Приготовление образцов для термочувствительных чернил.

2.2.1. Дегидратирующие чернила

Приготовили 5% раствор серной кислоты. Кисточкой нанесли надпись на лист пористой бумаги, высушили бумагу на воздухе и подержали ее над сильно нагретой электроплиткой.. Уже через минуту мы увидели на листке бумаги чёрные буквы.

2.2.2. Нейтральные чернила

Для получения нейтральных чернил мы использовали соки лука, яблок, а также молоко и раствор соды. Кисточкой наносили надписи на листы пористой бумаги, высушили бумагу на воздухе и держали ее над сильно нагретой электроплиткой. Уже через некоторое время мы увидели на листках бумаги проявленную надпись.

2.3 Приготовление образцов для фоточувствительных чернил.

2.3.1 Приготовление фоточувствительных чернил на основе триоксалаатоферрата (III) калия.

1. Взвесили гексагидрат хлорида железа(III) массой 2.7 г и растворили его в дистиллированной воде объёмом 10 мл.

2. Взвесили моногидрат оксалата калия массой 5,5г и растворили его в дистиллированной воде объёмом 20 мл.

3. Смешали приготовленные растворы в колбе, обёрнутой плотной чёрной бумагой. При этом в растворе образовался фоточувствительный триоксалаатоферрата(III) калия.

4. Взвесили красную кровяную соль массой 3,3г и растворили её в дистиллированной воде объёмом 25 мл. Добавили приготовленный раствор к раствору в колбе, плотно закрыли и перемешали.

Кисточкой на листе желтой бумаги нанесли надпись в затемненном помещении, высушили и хранили бумагу в темном месте. При освещении бумаги ярким светом на ней быстро появилась надпись синего цвета.

2.4 Приготовление образцов для влагочувствительных чернил.

2.4.1. Просвечивающие чернила.

Для получения влагочувствительных чернил приготовили раствор Видемана. Для этого смешали льняное масло, 25% раствор аммиака и воды в объёмном соотношении 1:20:100. Мы интенсивно перемешали смесь до получения

гомогенной системы. Кисточкой нанесли надпись на лист пористой бумаги, высушили бумагу на воздухе. Затем опустили бумагу в воду. Сразу же на листе бумаги появились прозрачные узоры.

2.5 Результаты исследований

2.5.1 Химические чернила

С раствором хлорида железа (III)

Проявитель – роданид калия



С раствором хлорида кобальта (II)
соль

Проявитель – Желтая кровяная



С раствором медного купороса

Проявитель – нашатырный спирт



2.5.2. Термочувствительные чернила

Дегидратирующие чернила (5% раствор серной кислоты)

Проявитель - нагревание



Нейтральные чернила

Проявитель - нагревание



Сок лука

Молоко



Сок яблока

Раствор соды

2.5.3 Фоточувствительные чернила

ла на основе триоксалактоферрата(III) калия.

Черни



Проявитель- яркий свет

2.5.4. Влагочувствительные чернила

Просвечивающие чернила Проявитель - вода



Таким образом, нами были приготовлены несколько видов симпатических чернил: **химические** - надпись, сделанная ими, проявляется в результате химических реакций, с образованием окрашенных соединений, **термочувствительные** - с использованием сока яблок, лука, молока, раствора серной кислоты, текст, написанный ими проявлялся при нагревании, **фоточувствительные чернила** - проявителем надписи был яркий свет и **влагочувствительные** - рисунок, выполненный ими, был виден только в воде.

Заключение

Первый документально засвидетельствованный историками рецепт симпатических чернил предложил Овидий в 43 году до нашей эры. Он советовал вести переписку молоком. Высыхая, оно не оставляет на пергаменте никаких следов, а проявить надпись можно, нагрев письмо над огнем.

В I веке нашей эры Филон Александрийский описал способ изготовления «тайных» чернил из сока чернильных орешков с последующей обработкой написанного раствором железомедной соли.

В период средневековья рецептами простых симпатических чернил широко пользовались для дипломатической переписки. Существует несколько видов невидимых чернил: химические, термочувствительные, фоточувствительные, влажочувствительные. Для того, чтобы сделать их видимыми применяют различные способы : от нагревания до сложных химических реакций.

В данной работе была сделана попытка приготовить несколько видов симпатических чернил и применить их с целью написания невидимого текста.

Были приготовлены химические чернила, надпись, сделанная которыми, становится видимой при действии на нее химическими реагентами, образующими с чернилами ярко окрашенные соединения. В качестве термочувствительных чернил, которые проявляются при нагревании, мы использовали соки яблок, лука, молоко или раствор серной кислоты. Очень интересным было приготовление фоточувствительных чернил на основе триоксалатоферрата(III) калия, надпись которыми проявлялась только при ярком свете и пропадала в темноте. Мы приготовили также влажочувствительные просвечивающие чернила, надпись, сделанная ими ,была видима только в воде, а на воздухе высыхала и пропадала.

Список используемой литературы

1. Буцкус П.Ф. Книга для чтения по неорганической химии – М.: Просвещение, 1985.
2. Гроссе Э, Вайсмантель Х, Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты, 2-е русское издание-Л.: Химия, 1985.-Лейпциг, 1974.
3. Красицкий В.А. Приготовление симпатических чернил, 2008
4. Леенсон И.А Удивительная химия,-М.: НЦ ЭНАС, 2006
5. Малышкина В. Занимательная химия. Нескучный учебник. – Санкт-Петербург: Трион, 1998 .
6. Степин Б.Д., Л.Ю.Аликберова. Занимательные задания по химии. - М.: Дрофа, 2006
7. Универсальная научно-популярная энциклопедия «Кругосвет». 1997.
8. Яковишин. Л.А Опыты по химии практическое руководство, 2009

Интернет сайты

9. www.bolshoyvopros.ru/
10. <http://www.schoolchemistry.by.ru/>