

THERMOCHROMISM OF THE MACEDONIAN FLAG (A HIGH-SCHOOL AND COLLEGE EXPERIMENT)

Radmila Aleksovska¹, Mordechai Livneh², Metodija Najdoski¹

¹*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, “Ss Cyril and Methodius” University,
 PO Box 162, MK-1001 Skopje, Republic of Macedonia*

²*Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat Gan, Israel
 metonajd@iunona.pmf.ukim.edu.mk*

A thermochromic paint is prepared using $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$. The Macedonian flag is drawn on yellow paper and the parts of the drawing that should be in red are painted with the thermochromic paint. The painted paper is laminated. When the temperature is increased, the color changes from yellow to red. The result is a dramatic appearance of a Macedonian flag.

Key words: thermochromism, $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$, Macedonian flag

INTRODUCTION

Thermochromism may be defined as the observable change in optical properties of materials as a function of a substance's temperature. Materials that undergo temperature-induced color change are named “thermochromic”. Systematic studies of this phenomenon date back at least to the 1870s [1]. Thermochromism is now observed in polymers, organic materials [2], compound-containing metals and last, but not least, in inorganic materials.

Thermochromism is the reversible change in color of a compound when it is heated or cooled. There are two classes of thermochromism. The first is a gradual change in color with increasing temperature, called ‘continuous thermochromism’. The second is a dramatic change in color that takes place at a specific temperature, or over a small temperature range, and it is called ‘discontinuous thermochromism’ [3]. Discontinuous thermochromism in inorganic compounds is usually due to a solid-to-solid phase transition, which may result from a change in the coordination geometry around the metal centre, a change in a coordination number, or a change in the coordination ligands.

Thermochromism is also displayed by some copper(II) complexes [4–5].

Thermochromic compounds have become increasingly important in recent years in the study and production of “smart coatings” [6], which are coatings that respond to their environment. As in any thermochromic material, there is a change in color with a change in temperature. Thin films of material such as Fe_3O_4 , FeSi_4 , NiS , Ti_2O_3 and VO_2 can be used to control the infrared emission.

Another type of thermochromism has been exhibited in compounds containing metals. The spectra of $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ show, for example, the presence of an absorption band edge position that depends on temperature. The band edge moves to the red region with the increase in temperature, though the red shift is not linear with temperature, but shows a marked increase at about 50 °C.

The yellow and red colors that appear on the thermochromic material $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ relate to the colors of the Macedonian flag, and an interesting demonstration can be performed called “Thermochromism of the Macedonian flag”.

EXPERIMENTAL

Chemicals and accessories

Mercury(II) iodide, HgI_2 , an aqueous solution of potassium iodide, an aqueous solution of silver nitrate, dissolving starch, two 100 cm^3 beakers, filter funnel, filter paper, glass rod, selected yellow paper for drawing the flag, paint brush, hair dryer.

Preparation of the aqueous solutions

An aqueous solution of KI: 7.16 g KI is dissolved in $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

An aqueous solution of AgNO_3 : 7.35 g AgNO_3 is dissolved in $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Starch "solution" (actually a colloid): 10 g of starch is stirred into a small amount of cold water and then added to 50 cm^3 of boiling water.

Preparation of thermochromic paint

Ten g of HgI_2 is placed in a beaker in which 25 cm^3 aqueous solution of KI is added. The mixture is stirred with a glass rod to dissolve the HgI_2 . The solution is filtered in order to separate the solid residue. Thirty cm^3 of an aqueous solution of AgNO_3 is added to the filtrate in small amounts, with constant stirring. A pulpy product, yellow in color, is obtained. The precipitate is washed with water several times, after which, while stirring constantly, small portions of the starch "solution" are added. The thermochromic paint that is prepared with this process is painted onto the part of the yellow paper that represents the background on the Macedonian flag. The paper should be laminated with plastic foil.

Demonstration

The presentation can be performed in different ways, depending on the heat source. The paper can be heated with an IR lamp, although we also recommend using a hair dryer (Fig. 1). When the

temperature increases to above $50 \text{ }^\circ\text{C}$, the Macedonian flag can be observed. It then vanishes upon cooling. For small samples of the Macedonian thermochromic flag, alternately immersing the flag into beakers containing hot and cold water is strongly recommended as a way of performing the experiment for small groups. For a large audience, video camera and a projector are necessary.

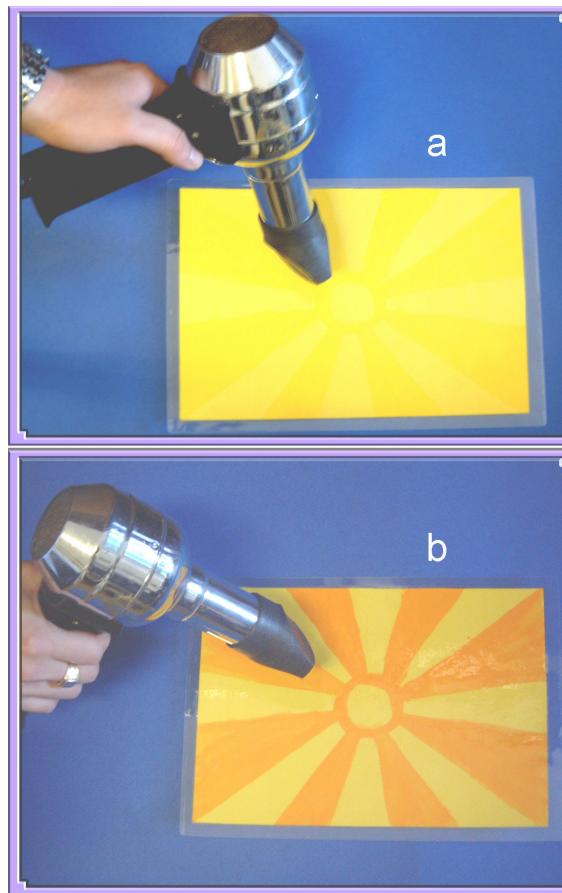
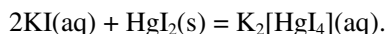


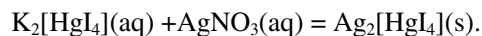
Fig. 1. Demonstration of the thermochromism: Before (a) and after (b) heating with hair fan
Сл. 1. Демонстрација на термохромизмот: а) пред загревање со фен; б) по загревањето.

RESULTS AND CONCLUSIONS

The salt HgI_2 is a solid substance with an intense red color. The following reaction takes place when a solution of KI is added to HgI_2 :



Adding a solution of AgNO_3 to the filtrate of $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ precipitates a yellow sediment of:



The product is a complex salt silver tetraiodomercurate(II).

The complex salt $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ is a thermochromic substance that changes color from yellow to red at a temperature higher than $50\text{ }^\circ\text{C}$. Upon cooling of the substance the yellow color returns. The starch "solution" that is added to $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ actually serves as a glue between the thermochromic color and the paper onto which it is applied.

The part of the paper that is colored with thermochromic paint changes from yellow to red when the temperature increases.

Notes

The mercury and its salts are highly poisonous substances. Wearing protecting gloves is required when handling these compounds.

If there is a lack of HgI_2 in the school laboratory, it can be prepared by incorporating Hg and I_2 [7], or by mixing aqueous solutions of potassium iodide and mercury(II) soluble salt in a stoichiometric molar ratio.

For the precise and successful preparation of large number of samples of the thermochromic Macedonian flag, the pattern of the flag should first be drawn. This can be done on a transparency for use with an overhead projector.

In the event that the yellow color of the paper is not the same as the yellow color of the thermochromic substance, the yellow parts of the flag could be painted with yellow water paint.

ТЕРМОХРОМИЗАМ НА МАКЕДОНСКОТО ЗНАМЕ (ЕКСПЕРИМЕНТ ЗА СРЕДНОШКОЛЦИ И СТУДЕНТИ)

Радмила Алексовска¹, Мордехај Ливнех², Методија Најдоски¹

¹Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј",
п. бр. 162, МК-1001 Скопје, Република Македонија

²Катедра по хемија, Бар-Илан Универзитет, Рамајт Ган, Израел
metonajd@iunona.pmf.ukim.edu.mk

Подготвена е термохромна боја со употреба на $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$. Македонското знаме е нацртано на жолта хартија и деловите од нацртаното што треба да бидат во црвена боја се обоени со термохромна боја. Обоената хартија е пластифицирана. Кога температурата се зголемува, бојата се менува од жолта во црвена. Резултатот е драматична појава на македонското знаме.

Клучни зборови: термохромизам; $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$; македонско знаме

ВОВЕД

Термохромизмот може да се дефинира како забележителна промена на оптичките својства на супстанциите како функција од температурата. Супстанциите кај кои промената на температурата предизвикува промена на бојата се наречени термохромни супстанции. Систематски проучувања за овој феномен датираат најмалку од пред 1870-тите години [1]. Денес термохромизмот најмногу се проучува кај полимерите, органските материјали [2], соединенијата кои содржат метал и, најпосле, но не и како последни, кај неорганските материјали.

Термохромизмот е реверзибилна промена на бојата на соединението кога тоа е загревано или ладено. Постојат два вида термохромизам. Првиот е постепена промена на бојата со зголемување на температурата и е наречен „континуиран термохромизам“. Вториот тип е драматична, моментална промена на бојата на одредена температура или при сосема мала температурна разлика, и е наречен „дисконтинуиран термохромизам“ [3]. Дисконтинуираниот термохромизам кај неорганските соединенија обично настанува поради преминот од една цврста фаза во

друга, што може да резултира со промена на координационата геометрија околу централниот метал, промена на координациониот број или промена во координационите лиганди. Термохромизмот исто така е забележан кај некои комплекси на јони на бакар(II) [4–5].

Во последниве години термохромните соединенија стануваат сè позначајни во проучувањето и производството на т.н. интелигентни превлаки [6], слоеви што реагираат на нивната околина. Како кај секој термохромен материјал, така и кај нив има промена на бојата со промена на температурата. Тенки слоеви од Fe_3O_4 , FeSi_4 , NiS , Ti_2O_3 , VO_2 можат да бидат употребени за контрола на инфрацрвеното зрачење.

Друг вид термохромизам може да се покаже со соединенија кои содржат метали. Од видливите спектри на $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ се покажува зависност меѓу позицијата на границата на апсорпционата лента и температурата. Имено, со зголемувањето на температурата границата на апсорпционата лента се поместува кон црвената област. Поместувањето не е линеарно со температурата и покажува значителен пораст на температури од околу 50°C .

Жолтата и црвената боја, што се појавуваат од термохромната супстанца $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$, се поврзани со боите на македонското знаме и може да се изведе интересен демонстрационен експеримент наречен „термохромизам на македонското знаме“.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Хемикалии и ѝрибор

Жива(II)јодид, HgI_2 , воден раствор од калиум јодид, воден раствор од сребро нитрат, растворлив скроб, две чаши од 100 cm^3 , инка за филтрирање, филтерна хартија, стаклена прачка, хартија со соодветна жолта боја, четка за боене, фен за коса.

Подготовка на водниите раствори

Воден раствор од KI: 7,16 g KI се раствораат во 25 cm^3 вода.

Воден раствор од AgNO_3 : 7,35 g AgNO_3 се раствораат во 30 cm^3 вода.

Скробен „раствор“ (всушност колоиден сол): 10 g растворлив скроб се разматува во малку ладна вода и се додава во 50 cm^3 вода загреана до вриење.

Подготовка на термохромна боја

Измерените 10 g HgI_2 се ставаат во чаша во која претходно има додадено 25 cm^3 воден раствор од KI. Се меша со стаклена прачка за да се раствори HgI_2 . Добиениот раствор се филтрира за да се издвои нерастворениот остаток. Во филтратот во мали

количества со постојано мешање се додаваат 30 cm^3 од водниот раствор од AgNO_3 . Се добива кашест продукт со жолта боја. Талогот се плакне со вода неколку пати, а потоа, со постојано мешање, се додаваат мали порции од скробниот „раствор“. Термохромната боја што е подготвена со овој процес се нанесува на дел од жолтата хартија што ја претставува позадината на македонското знаме. Накрај хартијата треба да се пластифицира.

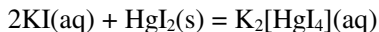
Демонстрација

Презентацијата може да се покаже на различни начини, во зависност од изворот на топлина. Хартијата може да се загрева со IR ламба, но исто така препорачуваме употреба на фен за коса (сл. 1). Кога температурата е зголемена на околу 50°C , македонското знаме може да се забележи. Тоа исчезнува со ладење. За мали примероци на македонско знаме се препорачува едноподруго потопување во чаши со топла и ладна вода, како начин за изведување на експериментот за мали групи. За побројна публика се неопходни видео-камера и проектор.

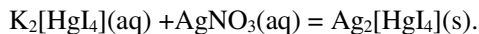
РЕЗУЛТАТИ И ЗАКЛУЧОЦИ

Солта HgI_2 е цврста супстанца со интензивно црвена боја. Равенката на реакцијата

што следува кога растворот од KI се додава во HgI_2 е:



При додавање раствор од AgNO_3 кон филтратот од $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ се таложи жолт талог од $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$:



Продукт е комплексна сол калиумов тетрајодомеркурат(II).

Комплексната сол $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ е термохромна супстанца која ја менува бојата од жолта во црвена на температури поголеми од $50\text{ }^\circ\text{C}$. Кога супстанцата се лади, жолта боја се враќа. Додавањето на скробен „раствор“ кон $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ всушност служи како лепило помеѓу термохромната супстанца и хартијата на која таа се нанесува.

Делот од хартијата што е обоен со термохромна боја се менува од жолто во црвено кога температурата се зголемува.

Забелешки

Живата и нејзините соли се силно отровни супстанции. Носењето заштитни рачкавици е задолжително при работа со овие соединенија.

Ако во училишната лабораторијата нема HgI_2 , таа може да се добие со соединување на Hg и I_2 [7] или со мешање на водни раствори во стехиометриски моларен однос на калиумјодид и растворлива сол што содржи јони на жива(II).

За прецизна и успешна изработка на поголем број примероци од македонското знаме, прво треба да се нацрта шаблон на знамето. Тој може да се изработи од фолија за графоскоп.

Во случај кога жолтата боја на хартијата не е слична со жолтата боја на термохромната супстанца, жолтиот дел од знамето може да се обои со жолта водна боја.

REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- [1] K. Bange, Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **58**, 1–131 (1999).
- [2] A. Ault, R. Kopet, A. Serianz, Two chromochromic compounds: Preparations for the introductory organic laboratory, *J. Chem. Educ.* **48**, 410–411 (1971).
- [3] M. J. M. Van Oort, Preparation of a simple thermochromic solid, *J. Chem. Educ.* **65**, 84 (1988).
- [4] S. Choi, J. Larrabee, Thermochromic tetrachlorocuprate(II): An advanced integrated laboratory experiment, *J. Chem. Educ.* **66**, 774 (1989).
- [5] R. D. Willet, Inorganic thermochromism: A lecture demonstration of a solid state phase transition (TD), *J. Chem. Educ.* **83**, 355 (1983).
- [6] M. A. White, M. LeBlanc, Thermochromism in Commercial Products, *J. Chem. Educ.* **76**, 1201–1205 (1999).
- [7] В. М. Петрушевски, М. Најдоски, *Експериментална во настава на хемија*, книга прва, Магор, Скопје, 2000.