

'N RAMAN- EN X-STRAALSTUDIE

VAN

ALKALIMETAALFORMIATE

aangebied deur

OCKERT TOBIAS VAN NIEKERK

Voorgelê ter vervulling van 'n deel van die  
vereistes vir die graad

Magister Scientiae

in

Chemie

in die Fakulteit Wis- en Natuurkunde  
van die

UNIVERSITEIT VAN PRETORIA

PRETORIA

Januarie 1987

**Opgedra aan my Ouers**

I N H O U D S O P G A W E

	<b>Bladsy</b>
<b>BEDANKINGS</b>	(iii)
<b>SAMEVATTING/SUMMARY</b>	(iv)
<b>1. INLEIDING</b>	1
<b>2. FASE-OORGANGE</b>	4
2.1 Inleiding	4
2.2 Strukturele oorwegings en meganismes	4
2.3 Eienskappe en gebruike van materiale en fase-oorgange	5
2.4 Termodinamiese bespreking	6
2.4.1 Lord Landau teorie van tweede-orde oorgange	7
2.5 Histerese by fase-oorgange	9
2.6 Strukturele klassifikasie en voorspelling van fase-oorgange	10
2.6.1 Oorgange wat primêre-koördinasie behels	10
2.6.2 Oorgange wat sekondêre-koördinasie behels	11
2.6.3 Oorgange wat wanorde behels	11
2.6.4 Oorgange wat 'n verandering in bindingstipe tot gevolg het	11
2.7 Politipisme	11
<b>3. KARAKTERISERINGSMETODES WAT GEBRUIK IS</b>	12
3.1 Ramanspektroskopie	13
3.2 X-straalpoierdiffraksie	16
3.3 Termiese analise	17

	<b>Bladsy</b>
<b>4. DIE KRISTALLOGRAFIESE EN SPEKTROSKOPIESE EIENSKAPPE VAN NATRIUM-, KALIUM- EN LITIUMFORMIATE</b>	20
4.1 'n Literatuurstudie oor die eienskappe van Natrium- en Kaliumformiaat	20
4.1.1 Kristalstrukture	20
4.1.2 Termiese ontbinding	21
4.1.3 Fase-oorgange	22
4.1.4 Raman- en IR-spektra	
4.2 Resultate Behaal met Natrium- en Kalium formiate	23
4.2.1 X-straalpoeiendiffraksie	23
4.2.2 Termiese analise	26
4.2.3 Vibrasiespektroskopie	30
4.3 Litiumformiaat	49
4.3.1 Die Eienskappe van Litiumformiaatmonohidraag en Anhidriese Litiumformiaat in die Literatuur	49
4.3.2 Huidige Onderzoek van $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{LiCHO}_2$	51
<b>5. EKSPERIMENTEEL</b>	56
5.1 X-straalpoeiendiffraksie	56
5.1.1 Monsterhouers	57
5.1.2 Poeierpatroon van $\text{K}/\text{NaHCO}_2$ Fase (I)	58
5.1.3 Onderkoelde Fase I	58
5.1.4 Gedrag van $\text{NaHCO}_2$	59
5.1.5 Onderkoeling van $\text{NaCHO}_2$ (I)	60
5.2 Ramanspektroskopie	62
5.3 Termiese analise	66
<b>6. SAMEVATTING EN GEVOLGTREKKINGS</b>	68
<b>VERWYSINGS</b>	72

- (iii) -

**BEDANKINGS**

Ek wil net graag die volgende persone en instansies bedank:

- 1) Prof A M Heyns vir sy geduld en hulp om die tesis voltooi te kry.
- 2) Dr P W Richter vir sy hulp rondom die X-straalpoeliefraaksie-werk.
- 3) Die NMNI van die WNNR vir die gebruik van hulle X-straalpoeliefraaksie- en rekenaarfasiliteite.
- 4) Mnr A Streicher vir die maak van sekere monsterhouers.
- 5) Mev A Kok vir die tik van die tesis.

### SAMEVATTING

Die kristallografiese en spektroskopiese eienskappe van die alkalimetaalformiate is ondersoek, met veral klem op die termiese gedrag van hierdie soute. X-straalpoeierdiffraksie, Ramanspektroskopie en termiese analises is as ondersoekmetodes gebruik. NaHCOO en KHCOO ondergaan eerste-orde fase-oorgange by hoëre temperature, terwyl LiHCOO·H<sub>2</sub>O as die monohidraat bestaan by kamertemperatuur, dehidreer met verhitting en ook 'n fase-oorgang by verdere verhitting ondergaan. Dit was moontlik om al hierdie anhidriese verbindings na Fase I te laat oorgaan en die fase dan te onderkoel sodat dit by kamertemperatuur ondersoek kan word. Dit was nie moontlik om kristalstrukture vir Fase I te voorspel nie, maar heelwat van die kenmerke van hierdie fase word bespreek. In die geval van KHCOO en LiHCOO is die II-I fase-oorgang vir die eerste keer met behulp van spektroskopiese metodes ondersoek. Die polimorfisme van hierdie verbindings is kompleks en die moontlikheid van die bestaan van addisionele fases, bo en behalwe I en II, word bespreek.

### SUMMARY

The crystallographic and spectroscopic properties of the alkali metal formiates are investigated, with particular emphasis on the thermal behaviour of these salts. X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy and thermal analysis have been used as means of investigation. NaHCOO and KHCOO undergo first-order phase transitions at higher temperatures, while LiHCOO·H<sub>2</sub>O exists as the monohydrate, is then dehydrated upon heating and undergoes a phase transition on the further application of heat. It was possible to transform all the anhydrous compounds to Phase I, then undercool it so that it could be studied at ambient conditions. It was not possible to predict crystal structures for Phase I, however many properties of this phase are discussed. In the case of KHCOO and LiHCOO, the II-I phase transition was studied with spectroscopic methods for the first time. The polymorphism of these compounds is complex and the possibility that additional phases exist, over and above Phase I, is discussed.

## HOOFSTUK I

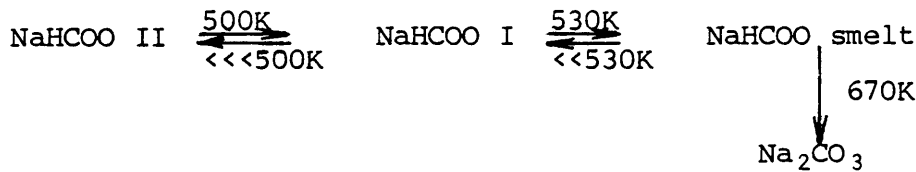
### INLEIDING

Die formiate van litium, natrium en kalium is vir reeds meer as vyftig jaar bestudeer (1, 14, 15) en veral die afgelope twee deka-des is daar baie oor hulle eienskappe publiseer. Die formiate is veral van belang omdat hulle tussenprodukte vorm wanneer alkohole en aldehiede adsorbeer word op metaaloksiedoppervlaktes by hoë tem-perature, en 'n studie van hulle termiese gedrag dus aanleiding kan gee tot die ontrafeling van die reaksiemeganismes (18). Dieselfde geld ook wanneer organiese sure ontbind word met behulp van metaal-kataliste by hoë temperature en metaalsoute (waaronder formiate) vorm as tussenprodukte (18). Die formiaatioon is 'n baie interes-sante ioon vanuit 'n akademiese oogpunt aangesien dit op baie ver-skillende wyses gebind kan word aan 'n metaalioon soos later aange-toon word, sodat dit met reg verwag kan word dat die formiaatver-bindings verskillende strukture kan hê in die vastetoestand. Die polimorfisme van formiaatverbinding is dus van groot belang in hierdie studie en is die fase-oorgange in die alkalimetaalformiate ook noukeurig bestudeer met behulp van spektroskopiese en kristal-lografiese metodes.

Die metaalformiate word soms in twee klasse verdeel volgens die wyse waarop hulle ontbind by hoë temperature, naamlik

1.  $2\text{MHCOO} \rightarrow \text{M}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$   
M = alkali metaal
2.  $\text{M}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{M} + \text{H}_2 + 2\text{CO}_2$   
M = metale soos bv. koper

Die formiaatverbinding wat in hierdie studie ondersoek is, behoort natuurlik tot die eerste klas en indien natriumformiaat as voorbeeld gebruik word, vind die volgende veranderings plaas as die verbinding verhit word, naamlik (12,13):



Die kristalstruktuur van NaHCOO II is bekend (4) terwyl dit nie die geval is in NaHCOO I nie. Enkelkristal X-straalmetodes kan nie gebruik word om die kristalstruktuur van NaHCOO I vas te stel nie, aangesien die kristalle by die II-I fase-oorgang vernietig word. Gevolglik kan spektroskopiese en poeier-X-straalmetodes waardevolle inligting verskaf oor nie net die aard van die fase-oorgang nie, maar ook oor die struktuur van hierdie fase. Dieselfde geld ook vir die termiese gedrag van KHCOO. In die geval van  $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  is dit interessant om waar te neem watter veranderings intree indien hierdie hidraat dehidreer word by hoër temperature en dan ook hoe die anhidriese fases struktureel en andersins vergelyk met die Na- en K-formiate. Dit is veral van belang om die M-O bindings (M = Li, Na, K) te ondersoek aangesien dit 'n aanduiding kan gee van die graad van ioniese aard van die verbinding.

Die ondersoekmetodes wat in hierdie studie gebruik is, is hoofsaaklik Ramanspektroskopie en poeier X-straalmetodes, terwyl tot 'n mindere mate ook van infrarooi en termiese analise metodes gebruik gemaak is. Die rede waarom Ramanspektroskopie gebruik is, is omdat geen monstervoorbereiding gedoen hoef te word nie, die monsters kan eenvoudig in kapillêre buisies verseël word en die opnames sodoende gemaak word. In die geval van infrarooispektroskopie verskaf monstervoorbereiding heelwat probleme aangesien KHCOO byvoorbeeld reaksies ondergaan met die KBr en ander materiale wat vir die monsters gebruik word terwyl die aanwending van druk ook aanleiding gee tot die vorming van verskillende fases in hierdie verbinding (42). Verder veroorsaak die aanwesigheid van vog in die monsters ook allerhande veranderinge en is dit moeilik om die monsters volkome droog te hou indien monstervoorbereiding vir infrarooispektroskopie gedoen word. Die gebruik van X-straalpoeiermetodes in hierdie studie is voor-die-hand-liggend en dit behoort 'n belang-



rike hulpmiddel te wees in die bepaling van die eienskappe van die formiate.

Aangesien fase-oorgange 'n belangrike aspek is van hierdie ondersoek, word meer agtergrond daaroor gegee in hoofstuk 2 en in hoofstuk 3 word die eksperimentele metodes wat in die ondersoek gebruik is, nader toegelig. In hoofstuk 4 word die resultate van die ondersoek bespreek, in hoofstuk 5 word meer besonderhede gegee oor die eksperimentele tegnieke, en in hoofstuk 6 word die belangrikste gevolgtrekkings opgesom.

## HOOFSTUK 2

### FASE-OORGANGE

#### **2.1 Inleiding**

'n Fase is stabiel as sy vrye energie 'n minimum is by spesifieke termodinamiese kondisies. Termodinamiese kondisies is veranderlikes soos volume, druk, temperatuur en energie. As 'n fase by 'n bepaalde minimum bestaan maar daar is nog verdere laer minima onder dieselfde termodinamiese kondisies en hulle is geskei van mekaar met 'n energieversperring, is die fase metastabiel (2).

Eerste-orde fase-oorgange kan deur die klassieke Clapeyron vergelyking voorgestel word. Dit behels die diskontinuiteite in die eerste afgeleides van Gibbs-vrye energie soos entropie en volume. By eerste-orde afgeleides kruis die vrye-energie oppervlakte  $G(P,T)$  van die twee fases skerp by die oorgangstemperatuur.

By tweede-orde fase-oorgange word daar 'n verandering in warmtekapasiteit, saampersbaarheid en termiese uitsettingkoëffisiënt waargeneem by die oorgangstemperatuur. By die sogenaamde  $\lambda$ -oorgange (soms by tweede-orde fase-oorgange gegroepeer) neig die warmtekapasiteit na oneindig.

Baie oorgange is van gemengde orde en het eienskappe van al-twee. By termiese oorgange het die hoë-temperatuur fase hoër simmetrie en hoër wanorde. Dit is dikwels moeilik om relatiewe termodinamiese stabiliteite aan polimorfe toe te ken omdat stabiliteite deur die teenwoordigheid van onsuiverhede, verandering in stoigiometrie, oppervlakte, partikelgrootte ens. beïnvloed word.

#### **2.2 Strukturele oorwegings en meganismes**

Die kristalstruktuur van 'n verbinding vorm 'n belangrike basis vir die begrip van die meganisme van 'n fase-oorgang. Die nuwe fase mag verbind wees aan die oorspronklike fase op baie verskillende wyses. Die oorgang mag gepaardgaan met die verandering in die primêre koördinasie of verandering van die elektroniese struktuur of bindingstipe. 'n Deeglike studie van die strukture maak die begrip van die meganisme duidelik (2).

Die meganisme van fase-oorgange is gewoonlik op die basis van kernvorming en kerngroei gebaseer. Verder kry mens 'n orde-wanorde oorgang met  $R \ln(w_2/w_1)$  waar  $w_2$  en  $w_1$  die aantal konfigurasies in die wanordelike en ordelike fases is.

Glasoorgange is ook 'n tweede-orde oorgang wat soms ook voorkom as gesmelte soute uitkristalliseer. By 'n verdere tipe meganisme, wat veral by organiese materiale voorkom, word 'n mesofase verkry wat 'n vloeibare kristal tot gevolg het. 'n Mesofase word soms ook 'n vloeibare kristallyne fase genoem.

### 2.3 Eienskappe en gebruike van materiale en fase-oorgange (2)

Fase-oorgange in vaste stowwe het baie keer interessante veranderinge in die eienskappe van materiale tot gevolg. By magnetiese eienskappe het 'n fase-oorgang die oorgang van 'n ferro-, antiferro of ferromagnetiese fase na 'n paramagnetiese toestand tot gevolg. By elektroniese fase-oorgange bring dit 'n verandering van ferro- of antiferroelektriese toestand na 'n para-elektriese toestand mee. Fase-oorgange kom tipies by die volgende tipe verbindings voor: Binêre halides, anorganiese nitriete, nitrate, karbonate, anorganiese sulfate, fosfate, chromate en perchlorate, oorgangsmetaal oksiedes en sulfiedes, perovskiete, spinelle en ander magnetiese materiale, ferroelektroliete en supergeleiers.

Volgens Goodenough (40) kan die toepassing van fase-oorgange in groepe geklassifiseer word:

- i) Die vorming en/of beweging van mobiele grense tussen twee of meer fases wat saam bestaan onder 'n kritiese temperatuur  $T_C$
- ii) Verandering in die fisiese eienskappe as die temperatuur  $T_C$  nader
- iii) Verandering in die eienskappe by  $T_C$
- iv) Metastabiele fases wat verkry word deur die kinetika van kernvorming of diffusie te beheer wat nodig is om dit te verander na stabiele fases.

Hierdie groepe vind die volgende toepassings:

- i) Ferroelektriese-, ferroelastiese-, ferromagnetiese-materiale; vloeibarekristalle; supergeleiers.
- ii) Afwaartse verskuiwing van optiese vibrasie wat gebruik word by dielektriese detektors (sg. 'soft mode'). Temperatuurafhanklikheid van spontane magnetisasie in ferromagnete wat gebruik word in ferromagnetiese detektor.
- iii) Gebruik latente hitte vir die stoor van energie. Eerste-orde magnetiese oorgange vir skakelaars. Semigeleier-metaal-oorgange kan gebruik word as stroombreker, voltverdeler, of optiese skakels.
- iv) Verharding van staal met behulp van koolstof.

## 2.4 Termodinamiese bespreking

Tydens 'n fase-oorgang ondergaan termodinamiese eenhede soos entropie, volume, warmtekapasiteit diskontinue veranderings terwyl die vrye energie-verandering kontinu bly. Die fase-oorgang is van dieselfde orde as die afgeleide van die Gibbs-vrye-energie wat 'n diskontinue verandering toon by oorgang.

$$\begin{aligned}
 G &= H-TS = E+PV-TS \\
 dG &= dE+PdV+VdP-TdS-SdT \\
 &= VdP-SdT
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T = V\beta \quad \left(\frac{\delta^2 G}{\delta P \delta T}\right) = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = V\alpha \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_P = -\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \frac{-C_p}{T} \quad (2.3)$$

$C_p$ -warmtekapasiteit,  $\alpha$ -termiese volume uitsetting;

$\beta$  - saampersbaarheid.

G - Vrye energie      H - Entalpie      T - Temperatuur

S - Entropie      E - Energie      P - Druk      V - Volume

'n Fase-oorgang waar 'n diskontinue verandering geskied by volume en entropie is 'n eerste-orde oorgang en 'n fase-oorgang waar 'n diskontinue verandering by warmtekapasiteit, volume uitsetting of saampersbaarheid geskied, is 'n tweede-orde oorgang. By 'n eerste-orde oorgang is die verandering by warmte-kapasiteit, volume-uitsetting en saampersbaarheid uit die aard van die saak ook diskontinu.

#### 2.4.1 Lord Landau teorie van tweede-orde oorgange

Tydens 'n tweede-fase oorgang bly die entropie en volume van die sisteem kontinu terwyl die warmtekapasiteit en termiese uitsettingskoëffisiënt diskontinue verandering ondergaan.

Die oorgang van 'n hoë- na 'n lae-temperatuur gaan met 'n ordeningsproses gepaard. In die geordende minder simmetriese lae temperatuur fase van die materiaal, is dit moontlik om 'n ordeparameter te identifiseer. Die parameter verminder kontinu met temperatuur en word nul by oorgangstemperatuur. Die wanordelike hoë temperatuur-fase het hoër simmetrie. (Die verandering in kristalstruktuur met latente warmte effekte kan as die nodige kriteria geneem word by 'n eerste-orde fase-oorgang. Die simmetrie van die twee fases het nie enige ooreenkomste nie terwyl daar wel ooreenkomste moet wees by 'n tweede-orde oorgang).

Die vrye energie kan in terme van 'n orde parameter,  $\xi$  geskryf word. Vir klein waardes van  $\xi$  (naby die fase-oorgang temperatuur) kan die vrye energie  $\phi(P, T, \xi)$  geskryf word as:

$$\phi(P, T, \xi) = \phi_0(P, T) + a\xi + b\xi^2 + c\xi^3 + d\xi^4 + \dots$$

met  $\phi_0(P, T)$ ,  $a, b, c, d$  as konstantes.

Die verandering in teken van  $\xi$  verander nie die toestand van die liggaam nie.

As die  $\phi(P, T, \xi)$  nie mag verander met die verandering in teken van  $\xi$  nie, moet die koëffisiënte van die onewe magte van  $\xi$  gelyk wees aan nul, dus:

$$\phi(P, T, \xi) = \phi_0(P, T) + b\xi^2 + d\xi^4 + \dots$$

Die ewewigswaarde van die "long-range" orde-parameter word verkry deur:

$$\left(\frac{\delta\phi}{\delta\xi}\right)_{P,T} = \xi(b+2d\xi^2) = 0 \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\delta^2\phi}{\delta\xi^2}\right)_{P,T} = (b+6d\xi^2) > 0 \quad (2.5)$$

Uit (2.4) volg dat  $\xi = 0$  en  $\xi^2 = -b/2d$ .  $\xi = 0$  dui op die wanordelike toestand en uit (2.5) volg dat  $b > 0$  aan een kant van die fase-oorgang. As  $\xi^2 = -b/2d$  in (2.5) gestel word moet  $b < 0$  wees vir die geordende fase,  $b$  verander dus van teken deur 'n tweede-orde fase-oorgang. Omdat  $b$  negatief is in die geordende fase moet  $d$  positief wees  $-b/2d = \xi^2 > 0$ .

As aanvaar word dat  $b$  lineêr met temperatuur verander, vind ons dat naby die oorgang is

$$b(P,T) = B(T-T_C) \quad (2.6)$$

met  $T_C$  die "kritiese" of oorgangstemperatuur

$$\text{dus is } \xi^2 = -b/2d = -B(T-T_C)/2d \quad (2.7)$$

As die hoër orde temperatuur uitgelaat word, lyk die afgeleides van entropie en warmtekapasiteit soos volg.

$$S = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{P,\xi} = S_0 - \xi^2 \left(\frac{\partial b(P,T)}{\partial T}\right)_{P,\xi} \quad (2.8)$$

By die fase-oorgangstemperatuur is  $\xi = 0$  en  $S = 0$ . Onder die oorgangstemperatuur is

$$S = S_0 + \frac{b(P,T)}{2d} \left(\frac{\delta b(P,T)}{\delta T}\right)_{P,\xi} = S_0 + \frac{B^2}{2d} (T-T_C) \quad (2.9)$$

Vergelykings 2.8 en 2.9 verseker 'n kontinue verandering van entropie. Omdat  $C_p = T(\delta S/\delta T)_{P,\xi}$  het ons twee fases by die oorgang

$C_p = (\delta S_0/\delta T)_p = C_{p0}$  en  $C_p = C_{p0} + B^2 T_C/2d$  aan elke kant van die oorgang.

$$\Delta C_p = B^2 T_C/2d \text{ wat 'n eindige waarde is.}$$

Soortgelyke vergelykings vir  $\Delta\alpha$  en  $\Delta\beta$ , wat in 2.2 voorkom, kan verkry word deur uitdrukkings in volume in plaas van entropie te gebruik.

## 2.5 Histerese by fase-oorgange

Histerese is 'n algemene eienskap van termiese- sowel as druk-oorgange van die eerste-orde. Dit kom voor as 'n verskil in die oorgangstemperatuur of -druk in die heenwaartse en terugwaartse rigtings. As histerese voorkom dui dit daarop dat die oorgang nie plaasvind by die punt waar die vrye energie presies gelyk is nie. So 'n situasie kan voorkom as gevolg van twee moontlike redes.

1) Die eerste is die formasie van 'n hibridiese- of basterkristal waar die twee fases gelyktydig bestaan binne 'n algemene patroon van oriëntasie. In so 'n geval moet addisionele faktore in aanmerking geneem word naamlik spanningsenergie( $\epsilon$ ) en tussenvlak-kige energie( $\eta$ ). Die Gibbs funksie vir die twee gelyktydig-bestaande fases kan geskryf word as

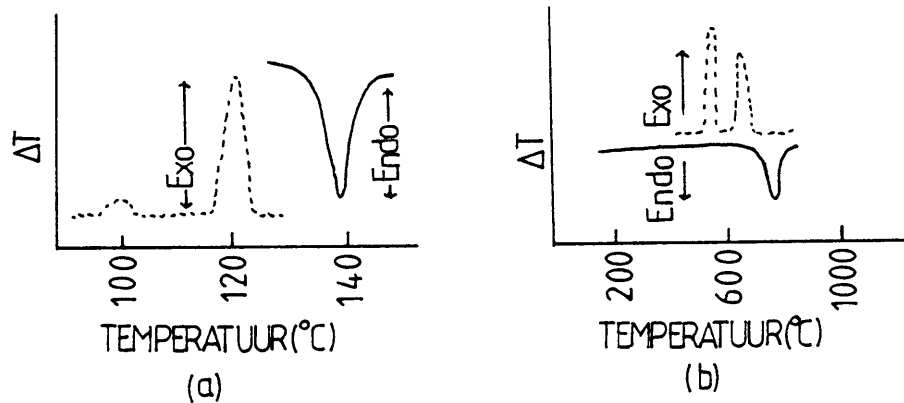
$$G_I = G(P, T, \epsilon_{12}, \eta_{12})$$

$$G_{II} = G(P, T, \epsilon_{21}, \eta_{21})$$

Volgens Ubbelohde (41) word histerese hoofsaaklik beheer deur die spanningsenergie( $\epsilon$ ) wat in die basterkristal gestoor is. Sodra die spanningsenergie groter as die breekbaarheid van die basterkristal word, sal die nuwe struktuur gevorm word. In die omgewing van  $T_t$  is die  $G(P, T)$  oppervlaktes van die twee fases veronderstel om breër te word, hulle oorgang word vaag oor 'n nou temperatuur gebied. Die toestand waarin die twee fases saam bestaan by 'n temperatuur anders as  $T_t$ , kan maklik 'n metastabiele ewewig wees. Die opheffing van die metastabiele gebied dui die wydte van die histerese aan.

Nog 'n rede vir histerese is kineties van aard. Alhoewel die vrye energieë vir die twee fases gelyk is by  $T_t$ , kan die nuwe fase nie verkern nie as gevolg van kinetiese hindernisse. Daar kan verwag word dat die kinetiese hindernisse wat kernvorming verhoed en dus ook  $\Delta T$  groter sal wees by oorgange waar  $\Delta V$  waardes groot is.

Daar is ook gevalle waar 'n nuwe metastabiele-fase gevorm word as die stof afgekoel word. Dit kan ook as histerese beskou word. Die metastabiele-fases (rombohedrale(III) fase van  $\text{KNO}_3$  en tetragonale  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) kom slegs voor by die afkoelingsdeel van die lopie. Die voorkoms van die metastabiele-fases kom moontlik voor as gevolg van die verskille in spannings tussen heenwaartse en terugwaartse stappe. (Fig. 2.1)



**Figuur 2.1**

DTA kurwes van a)  $\text{KNO}_3$  en b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wat histerese aantoon in die vorm van metastabiele fases. Soliede lyn toon verhitting en stippellyn afkoeling aan (2).

## 2.6 Strukturele klassifikasie en voorspelling van fase-oorgange

Wanneer 'n vaste stof 'n fase-oorgang ondergaan as gevolg van termiese energie absorpsie sal die nuwe fase 'n hoër interne energie hê. In die hoë-temperatuurfase sal die bindings tussen aangrensende atome swakker wees as by die lae temperatuur-fase. Dit het 'n verandering in die eienskappe van die aangrensende atome (primêre-koördinasie) of die naasliggende atome (sekondêre-koördinasie) tot gevolg. Oorgange waar daar verandering in primêre-koördinasie is sal meer drastiese energie verandering wees as by oorgange met verandering in sekondêre koördinasie.

Volgens Buerger kan fase-oorgange soos volg geklassifiseer word (2).

### 2.6.1 Oorgange wat primêre-koördinasie behels

Veranderinge in primêre-koördinasie kan eerstens herkonstruktief van aard wees wat traag verloop as gevolg van hoë aktiverings-



energie. Daar is geen strukturele ooreenkoms tussen die twee fases nie. Tweedens kan dit dilatasioneel plaasvind waar die hoof-simmetrie-as dieselfde bly bv. CsCl wat van CsCl-struktuur na 'n NaCl verander.

#### 2.6.2 Oorgange wat sekondêre-koördinasie behels

Veranderinge in sekondêre-koördinasie kan eerstens rekonstruktief wees soos by primêre-koördinasie of dit kan distorsioneel wees, waar die hoër temperatuur-fase oop is.

#### 2.6.3 Oorgange wat wanorde behels

Hierdie veranderinge kan ook in twee klasse verdeel word, naamlik rotasie en substitusie. Eersgenoemde is vinnige oorgange terwyl laasgenoemde stadig plaasvind.

2.6.4 Oorgange wat 'n verandering in bindingstipe tot gevolg het.

### 2.7 Politipisme

Politipisme kan as 'n een-dimensionele polimorfisme gesien word waar verskillende politipes verskil in die eenheidsel konstantes van een van die drie rigtings. Dit kom voor by diggepakte en laag-strukture. Slegs tweede of hoër koördinasies verskil in politipes. Die primêre-koördinasie bly dieselfde in verskillende politipes. Die verskille tussen politipes lê in die rangskikking van die lae bv. ABCACB of ABCBACABAC.

### HOOFSTUK 3

#### KARAKTERISERINGSMETODES WAT GEBRUIK IS

##### Inleiding

Karakterisering is 'n essensiële deel van alle ondersoeke in vastetoestandchemie en materiaalwetenskap. Die onderskeie aspekte van karakterisering behels die volgende:

- (i) Die bepaling van die chemiese samestelling en die homogeniteit van die samestelling van die monster.
- (ii) Die bepaling van onsuiverhede wat die eienskappe van die monster kan beïnvloed.
- (iii) Die bepaling van die struktuur wat die kristalliniteit van die monster vasstel, die kristalsisteem, eenheidsel en waar moontlik die atoomkoördinate en bindinge eienskappe.
- (iv) Die aard en konsentrasie van die defekte ("imperfections") wat die eienskappe van die monster bepaal.

Terwyl dit bykans nie moontlik is vir 'n enkele navorser om 'n volledige karakterisering van 'n gegewe vaste stof uit te voer nie, kan 'n studie in vastetoestandchemie beswaarlik onderneem word sonder 'n minimumvlak van karakterisering van die stowwe wat ondersoek word. Dit is natuurlik ook die geval in hierdie ondersoek waar daar tot 'n groot mate gesteun is op karakteriseringsmetodes om die eienskappe van die formiate te bepaal. Chemiese analitiese metode is gebruik om die chemiese samestelling van die monsters vas te stel, en Ramanspektroskopie en X-straalmetodes is gebruik om die strukturele eienskappe van die formiate mee te bepaal en as gevolg van die voortdurende verwysing na hierdie gesofistikeerde instrumentele tegnieke in die res van hierdie studie, volg daar nou 'n kort opsomming van hierdie tegnieke. Dit is geensins die bedoeling om volledige uiteensettings te gee van die teoretiese agtergrond, instrumentele tegnieke en toepassingsmoontlikhede van

hierdie tegnieke nie maar bloot net om kortliks aan te toon waarom en hoe die tegnieke in hierdie studie gebruik is.

### 3.1 Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie (3) het te doen met die verstrooiing van lig. As lig deur 'n medium gaan waar stof aanwesig is kan die baan wat die ligstraal volg waargeneem word. Die golflengte van die lig wat so verstrooi word is van dieselfde golflengte as die oorspronklike ligstraal.

In 1928 het 'n Indiese wetenskaplike C.V. Raman, die ontdekking gemaak dat die verstrooide lig nie alleen die straling vertoon wat aanwesig in die bron is nie, maar ook straling vertoon van ander golflengtes wat nie aanwesig is in die ligbron nie.

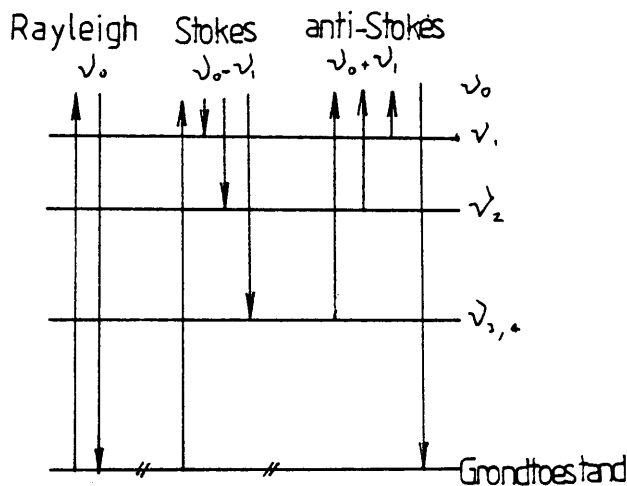
As 'n ligstraal dus op 'n molekule inval, kan twee tipes botsings plaasvind. Die eerste tipe is elastiese botsings waar geen energie deur die fotone aan die molekule afgegee of die molekule opgeneem word nie. Dit staan ook as Rayleigh-verstrooiing bekend. Die tweede tipe is onelastiese botsings. Dit vind plaas as fotone energie afgee of opneem van die molekule. Dit beteken dus dat benewens die energie wat onveranderd bly, daar 'n klein persentasie van die lig kan verander wat in wisselwerking getree het met die molekule wat ondersoek word. Dit word die Ramaneffek genoem en is baie swak (intensiteit is  $\sim 10^{-7}$  van die invallende lig se intensiteit.)

Indien 'n molekulêre sisteem blootgestel word aan 'n stimulus sal dit vibreer. In die geval van infrarooibestraling sal 'n molekule wat uit twee verskillende atome bestaan se vibrasies versterk word. Die voorwaarde hiervoor is dat infrarooistraling net in wisselwerking kan tree met vibrasies waarin daar 'n verandering in die dipoolmoment is en by die molekule wat uit twee verskillende atome bestaan, bestaan 'n dipoolmoment wel.

Dit is egter moontlik om by 'n nie-polêre molekule ook 'n dipool te induseer. 'n Molekule kan dus permanent dipoolmoment hê, of 'n geinduseerde dipoolmoment verkry deur die werking van 'n eksterne elektriese veld. Die polariseerbaarheid van 'n molekule bepaal of

'n geïnduseerde dipoolmoment wel verkry kan word en indien wel, hoe moeilik of hoe maklik dit gedoen kan word. Onelastiese botsings met fotone kan 'n geïnduseerde dipoolmoment tot gevolg hê en gevolglik gee dit aanleiding tot die Ramaneffek. Die Ramaneffek meet dus polariseerbaarheid van molekules.

Infrarooistrale kan dus deur 'n molekule geabsorbeer word. By Ramanspektroskopie word die molekule bestraal met 'n hoë-energie-straling van 'n frekwensie wat baie hoër is as die vibrasiefrekwensies van die molekule. 'n Opgewekte toestand word verkry waarvandaan die molekule sal ontspaan na dieselfde toestand as voorheen (Rayleighverstrooiing) of na 'n ander vlak (Ramanverstrooiing). Opwekking kan plaasvind uit die grondtoestand na 'n opgewekte-toestand (Stokesspektrum) of van 'n opgewekte-toestand terugval na die grondtoestand (Anti-Stokes-spektrum).



**Figuur 3.1**  
Ramanverstrooiing

Die besetting van die energievlakke van 'n molekule word beheer deur die Boltzmann distribusievergelyking wat beteken dat die hoëre energievlakke tot 'n baie kleiner mate beset sal wees as die laere energievlakke. Dit beteken dat die anti-Stokeslyne, wat hulle oorsprong het in hoëre energievlakke (Fig. 3.1) aansienlike kleiner intensiteite sal hê as die Stokeslyne, wat hulle oorsprong het in die grondvlakke. Aangesien dit alreeds aangedui is dat die Ramaneffek baie swak is, sal die intensiteite van die anti-Stokes-

lyne so gering wees, dat hulle nie altyd goed waargeneem kan word nie. Gevolglik is dit gebruiklik om die Stokeslyne in 'n spektrum te meet.

Die swak intensiteit van die Ramaneffek was dan ook in die verlede een van die hoofoorsake dat Ramanspektroskopie baie minder gewild geraak het as infrarooispektroskopie vir die karakterisering van verbindings, en dit ten spyte van baie besliste voordele wat Raman besit. 'n Kwikboog ("Toronto-boog") is gebruik as ligbron en fotografiese deteksiemetodes is gebruik om die verskuiwing van lyne waar te neem. 'n Opname van 'n eenvoudige spektrum soos byvoorbeeld die van  $\text{CCl}_4$  kan tot 24 uur duur, en aangesien soortgelyke opnames met dubbelstraal-infrarooispektrometers enkele minute geduur het, het Ramanspektroskopie feitlik in onbruik verval. In die middel van die sestigerjare het lasers kommersieel beskikbaar geraak, en 'n groot omwenteling in Ramanspektroskopie teweeggebring. 'n Laserstraal veroorsaak monokromatiese lig (lig van net een golflengte) met 'n baie hoë intensiteit wat op 'n baie klein oppervlakte (0,5 mm) ingestel kan word. Verder het daar in die sestigerjare ook groot ontwikkelings gekom op die gebied van elektronika, met die gevolg dat fotovermenigvuldigers en ander elektroniese hulpmiddels as deteksiesisteme gebruik word, wat groot voordele vir Ramanspektroskopie beteken het.

Sommige van die voordele in hierdie studie van Ramanspektroskopie is die volgende:

- (i) Geen monstervoorbereiding is nodig nie. Dit het veral voordele by die opname van spektra van  $\text{KHCOO}$  beteken, aangesien dit bekend is dat hierdie verbinding gedurende monstervoorbereiding vir infrarooi-opnames, allerhande eienaardige gedragspatrone gevolg het wat nie sondermeer bevredigend verklaar kon word nie (42). In die geval van Ramanspektroskopie, kan die verbinding direk in 'n kapilêre buisie geplaas word, en opnames gemaak word.
- (ii) Aangesien geen matriks gebruik word vir die monster nie, kan die spektra van verbindings in die vastetoestand met eweveel gemak opgeneem word as in die gesmelte toestand. Dit het groot voordele ingehou in hierdie studie waar  $\text{NaHCOO}$  en  $\text{KHCOO}$

se spektra ook in die gesmelte toestand opgeneem is. Met infrarooispektroskopie is dit nie sondermeer moontlik nie.

- (iii) Die aanwending van temperatuur en druk op die monsters is baie eenvoudiger in Ramanspektroskopie as in infrarooispektroskopie. Aangesien geen matriks in Ramanspektroskopie gebruik is vir monstervoorbereiding nie, is daar dus ook nie die gevaar van interaksie tussen die monster en die medium by hoëre temperature nie. Dit is een van die nadele van infrarooispektroskopie dat reaksies tussen byvoorbeeld KBr-plaatjies wat gebruik word om die spektra op te neem, en die monsters plaasvind.
- (iv) Ramanspektroskopie is, soos infrarooispektroskopie, baie gevoelig vir veranderinge in die kristalstrukture van verbindings, en maak dit dus 'n uiters geskikte ondersoekmiddel om fase-oorgange te bestudeer. Dit is een van die hoofredes waar Ramanspektroskopie hoofsaaklik in hierdie studie gebruik is, veral omdat geen strukturele gegewens oor sommige van die fases van NaHCOO en KHCOO bekend is nie.

### 3.2 X-straalpoeliefraaksie

Die volledige beskrywing van die struktuur van 'n vaste stof behels die bepaling van die kristalsisteem, ruimtiegroep, eenheidsel-dimensies, atoomkoördinate en die elektrondigtheidverspreiding rondom die atome. Ten einde hierdie informasie te bekom, word diffraksie gebruik wat X-strale, elektrone of neutrone behels. Die diffraksievoorwaarde is die welbekende Braggvergelyking  $n\lambda = 2d \sin \theta$  waar  $\lambda$  die golflengte van die straling is,  $d$  die spasiëring tussen die atomiese vlakke in 'n kristal en  $\theta$  die Bragghoek. Van die verskillende diffraksietegnieke wat beskikbaar is, is X-straaldiffraksie by verre die populêrste en word op 'n roetinebasis gebruik vir karakterisering sowel as vir volledige struktuuropklarings.

Die drie standaardmetodes vir X-straaldiffraksie is:

- (i) die Laue-metode wat 'n stilstaande enkelkristal en 'wit' X-strale behels;

- (ii) die roterende kristalmetode wat 'n roterende kristal behels in 'n straal van monokromatiese X-strale;
- (iii) die poeiermetode wat 'n polikristallyne monster behels wat in 'n straal van monokromatiese X-strale roteer word.

Die Laue-metode kan gebruik word om kristalsimmetrie en oriëntasie mee te bepaal, maar nie vir struktuurbepalings nie. Die tweede metode kan gebruik word om die kristalstruktuur en eenheidselparameters van 'n monster te bepaal. Poeierdiffraksiepatrone gee gereedelik kristalstruktuurdata en X-straalpoeierdiffraktometers word algemeen gebruik vir die identifikasie van kristalstrukture, analyses, ens. terwyl die Guinier fokuserende kamera dikwels gebruik word vir die akkurate bepaling van seldimensies. 'n Tegniek van groot waarde vir vastetoestandchemici is die Rietveld-behandeling van poeier X-straaldiffraksieprofiele (28) of natuurlik alle soortgelyke programme. Geoutomatiseerde struktuurpakkette vir die bepaling van onbekende strukture met hierdie metode is nou verkrygbaar.

Benewens struktuur, gee X-straaldiffraksie baie ander informasie. Byvoorbeeld, poeierdiffraksie is al dikwels in die verlede gebruik vir die indentifikasie van fases, kwantitatiewe analyses van fasemengsels, partikelgrootteanalises, die karakterisering van kristaldefekte (die laaste twee word waargeneem as die lynverbredings) en vastetoestandreaksies. Temperatuurafhanklike X-straaldiffraksiestudies van kristallyne vaste stowwe is baie handig in die bestudering van fase-oorgange, termiese uitsetting en termiese vibrasie-amplitudes of atome in vaste stowwe.

Dit is dus duidelik uit bostaande dat 'n studie soos hierdie een, waar fase-oorgange en fases met onbekende strukture bestudeer word, X-straal poeierdiffraksiemetodes 'n onontbeerlike hulpmiddel is. Veral in die geval waar enkelkristalle vernietig word by 'n fase-oorgang, is poeierdiffraksiemetodes van die allergrootste belang, om meer inligting te bekom oor die strukture van die fase.

### 3.3 Termiese analise

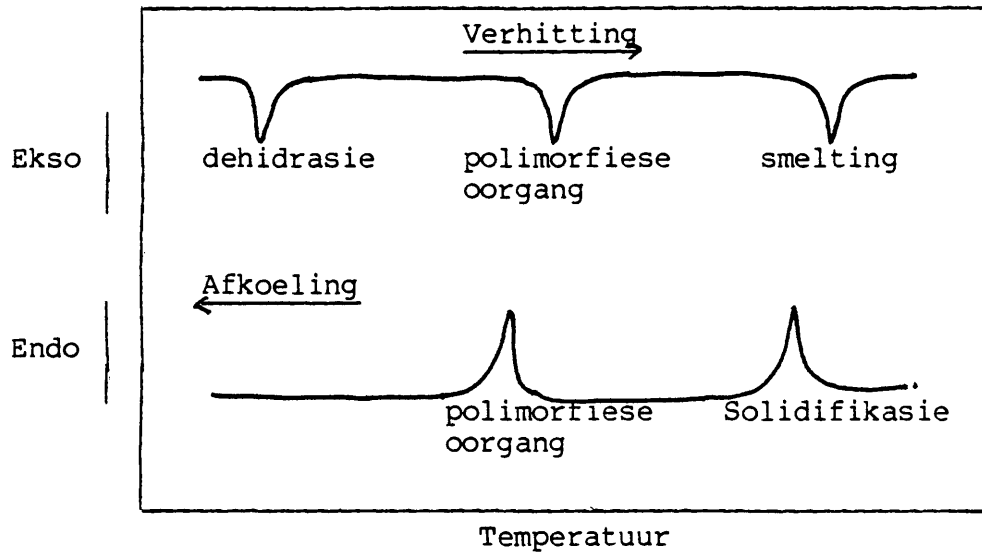
Termiese analise kan definieer word as die bepaling van die

fisiese en chemiese eienskappe van materiale as 'n funksie van temperatuur. In die praktyk word die term, termiese analise, gebruik om sekere spesifieke eienskappe te meet soos byvoorbeeld entalpie, warmtekapasiteit, massas en koëffisiënte van termiese uitsetting. Met moderne instrumentasie kan 'n wye verskeidenheid materiale ondersoek word, soos ook byvoorbeeld die bepaling van massaveranderings van oksosoute en hidrate as hulle by verhitting ontbind. Daar is baie gebruike van termiese analise en hulle sluit in die studie van vastetoestandreaksies, termiese ontbindings, fase-oorgange en die bepaling van fasesdiagramme. Meeste vaste stowwe is 'termies-aktief' op een of ander wyse en kan dus met vrag met behulp van termiese analise bestudeer word.

Die twee hooftegnieke wat gebruik word in termiese analise is termogravimetrie analise (TGA) wat outomaties die verandering in gewig van 'n monster waarneem as 'n funksie van òf tyd of temperatuur, en differensiële termiese analise (DTA) wat die verskil meet in temperatuur,  $\Delta T$ , tussen 'n monster en 'n inerte verwysingsmateriaal as 'n funksie van temperatuur. DTA neem dus veranderinge waar in die hitte-inhoud. 'n Tegniek wat nou verwant is aan DTA is differensiële skanderingskalorimetrie (DSC). In DSC word die apparaat so ontwerp dat 'n kwantitatiewe bepaling gedoen kan word van die entalpieveranderinge wat voorkom in 'n monster as 'n funksie van of temperatuur of tyd.

'n Skematiese DTA-eksperiment wat beide omkeerbare en onomkeerbare prosesse illustreer, word in Fig. 4.5 aangetoon. Indien ons begin met 'n hidraatverbinding, vind dehidrasie eers plaas met verhitting en kom voor as 'n endoterm. Die gedehidreerde materiaal ondergaan 'n polimorfiese oorgang, wat ook endotermies is by 'n hoër temperatuur. Uiteindelik smelt die monster, wat 'n derde endoterm tot gevolg het. Indien die gesmelte sout nou afgekoel word, kristalliseer dit, soos aangedui deur die eksotermiese piek, dan vind die polimorfiese oorgang plaas wat ook eksotermies is, maar rehidrasie vind nie plaas met afkoeling nie. Hierdie diagram toon twee omkeerbare en een onomkeerbare prosesse aan. Dit is ook duidelik dat histerese hiervolgens baie goed bestudeer kan word.





**Fig. 3.2** Sommige skematiese omkeerbare en onomkeerbare veranderings.

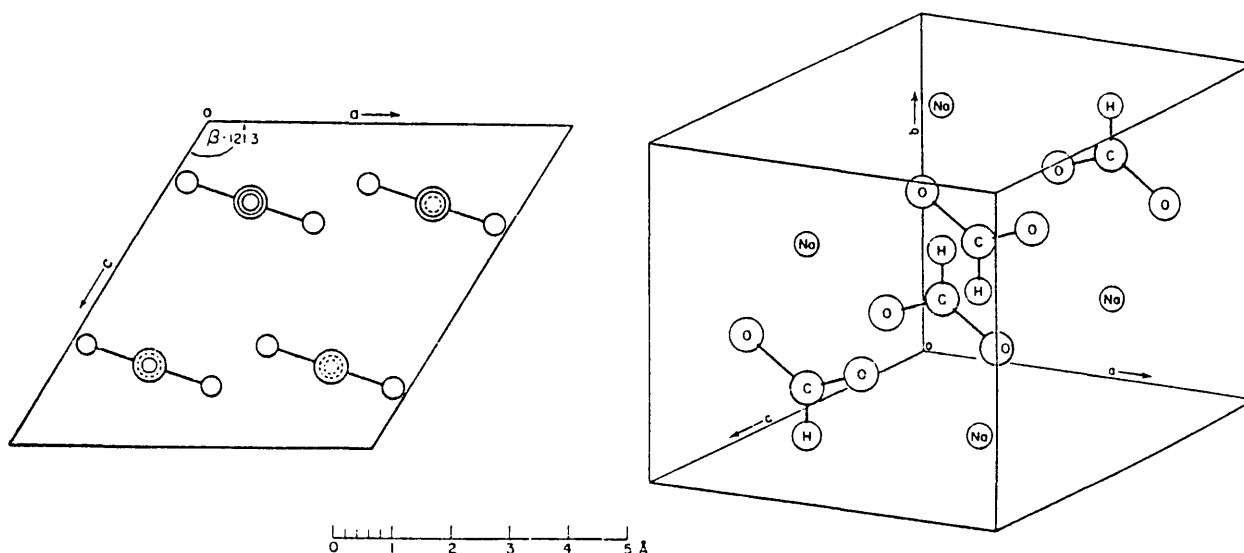
**HOOFSTUK 4**

**DIE KRISTALLOGRAFIESE EN SPEKTROSKOPIESE EIENSKAPPE VAN NATRIUM-,  
KALIUM- EN LITIUMFORMIAAT**

**4.1 'n Literatuurstudie oor die eienskappe van Natrium- en Kaliumformiaat**

**4.1.1 Kristalstrukture**

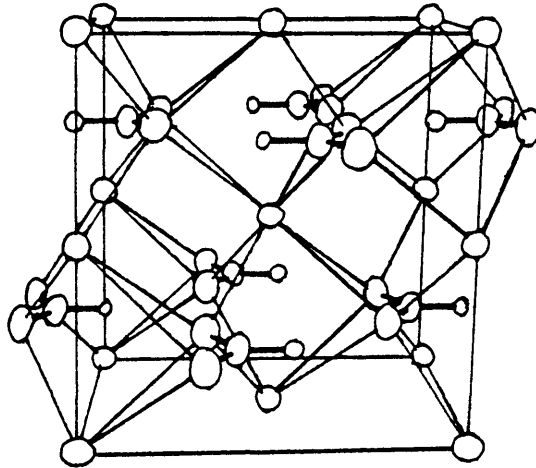
Die kristalstruktuur van  $\text{NaCHO}_2$  is  $C_2/c/C_{2h}^6$  met  $Z = 4$  (30). Die X-straalpoeliediffraksiepatroon is ook gepubliseer (5).  $\text{NaCHO}_2$  is dus monoklinies met  $a = 625,9$ ;  $b = 675,7$ ;  $c = 617,2$  pm,  $\beta = 116,14^\circ$ . Die formiaat het  $C_{2v}$ -simmetrie met  $C-O = 124,6$  pm;  $C-H = 99$  pm en  $\angle OCO = 126,3^\circ$  en  $\angle HCO = 116,9^\circ$ . Die Na-ioon het ses O-buuratome. Die Na- sowel as die formiaat het  $C_2$  simmetrie en die natriumione is sesvoudig gekoördineerd, die Na-O afstande wissel tussen 2.401 en 2.519 (30). Die elektronverspreidings op die verskillende atome dui 'n klein lading op C aan wat suggereer dat verskeie resonansstrukture vir die formiaat bydra tot die totale struktuur.



**Figuur 4.1**

Die kristalstruktuur van  $\text{NaCHO}_2$  (17)

$\text{KHCO}_2$  se kristalstruktuur is  $\text{Cmcm}$  of  $\text{D}_{2h}^{16}$  met  $Z = 4$  (6,7). Daar is dus twee ekwivalente eenhede in die primitiewe eenheidsel.  $\text{KHCO}_2$  is  $\text{D}_{2h}^{16}$  ortorombies met  $a = 588,7$ ,  $b = 679,1$  en  $c = 702,4$  pm. Die formiaatioon het in die kristalle die hoogste moontlike puntsimmetrie wat hy kan inneem naamlik  $\text{C}_{2v}$  met  $\text{C-O} = 124,26$  pm en  $\text{C-H} = 99$  pm. Die K-ioon se puntsimmetrie is  $\text{C}_{2h}$  en is 8-gekoördineerd (Fig. 4.2).

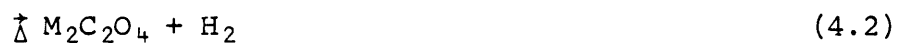


Figuur 4.2

Die Kristalstruktuur van  $\text{KHCO}_2$  (6)

#### 4.1.2 Termiese Ontbinding.

Die termiese ontbinding van K en Na-formiate is breedvoerig bestudeer (8,9). Die ontbinding het die vorming van oksalate en karbonate tot gevolg; na verdere verhitting word die metaaloksied gevorm.



Reaksies 4.1 en 4.2 vind gelyktydig plaas, terwyl reaksies 4.3 en 4.4 afsonderlik en onafhanklik van mekaar en reaksies 4.1 en 4.2 plaasvind.

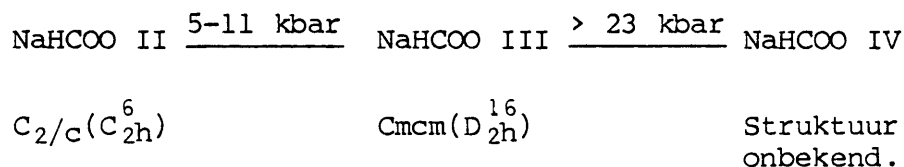
Die ontbinding van die alkali formiate is verder belangrik vir die invloed wat dit op die studie van fase-oorgange kan hê. By  $\text{NaCHO}_2$  is die fase-oorgangstemperatuur  $229^\circ\text{C}$  en sy smeltpunt  $257^\circ\text{C}$ . Die ontbinding begin reeds in die omgewing van die smeltpunt en word aangegee as  $250^\circ\text{C}$ . As daar egter na die termo-analitiese kurwe gekyk word, is dit aan die ander kant duidelik dat die invloed van ontbinding baie klein is. By  $\text{KCHO}_2$  is daar egter nie die gevaar van ontbinding nie, want die fase-oorgangstemperatuur is  $145^\circ\text{C}$ , die smeltpunt  $168^\circ\text{C}$  en begin dit eers ontbind by  $275^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3 Fase-oorgange.

##### 4.1.3.1 Drukafhanklike Fase-oorgange.

Die invloed wat druk het op IR spektra van  $\text{KCHO}_2$  (10) en ander alkali formiate (11) sowel as op die Ramanspektra van  $\text{NaCHO}_2$  (12), is breedvoerig ondersoek.

Drie verskillende fases van  $\text{NaHCOO}$  is deur Hamann en Spinner waargeneem (11) tot by drukke van 49 kbar by kamertemperatuur, terwyl Dehnicke en medewerkers (26) net twee fases in dieselfde drukgebied waargeneem het. 'n Latere studie van Heyns (12) het aangetoon dat die feit dat Hamann en Spinner (11) nie hidrostadiese drukke in hulle sel gehad het nie, moontlik kon aanleiding gee tot die addisionele 'fase' wat waargeneem is. Hierdie hoë-druk Raman-studie het drie fases van  $\text{NaHCOO}$  aangetoon wat as volg opgesom kan word (12)



Hierdie fases stem nie ooreen met die wat deur Hamann en Spinner (11) waargeneem is nie en toon 'n groter ooreenstemming met die van Dehnicke et al (26) met die uitsondering van die II/III fase wat nie deur laasgenoemde outeurs waargeneem is nie.

Daar is groot verwarring oor KHCOO se verskillende fases by hoë drukke. Dit is ook vasgestel dat die aanwending van druk op KHCOO tydens monstervoorbereiding vir infrarooispektra aanleiding gee tot die vorming van verskillende fases, maar latere eksperimente het aangetoon dat die KHCOO reageer met KBr (10,42). Dit is egter bewys dat KHCOO II (fase wat stabiel is by kamertemperatuur- en druk) en NaHCOO III dieselfde struktuur het.

#### 4.1.3.2 Temperatuurafhanklike Fase-oorgange

M. Braghetti et al (13) het 'n volledige studie van die termodinamiese eienskappe van NaCHO<sub>2</sub> en KCHO<sub>2</sub> gemaak. Die fase-oorgang van KCHO<sub>2</sub> vind plaas by 145°C ( $\Delta H = 0,1$  kcal/mol) en smelt by 168°C ( $\Delta H = 2,8$  kcal/mol). NaHCOO se fase-oorgang is by 229°C ( $\Delta H = 0,2$  kcal/mol, en smelt by 257°C ( $\Delta H = 4,1$  kcal/mol).

Dit is ook gevind dat daar 'n verwantskap bestaan tussen die ioongrootte en die fase-oorgangstemperature van die alkali formiate (32) en uitgesonderd LiCHO<sub>2</sub>, is hierdie verwantskap lineêr. Dit verklaar ook die verskil in oorgangstemperature tussen Na<sup>+</sup> en K<sup>+</sup>. Dit is dus van belang om vas te stel waarom ioongroottes van formiate so 'n belangrike rol speel in die fase-oorgangstemperature en veral of die ionisiteit van die bindings die primêre dryfkrag agter die fase-oorgange is.

'n Soortgelyke lineêre verwantskap bestaan nie tussen die ioonradii van die alkalimetale en die smeltpunte van die formiate nie (32).

## 4.2 Resultate Behaal met Natrium- en Kalium formiate

### 4.2.1 X-straalpoeliefraaksie.

Uit die eksperimentele werk in die projek het dit duidelik geblyk dat die fisiese eienskappe van KCHO<sub>2</sub> en NaCHO<sub>2</sub> baie ingewikkeld is, en moes die X-straalopnames by verskillende temperature en na verloop van tyd gedoen word. Die eksperimentele prosedure wat gevolg is, word volledig in hoofstuk 5 beskryf.

Die verhitting van  $\text{NaCHO}_2$  II voor sy fase-oorgang is stapsgewyse gedoen en X-straalspektra is by  $20^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $145^\circ\text{C}$  en  $200^\circ\text{C}$  getrek. Na die fase-oorgang verander die spektra baie duidelik. Vyf spektra is van die nuwe fase opgeneem. In elke spektrum kom daar 'n piek(e) voor wat nie by die ander opnames gesien word nie, of slegs by een of twee ander gesien word.

As die spektra afgekoel word van die fase I-temperatuur na kamertemperatuur, verander die  $\text{NaCHO}_2$  I nie dadelik na  $\text{NaCHO}_2$  II nie. Die proses begin gewoonlik eers 'n ruk na kamertemperatuur bereik is. In een geval het die  $\text{NaCHO}_2$  I vir 120 uur gebly bestaan maar in die meeste gevalle het dit binne 3 ure teruggekeer na die oorspronklike  $\text{NaCHO}_2$  II.

Met afkoeling is daar ook pieke waargeneem wat nie by die  $\text{NaCHO}_2$  I of  $\text{NaCHO}_2$  II spektra voorkom nie. Hierdie pieke kon egter nie sondermeer verklaar word nie. Van die 11 spektra wat getrek is met afkoeling, was daar slegs een piek wat bo alle twyfel nie aan  $\text{NaCHO}_2$  I of II behoort nie en wat by al 11 spektra voorgekom het. Van die pieke wat meer gereeld voorgekom het, kon ook aan  $\text{NaCHO}_2$  I of II behoort het en van die wat baie duidelik nie aan  $\text{NaCHO}_2$  I of II spektra behoort kom weer baie min of ongereeld voor.

In tabel 4.1 word die pieke van  $\text{NaCHO}_2$  II, soos dit in die literatuur aangedui word, getoon. Die pieke van 'n spektrum wat verteenwoordigend is van  $\text{NaCHO}_2$  I word getoon en ook dan slegs die pieke wat by al 5 die ander spektra voorkom. Dan word daar ook 'n spektrum getoon, wat na-verhitting getrek is, wat aantoon dat daar wel pieke voorkom wat nie aan  $\text{NaCHO}_2$  I- of  $\text{NaCHO}_2$  II-spektra behoort nie. 'n Moontlike verklaring vir die vreemde pieke is dat  $\text{NaCHO}_2$  I volgens 'n meganisme oorgaan na  $\text{NaCHO}_2$  II wat moontlik nog 'n derde kristalstruktuur behels as tussenstadium.

By  $\text{KHCO}_2$  verander die spektra ook drasties en met afkoeling uit die gesmelte toestand is 'n nuwe fase eenkeer verkry wat nie weer waargeneem kon word nie. Die spektra van die H.T.-fase en derde fase word in tabel 4.2 uiteengesit.

**TABEL 4.1**
**NaHCO<sub>2</sub> X-straalpoierdiffraksiespektra**

KT (Fase II)		HT 260°C (Fase I)		Afkoeling van Fase I na KT	
2θ	I/I <sub>0</sub>	2θ	I/I <sub>0</sub>	2θ	I/I <sub>0</sub>
20,54	80	10,68	38	10,61	100
21,34	4	13,44	26		
26,34	95	21,83	15	13,64	75
30,25	40	25,76	24	22,08	41
31,00	10	27,59	19	25,82	67
31,85	35	30,57	100	35,51	64
31,91	8	31,82	16	42,77	26
32,33	100	32,30	15	45,04	6
33,98	4	34,96	22	58,96	27
39,29	50	36,04	11		
41,80	2	37,10	13		
43,25	25	41,00	<1		
43,51	4	42,68	7		
43,78	16	49,39	16		
44,44	10				
45,76	30				
46,46	16				
49,01	16				

**TABEL 4.2**
**X-Straalpoierdiffraksiespektra van KHCO<sub>2</sub>**

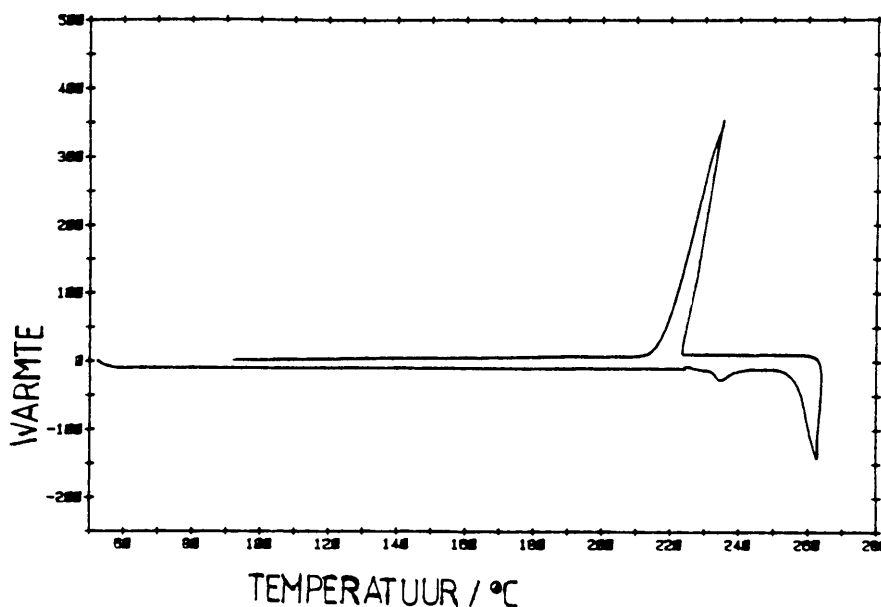
KT (Fase II)		HT (Fase I)		Unieke fase na afkoeling	
2θ	I/I <sub>0</sub>	2θ	I/I <sub>0</sub>	2θ	I/I <sub>0</sub>
19,71	20	12,36	23	23,67	100
23,52	14	26,39	19	39,87	22
26,11	8	26,68	15	42,63	12
29,06	20	28,25	54	48,43	28
30,17	10	30,27	100	64,77	14
32,29	100	32,47	42	68,71	65
36,65	40	34,76	12	90,57	6
39,85	20	36,38	8		
40,41	25	37,42	31		
42,61	16	41,29	19		
43,69	4	44,48	19		
47,05	6	49,99	35		
48,10	10	50,60	15		
50,08	10				
51,91	16				
53,89	2				

#### 4.2.2 Termiese Analise.

Nadat dit uit die X-straalopnames duidelik geword het dat die gedrag van Na- en K-formiaat baie ingewikkeld is, is besluit om termiese analises te doen om meer te wete te kom van hulle gedrag. Die werk moet slegs as komplementêr tot die res van die eksperimentele werk gesien word.

Daar is al heelwat termiese analitiese werk gedoen wat wissel van die bestudering van die termiese ontbinding (9) tot die bepaling van die fase-oorgange en smeltpunte (13). Al die werk behels egter slegs die bestudering van die formiate soos wat dit verhit word. Aangesien daar meer inligting verlang was oor wat gebeur na verhitting is die volgende studie onderneem. Omdat afkoeling geskied het deur blootstelling aan die atmosfeer was die sel nie geïsoleer soos dit normaalweg sou wees nie en is die basislyn vol geraas. Ten spyte daarvan kon nuttige inligting oor die formiate verkry word.

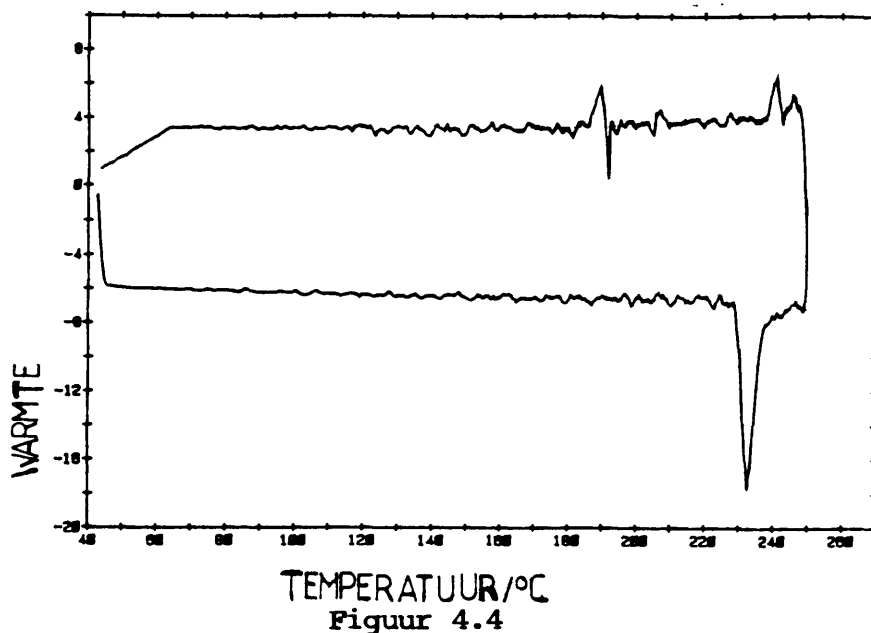
Die een  $\text{NaHCO}_2$ -monster is verhit tot oor sy smeltpunt en afgekoel. Die spektrum toon die fase-oorgang by  $235^\circ\text{C}$  en die smeltpunt by  $265^\circ\text{C}$ . Met afkoeling kon slegs eksotermiese piek wat op vervasing dui gesien word by  $222^\circ\text{C}$  wat duidelik op oorverkoeling dui (Fig. 4.3). 'n Tweede monster is tot  $10^\circ\text{C}$  oor sy fase-oorgangstemperatuur verhit, vir 10 min daar gehou en afgekoel. Die fase-oorgang word duidelik getoon by  $234^\circ\text{C}$ . Met die afkoeling word daar



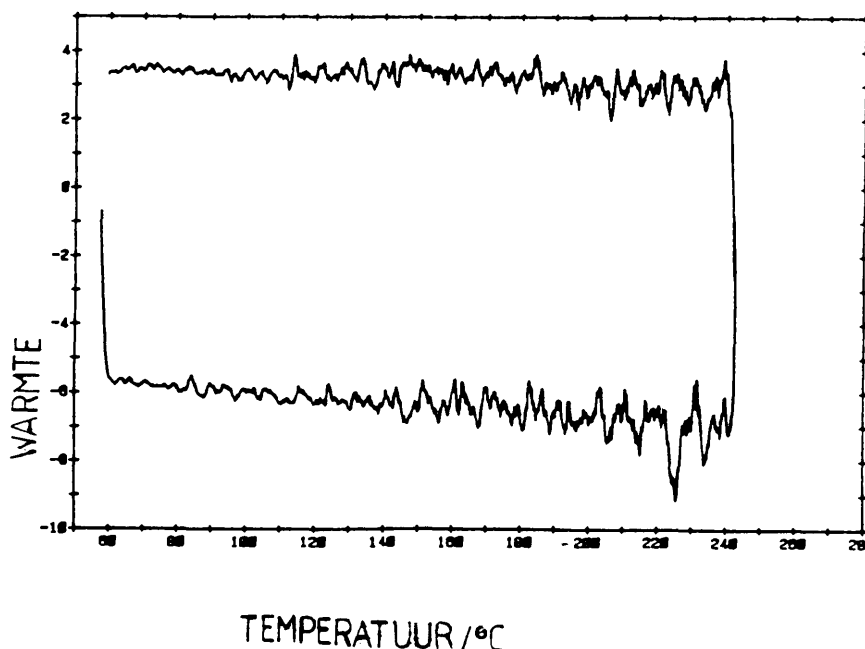
**Figuur 4.3**  
Fase-oorgang, smelting en vervasing van  $\text{NaHCO}_2$



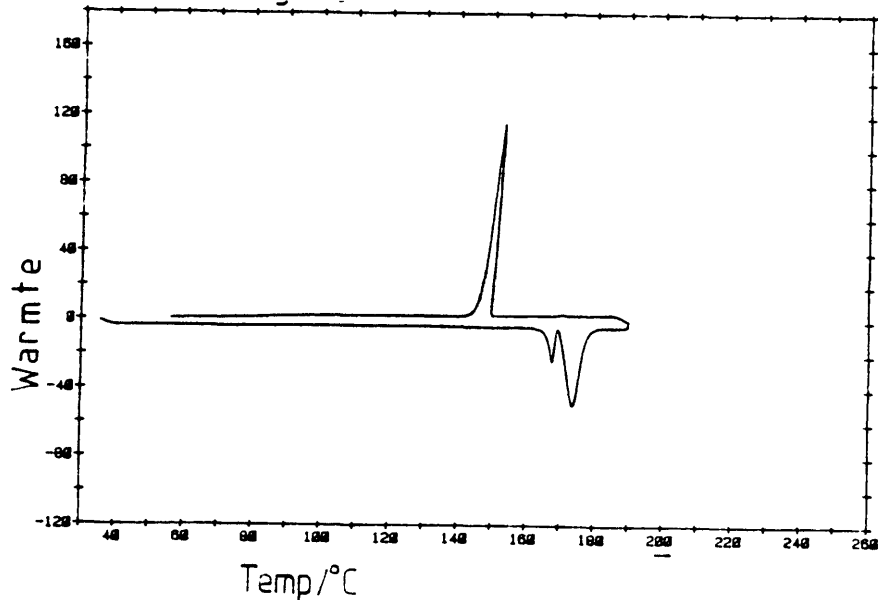
egter twee klein piekies waargeneem by  $240^{\circ}\text{C}$  en  $190^{\circ}\text{C}$  met eksotermiese warmte wat afgegee word as  $0,456\text{J}$  en  $0,588\text{J}$  onderskeidelik, teenoor die energie-opname van  $4,86\text{J}$  vir die fase-oorgang (Fig. 4.4).



Die bogenoemde eksperiment is binne 2 uur weer herhaal met dieselfde monster. Daar is energie opname waargeneem by  $225^{\circ}\text{C}$  van  $0,59\text{J}$ , wat ooreenstem met die energie afgegee by  $190^{\circ}\text{C}$  in Fig. 4.2. Die klein bietjie energie wat by  $234^{\circ}\text{C}$  opgeneem is kan toegeskryf word aan 'n gedeelte van die kamertemperatuurfase wat gevorm het in die tyd tussen die metings of dit kon geraas wees. Met afkoeling word daar egter hierdie keer niks waargeneem nie (Fig. 4.5).

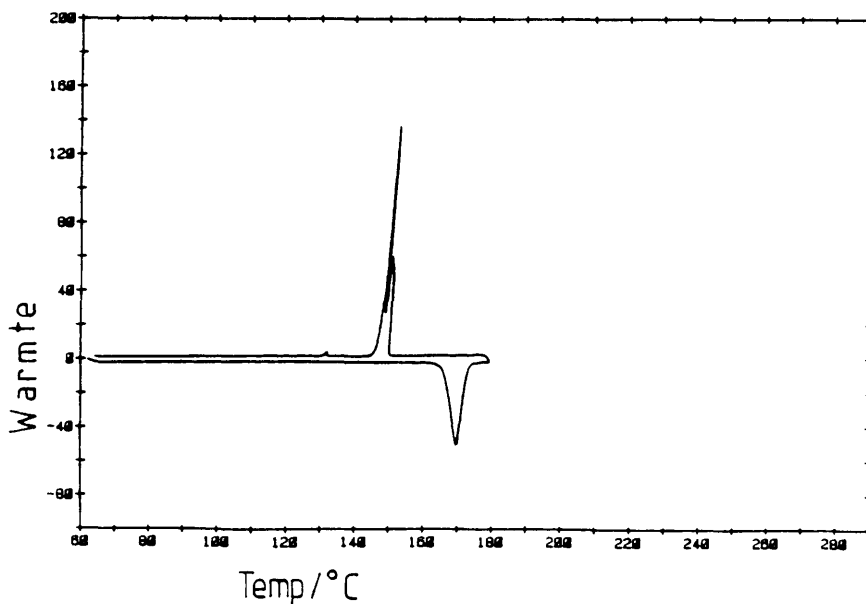


Die  $\text{KHCO}_2$  is ook tot oor sy smeltpunt verhit. Dit toon die fase-oorgang by  $167^\circ\text{C}$  en die smeltpunt by  $174^\circ\text{C}$ . Met afkoeling word vervasting gesien by  $150^\circ\text{C}$  wat op 'n baie sterk oorverkoeling dui (Fig. 4.6). Die eksperiment is twee keer herhaal (Fig. 4.7 en 4.8). In albei gevalle is slegs die smeltpunte waargeneem, wat daarop dui dat die hoë temperatuur-fase behoue gebly het. Daar word egter twee klein eksotermiese pieke gesien by die een geval (Fig. 4.8). Hulle kom by temperature  $136^\circ\text{C}$  en  $126^\circ\text{C}$  voor. In die ander geval kom daar slegs een piek by  $134^\circ\text{C}$  voor (Fig. 4.7).



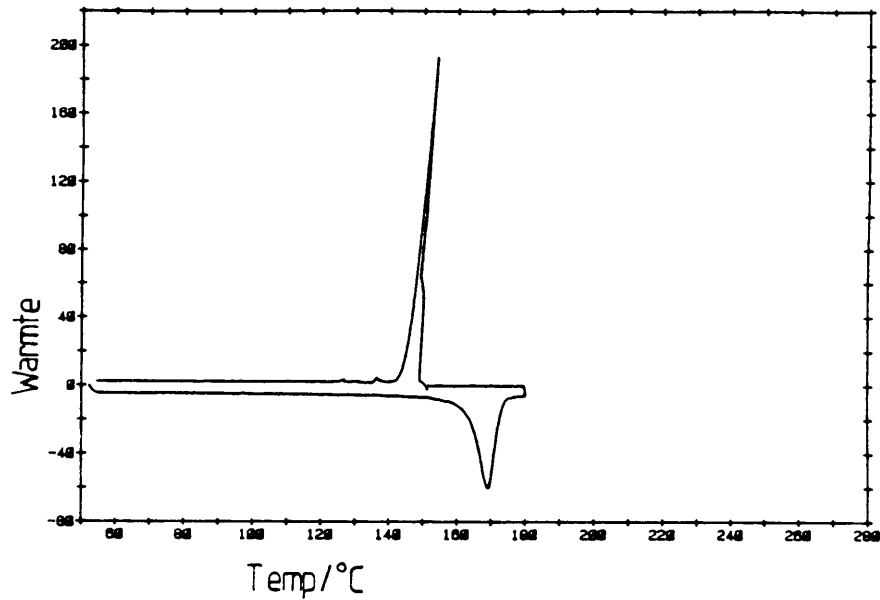
**Figuur 4.6**

Fase-oorgang, smelting en vervasting van  $\text{KCHO}_2$



**Figuur 4.7**

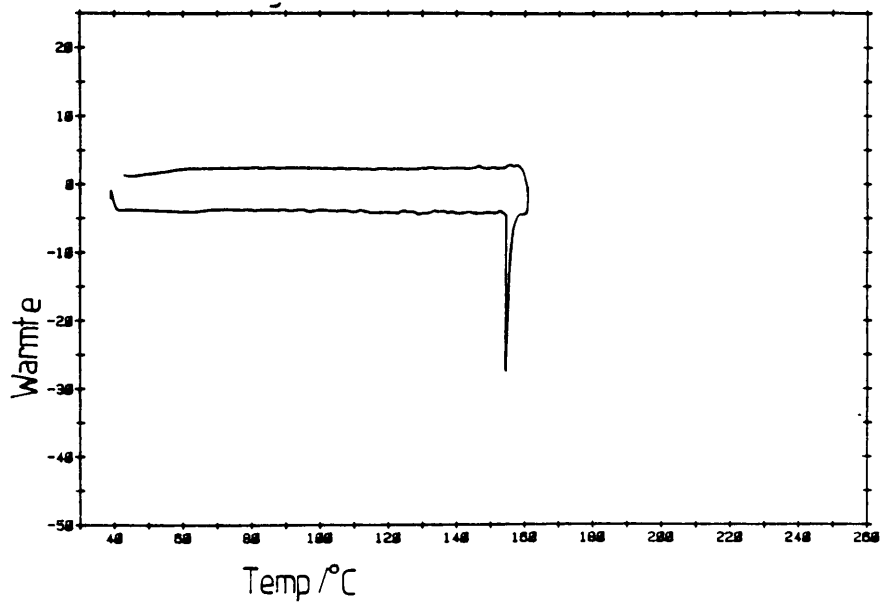
$\text{KHCO}_2$  : Geen fase-oorgang, smelting, vervasting,  
 een klein piekie toon histerese



**Figuur 4.8**

$\text{KHCO}_2$  : Geen fase-oorgang, smelting, vervasting,  
twee klein pieke toon histerese

'n Ander  $\text{KHCO}_2$ -monster is verhit tot slegs oor sy fase-oorgangstemperatuur en daarna afgekoel. Daar word egter geen pieke waargeneem met die afkoel daarvan soos wat die geval was by  $\text{NaHCO}_2$  of  $\text{KHCO}_2$  (gesmelt) nie (Fig. 4.9).



**Figuur 4.9**

Slegs fase-oorgang van  $\text{KHCO}_2$  en geen histerese

Uit die bogenoemde word die volgende duidelik:

- 1)  $\text{NaHCO}_2$  sowel as  $\text{KHCO}_2$  toon 'n neiging tot onderverkoeling vanuit die gesmelte fase.

- 2)  $\text{NaHCO}_2$  en  $\text{KHCO}_2$  toon histerese eienskappe wanneer dit afgekoel word vanuit die boonste temperatuur-fase. Hierdie waarneming is in ooreenstemming met die eienskappe van 'n 1ste orde fase-oorgang wat beskrywe is in Hoofstuk 2.
- 3) Met die afkoeling word daar metastabiele fases gevorm. By  $\text{NaHCO}_2$  is dit waargeneem toe afgekoel is vanuit die hoë temperatuur-fase terwyl dit by  $\text{KHCO}_2$  waargeneem is toe afgekoel is uit die gesmelte toestand. Hierdie waarneming van die vorming van nuwe metastabiele fases tydens afkoeling is vergelykbaar met eienskappe wat waargeneem is by  $\text{KNO}_3$  en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . (Sien Fig. 2.1).
- 4) Die resultate is moeilik herhaalbaar. By  $\text{KHCO}_2$  is daar 3 verskillende spektra verkry waar afkoeling uit die gesmelte toestand plaasvind. By Fig. 4.4 word slegs een eksotermiese piek gesien as gevolg van vervasting, terwyl by Fig. 4.5 en Fig. 4.6 onderskeidelik 1 en 2 ekstra eksotermiese pieke waargeneem is.

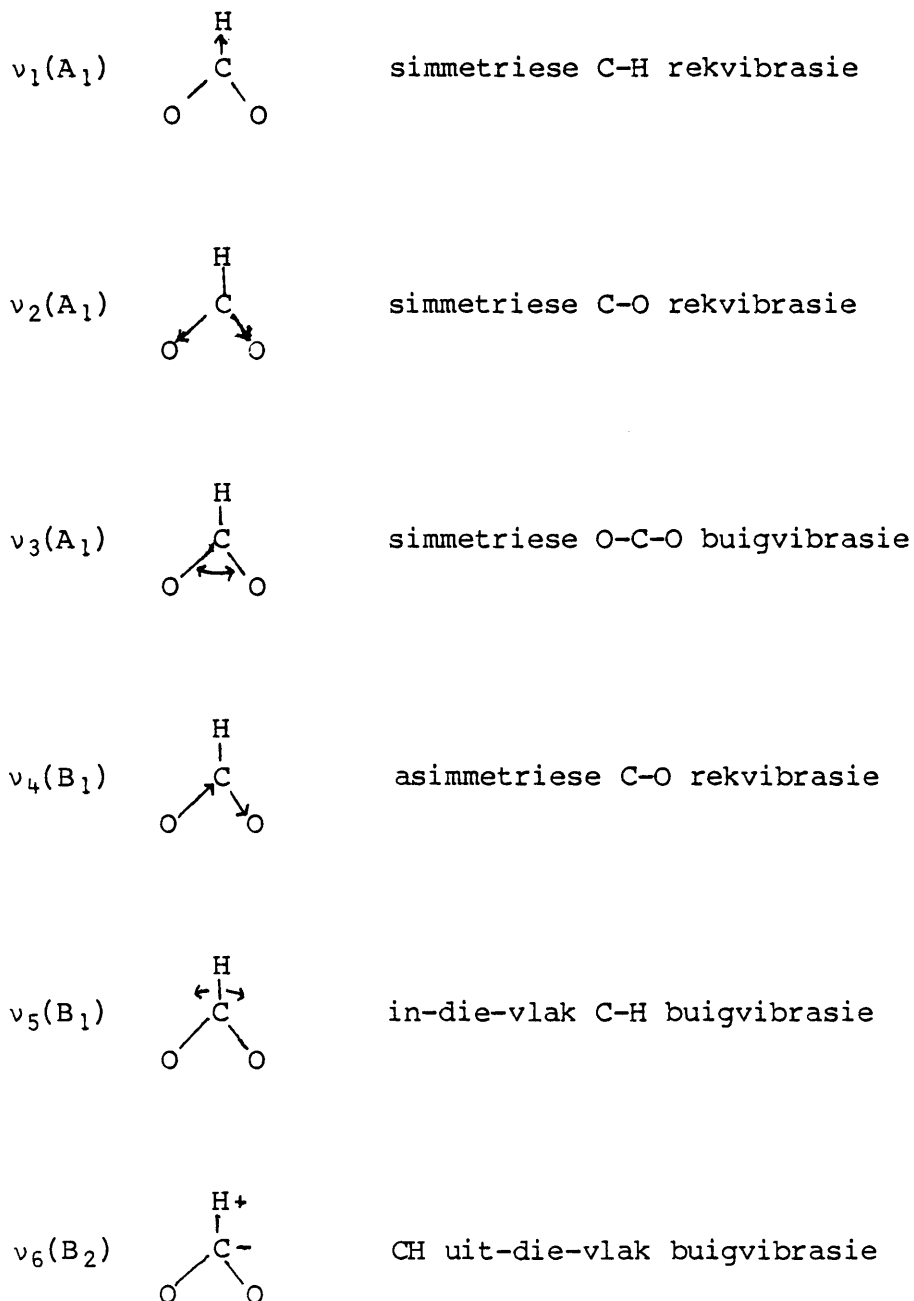
By  $\text{NaHCO}_2$  is daar met die afkoeling uit die kamertemperatuur-fase twee eksotermiese pieke waargeneem terwyl daar nadat dieselfde monster herverhit is tot voor die fase-oorgangstemperatuur geen sodanige pieke waargeneem is met afkoeling nie. Die resultate moet dus afhanklik wees van eksterne faktore wat baie moeilik bepaalbaar is.

Die feit dat daar met afkoeling histerese waargeneem is, dat daar eksotermiese pieke voorkom wat toegeskryf kon word aan metastabiliteit en dat die pieke wisselend voorkom verklaar duidelik waarom daar so 'n geweldige verskeidenheid X-straalpoeiervormings verkry is met afkoeling van die formate.

#### 4.2.3 Vibrasiespektroskopie.

##### 4.2.3.1 Seleksiereëls

Die verskillende vibrasies van die formiaatioon kan as volg gedefinieer word indien  $C_{2v}$  simmetrie van die ioon veronderstel word.



In die geval van  $\text{NaCHO}_2$ , met sy kristalstruktuur van  $C_2/c(C_{2h}^6)$  en  $Z = 4$ , is die seleksiereëls vir die kristal as volg:

**TABEL 4.3**

**Die Seleksiereëls vir NaCHO<sub>2</sub>-kristalle**

NaCHO<sub>2</sub> - C<sub>2h</sub><sup>6</sup>(C<sub>2</sub>/c)    Z = 4.    Die primitiewe eenheidsel huisves twee formule-eenhede.

<u>Interne vibrasies</u>			
Simmetriegroep C <sub>2v</sub>	Liggingsgroep C <sub>2</sub>	Faktorgroep C <sub>2h</sub>	Faktorgroep C <sub>2h</sub>
ν <sub>1</sub> , ν <sub>2</sub> , ν <sub>3</sub> - A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub> (R) A <sub>u</sub> (ir)	A <sub>g</sub> (R) A <sub>u</sub> (ir)
ν <sub>4</sub> , ν <sub>5</sub> - B <sub>1</sub>	B	B <sub>g</sub> (R) B <sub>u</sub> (ir)	B <sub>g</sub> (R) B <sub>u</sub> (ir)
ν <sub>6</sub> - B <sub>2</sub>	B	B <sub>g</sub> (R) B <sub>u</sub> (ir)	B <sub>g</sub> (R) B <sub>u</sub> (ir)
<u>Librasie(rotasies)</u>		<u>Translasies</u>	
Liggingsgroep C <sub>2</sub>	Faktorgroep C <sub>2h</sub>	Liggingsgroep C <sub>2</sub>	Faktorgroep C <sub>2h</sub>
A(z)	A <sub>g</sub> (R) A <sub>u</sub> (ir)	A(z)	A <sub>g</sub> (R) A <sub>u</sub> (ir)
2B(x en y)	2B <sub>g</sub> (R) 2B <sub>u</sub> (ir)	2B(x en y)	2B <sub>g</sub> (R) 2B <sub>u</sub> (ir)

Opsommenderwys kan die vibrasies as volg aangedui word.

$$\Gamma_{\text{intern}} = 3A_g(R) + 3A_u(ir) + 3B_g(R) + 3B_u(ir)$$

$$\Gamma_{\text{rotasie}} = A_g(R) + A_u(ir) + 2B_g(R) + 2B_u(ir)$$

$$\Gamma_{\text{translasie + akoesties}} = 2A_g(R) + 2A_u(ir) + 4B_g(R) + 4B_u(ir)$$

(Aangesien elk van die  $\text{Na}^+$ - en  $\text{HCOO}^-$ -ione op die tweevoudige liggingingsposisie het, is hierdie totaal verkry)

$$\Gamma_{\text{akoesties}} = A_u + 2B_u$$

$$\begin{aligned} \therefore \Gamma_{\text{translasie}} &= 2A_g(R) + 2A_u(ir) + 4B_g(R) + 4B_u(ir) - A_u(ir) - 2B_u(ir) \\ &= 2A_g(R) + A_u(ir) + 4B_g(R) + 2B_u(ir) \end{aligned}$$

Die Ramanbande van  $\text{NaHCOO}$  is verskeie kere al rapporteer (12) en word in Tabel 4.4 saamgevat.

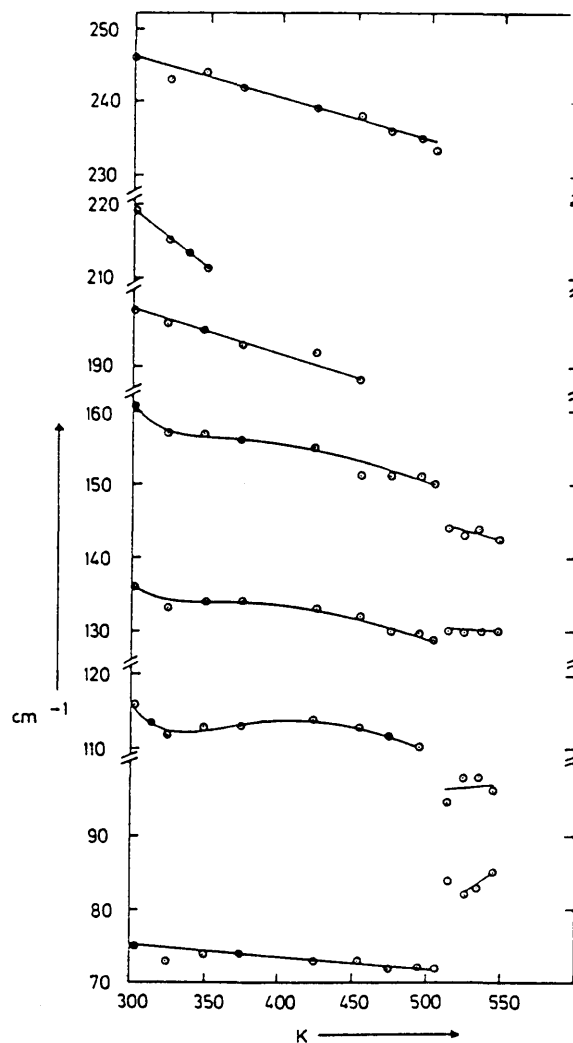
**TABEL 4.4**  
**Die Ramanbande van  $\text{NaHCOO}$  (12)**

Vibrasie	Spesie	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_1$ - CH rek	$A_g$	1830 vs
$\nu_2$ - C-O rek	$A_g$	1355 vs
$\nu_3$ - O-C-O buig	$A_g$	770 w
$\nu_4$ - C-O rek	$B_g$	1580 w
$\nu_5$ - C-H buig	$B_g$	1366 vs
$\nu_6$ - C-H buig	$B_g$	1070 w
$\nu_{Ra}$ - rotasie (a-as)*	$B_g$	244 m
$\nu_{Rb}$ - rotasie (b-as)	$A_g$	140 vs
$\nu_{Rc}$ - rotasie (c-as)	$B_g$	135 s
$\nu_r$ - translasië	$A_g$	198 w
$\nu_T$ - translasië	$A_g$	74 vs
$\nu_T$ - translasië	$B_g$	215 vw
$\nu_r$ - translasië	$B_g$	198 vw
$\nu_T$ - translasië	$B_g$	156 s
$\nu_r$ - translasië	$B_g$	118 w

\*Die b-as stem ooreen met die 2-voudige as van die formiaatioon terwyl die c-as loodreg op die molekulêre vlak is.

Uit Tabel 4.4 blyk duidelik dat alle Ramanbande wat in Tabel 4.3 voorspel is volgens die seleksiereëls, wel waargeneem is en met 'n redelike mate van sekerheid toegeken is. Die termiese gedrag van NaHCO<sub>3</sub> kan dus goed gevolg word, omdat dit duidelik sal wees watter vibrasies veranderings vertoon en watter nie.

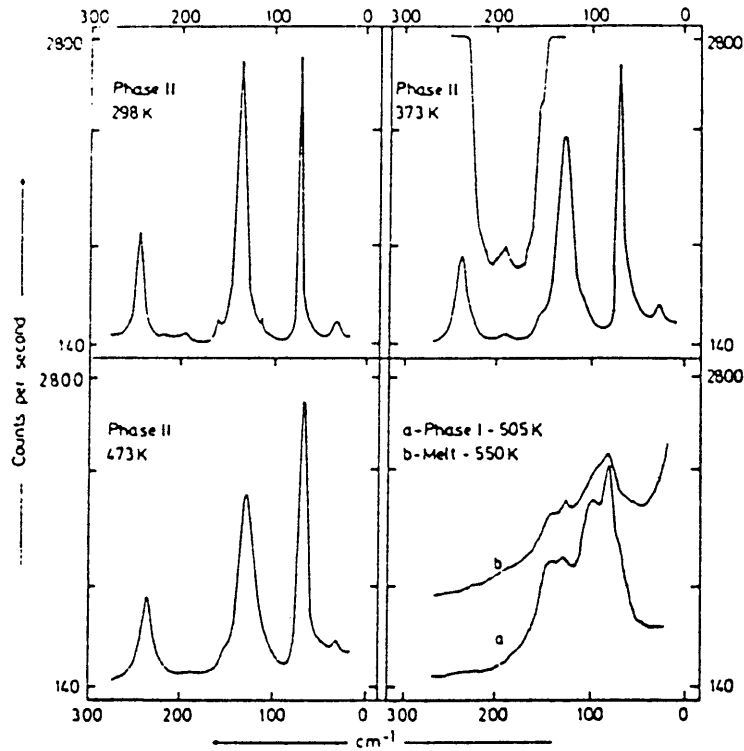
Die temperatuurafhanklikheid van die Ramanaktiewe roostertrillings in NaHCO<sub>3</sub> word in Fig. 4.10 aangetoon en dit is duidelik dat drastiese veranderings in die spektra by 500K plaasvind. Sommige van die Ramanspektra van NaHCO<sub>3</sub> word in Fig. 4.11 aangetoon.



**Figuur 4.10**

Die Temperatuurafhanklikheid van die Roostertrillings  
van NaHCO<sub>3</sub>





**Figuur 4.11**

Die Roostertrillings van NaHCOO by Verskillende  
Temperature

$\nu_{Ra}$  by  $\sim 235 \text{ cm}^{-1}$  (by 490K) verskuif na  $143/129 \text{ cm}^{-1}$  by 500K en die ander roostertrillings verskuif ook diskontinueerlik en word baie breër, terwyl ander bande ook verskyn. Die interne vibrasies van NaHCOO vertoon ook groot veranderings bokant 500K, soos aangedui word in Tabel 4.5.  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_5$  en  $\nu_6$  splits almal in twee komponente bokant 500K terwyl die simmetriese C-O rekvibrasie verskuif vanaf  $1353 \text{ cm}^{-1}$  by 490K na  $1382 \text{ cm}^{-1}$  by 500K, wat 'n aansienlike toename in die sterkte van die C-O binding aandui. Twee bepaalde C-H rekvibrasies kom voor in NaHCOO I by  $2815$  en  $2784 \text{ cm}^{-1}$ , onderskeidelik, en laasgenoemde toon aan dat die C-H bindings aansienlik verleng het in NaHCOO I. Dit is ook interessant om daarop te let dat twee C-H buigtrillings waargeneem word by  $1369$  en  $1351 \text{ cm}^{-1}$  en hulle bo-tone voorkom by  $2710$  en  $2684 \text{ cm}^{-1}$ , wat aantoon dat hulle meer anharmonies is as in Fase II. Die C-H bindings wat waargeneem word in NaHCOO I is duidelik waarneembaar en nie baie breed nie. As die monsters verwarm word na 530K, kan die meeste van die roostertrillings van NaHCOO I nog waargeneem word, alhoewel die kristalle alreeds begin smelt het. Die spek-

**TABEL 4.5**
**Die Ramanbande van NaHCOO II (480K) en NaHCOO I (500K)**

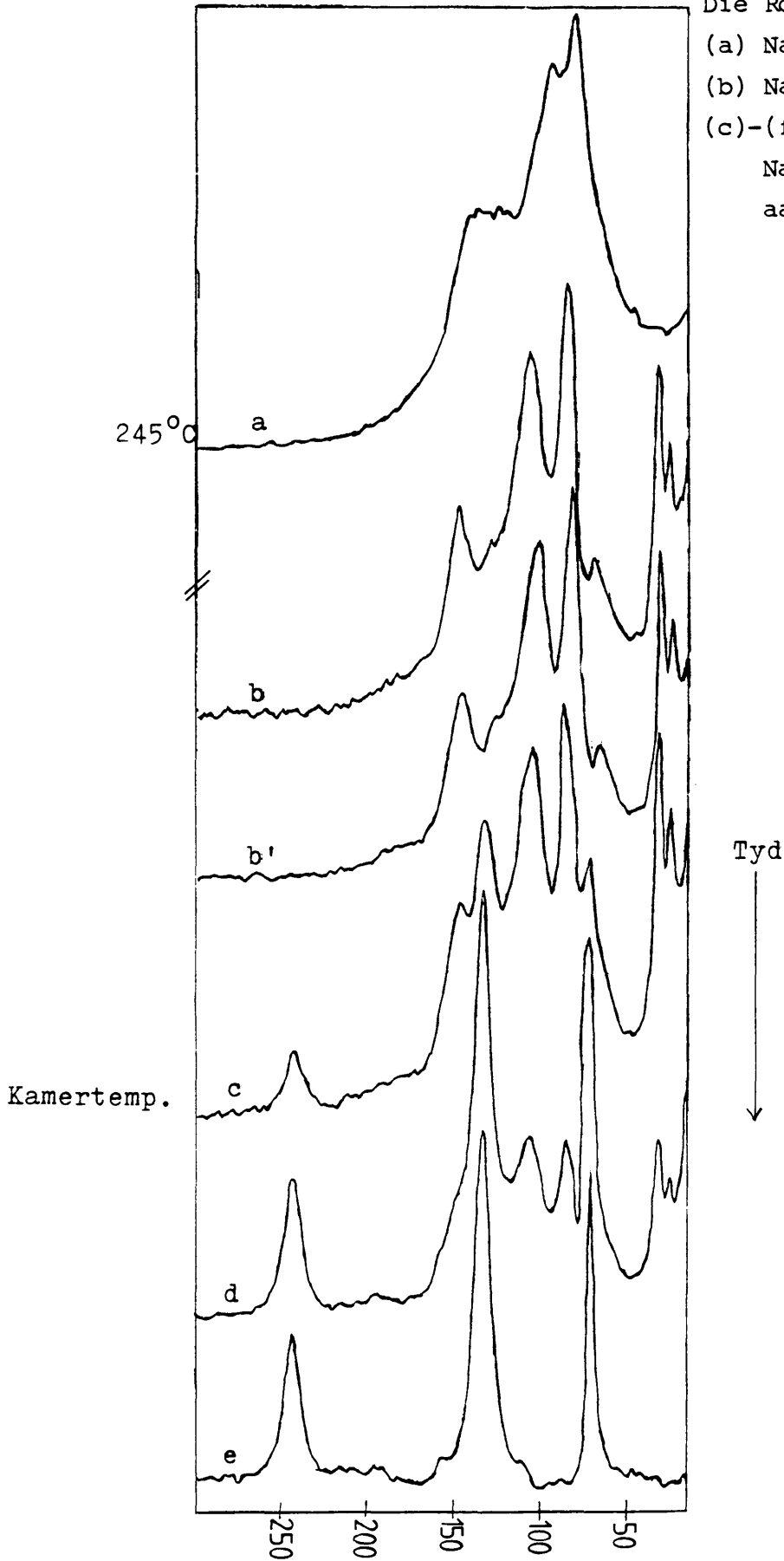
NaHCOO II (480K)	NaHCOO I (500K)	Toekenning
2824 s	2815 s	$\nu_1$
...	2784 s	$\nu_1$
2718 w	2710 w	$2\nu_5$
...	2684 w	$2\nu_5$
1353 vs	1382 vs	$\nu_2$
767 w	767 m	$\nu_3$
-	774 m	$\nu_3$
1369 s	1369 vs	$\nu_5$
- s	1356 s	$\nu_5$
1068 m	1067 sh	$\nu_6$
-	1063 m	$\nu_6$
235 m	143 m	$\nu_{Ra}$
-	129 m	$\nu_{Ra}$
129 s	98) s	$\nu_{Rb} + \nu_{Rc}$
	82)	
151 m	-	$\nu_T$
110 sh	-	$\nu_T$
79 s	70 sh	$\nu_T$

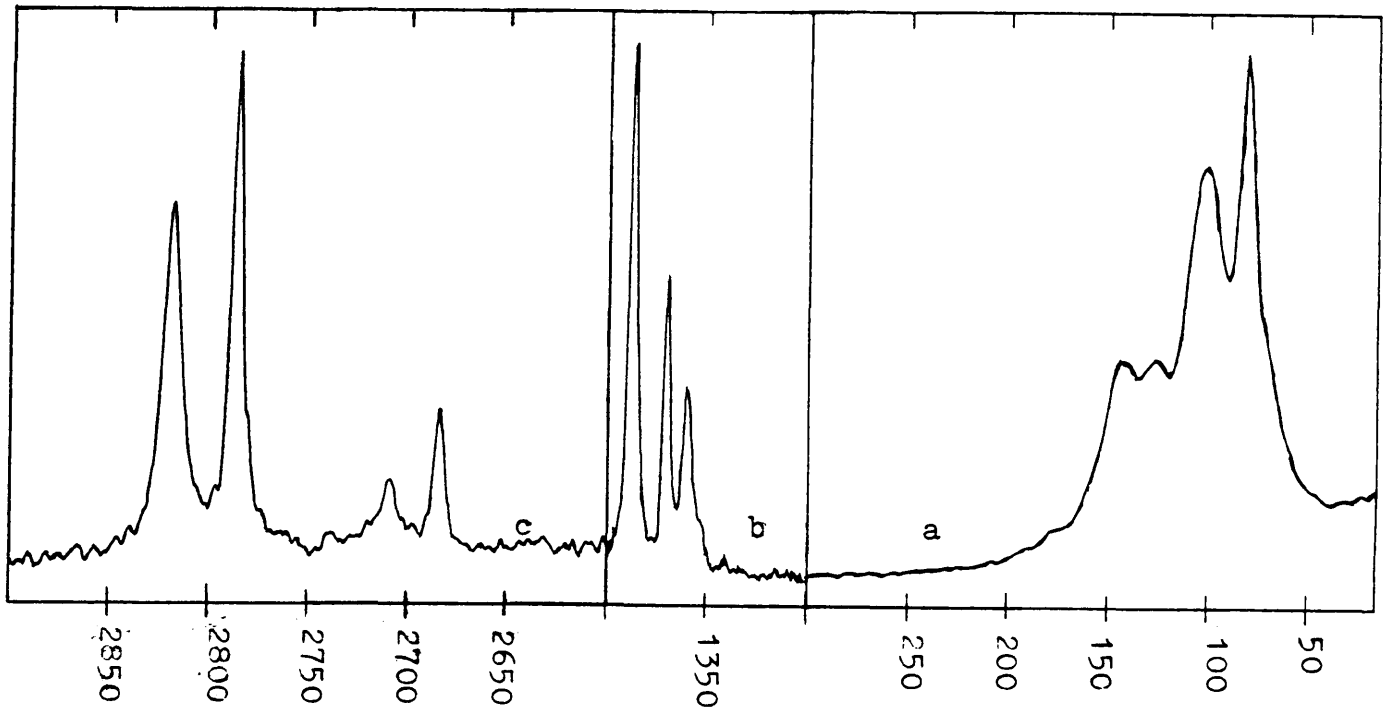
trale verandering is in elk geval meer drasties by die II-I fase-oorgang as by die smeltpunt van NaHCOO. Dit is verder interessant om daarop te let dat in waterige oplossings van  $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sommige van die librasietrillings van die formiaatgroepe by baie soortgelyke posisies voorkom as die in NaHCOO I en dit het ook aanleiding gegee tot die toekenning van die librasietrillings wat in Tabel 4.5 voorkom.

Indien NaHCOO I stadig afgekoel word, word die verandering waargeneem wat in Fig. 4.12 aangedui is. Die NaHCOO II is verhit totdat die fase-oorgangstemperatuur oorskry is, die monster is dan afgekoel en die spektra is getrek. Indien NaHCOO I ondergekoel word, bly die Ramanspektrum basies behoue met die verskil dat die bande die normale gedrag volg met afkoeling, nl. hulle verskerp en vernou terwyl daar ook twee nuwe pieke by 25 en 33  $\text{cm}^{-1}$  voorkom (Fig. 4.12).

**Figuur 4.12**

Die Roostertrillings van  
(a)  $\text{NaCHO}_2$  I by hoë temperatuur,  
(b)  $\text{NaCHO}_2$  I by kamertemperatuur,  
(c)-(f) dui die omskakeling van  
 $\text{NaCHO}_2$  I by kamertemperatuur  
aan met die verloop van tyd.





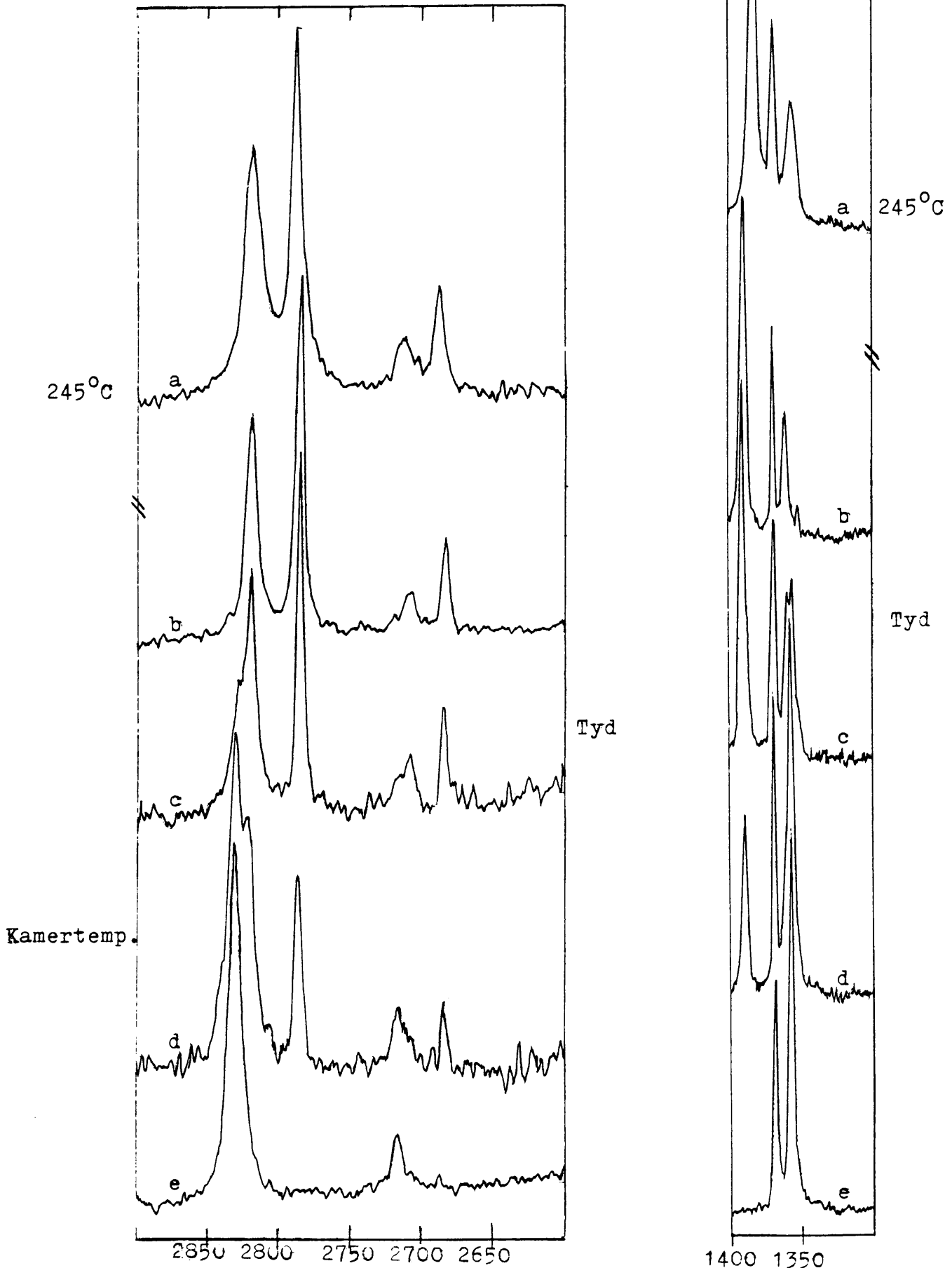
**Figuur 4.13**

Die Ramanspektrum van  $\text{NaCHO}_2$  I wat na afkoeling  
(steeds in Fase I) herverhit is na  $120^\circ\text{C}$ .

Anders as wat by die X-straalpoeliefraaksie en termiese analise eksperimente waargeneem word, is daar by die Ramanspektra wel 'n groter mate van herhaalbaarheid te bespeur. Die pieke by  $\nu = 25$  en  $33 \text{ cm}^{-1}$  verskyn elke keer as die  $\text{NaCHO}_2$  afgekoel word terwyl 'n laer intensiteit piek van  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  wisselend voorkom (byvoorbeeld Fig. 4.12). Die tyd wat dit vir die  $\text{NaCHO}_2$  duur om terug te keer na die  $\text{NaHCO}_2$  II fase, wissel egter ook. By X-straalpoeliefraaksie het dit gewissel tussen 3 - 120 uur en by die Raman-eksperiment tussen 2 - 10 uur.

Die verskille tussen die spektra by  $245^\circ\text{C}$  en kamertemperatuur in Fase I is duidelik te sien in Fig. 4.12; 4.13; 4.14. Die pieke is almal smaller en beter gedefinieer as gevolg van die laer temperatuur. Daar is ook verskuiwings wat as gevolg van termiese redes plaasvind maar dit is baie duidelik dat dit nog steeds die hoë temperatuur-fase se spektrum is.

Figuur 4.14 Die Ramanaktiewe Interne Vibrasies van  $\text{NaCHO}_2$  in (a) Fase I bokant I-II Fase-oorgang (bo), (b) Fase I by kamertemperatuur, (c)-(e) omskakeling van I met verloop van tyd.



**TABEL 4.5**

Die Ramanbande van NaHCOO by (a) 245°C; (b) 25°C (enkele minute na afkoeling); (c) en (d) met verdere tydsverloop en (e) NaHCOO II

a	b	c	d	e
	25	25	25	
	33	32	32	
	68	72	71	70
80	84	86	85	
94	105	105	106	
126		132	134	132
144	147	147		
		243	243	243
	1353	1357	1358	1358
1357	1361	1361	1370	1369
1369	1369	1370	1390	
1384	1390	1390		
2688	2685	2685	2685	
2713	2713	2709	2716	2718
2788	2788	2785	2787	
2818	2822	2820	2822	
		2829	2830	2832

Die pieke by 25 en 33  $\text{cm}^{-1}$  kan verskilpeke wees met  $127-103=25$  en  $183-147 = 33 \text{ cm}^{-1}$ . Verskilpeke verskyn egter by hoër temperatuur as die hoër energievlakke as gevolg van termiese redes gevul raak. Die pieke by 25 en 33  $\text{cm}^{-1}$  is meer intens by kamertemperatuur as by hoër temperatuur en dit maak die moontlikheid dus onwaarskynlik. 'n Verdere eksperiment waar die  $\text{NaHCO}_2$  I afgekoel is na kamertemperatuur en toe weer verhit is na 120°C staaf die waarneming want by kamertemperatuur was dit teenwoordig maar by 120°C het hulle verdwyn. As na die interne vibrasies gekyk word (Fig. 4.14), is daar geen noemenswaardige verskille met die interne vibrasies van die spektra waar daar wel die lae frekwensie bande by 25 en 33  $\text{cm}^{-1}$  voorkom nie. Vergelyk dus Fig. 4.14b en c met Fig. 4.11b en Fig. 4.12b. Die pieke is dus baie sterk temperatuurafhanklik, dit kom slegs voor by kamertemperatuur. Alhoewel dit verdwyn het by 120°C het die res van die spektra glad nie verander nie.

Daar word dus gemeen dat die  $\text{NaHCO}_2$  I fase twee tipes  $\text{HCO}_2^-$ -ione huisves. Die rotasie vibrasies van die een tipe word glad nie by hoër temperature waargeneem nie omdat daar te veel wanorde heers. Sodra die temperatuur egter laag is, daal die wanorde en word die pieke baie duidelik. Die feit dat die bande so 'n lae frekwensie het dui daarop dat die een groep baie anders as die ander groep gebind is. Die bande van  $\text{NaHCO}_2$  II by  $207^\circ\text{C}$  (480K) en  $\text{NaHCO}_2$  I by  $250^\circ\text{C}$  (523K) en  $25^\circ\text{C}$  (298K) word in tabel 4.6 getoon.

**TABEL 4.6**

Die Ramanpieke van  $\text{NaHCO}_2$  II (480K) en  $\text{NaHCO}_2$  I (523 en 298K)

$\text{NaHCO}_2$ II	$\text{NaHCO}_2$ I		Toekennings
<u>480K</u>	<u>500K</u>	<u>300K</u>	
2824	2815	2821	$\nu_1$
	2784	2786	$\nu_1$
2718	2710	2713	$2\nu_5$
	2684	2684	$2\nu_5$
1353	1382	1384	$\nu_2$
767	767		$\nu_3$
	774		$\nu_3$
1369	1369	1370	$\nu_5$
	1356	1350	$\nu_5$
1068	1067		$\nu_6$
	1063		$\nu_6$
		182	
235	143	148	$\nu_{\text{Ra}}$
	129	128	$\nu_{\text{Ra}}$
129	98	103 )	$\nu_{\text{Rb}} + \nu_{\text{Rc}}$
	82	85 )	
151			$\nu_{\text{T}}$
110			$\nu_{\text{T}}$
70	70	69	$\nu_{\text{T}}$
		33	
		25	
		20	

Verder kan daar ook in Fig. 4.12 tot 4.14 gesien word hoe die fase-oorgang verloop van  $\text{NaHCO}_2$  I na  $\text{NaHCO}_2$  II; dit is 'n duidelik verskyning van die  $\text{NaHCO}_2$  II pieke en verdwyning van die  $\text{NaHCO}_2$  I pieke. Daar bestaan geen twyfel dat dit 'n volledige fase-oorgang is nie. 'n Moontlikheid dat pieke in die hoër temperatuurfase slegs kamertemperatuurfase pieke is wat verskuif het word uit die weg geruim as daar gekyk word na die splitsing van pieke en hoe hulle verdwyn en verskyn.

In die geval van  $\text{KCHO}_2$ , met sy kristalstruktuur van  $\text{Cmcm}(D_{2h})$  en  $Z = 4$ , is die seleksiereëls vir die kristal as volg:

**TABEL 4.7\***  
**Die Seleksiereëls vir  $\text{KCHO}_2$ -kristalle**

CHO <sub>2</sub>	
Intramolekulêr	Rotasie
$C_{2v} \text{ --- } C_{2v} \xrightarrow{C_2(y)} D_{2h}$ $A_1 \text{ --- } A_1 \begin{cases} \text{Ag} \\ \text{B}_{2u} \end{cases}$ $B_1 \text{ --- } B_1 \begin{cases} \text{B}_{3g} \\ \text{B}_{1u} \end{cases}$ $B_2 \text{ --- } B_2 \begin{cases} \text{B}_{1g} \\ \text{B}_{3u} \end{cases}$	$C_{2v} \xrightarrow{C_2(y)} D_{2h}$ $A_2 \begin{cases} \text{B}_{2g} \\ \text{Au} \end{cases}$ $B_1 \begin{cases} \text{B}_{3g} \\ \text{B}_{1u} \end{cases}$ $B_2 \begin{cases} \text{B}_{1g} \\ \text{B}_{3u} \end{cases}$
K(Rooster)	CHO <sub>2</sub> (Rooster)
$C_{2h} \text{ --- } D_{2h}$ $Au \begin{cases} \text{Au} \\ \text{B}_{3u} \end{cases}$ $Bu \begin{cases} \text{B}_{1u} \\ \text{B}_{2u} \end{cases}$	$C_{2v} \text{ --- } D_{2h}$ $A_1 \begin{cases} \text{Ag} \\ \text{B}_{2u} \end{cases}$ $B_1 \begin{cases} \text{B}_{3g} \\ \text{B}_{1u} \end{cases}$ $B_2 \begin{cases} \text{B}_{1g} \\ \text{B}_{3u} \end{cases}$

$$\Gamma_{\text{Intern}} = 3A_g(R) + B_{1g}(R) + 2B_{3g}(R) + 2B_{1u}(IR) + 3B_{2u}(IR) + B_{3u}(IR)$$

$$\Gamma_{\text{rotasie}} = B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + B_{3g}(R) + Au + B_{1u}(IR) + B_{2u}(IR)$$

$$\Gamma_{\text{translasie}} = A_g(R) + B_{1g}(R) + B_{3g}(R) + au + 2B_{1u}(IR) + 2B_{2u} + B_{3u}$$

$$\Gamma_{\text{akoesties}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

\*Die primitiewe eenheidsel in  $\text{Cmcm}$  het net 2 eenhede.

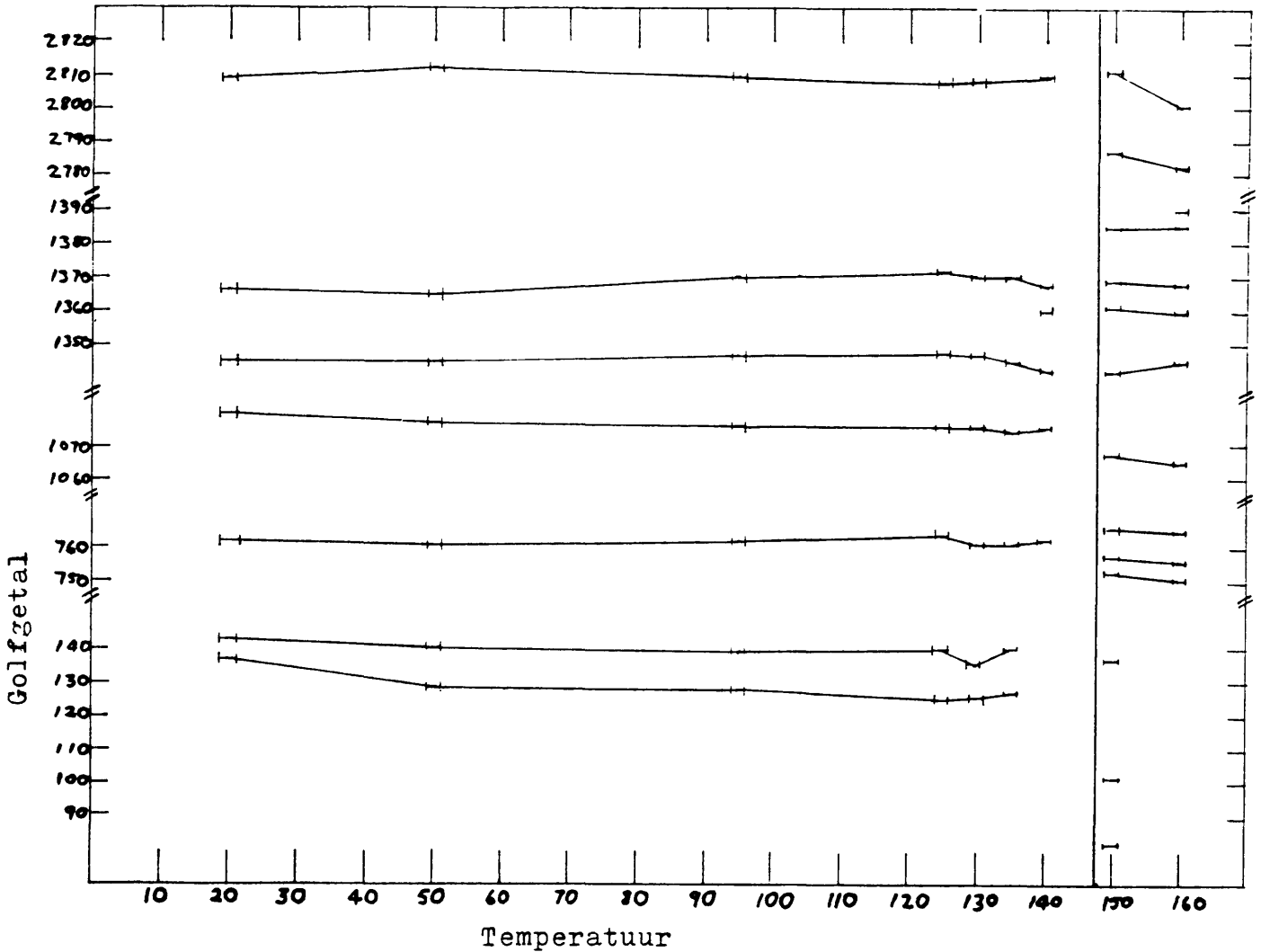


Die infrarooispektrum van  $\text{KHCO}_2$  is al voorheen gerapporteer (11), terwyl die Ramanspektrum van  $\text{KHCO}_2$  by kamertemperatuur ook alreeds bespreek is (12). Die resultate wat in hierdie ondersoek verkry is, word in Tabel 4.8 opgesom.

**TABEL 4.8**
**Die Infrarooi- en Ramanspektra van  $\text{KCHO}_2$** 

Vibrasie	Spesie	IR	Spesie	Raman
$\nu_1$ CH str	$B_{2u}$	2815	$A_g$	2809
$\nu_2$ CO sim str	$B_{2u}$	1350	$A_g$	1345
$\nu_3$ OCO buig	$B_{2u}$	768	$A_g$	759
$\nu_4$ CO assim str	$B_{1u}$	1585	$B_{3g}$	
$\nu_5$ CH in vlak buig	$B_{1u}$	1365	$B_{3g}$	1366
$\nu_6$ CH uit vlak buig	$B_{3u}$		$B_{1g}$	1070
$2\nu_5$	$B_{1u}$	2720	$B_{3g}$	2712
$\nu_R^a$	$B_{3u}$		$B_{1g}$	206
$\nu_R^b$	$A_u$	onaktief	$B_{2g}$	125
$\nu_R^c$	$B_{1u}$		$B_{3g}$	131
$\nu_T$				
$\nu_T$				
$\nu_T$				

In Fig. 4.15 word die temperatuur afhanklikheid van die Raman-spektra van  $\text{KHCO}_2$  grafies voorgestel en dit is duidelik dat alleen minimale verskuiwings in die posisies van die bande voorkom tot in die omgewing van die fase-oorgangstemperatuur. Hierdie bevindings

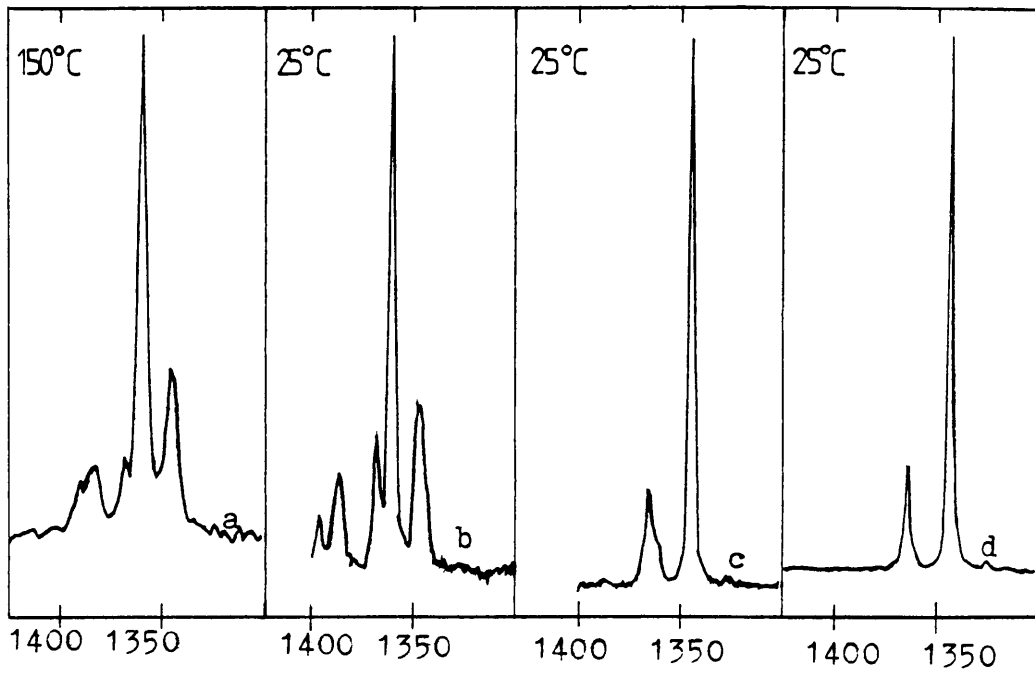


**Figuur 4.15**

Die Temperatuurafhanklikheid van die Ramanbande in KHC00

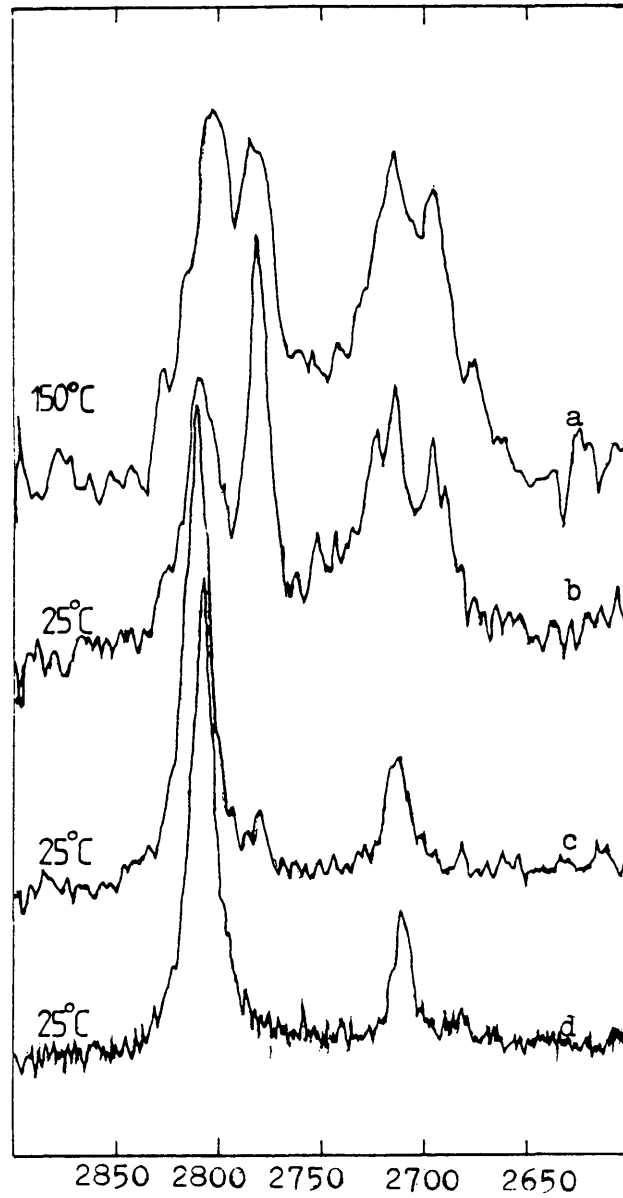
staan in kontras met soortgelyke waarnemings in  $\text{NaCHO}_2$  waar die verskuiwings aansienlik groter was (12). Geen abnormale gedrag word egter vertoon nie, die verskuiwings is afwaarts, in ooreenstemming met die verwagting dat die bindingsterktes sal afneem by hoëre temperature.

In Figure 4.16, 4.17 en 4.18 word die temperatuurafhanklikheid van die Ramanspektra van  $\text{KHCO}_2$  verder aangedui. Soos dit in Fig. 4.18 blyk, het  $\text{KHCO}_2$  I ook breë bande in die lae-frekwensiegebied soos die geval was met  $\text{NaHCO}_3$  I, indien hierdie fase egter ondergekoel word, word die bande aansienlik nouer.



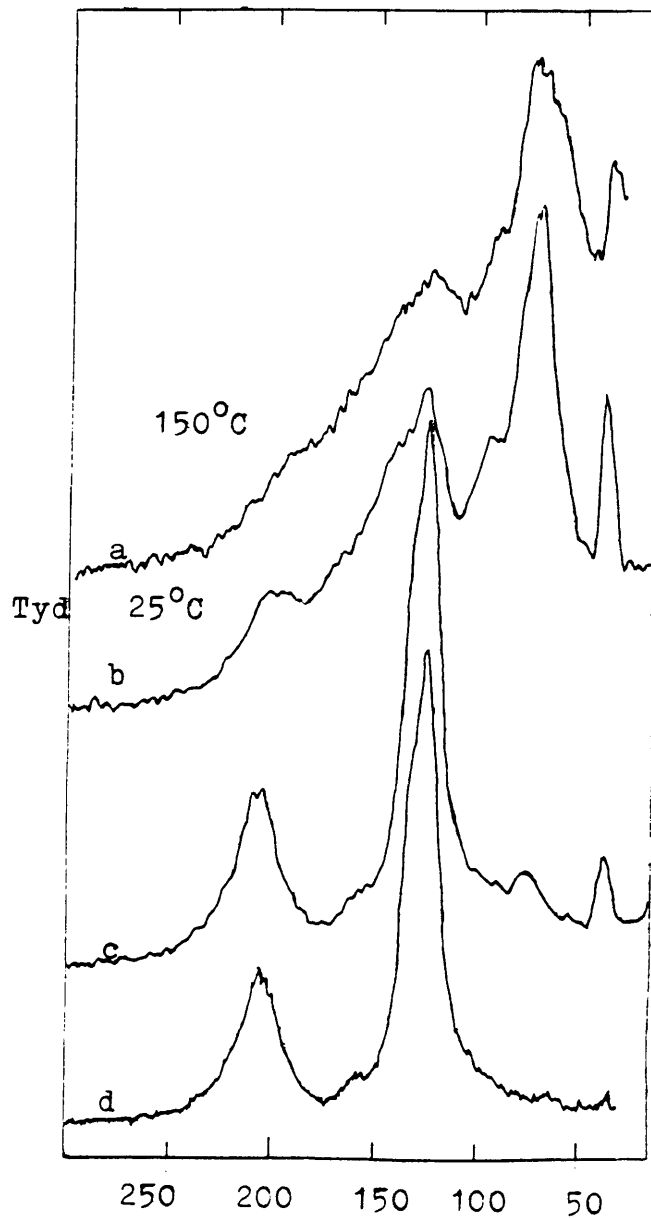
**Figuur 4.16**

Die Ramanbande  $\nu_2$  en  $\nu_5$  in KHCO<sub>3</sub> by Verskillende Temperature



**Figuur 4.17**

Die C-H Rekvibrasies van KHCO<sub>2</sub> by Verskillende Temperature



**Figuur 4.18**

Die Roostertrillings van  $\text{KHCO}_2$  by Verskillende Temperature

Anders as wat voorheen (12) gemeen is het dit met die afkoeling van die  $\text{KHCO}_2$  I duidelik geword dat die hoë temperatuurfasies van  $\text{KHCO}_2$  en  $\text{NaHCO}_2$  tog nie ooreenstemming toon nie. Ten eerste kom daar by  $\text{KHCO}_2$  'n piek voor by  $\nu = 36,7 \text{ cm}^{-1}$  wat teenwoordig is by  $155^\circ\text{C}$  en teenwoordig bly by kamertemperatuur.

Ten tweede verskil die interne vibrasies ook. By die  $1400 \text{ cm}^{-1}$  gebied is daar 6 pieke by  $\text{KHCO}_2$  terwyl by  $\text{NaHCO}_2$  daar slegs 4 pieke is waarvan een 'n baie lae intensiteit het. In die  $2800 \text{ cm}^{-1}$  gebied kom daar ook 6 pieke by  $\text{KHCO}_2$  voor teenoor die 4 van  $\text{NaHCO}_2$ .

As daar verder na die afkoeling van  $\text{KHCO}_2$  gekyk word kom dit voor asof die boonste fase 'n mengsel is van die kamertemperatuur-fase met 'n nuwe fase. In Fig. 4.16; 4.17; 4.18 kan duidelik gesien word dat die pieke van die kamertemperatuur behoue gebly het by die hoë temperatuur. Daar kan nie 'n splitsing in pieke gesien word soos die geval is by die  $\text{NaHCO}_2$  nie.

Daar bestaan egter nog altyd die moontlikheid dat, soos by die  $\text{NaHCO}_2$  daar twee tipes formiaat-ione in die kristalstruktuur is met verskillende simmetrieë en dat die een baie nou ooreenstem met die formiel by kamertemperatuur. Die moontlikheid word versterk deur X-straalpoeliefraaksie.

**TABEL 4.9**

Die Ramanspektra van  $\text{KCHO}_2$  in (a) Fase I, (b) Fase I (ondergekoel), (c) Fase I (ondergekoel na kamertemperatuur/'n tydsverloop); (d) Fase II by kamertemperatuur

a Fase I	b Fase I - 25°C	c Fase I - 25°C	d Fase II - 25°C
36,7	38,8	38	
72	70	69	
92	96		
125	125	125	124
	202	205	206
1346	1346	1345	1342
	1348		
1360	1360	1362	1364
1368	1368	1365	
1382	1386		
1391	1397		
2695	2697		
2714	2716	2713	2713
2785	2724		
2807	2784	2782	
	2810	2812	2809

### 4.3 Litiumformiaat

#### 4.3.1 Die Eienskappe van Litiumformiaatmonohidraat en Anhidriese Litiumformiaat in die Literatuur

$\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verskil van K- en Na-formiaat in die sin dat dit pieso-elektries is. Pieso-elektriese eienskappe kom voor onder ferroëse materiale. Ferro-elektriese materiale besit permanente dipoolmomente, die dipole ontstaan as gevolg van die afwesigheid van 'n simmetrie-middelpunt. As energieoorwegings 'n anti-parallele rangskikking van die permanente dipole bevoordeel, word so 'n kristal 'n anti-ferro-elektriese materiaal genoem. 'n Ferroëse materiaal kan definieer word as 'n materiaal wat twee of meer oriëntasies bevat wat omgeskakel kan word vanaf die een na die ander deur die aanwending van 'n elektriese veld. In 'n ferromagneet kan die oriëntasie verander word deur die aanwending van 'n magnetiese veld; in 'n ferro-elastiese materiaal deur die aanwending van meganiese kragte. Ferroëse materiale wat eienskappe het wat so verander kan word is primêre ferroëse materiale. In sekondêre ferroëse materiale kom hierdie eienskappe voor as geïnduseerde kwantiteite. Indien polarisasie geïnduseer kan word deur die aanwending van meganiese of elektriese kragte, kry ons pieso-elektriese materiale.

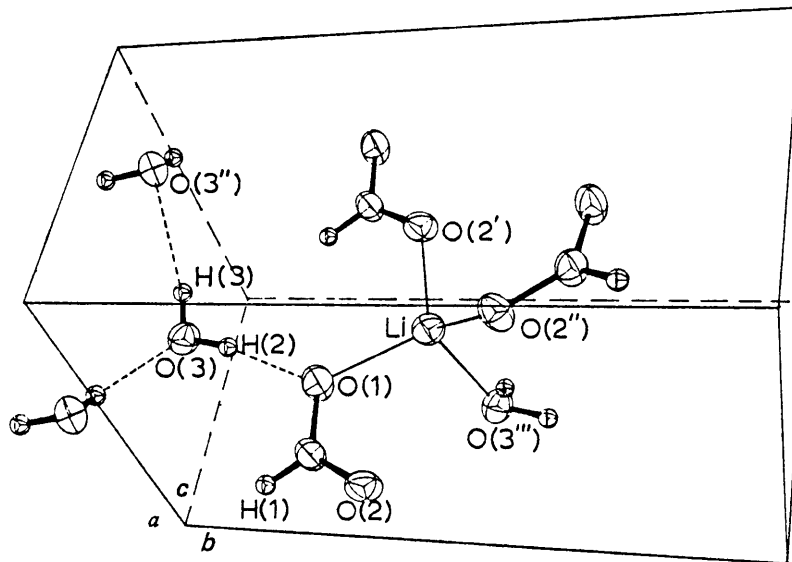
$\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is ook 'n stabiele monohidraat wat nie by die ander formiate voorkom nie. Behalwe vir die elektriese eienskappe wat aandag geniet is daar verskeie ander aspekte van  $\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wat hier bespreek sal word. Alhoewel die IR-spektrum van  $\text{LiHCO}_2$  (anhydried) kortliks behandel is (11), is daar sover bekend geen Ramanspektra van  $\text{LiHCO}_2$  bekend nie.  $\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristaliseer in die kristalstruktuur  $\text{Pbn}2_1$  (33) of  $\text{C}_{2v}^9$  met  $Z = 4$  (43). Die Li- en formiaat-ione sowel as die water het  $\text{C}_1$  puntsimmetrie. Die kristalstruktuur is dus ortorombies met  $a = 648,3$ ,  $b = 997,3$  en  $c = 484,7$  pm. Die formiaatioon het nie  $\text{C}_2$ -simmetrie soos by K- en Na-formiaat nie. Die volgende bindingslengtes is van belang

C-O(1)	124,4 pm
C-O(2)	124,8 pm
C-H	88 pm

en hoeke

O(1)-C-O(2)	125,5°
O(1)-C-H(1)	115°
O(2)-C-H(1)	120° C

Die Li-ioon is tetrahedraal-gekoördineerd, aan die suurstofatome van 3 formiaatone en 1 water. Fig. 4.18.



**Figuur 4.19**

'n Deel van Litiumformiaat se struktuur (43)

Li formiaat monohidraat verloor sy water by 92°C (31). Die LiHCO<sub>2</sub> anhidried wat oorbly ontbind net soos die K- en Na-formiate wat vroeër bespreek is (8) en die temperatuur waar hy begin ontbind is 290°C. Dit sal net soos die K-formiaat geen invloed hê op sy fase-oorgangstudies nie want LiCHO<sub>2</sub> se fase-oorgangstemperatuur is 223°C en smelt by 273°C. (32)

As gevolg van LiHCO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O se belangrikheid is daar baie meer bekend daaroor as oor LiHCO<sub>2</sub>. Die infrarooi en Ramanspektra is volledig gedoen en bandtoekennings gedoen (33-38). Van die outeurs het hulle spektra toegeken as die van LiHCO<sub>2</sub> terwyl dit in



werklikheid die van  $\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was. Die korrelasietabel met die bandtoekennings word in tabel 4.9 getoon. Daar is geen aanduiding van 'n druk-afhanklike fase-oorgang tot op 42 kbar nie (39).

Dit wat wel bekend is van die anhidriese litiumformiaat, is o.a. die termiese fase-oorgang wat hierbo genoem is. Die druk-afhanklike fase-oorgang is met behulp van die verandering in die IR-spektra van  $\text{LiHCO}_2$  probeer bepaal (39). Daarin word slegs die verskil van die anhidried se IR-spektra met die monohidraat genoem. Wat die druk-afhanklike fase-oorgang aan betref, kon daar nie 'n noemenswaardige fase-oorgang gesien word deur die outeurs nie.

#### 4.3.2 Huidige Onderzoek van $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{LiCHO}_2$

In figuur 4.20 word die Ramanspektrum van  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  getoon wat goed vergelyk met die wat in die literatuur verskyn (34, 36). Die monster is toe verder verhit tot by  $92^\circ\text{C}$  om die water te verloor. Daar is toe weer 'n spektrum by  $150^\circ\text{C}$  getrek (Fig. 4.20). Daar kan duidelik gesien word dat die struktuur anders is en heel moontlik van 'n laer simmetrie as gevolg van die meer komplekse Ramanspektrum.

Die monster is toe verder verhit oor die fase-oorgangstemperatuur van  $223^\circ\text{C}$  tot by  $235^\circ\text{C}$  (Fig. 4.20). Die monster is toe verder verhit na  $260^\circ\text{C}$  om vas te stel of die oorgang volledig verloop het wat wel die geval was. As gevolg van termiese redes is die spektrum nie so mooi nie en word dus nie hier getoon nie.

Die monster is weer geleidelik afgekoel tot by kamertemperatuur. Fig. 4.19d. Die spektrum het vir 2 dae onveranderd gebly. As die twee spektra van figuur 4.19c en d vergelyk word dan is die basiese vorm dieselfde en kan die verskille toegeskryf word aan termiese faktore. In die gebiede van  $2700\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  is die ooreenkoms sodanig dat mens sonder twyfel so 'n afleiding kan maak.

As mens egter na die gebied  $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  kyk sien mens in Fig. 4.20 drie pieke van ongeveer dieselfde intensiteite by  $1387,3$ ;  $1383,1$  en  $1380,5$  met 'n skouer by  $\pm 1375\text{ cm}^{-1}$ . Met afkoeling het die intensiteite van die pieke by  $1383$  en  $1380\text{ cm}^{-1}$  sodanig

TABEL 4.9

 Die Seleksiereëls vir  $\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{C}_{2v}^9 (Z = 4)$ 

CHO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O			
Intramolekulêr	Rotasie	Intramolekulêr		Rotasie	
$\text{C}_{2v} \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_{2v}$	$\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_{2v}$	$\text{C}_{2v} \rightarrow \text{C}_1 \rightarrow \text{C}_{2v}$		$\text{C}_{2v} - \text{C}_{2v}$	
$3\text{A}_1 \rightarrow \text{A} \rightarrow 6\text{A}_1$	$3\text{A} \rightarrow 3\text{A}_1$	$\text{A}_1$	$3\text{A}$	$3\text{A}_1$	$3\text{A} - 3\text{A}_1$
$2\text{B}_1$	$6\text{A}_2$			$3\text{A}_2$	$3\text{A}_2$
$\text{B}_2$	$6\text{B}_1$	$\text{B}_1$		$3\text{B}_1$	$3\text{B}_1$
	$6\text{B}_2$	$\text{B}_2$		$3\text{B}_2$	$3\text{B}_2$

 Roostertrilling vir elk van  $\text{Li}^+ + \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ 

$$\text{A}_1 \rightarrow \text{C}_{2v}$$

---


$$\begin{aligned}
 3\text{A} &- 3\text{A}_1 \\
 &- 3\text{A}_2 \\
 &- 3\text{B}_1 \\
 &- 3\text{B}_2
 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\text{CHO}_2}^{\text{INTRA}} = 6\text{A}_1 + 6\text{A}_2 + 6\text{B}_1 + 6\text{B}_2$$

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{INTRA}} = 3\text{A}_1 + 3\text{A}_2 + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2$$

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ROT}} = 3\text{A}_1 + 3\text{A}_2 + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2$$

$$\Gamma_{\text{HCO}_2}^{\text{ROT}} = 3\text{A}_1 + 3\text{A}_2 + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2$$

$$\Gamma_{\text{TRANS}}^{\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 8\text{A}_1 + 9\text{A}_2 + 8\text{B}_1 + 8\text{B}_2 \quad (\text{Akoestiese vibrasies is afgetrek})$$

$$\Gamma_{\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\text{AKOESTIES}} = \text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$$

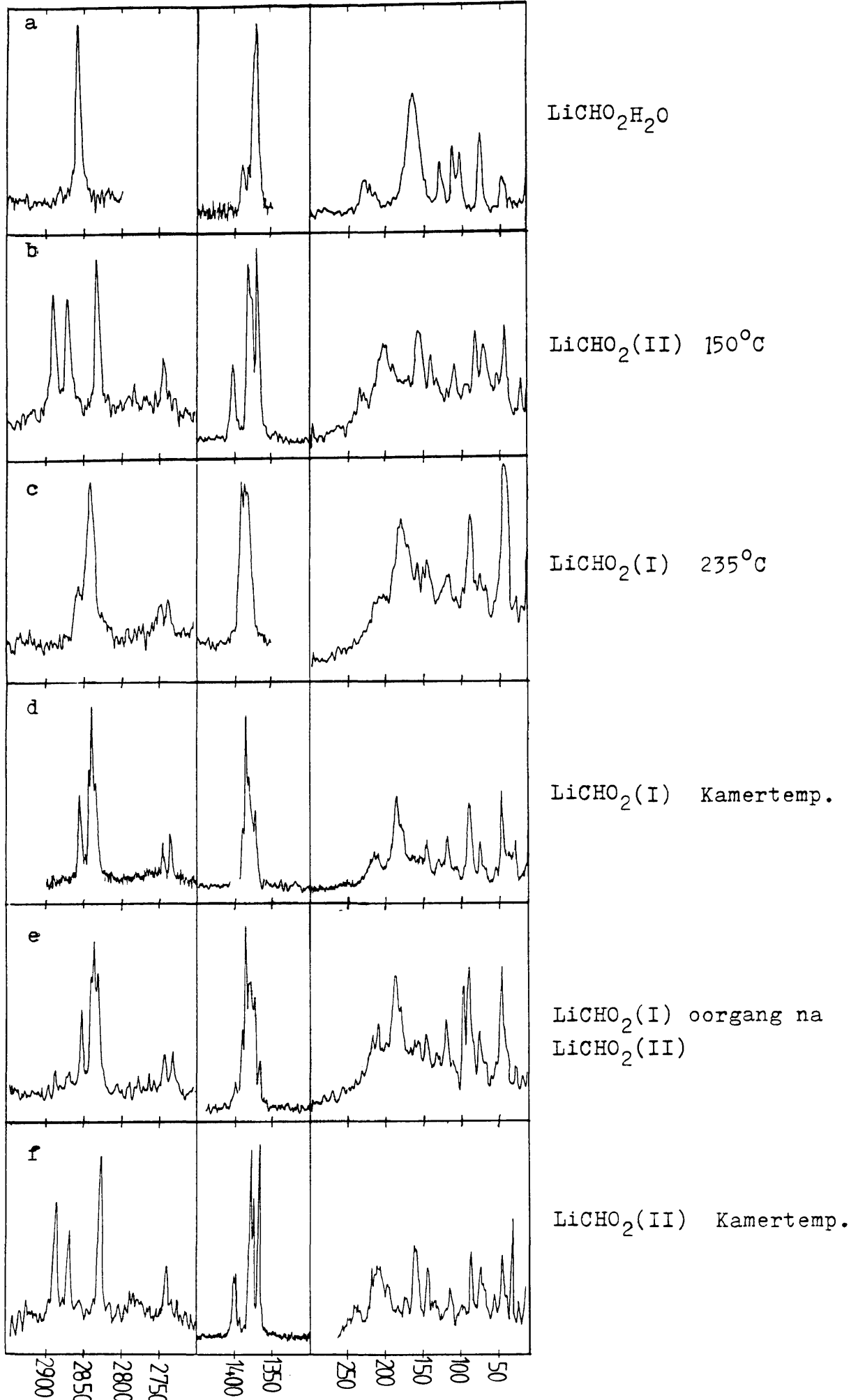
afgeneem dat daar slegs 'n skouer by  $1380\text{ cm}^{-1}$  merkbaar is. Daar is 'n piek by  $1374,5\text{ cm}^{-1}$  wat die skouer by  $1375\text{ cm}^{-1}$  was. Die nuwe piek by  $1391,5\text{ cm}^{-1}$  kan dalk as 'n skouer in Fig. 4.20 voorkom, maar is moeilik waarneembaar.

In die gebied  $15\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  verdwyn die piek by  $24,3\text{ cm}^{-1}$ . Die piek by  $31,1$  verskuif na  $30,2$  en die breë piek by  $46,4\text{ cm}^{-1}$  verdeel in twee pieke, 'n duidelike een by  $50,7\text{ cm}^{-1}$  en een van baie lae intensiteit by  $42\text{ cm}^{-1}$ . Die volgende pieke verskuif  $77,9\text{ cm}^{-1}$  na  $79,5\text{ cm}^{-1}$ ;  $91,5\text{ cm}^{-1}$  na  $93,8\text{ cm}^{-1}$ ;  $100,9$  na  $100,2$ ;  $147,7$  na  $149,2$ ;  $173,2$  na  $183\text{ cm}^{-1}$ ;  $182,5$  na  $189,4\text{ cm}^{-1}$ ; Die piek by  $46,4$  se intensiteit het afgeneem relatief tot die ander pieke.

In die breë gesien het die verandering in die spektra van Fig. 4.20a na d slegs te doen met afkoeling van die monster en moet dus aan termiese faktore toegeskryf word. Daar kan nie van 'n ander fase gepraat word nie omdat daar nie voldoende aanduiding is van een nie. Met die inligting tot ons beskikking toon  $\text{LiCHO}_2$  wat die opsig aan betref nie dieselfde eienskappe as  $\text{K/NaCHO}_2$  nie.

Na drie en 'n half dae het die monster begin terugkeer na die kamertemperatuurfase toe. Fig. 4.20. Na 6 dae het die oorgang volledig verloop. Die ooreenkomste van die spektra Fig. 4.20 is vanselfsprekend. Daar word ook nie verwag dat daar met tyd nog 'n verandering sal plaasvind nie omdat daar slegs een fase-oorgang gerapporteer is by die anhidriese  $\text{LiCHO}_2$  (32).

**Figuur 4.20** Die Ramanspektra van  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  by (a) Kamertemperatuur, (b)  $150^\circ\text{C}$ , (c)  $240^\circ\text{C}$ , (d) Kamertemperatuur, (e) Na 'n tydsverloop van  $3\frac{1}{2}$  en (f) Na 'n tydsverloop van 6 dae



**TABEL 4.10**

Die Ramanspektra van LiHCOO by Verskillende Temperature

a	b	c	d	e	f
	23	24	32		25
46	45	46	51	51	47
74	73	78	79		74
101	83	92	94	94	87
110	112	118	123	101	116
127	142	148	149	125	146
163	158	183	189	213	160
226	205	206	219	220	212
	235				242
	1368			1369	1369
1370	1377		1374	1375	1377
	1380	1380	1383	1381	1380
1389	1395	1383	1386	1387	1393
	1401	1387	1392	1396	1399
				1401	1402
		2733	2734	2733	
	2742	2744	2744	2745	2740
	2829		2833	2833	2830
		2836	2838	2838	
			2842	2842	
2858		2851	2855	2854	
	2868			2871	2870
	2886			2890	2889

## HOOFSTUK 5

### EKSPERIMENTEEL

#### 5.1 X-straalpoeliefraaksie

Vir die bestudering van X-straalpoeliefraaksie spektrometrie is gebruik gemaak van 'n Rigaku-diffraktometer. Die bron wat gebruik is, is Cu met  $\text{CuK}\alpha$ -lyn met  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Die diffraktometer is basies verdeel in twee dele, naamlik 'n kamertemperatuur deel en 'n hoë of lae temperatuur deel.

Die kamertemperatuur gedeelte word beheer deur 'n mikroprosesseerder en trek stapsgewyse spektra. Dit beweeg in stappies van bv.  $0,01^\circ$ ,  $0,02^\circ$  of  $0,05^\circ$  en by elke stappie tel die detektor vir 'n tydperk van 1, 2 of 4 sekondes. 'n Spektrum word getrek en piekwaardes word bereken en gedruk.

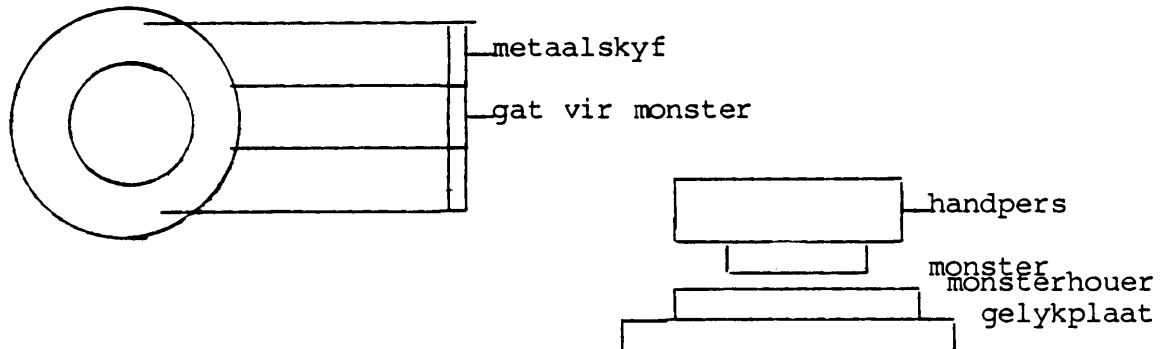
Die hoë-temperatuurfasiliteit kan slegs 'n kontinue spektrum trek waar geen piekwaardes bereken kan word nie, en slegs afgelees word van die spektrum, of 'n stapsgewyse spektrum waar die mikroprosesseerder die pieke bereken en druk maar geen grafiese spektrum verkry word nie. By die hoë-temperatuur fasiliteit is later 'n kombinasie van bogenoemde fasiliteite gebruik deur eers 'n kontinue spektrum te trek en daarna 'n stapsgewyse een om die hoekwaardes te bereken.

Om 'n spektrum te verkry waar die data akkuraat genoeg sal wees om, indien mens slegs met 'n enkele fase te doen het, die spektrum te indekseer moet die stapwydtes  $0,02$  of kleiner wees. Die telstatistiek word verbeter hoe langer getel word by elke stappe en ten minste 2 sekondes per stappe moet gebruik word. 'n Spektrum duur dus ten minste 1 min 40 sek per graad.

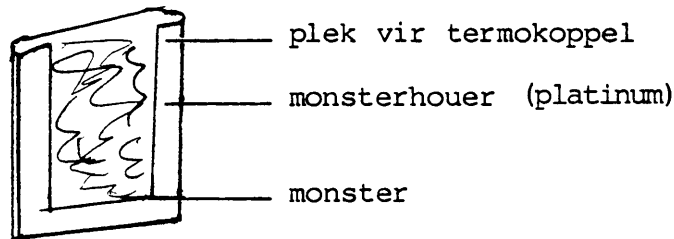
Om vinnig 'n idee te kry van hoe die spektrum lyk word 'n stapwydte van  $0,05^\circ$  en 'n telyd van 1 sekonde gebruik, dus 20 sekondes per graad. Die data wat in so 'n geval verkry is, is egter onvolgende vir indeksering.

### 5.1.1 Monsterhouers

#### Kamertemperatuur



#### Hoë-temperatuur



**Figuur 5.1** Monsterhouers vir X-straalpoeierdiffraksie

By die kamertemperatuur monsterhouer word die skyfie op 'n gelyk plaatjie vasgeklem en die monster word met 'n metaal handpers in die monsterhouer vasgepers.

By die hoë-temperatuur monsterhouer word die monster met Si of 'n mengsel van Si en  $\text{SiO}_2$  gemeng. Daarna word dit net-net klam gemaak met EtOH, in die monsterhouer geplaas en gelyk gemaak. 'n Gelyke oppervlakte is noodsaaklik vir goeie metings. Die monster is dan gedroog by  $100^\circ\text{C}$ . Daarna is dit in die hoë-temperatuur sel geplaas. Die sel is dig verseël en geëvakueer om die temperatuur so konstant as moontlik te hou.

Die temperatuur is beheer deur die stroomsterkte van die verhittelement te varieer. Daar is egter later 'n temperatuur-beheerder geïnstalleer.

Vir duidelikheid is die werk van die X-straalpoeierdiffraksie in vier verdeel. Die rede daarvoor is dat inligting wat in die begin verkry is gelei het tot verdere werk.

### 5.1.2 Poeierpatroon van K/NaCHO<sub>2</sub> Fase (I)

Die doel van die poging was slegs om die poeierpatroon van die K/NaCHO<sub>2</sub> te verkry na die fase-oorgangstemperatuur bereik is.

Die monster is met Si gemeng en voorberei soos uiteengesit in 5.1.1 en die temperatuur is geleidelik verhoog tot oor die fase-oorgangstemperatuur. 'n Kontinue spektrum is by die temperatuur getrek.

Om seker te maak dat geen ontbinding plaasgevind het nie is die monster afgekoel en gekyk of die kamertemperatuur spektrum weer verkry word.

Bokant die fase-oorgang verander die spektrum drasties en die piekwaardes en intensiteite is genoem in Hoofstuk 4. By afkoeling is egter gevind dat die hoë-temperatuurfase nie terugkeer sodra die temperatuur verlaag word tot onder die oorgangstemperatuur nie en ook nie as dit vir 'n tyd by kamertemperatuur gehou word nie.

Die bogenoemde waarneming het gelei tot nuwe eksperimentele werk om te probeer om die hoë-temperatuurfase by kamertemperatuur te trek wat by akkurater omstandighede gedoen kan word.

### 5.1.3 Onderkoelde Fase I

Die doel van die eksperiment is om die hoë-temperatuurfase af te koel na kamertemperatuur en dan 'n spektrum by kamertemperatuur te trek.

Die monster is verhit tot bokant die oorgangstemperatuur en 'n ruk daar gehou. Daarna is dit afgekoel, fyn gemaal en in die monsterhouer vasgepers en 'n spektrum is getrek. Daar is toe nie 'n enkele fase verkry nie en die moontlikheid dat die hantering die monster laat terugkeer na die kamertemperatuurfase is oorweeg.

Om hantering van die monster na fase-oorgang uit te skakel is die volgende metode gevolg. Die monster is vasgeklamp aan 'n glasblad. Die K/Na HCO<sub>2</sub> is dan op die glasblad in die monsterhouer geplaas en verhit bo sy smeltpunt. Die monster is dan stadig afge-



koel teen 'n tempo van  $1 - 1,5 \text{ grade.min}^{-1}$  en X-straalpoeierdiffraksie patroon is verkry.

Die spektrum het weer 'n mengsel van fases getoon, kamer- sowel as hoë-temperatuurfases se pieke is waargeneem. Daar is ook gevind dat as gevolg van termiese redes nl. inkrimping met afkoeling sowel as moontlike strukturele redes die monster binne die monsterhouer krimp en dan uitval. In 5.1.5 sal getoon word hoe die probleem opgelos is.

Die feit dat die monster eers gesmelt is en dan gekristalliseer het kon 'n invloed gehad het en daarom is moontlik 'n mengsel van fases verkry. Om die faktor uit te skakel is besluit om nie die monster te smelt nie. In 5.1.5 word 'n volledige beskrywing gegee van die prosedure wat gevolg is.

Daar is besluit om meer van die gedrag van  $\text{K/NaHCO}_2$  te wete te kom.

Eerstens is DSC-studies gedoen wat later volledig bespreek sal word. Die studie is bemoeilik deur die feit dat daar geen aanduiding is van die fase waarin die formiaat is nie. Nog 'n probleem is dat die fase-oorgang slegs waargeneem kan word wanneer dit verhit of afgekoel word en die fase-oorgang vind slegs plaas as die formiaat al 'n ruk by kamertemperatuur gehou is. Dit is ook onmoontlik om 'n verandering met tyd te monitor.

Tweedens is nog werk op die hoë-temperatuur sel gedoen. Die voordeel is dat daar met 'n spektrum vasgestel kon word in watter fase die formiaat is.

Die volgende twee eksperimente het slegs op  $\text{NaHCO}_2$  betrekking aangesien  $\text{KHCO}_2$  te higroskopies is.

#### 5.1.4 Gedrag van $\text{NaHCO}_2$

In die eksperiment is gepoog om:

- 1) Die hoë-temperatuurfase se spektrum te verkry by hoë-temperatuur (Basies 'n herhaling van 5.1.2, net meer akkuraat as gevolg van

beter instrumentinstelling en gekombineerde gebruik van kontinue- sowel as stapsgewyse spektra. Gebruik  $\text{Si}+\alpha\text{-SiO}_2$  as standaard).

2) Die monitor van die verandering in spektra met afkoeling.

Die temperatuur verhoog tot bo die fase-oorgangstemperatuur en 'n spektrum is getrek. Die monster is toe afgekoel en verandering is gemonitor. 'n Nuwe monster met 'n hoër monsterkonsentrasie is voorberei en bogenoemde is herhaal.

Na 'n week is dieselfde monster nadat dit heeltemal teruggekeer het na die kamertemperatuurfase herverhit en na 1 uur, 5 uur en 9 uur is spektra getrek om enige verandering waar te neem. Dit is toe weer afgekoel en gemonitor.

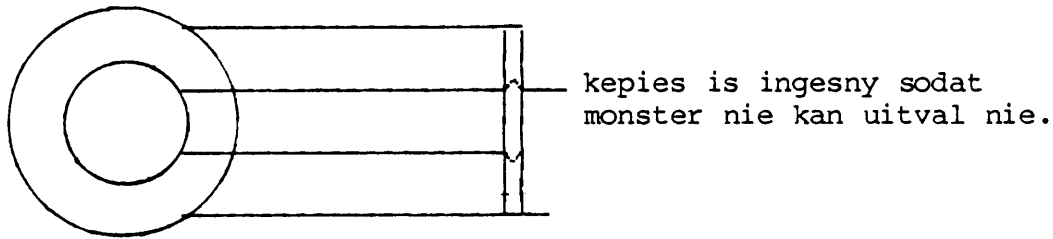
Die spektra by hoë-temperatuur toon karakteristieke pieke by  $10,3^\circ$  en  $13,3^\circ$ . Ongeveer 12 uur na die monster begin afkoel het, het 'n verandering in die spektra begin plaasvind maar die pieke by  $10,3^\circ$  en  $13,3^\circ$  het daar gebly wat oppervlakkig die idee laat ontstaan het dat die hoë-temperatuurfase 'n mengsel van fases is en dat een by afkoeling bly bestaan.

Die spektra van die herverhitting toon min verandering as dit by die hoë-temperatuur gehou word en na afkoeling het dit vir ten minste 48 uur by die hoë-temperatuur gebly wat toe die gedagte laat ontstaan het dat die herverhitte monster langer in die hoë-temperatuurfase sal bly.

#### 5.1.5 Onderkoeling van $\text{NaCHO}_2$ (I)

In die eksperiment is gepoog om die hoë-temperatuurfase by kamertemperatuur te behou en 'n spektrum op die kamertemperatuur-fasiliteit te trek.

Die monsterhouer is aangepas om vorige probleme uit te skakel.



**Figuur 5.2** Modifikasie aan Monsterhouer

Die monsterhouer is aan 'n metaalplaat vasgeklem. Die  $\text{NaHCO}_2 \cdot \text{Si}$  mengsel is liggies in monsterhouer gedruk en verhit tot bokant fase-oorgangstemperatuur. Nadat die monster 'n ruk by die hoë temperatuur gehou is, is die monster by die temperatuur stewig in die monsterhouer vasgepers en vir nog 2 dae daar gehou. Dit is oor 'n tydperk van 1 uur afgekoel en spektra is getrek.

Die monster het binne 'n kwessie van 2 uur begin verander en terugkeer na die kamertemperatuurfase.

Aangesien gemeen is uit die inligting wat in 5.1.4 verkry is dat die  $\text{NaHCO}_2$  langer sy hoë-temperatuurfase behou na herverhitting is die monster weer verhit. Dit is vir 6 uur by die hoë-temperatuur gehou en 3 uur na afkoeling is 'n spektrum getrek.

Verandering het egter al reeds ingetree. Die pieke by 10,3 en 13,3 was egter gesplit. Dit bewys duidelik dat 'n nuwe fase by afkoeling gevorm word. Die moontlikheid dat by die boonste temperatuur 'n mengsel van fases is, word egter nie uitgesluit nie.

Om meer van die gedrag van die  $\text{NaCHO}_2$  te wete te kom is 'n nuwe monster voorberei soos hierbo uiteengesit. Die het egter weer binne 2 uur terugkeer na die kamertemperatuurfase sonder om eers oor te gaan na 'n derde fase.

As gevolg van die eienskap van  $\text{NaHCO}_2$  dat dit in die hoë-temperatuurfase bly maar dat die tyd wat dit daar bly na afkoeling nie vasgestel kon word nie is die poging laat vaar.

Die oorspronklike doelwit naamlik om die hoë-temperatuurfase van kalium- en natriumformiaat se ruimtengroepe te bepaal was onsuksesvol. Die rede hiervoor is dat die data wat verkry is by die hoë temperatuur nie akkuraat genoeg is om 'n bevredigende antwoord te kry nie (Eksperiment 5.1.2). Na verbeterings aangebring is en die eksperiment weer herhaal is (Eksperiment 5.1.4) kon 'n antwoord nog steeds nie verkry word nie.

Die ander metode wat gevolg is in die poging om die hoë-temperatuurfase se ruimtengroep te bepaal was om die monster af te koel en 'n spektrum by kamertemperatuur op die meer akkurate kamertemperatuur fasiliteit op te neem. Die monster begin terugkeer na die kamertemperatuurfase nadat vir 12 uur by kamertemperatuur in die hoë-temperatuurfase gebly het. In een geval het dit eers na 48 uur begin terugkeer. (Eksperiment 5.1.4). In al die pogings in Eksperiment 5.1.5 het die monster egter al binne 2 uur begin terugkeer. Die tydperk is te kort om akkuraat genoeg data in te samel om die ruimtengroep te indekseer.

Ten spyte van die feit dat die oorspronklike doelwit skipbreuk gelei het is die volgende inligting tog met behulp van die X-straalpoeliediffraksie eksperiment verkry:

- a) Daar bestaan nog 'n fase of fases behalwe die kamertemperatuur- en hoë-temperatuurfases. Die fase of fases kom te voorskyn as die monster afgekoel word uit die hoë-temperatuurfase.
- b) X-straalpoeliediffraksie patrone van kalium- sowel as natriumformiaat se hoë temperatuurfases is opgeneem.
- c) Kalium- en natriumformiate toon histerese wanneer afgekoel word uit die hoë-temperatuurfase en dat die tye wat dit neem om te begin terugkeer na die kamertemperatuurfase verskil.

## 5.2 Ramanspektroskopie

In hoofstuk 3 is die teoretiese agtergrond van Ramanspektroskopie bespreek naamlik dat die monster met hoë-energie-straling bestaan word en dan in die emissiespektrum opgeneem word.

As hoë-energie-straling word laserstrale gebruik wat dan op die monster inval. Op 'n hoek van  $90^\circ$  ten opsigte van die invallende laserstraal word 'n lens geplaas wat die emissielig wat van die monster afkomstig is by die ingangspleet in konsentreer. Die Raman-effek word van die Rayleighverstrooiing geskei met behulp van 'n monochromator. Die verskillende golflengtes wat as gevolg van die Raman-effek teenwoordig is word ook geskei. Daar kom dus slegs 'n spesifieke golflengte by die uitgangspleet uit. Die golflengte kan verander word soos wat die operateur dit wil verander.

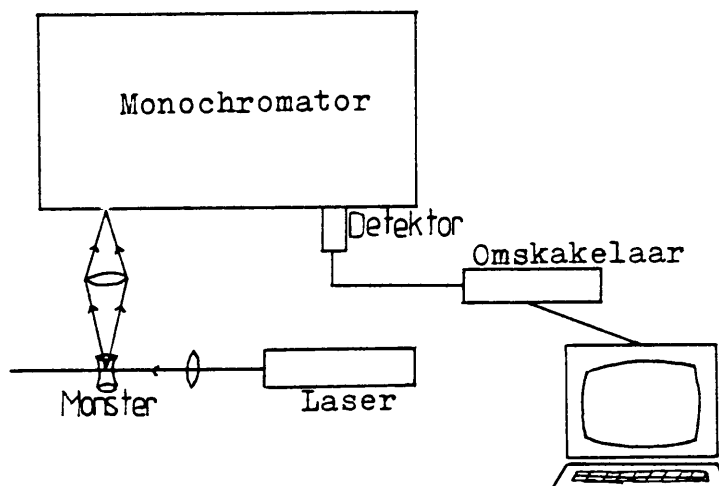
Die golflengte word in terme van energie en wel in golfgetalle aangegee. Dit word verder as  $\nu_0 - \nu_x$  aangegee waar  $\nu_0$  die energie is van die opwekkingsbron en  $\nu_x$  die energie van die emissielig. Dit verteenwoordig dus Stokeslyne.

'n Spektrum word dus verkry van al die emissielig as gevolg van die Raman-effek. Dit word met behulp van 'n detektor by die uitgangspleet waargeneem en op rekenaarskyf gestoor.

Stapsgewyse sowel as kontinue spektra kan opgeneem word. By stapgewyse spektra word die stappe sowel as die tyd wat by elke punt getel word gespesifiseer. Die monochromator beweeg dan in stappies van bv. 5 golfgetalle van een golfgetal na 'n ander. By elke stappe vertoef die monochromator 'n tydperk soos gespesifiseer. Die spektrum kan ook 'n paar keer herhaal word, en bymekaar getal word om 'n beter spektrum te verkry.

Die kontinue spektrum word verkry deurdat die monochromator teen 'n vasgestelde tempo van  $x$  golfgetalle/min van golfgetal  $a$  na golfgetal  $b$  beweeg.

Normaalweg in hierdie studie is kontinue spektra getrek teen 'n tempo wat wissel van  $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$  vir akkurater of onduidelike spektra tot  $250 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$  as normale tempo.



**Figuur 5.3**

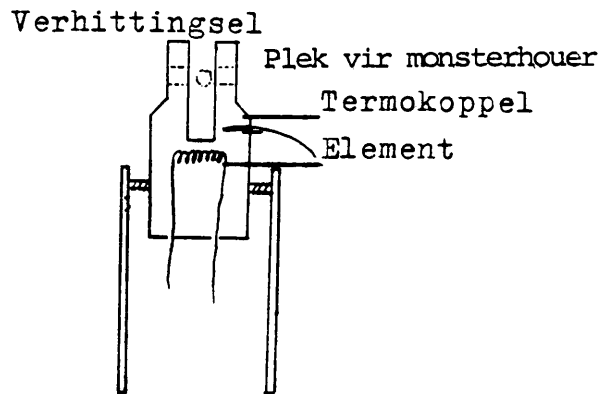
Skematiese voorstelling van Ramanspektrometer

Ramanspektra is op 'n Dilor Z-24 Ramanspektrometer, wat deur 'n Apple IIe mikro-rekenaar aangedryf word, opgeneem. 'n Innova Argon-laser is gebruik as energiebron, met 514,5 nm en 488 nm as die golflengtes wat gebruik is as opwekkingstraling.

In alle gevalle is die monster goed vooraf gedroog in 'n vakuu-  
oond. Dit is fyn gemaal en in 'n kapilêr geplaas. Die kapilêr is  
dan toegesmet om die monster droog te hou wat veral in die geval  
van  $KCHO_2$  belangrik is omrede die higroskopiesiteit daarvan.

In die gevalle waar die monster verhit moes word, is 'n glasbui-  
sie van  $\pm 3$  mm deursnit gebruik en in die verhittings-monsterhouer  
geplaas.

Spektra van al drie verbindings is tussen  $15\text{ cm}^{-1}$  tot  $3000\text{ cm}^{-1}$   
opgeneem maar daar is gekonsentreer op die gebiede  $15\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ,  
 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$  en  $2600\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  aangesien daar geen  
emissie lyne voorgekom het in die gebiede tussenin nie.



**Figuur 5.4**

### Verhittingsel

$\text{KHCO}_2$  is gelydelik verhit en spektra getrek by  $50^\circ$ ;  $100^\circ\text{C}$ ;  $135^\circ\text{C}$ ; om die verandering van die  $\text{KHCO}_2(\text{II})$  se spektrum te probeer vasstel. Daarna is die monster oor die fase-oorgangstemperatuur van  $145^\circ\text{C}$  verhit om die Ramanspektrum van  $\text{KHCO}_2(\text{I})$  te verkry. Die monster is toe gelydelik afgekoel en spektra is by  $10^\circ\text{C}$  intervalle getrek. By  $50^\circ\text{C}$  was daar nog geen oorgang na die kamertemperatuur-fase te bespeur nie. Die monster is oornag laat staan en 'n spektrum getrek om te verseker dat geen ontbinding plaasgevind het nie.

Nadat dit egter duidelik geword het uit die X-straalpoeverdiffraksie patrone dat daar moontlik 'n derde fase ontstaan met afkoeling, is die volgende metode gevolg: Die  $\text{KHCO}_2$  monster is verhit oor sy fase-oorgangstemperatuur van  $145^\circ\text{C}$  tot by  $150^\circ\text{C}$  en daar gehou vir 'n paar dae om enige onvolledige fase-oorgang volledig te laat verloop. Daarna is die monster teen 'n tempo van  $1-1,5$   $\text{grade}\cdot\text{min}^{-1}$  afgekoel tot by kamertemperatuur. Die monster se terugkeer van die hoë-temperatuur-fase na die lae-temperatuur-fase word dan gemonitor. Bogenoemde proses is twee keer herhaal.

Aangesien die Ramanspektra van  $\text{NaCHO}_2(\text{I})$  bekend is, is dieselfde metode as wat nou hierbo vir  $\text{KHCO}_2$  beskryf is gevolg. Die monster is tot by  $250^\circ\text{C}$  verhit daarna oor 30 minute afgekoel tot by kamer-

temperatuur. Die verandering van die Ramanspektra wat plaasvind met verloop van tyd is dan gemonitor.

By  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is die verandering van die Ramanspektra met temperatuur waargeneem. Eers is die spektrum by kamertemperatuur opgeneem, daarna is dit verhit na  $80^\circ\text{C}$  waar die spektrum basies dieselfde gebly het, met 'n meer afgeplatte vorm.

Die monster is verder verhit na  $92^\circ\text{C}$  toe waar die water sou afkom maar as gevolg van wasenvorming in die monsterhouer is dit in 'n aparte houer onder vakuum verhit en toe in die monsterhouer geplaas en verseël.

'n Spektrum is toe by  $150^\circ\text{C}$  opgeneem wat dus 'n spektrum gee van die anhidriese  $\text{Li} \cdot \text{CHO}_2$ . Daar is 'n duidelike verskil tussen die monohidraad en anhidriese vorme soos verwag is.

Die monster is toe verder verhit tot oor die fase-oorgangstemperatuur van  $223^\circ\text{C}$ . Spektra is opgeneem by  $235^\circ\text{C}$  en verder verhit na  $260^\circ\text{C}$  en vir 1 uur daar gehou om vas te stel of die oorgang volledig verloop het. Die spektrum by  $260^\circ\text{C}$  stem ooreen met die by  $235^\circ\text{C}$  maar is egter baie afgeplat as gevolg van termiese faktore.

Die monster is daarna afgekoel en 'n spektrum is by  $50^\circ\text{C}$  getrek, daarna weer verder afgekoel tot by kamertemperatuur en oornag laat staan. Die monster is vir die volgende 6 dae gemonitor om vas te stel watter veranderinge in die Ramanspektra plaasvind.

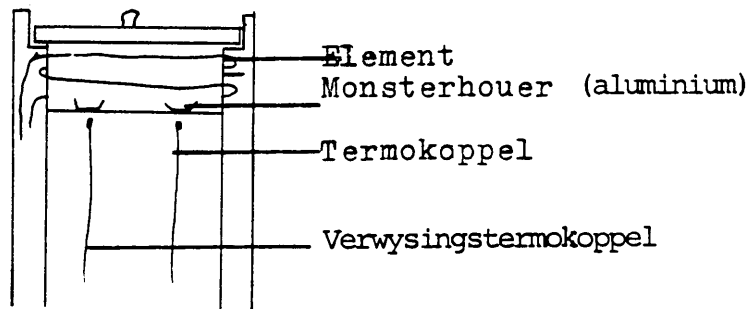
Na 6 dae het 'n verandering plaasgevind en is 'n spektrum verkry wat ooreenstem met die spektrum by  $150^\circ\text{C}$  nadat die water afgedryf is van die  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### 5.3 Termiese analise

'n Termiese analiseerder bestaan uit 'n goed termies geïsoleerde houer, 'n verhittelement en twee termokoppels.



### Termiese-analise sel



**Figuur 5.5**

### Termiese-analise sel

'n Paar milligram van die monster word in 'n klein aluminium houer geplaas en op die metingstermokoppel geplaas. 'n Leë houer word op die verwysingstermokoppel geplaas. Die monsterhouer word dan teen 'n sekere tempo verhit tot by die verlangde temperatuur en kan ook afgekoel word teen 'n sekere tempo.

Die  $\text{NaCHO}_2$ -monster is teen 'n tempo van 5 grade/min verhit tot by  $250^\circ\text{C}$  en daar gehou vir 5 minute en toe weer teen dieselfde tempo afgekoel tot by kamertemperatuur. Die proses is 'n tweede keer met dieselfde monster herhaal om te sien of die monster by sy hoë-temperatuur-fase gebly het. Die monster is ook teen 10 grade/min tot by  $280^\circ\text{C}$  verhit wat oor sy smeltpunt is en dadelik weer afgekoel.

Die  $\text{KCHO}_2$  is drie keer teen 'n tempo van 5 grade/min verhit tot  $180^\circ\text{C}$  wat oor sy smeltpunt-temperatuur is en weer afgekoel. Die rede vir die oefening was om te sien hoe reageer die fase-oorgang op herhaalde verhitting en smelting. 'n Ander monster van  $\text{KCHO}_2$  is net tot by  $160^\circ\text{C}$  verhit om die histerese waar te neem by sy fase-oorgang.

Aangesien daar slegs belang gestel is in die temperatuur van die fase-oorgang en nie die hoeveelheid energie per gram van die monster nie, word die hoeveelheid milligram nie gespesifiseer nie.

## HOOFSTUK 6

## SAMEVATTING EN GEVOLGTREKKINGS

Die formiate van natrium, kalium en litium vertoon baie interessante termiese eienskappe en in hierdie studie is die eerste-orde fase-oorgange wat hulle ondergaan, asook die dehidrasie van litium-formiaatmonohidraat bestudeer. Uit termiese studies (13) het dit duidelik geblyk dat die fase-oorgange in hierdie verbindings eerste-orde oorgange is, 'n feit wat gestaaf is deur die aansienlike histerese wat hierdie oorgange in hierdie studie vertoon het. Die oorgange behels heelwaarskynlik 'n verandering in die koördinasie getalle van die katione. 'n Groot teleurstelling van die huidige ondersoek is dat die strukture van  $\text{NaHCOO I}$  en  $\text{KHCOO I}$  nie met behulp van X-straalpoeierdiffraksiemetodes vasgestel kan word nie, en dat Ramanstudies ook nie 'n eenduidige antwoord oor die struktuur van fases I kan verskaf nie.

Die feit is alreeds genoem dat fase III van  $\text{NaHCOO}$  (wat onder druk verkry word (12)) heelwaarskynlik dieselfde is as die van fase II van  $\text{KHCOO}$  (die fase wat stabiel is by kamertemperatuur). Gevolglik is dit duidelik dat die koördinasiegetal van  $\text{Na}^+$  in  $\text{NaHCOO II}$  (die kamertemperatuurfase) toeneem van 6 na 8 by die II-III oorgang. Dit is natuurlik in ooreenstemming met die druk-koördinasiegetalreël (44) wat lui dat die koördinasiegetal van 'n atoom of ion sal toeneem onder druk. Benewens die koördinasiegetalle van 6 in  $\text{NaHCOO II}$  en 8 in  $\text{KHCOO II}$  kom 'n koördinasiegetal van 5 ook voor in die ortorombiese kristal  $\text{TlHCOO}$  (46) met die struktuur  $\text{Pna}2_1(\text{C}_{2v}^9)$ ,  $Z = 4$ , wat baie soortgelyk is aan die struktuur van  $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (43). 'n Vergelyking van hierdie struktuur met die van  $\text{KHCOO II}$  het ook groot ooreenkomste aangetoon (43) en indien die Tl-atoom effens verskuif word vanaf die 0,0,0 posisie in die struktuur van  $\text{KHCOO II}$ , word hierdie struktuur van  $\text{TlHCOO}$  verkry. Die ionradii van Tl en K is soortgelyk en is gelyk aan 1.40 en 1.33 Å respektiewelik. Gevolglik is dit logies om te verwag dat die struktuur van  $\text{KHCOO I}$  moontlik die van  $\text{TlHCOO}$  kan wees of nou verwant daaraan kan wees. Indien  $\text{KHCOO I}$  wel hierdie struktuur besit sal dit 'n verlaging in die koördinasiegetal van 8 na 5 tot gevolg hê by die fase-oorgang. 'n Koördinasiegetal van 5 is

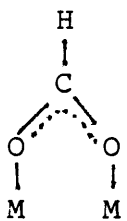
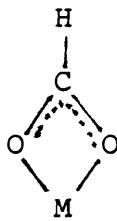
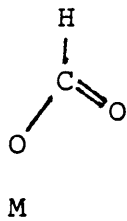
egter baie ongewoon vir  $K^+$ . 'n Struktuur van  $C_{2v}^9$  veroorsaak dat alle vibrasies van die  $HCOO^-$ -groepe, sal splits in tenminste 4 komponente, met die simmetrie  $A_1(ir,R) + A_2(R) + B_1(ir,R) + B_2(ir,R)$  en gevolglik behoort elke vibrasie tenminste vier Ramanaktiewe komponente te besit, naamlik  $A_1 + B_1 + B_2 + A_2$  (sien ook Tabel 4.9). Gevolglik kan die ses bande in  $KHCOO$  I verklaar word wat in die frekwensiegebied van  $\nu_2$  en  $\nu_5$  waargeneem word. Verder is  $\nu_1$  ook in meer as twee komponente gesplits (dit is moeilik om die presiese getal te bepaal aangesien bo-tone van  $\nu_2$  en  $\nu_5$  ook in hierdie frekwensiegebied voorkom). Die lae-frekwensiegebied van  $KHCOO$  vertoon egter nie die getal bande wat volgens hierdie struktuur voorspel word nie (vergelyk met Tabel 4.9). Dit is egter ook baie waarskynlik dat wanorde, veral by hoëre temperature kan bestaan in 'n trigonale bipiramidale struktuur soos die van  $K-O$  bindings indien  $KHCOO$  I die  $THCOO$ -struktuur besit. Terwyl hierdie 'n besliste moontlikheid is vir die struktuur van  $KHCOO$  I, is dit uitgesluit in die geval van  $NaHCOO$  I, waar nie 'n enkele interne band splitsings tot hierdie mate vertoon nie.

In  $NaHCOO$  II kom die translasiievibrasies wat hoofsaaklik  $Na-O$  interaksies behels, duidelik voor by  $215$  en  $195\text{ cm}^{-1}$  onderskeidelik (12), hulle is egter nie waargeneem in die geval van  $KHCOO$  II nie, wat daarop dui dat laasgenoemde heelwat meer ioniese karakter het as  $NaHCOO$  II. Verder kan verwag word dat  $Rb-$  en  $Cs-$ formiate nog meer ioniese karakter sal hê, en indien die lineêre verwantskap tussen kationradii en fase-oorgangstemperature in ag geneem word (32), dan moet daar ook na ioniese karakter gekyk word. Hoe groter die ioniese aard, hoe swakker sal die  $M-O$  interaksies wees, en hoe makliker sal dit wees om die  $M-O$  bindings te breek ten einde 'n nuwe struktuur te vorm, en op hierdie wyse kan die fase-oorgangstemperature (32) van  $NaHCOO$  van  $500$ ,  $KHCOO$  van  $418$ ,  $RbHCOO$  van  $368$  en  $CsHCOO$  van  $312\text{ K}$  ook interpreteer word.

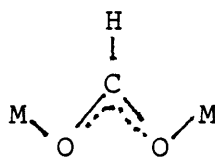
In die geval van  $LiHCOO$  is die Ramanspektra vir die eerste keer verkry van fases I en II en veral van die onderverkoelde fase I. Soos in die geval van die onderverkoelde fase I van  $KHCOO$ , is die bande van  $LiHCOO$  I aansienlik gesplits; dit geld egter ook vir fase II. Dit is baie waarskynlik dat een van die fases ook 'n struktuur soortgelyk of identies aan  $C_{2v}^9$  sal hê. Dit is egter

nie met die huidige gegewens moontlik om 'n definitiewe struktuur aan hierdie fases toe te ken nie. Veral  $\text{LiHCOO II}$  by kamertemperatuur het 'n baie groot aantal Ramanbande wat nie sonder enkelkristalstudies en sonder die hulp van isotoopverdunnings gedoen kan word nie.

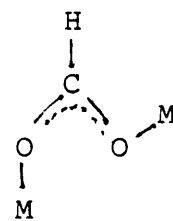
In die geval van die koperformiate, is daar 'n groot getal fases van  $\text{Cu(HCOO)}_2$  verkry (45) veral omdat die formiaatioon op die volgende wyse gebind kan wees, naamlik



syn-syn



anti-anti



anti-syn

Normaalweg is die  $\text{HCOO}$ -ligand 'n bidentate brugvormende een tussen twee metale, maar soos duidelik hierbo blyk, kan hierdie binding op tenminste drie wyses gevorm word. Hierdie feit is dan ook heelwaarskynlik verantwoordelik of deels verantwoordelik vir die groot verskeidenheid strukture wat in alkali- of alkaliaardformiate voorkom.

Ten slotte het die resultate wat in hierdie studie behaal is, heelwat interessante eienskappe van die alkali-formiate na vore gebring, en veral die anhidriese  $\text{LiHCOO}$  kan met groot vrug verder ondersoek word met behulp van isotoopverdunningsstudies aangesien hierdie verbinding heelwaarskynlik soos die monohidraat, interessante elektriese eienskappe behoort te hê. Verder is 'n groot uitdaging nog om die strukturele verwantskappe tussen die verskille verbindings eenduidig te bepaal.

## VERWYSINGS

1. I Nitta Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 9 151 (1928).
2. C.N.R. Rao en K.J. Rao, Phase Transitions in Solids, McGraw-Hill, New York (1978).
3. A.M. Heyns Tegnikon, p.5 - 13 (Junie 1981)
4. P.L. Markila, S.J. Rettig en J. Trotter, Acta Crystallogr. Sect. B 31 2927 (1975).
5. De Wolf Techn. Phys. Dienst. Delft Hillerland (JCPDS 14-812).
6. J.W. Bats en H. Fuess, Acta Crystallogr. Sect. B 36, 1940 1980.
7. B.F. Mentzen en Y. Odden, Inorg. Chim. Acta 43 237 (1980)
8. T. Miesel, J. Thermal Anal. 7 73 (1975).
9. S. Shishido, M. Shunsuki, Y. Masuda, Rippen Kagehu Kaishi 1, 66 (1970).
10. E. Spinner, Spectrochim. Acta Part A. 31, 1545 (1975).
11. S.D. Hamann en E. Spinner, Aust. J. Chem. 32, 481 (1979).
12. A.M. Heyns, J. Chem. Phys. 84, 3610 (1986).
13. M. Braghetti, G. Berchiesi en P. Franzosini, Ric. Sci. 39, 576 (1969).
14. J.T. Edsall, J. Chem. Phys. 4, 7 (1936).
15. J. Gupta, Indian J. Phys. 10, 313 (1936), ook 11, 333 (1937).
16. R. Newman, J. Chem. Phys. 20, 1663 (1952).
17. T.L. Charlton en K.B. Harvey, Can. J. Chem. 44 2717 (1966).
18. P. Baraldi, Spectrochim. Acta Part A 35 1003 (1979).
19. J.P.M. Maas, Spectrochim. Acta Part A 33, 761 (1977).
20. K. Machida, I. Tajima en H. Tokahashi, Spectrochim. Acta Part A 37, 905 (1981).
21. J.P.M. Maas en J.F. Kellendonk, Spectrochim. Acta Part A 35, 87 (1979).
22. R.M. Hammaker en J.P. Walters, Spectrochim. Acta 20, 1311 (1969).
23. E. Spinner, J. Chem. Soc. B 1967, 897.
24. H. Junge en H. Musso, J. Chem. Soc. B 1968, 389.
25. E. Spinner en J.E. Row, Aust. J. Chem. 32 481 (1979).
26. K. Dehnicke, G. Müller en P. Ruschke, Z. Anorg. Allg. Chem. 451, 103 (1979).
27. K.G. Kidd en H.H. Mantsch, J. Mol. Spectrosc. 85, 375 (1981).
28. C.N.R. Rao en J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge (1985).

29. T. Miesel, Z. Halmos, K. Seybold, E. Pungler, J. Thermal Anal. 7, p.73 (1975).
30. A. Enders en S. Hakema, Acta Crystallogr. Sect B 29, 682 (1973).
31. Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition, The Chemical Rubber Co. Ohio (VSA) (1981).
32. P. Ferloni, M. Sanesi, P. Fransozini, Z. Naturforsch 30a, 1447 (1975).
33. G. Hase, Spectrochimica Acta Part A 37A, 275 (1981).
34. A. Agraval, P.P. Khandelwal, H.B. Bist, Can. J. Chem. 61, 2282 (1983).
35. M. Yamamoto, Physics Letters 55A, 303 (1975).
36. G. Hase en M.S.A. Temperini, Spectrosc. Letters, 16, 441 (1983).
37. K.B. Kervey, Can. J. Chem. 41, 1181 (1963).
38. J.D. Donaldson, Spectrochim. Acta 20, 847 (1964).
39. S.D. Hamann, Aust. J. Chem. 30, 957 (1977).
40. J.B. Goodenough, in "Phase Transitions" redakteure H. Hensch, R. Roy en L.E. Cross, Pergamon Press, New York (1973).
41. A.R. Ubbelohde, Quart. Rev. (London) 11, 246 (1957).
42. J.P.M. Maas, Spectrochim. Acta Part A 34, 179 (1978).
43. A. Erders-Buerer en S. Hakema, Acta Crystallogr. Sect. B 29, 682 (1973).
44. A. Neuhaus, Chimia 18, 93 (1964).
45. A.M. Heyns en K-J Range, Z. Naturforsch, in die pers.
46. Y. Odon, A. Tranward en B. Bentzen, Inorg. Chim. Acta 48, 129 (1981)