

ГБОУ Школа №121

Чернила-невидимки

Игорь Сергеевич Кириллов

Руководитель: учитель химии

Анастасия Сергеевна Шарганова

Москва 2017

Содержание

1. Аннотация.....	3
2. Введение.....	4
3. Обзор литературы.....	5
3.1. Что такое симпатические чернила?.....	5
3.2. История использования симпатических чернил.....	6
3.2.1. Симпатические чернила в древнем мире.....	6
3.2.2. Симпатические чернила в период Средневековья.....	7
3.2.3. Симпатические чернила в XIX-XX веках.....	7
3.2.4. Симпатические чернила в современное время.....	8
3.3 Классификация симпатических чернил.....	8
4. Материалы и методы.....	10
5. Результаты.....	13
6. Анализ полученных результатов.....	14
7. Выводы.....	17
8. Список литературы.....	18

Аннотация.

Работа посвящена изучению истории использования симпатических (невидимых) чернил. Экспериментальная часть работы включает практическое исследование различных видов невидимых чернил и их проявление. При выполнении работы была поставлена следующая цель: создание и проведение испытаний симпатических чернил. В процессе подготовки работы решались следующие задачи:

- Выяснить, что такое симпатические чернила;
- Узнать их роль в истории;
- Изучить рецепты приготовления невидимых чернил;
- Изготовить невидимые чернила и испытать их в действии.

Экспериментальная часть работы состояла в изготовлении и испытании разных видов симпатических чернил.

Результаты эксперимента позволяют сделать следующие выводы:

- самыми заметными являются чернила из хлорида железа
- лучше всего удалось проявить чернила из крахмала, желтой кровяной соли и хлорида железа
- Невидимые чернила, изготовленные на основе хлорида кобальта, при нагревании изменяли цвет на голубой и становились видны. Но при охлаждении надпись снова исчезала

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- Симпатические, или невидимые чернила в прошлом широко применялись для секретной переписки. Сейчас они почти не используются.

- Невидимые чернила использовали многие известные исторические деятели
- Приготовить и проявить невидимые чернила достаточно просто
- Лучше всего использовать симпатические чернила из крахмала, так как он не ядовит, доступен и легко проявляется при помощи йода

Введение

Симпатические чернила- это бесцветные или слегка окрашенные жидкости. Написанное ими становится заметно только после обработки реактивами, нагревания или помещения под ультрафиолетовые лучи. Но нам стало интересно, какую роль они играли в мировой истории и из чего их можно изготовить. Наше исследование было посвящено изучению проблемы возможности использования симпатических чернил в современной жизни. С одной стороны, при современном уровне развития информационных технологий хранения информации применение симпатических чернил кажется каким-то пережитком прошлого, но, с другой стороны, возможно, есть такие области, где использование технологий прошлого до сих пор будет являться актуальным.

К таким областям могут относиться, например, производство банкнот или работа с документами повышенной секретности. Кроме того, знание о составе и способах проявления различных видов невидимых чернил могут помочь расшифровать исторические документы, так как симпатические чернила использовались для тайнописи начиная с древних времен. Поэтому исследование симпатических чернил до сих пор не теряет своей актуальности.

Объектом исследования нашей работы являются симпатические чернила. Предмет исследования- состав и способы обнаружения симпатических чернил.

При выполнении работы была поставлена следующая цель: создание и проведение испытаний симпатических чернил. В процессе подготовки работы решались следующие задачи:

- Выяснить, что такое симпатические чернила;
- Узнать их роль в истории;
- Изучить рецепты приготовления невидимых чернил;
- Изготовить невидимые чернила и испытать их в действии.

Обзор литературы.

3.1. Что такое симпатические чернила?

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. Сам термин «симпатические» впервые был введен французским химиком Лемери в 1675 году.[1] 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».

3.2. История использования симпатических чернил.

3.2.1. Симпатические чернила в древнем мире.

Упоминания тайнописи были у древнегреческого историка Геродота. Он описывал весьма необычный способ, при котором использовались татуировки. Раба обривали и наносили на голову сообщение татуировкой, когда голова обрастала, раб отправлялся в место назначения. После обривания головы можно было прочесть сообщение снова.

Первый описанный в литературных источниках рецепт симпатических чернил предложил Овидий в 43 году до нашей эры. Он советовал влюбленным вести переписку молоком. Высыхая, оно не оставляет никаких следов, а проявить надпись можно, нагрев письмо над пламенем.

В I веке нашей эры Филоном Александрийским был описан способ изготовления невидимых чернил из сока чернильных орешков. Для проявления надписи нужно было обработать написанное раствором железомедной соли.

Секрет тайнописи Плиния Старшего заключался в использовании сока растений.[2]

3.2.2. Симпатические чернила в период Средневековья.

В средние века рецептами простых симпатических чернил широко пользовались для дипломатической переписки. В средневековой Европе невидимые чернила часто применялись мошенниками при проведении «магических» сеансов. В XIV-XVII веках тайнопись широко использовалась правителями многих стран для передачи секретной дипломатической корреспонденции. Невидимые чернила описывались в основных трудах Леона Баттиста, посвященных составлению и взлому шифров. Не исключено, что средневековые алхимики также пользовались невидимыми чернилами для зашифровки результатов своих экспериментов.[2]

Примерно в это же время симпатические чернила имели широкое распространение и в России. Например, тайные агенты Ивана Грозного писали донесения царю луковым соком. Буквы становились видимыми при нагревании бумаги.

3.2.3. Симпатические чернила в XIX-XX веках.

Со времен Первой мировой войны над составами невидимых чернил потрудились химики, существенно усовершенствовав и разнообразив их. Большую роль симпатические чернила сыграли при подготовке к революции 1917 года. Известно, что Владимир Ильич Ленин использовал для тайнописи сок лимона или молоко. Для проявления таких чернил нужно прогладить бумагу утюгом или просто подержать над пламенем.

Также революционеры-подпольщики использовали в качестве невидимых чернил раствор хлорида железа (III) и медного купороса.[4]

Знаменитая шпионка Мата Хари тоже использовала секретные чернила.

3.2.4. Симпатические чернила в современное время.

Несмотря на то, что в наше время использование бумажных документов постепенно уступает место современным электронным технологиям передачи и хранения информации, симпатические чернила используются и сейчас. Например, в Японии совсем недавно изготовили чернила, которые исчезают с бумаги через два дня. Ими удобно пользоваться при работе с книгой, когда нужно делать пометки и подчеркивания. Не исключено, что симпатические чернила могут использоваться в некоторых областях, например, в криминалистике.[4]

3.3.Классификация симпатических чернил.

Симпатические чернила классифицируются различными способами.

Признаками классификации могут служить:

1. Цвет при проявлении (Э. Митчел и Т. Хепворт);
2. Способы обнаружения (Ф. Марживаль);
3. Природа 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.
4. Воздействие на бумагу. По этому признаку различают нейтральные, дегидратирующие и влагочувствительные чернила.
 - Нейтральные чернила при проявлении скрытого изображения не оказывают химического воздействия на бумагу, а только окрашивают ее продуктами 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.

- К дегидратирующим чернилам относятся 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
- Невидимые надписи или изображения, сделанные влагочувствительными 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. [5]

Материалы и методы.

Экспериментальная часть работы была посвящена исследованию невидимых чернил и их проявлению с целью определения вещества, наиболее подходящего для использования в качестве симпатических чернил. При этом учитывались следующие факторы:

1. Доступность веществ-чернил и способов их проявления.
2. Незаметность веществ-чернил при нанесении на белую бумагу.
3. Видимость при проявлении.

На основании анализа источников литературы и Интернет-ресурсов, а также учитывая возможности школьной лаборатории для эксперимента были подобраны растворы следующих веществ:

1. Сульфат меди (II) (медный купорос) CuSO_4
2. Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
3. Хлорид кобальта (II) CoCl_2
4. Гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
5. Хлорид железа (III) FeCl_3
6. Лимонная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Для проведения эксперимента были взяты 5%-ные растворы этих веществ, так как этого во многих случаях требовала методика эксперимента.[6],[7] Там, где указания на концентрацию веществ не было, мы руководствовались тем, что разбавленный раствор менее заметен на белой бумаге, так как некоторые растворы были окрашенными.

Растворы были нанесены на лист белой офисной бумаги при помощи кисточки в виде полосок и высушены в течение суток. Результат нанесения невидимых чернил на бумагу см. Рисунок 1.

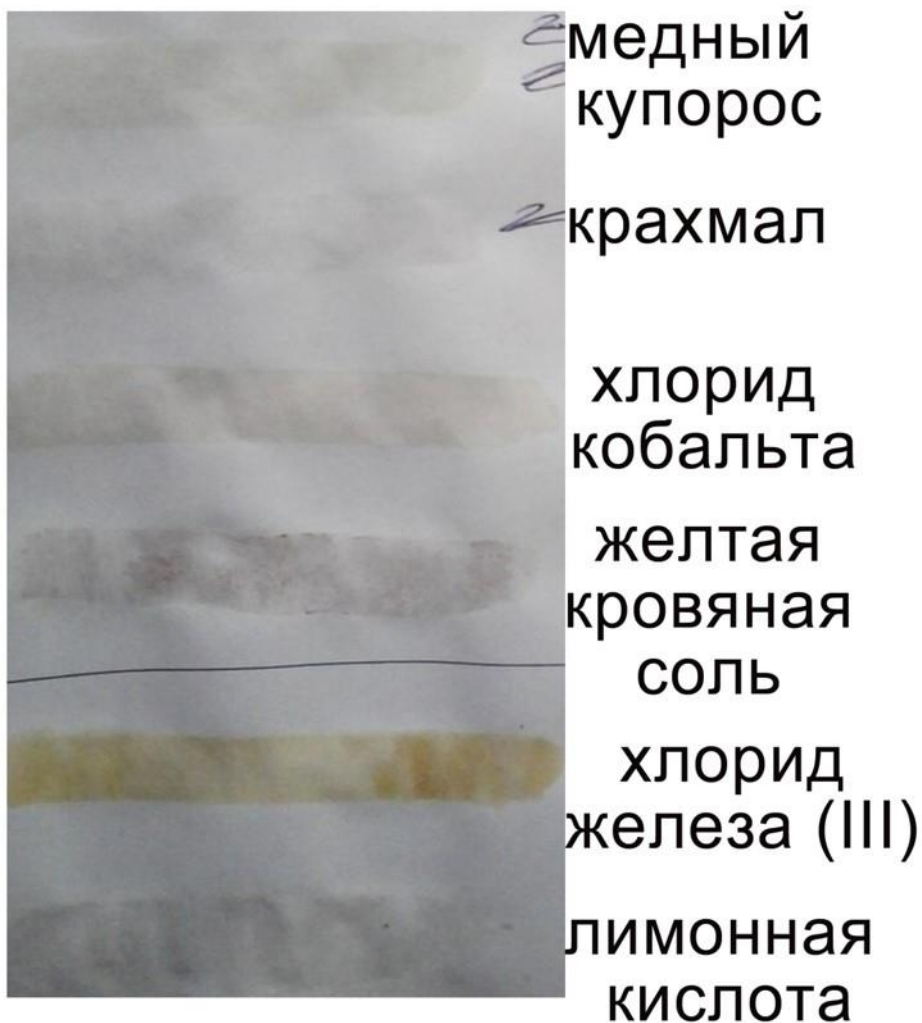


Рисунок 1. Результаты нанесения симпатических чернил на бумагу.

Для проявления веществ были использованы следующие методы[6],[7]:

Вещество-реактив	С помощью чего можно проявить
Медный купорос	Нашатырный спирт
Крахмал	Спиртовой раствор йода
Хлорид кобальта (II)	Нагревание

Желтая кровяная соль	Хлорид железа (III)
Хлорид железа (III)	Тиоцианат калия
Лимонная кислота	Нагревание

Таблица 1. Методы проявления симпатических чернил.

10%-ные растворы веществ-проявителей были нанесены на бумагу при помощи кисточки. В опытах с лимонной кислотой и хлоридом кобальта нагревание проводилось при помощи настольной лампы в течение 10 минут.

Результаты.

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

Результат эксперимента наглядно представлена на рисунке 2.

Вещество-реактив	С помощью чего можно проявить	Наблюдения
Медный купорос	Нашатырный спирт	Видимых результатов нет
Крахмал	Спиртовой раствор йода	Коричнево-фиолетовое окрашивание
Хлорид кобальта (II)	Нагревание	Появилось розовое окрашивание, которое исчезло после охлаждения
Желтая кровяная соль	Хлорид железа (III)	Окрашивание цвета ржавчины
Хлорид железа (III)	Тиоцианат калия	Красно-коричневое окрашивание
Лимонная кислота	Нагревание	Нет видимых результатов

Таблица 2. Результат проявления невидимых чернил.



Рисунок 2. Результат проявления невидимых чернил.

Анализ полученных результатов.

Анализ результатов экспериментов и их сопоставление с литературными данными представлен в таблице 3.

Вещество-реактив	С помощью чего можно проявить	Наблюдения	Планируемый результат (по данным из литературы)[6],[7]

Медный купорос	Нашатырный спирт	Видимых результатов нет	Голубой осадок
Крахмал	Спиртовой раствор йода	Коричнево-фиолетовое окрашивание	Фиолетовое окрашивание
Хлорид кобальта (II)	Нагревание	Появилось голубое окрашивание, которое исчезло после охлаждения	Голубое окрашивание
Желтая кровяная соль	Хлорид железа (III)	Окрашивание цвета ржавчины	Синий осадок
Хлорид железа (III)	Тиоцианат калия	Красно-коричневое окрашивание	Темно-красное окрашивание
Лимонная кислота	Нагревание	Нет видимых результатов	Коричневое окрашивание

Таблица 3. Анализ результатов экспериментов и их сопоставление с литературными данными.

Объяснить расхождение результатов проведенных нами экспериментов с теоретическими возможно следующим образом:

1. В эксперименте с раствором крахмала появление коричневого оттенка можно объяснить тем, что концентрация спиртового раствора йода была слишком большой.
2. В эксперименте с хлоридом железа коричневый оттенок можно объяснить слишком высокой концентрацией хлорид железа, имеющего коричневый цвет.
3. В опыте с лимонной кислотой результат можно объяснить тем, что нагревания при помощи лампы было недостаточно. Возможно, нужно попробовать использовать другие способы нагревания (например, при помощи пламени или утюга).

В дальнейшем можно попробовать изменить условия эксперимента для достижения результатов, которые описаны в литературе.

Выводы.

Результаты эксперимента позволяют сделать следующие выводы:

- самыми заметными являются чернила из хлорида железа
- лучше всего удалось проявить чернила из крахмала, желтой кровяной соли и хлорида железа
- Невидимые чернила, изготовленные на основе хлорида кобальта, при нагревании изменяли цвет на голубой и становились видны. Но при охлаждении надпись снова исчезала

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- Симпатические, или невидимые чернила в прошлом широко применялись для секретной переписки. Сейчас они почти не используются.
- Невидимые чернила использовали многие известные исторические деятели
- Приготовить и проявить невидимые чернила достаточно просто
- Лучше всего использовать симпатические чернила из крахмала, так как он не ядовит, доступен и легко проявляется при помощи йода

Литература.

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