

'N SPEKTROSKOPIESE STUDIE VAN YSTER-, KOBALT-, NIKKEL- EN
SINK(II)FLUORIEDHIDRATE

DEUR

JACOBUS SWANEPOEL

VOORGELê TER VERVULLING VAN 'N DEEL VAN DIE VEREISTE VIR DIE GRAAD

PHILOSOPHIAE DOCTOR

IN

CHEMIE

IN DIE

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

AAN DIE

UNIVERSITEIT VAN PRETORIA

PROMOTOR: PROF A.M. HEYNS

MEDE PROMOTOR: DR C.M. STANDER

JUNIE 1989

(i)

AAN STEPHANIE EN ANSU

(ii)

DANKBETUIGINGS

Ek wil graag my dank betuig aan:

Die Atoomenergie Korporasie van Suid-Afrika wat my toegelaat het om fundamentele navorsing te doen en die resultate as 'n verhandeling voor te lê.

Prof. Heyns wat soveel moeite gedoen het om die wêreld van spektroskopie vir my te ontsluit.

Dr. Stander vir die daarstelling van die studiegeleentheid asook vir die besprekings wat tot denkestimulering en insig gelei het.

John Barry en Philip Crouse vir hul toegewyde aandag tydens my vele teoretiseringsgesprekke.

Rudi de Jager, Engela de Witt, Kobus Hancke en Juliana Pienaar wat tegniese insette met onderskeidelik infrarooi-, X-straaldiffraksie-, elektroniese spektroskopie en termochemiese tegnieke gelewer het.

Willie Meyer vir die leen van die vloeibarestikstofteperatuurinfrarooisel.

Lorraine Janse van Rensburg vir die moeilike tikwerk wat sy so sonder teenstribbeling gedoen het.

Prof P.A. van Rooyen vir die skets van die kristalstruktuur van sinkfluoriedhidraat.

(iii)

PUBLIKASIES

Die resultate wat in die verhandeling weergegee word, is ook as publikasies voorberei en die volgende publikasie is aanvaar:

1. *The distorted Trans-Octahedral Molecular Geometry of Iron(II) Difluoride Tetrahydrate, J. Swanepoel in J. Phys. Chem. Solids.*

Die volgende publikasies word voorberei en sal aan die onderskeie joernale vir publikasie voorgelê word:

1. *An Infrared Study of the Water Molecules in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, J. Swanepoel, C.M. Stander, A.M. Heyns in J. Chem. Phys.*
2. *An Infrared Study of the Water Molecules in the compounds $MF_2 \cdot 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni, Zn), J. Swanepoel, C.M. Stander, A.M. Heyns in J. Chem. Phys.*

ABSTRACT

TITLE: A Spectroscopic study of Iron-, Cobalt-, Nickel- and Zinc(II) fluoride hydrates.

CANDIDATE: Jacobus Swanepoel.

PROMOTER: Prof. A.M. Heyns.

*INSTITUTION: Chemistry Department, Faculty of Science,
University of Pretoria.*

DEGREE: Doctor of Philosophy.

During the initial reaction of iron with the vapour of aqueous hydrofluoric acid, an iron(II) fluoride tetrahydrate ($\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) layer forms. The structure of this layer could possibly determine the mechanism of the reaction. In the literature different crystal structures have been assigned to $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Further anomalies exist in the spectroscopic information acquired with different techniques. This study was undertaken in order to determine the structure of $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ uniquely by using different spectroscopic techniques and by studying the isomorphous series $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).

Pure microcrystalline $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was prepared and the structure of the compound was indexed by means of X-ray diffraction spectrometry as orthorhombic ($\text{Pca}2_1$). Mössbauer effect, electronic spectroscopy and infrared (IR) data supported a distorted octahedral coordination of the iron atom. The fluorine atoms are located at trans-positions in the octahedron and different Fe-OH₂ bond lengths exist.

The distorted molecular structure of $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was investigated in greater detail by predicting the IR-active bands from group theoretical considerations, and by means of deuterium substitution and low temperature studies. Group theory indicates all sites to be asymmetric and

predicts 133 IR active bands. All experimentally observed bands were assigned. The majority of these were associated with H_2O , HDO, and D_2O vibrations. The number of D_2O and HDO vibrations are indicative of two crystallographically distinct water molecules. The O-H bond lengths ($r(O-H)$), the hydrogen bond lengths and hydrogen bond strengths were calculated and indicated relatively strong hydrogen bonds.

An IR study of the series $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) was undertaken in which the known crystallographic data of $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ were used to assign IR bands and to estimate crystallographic data for the remainder of the series. The great similarities amongst the IR spectra of the series $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) confirm that the series is isomorphous. The majority of the experimentally observed IR bands in the series were assigned and were found to be in good agreement with an orthorhombic ($Pca2_1$) structure containing two types of trigonally coordinated water molecules. The strongly hydrogen bonded water molecules ($H_2O(1,4)$) are relatively symmetric, while the weakly hydrogen bonded water molecules ($H_2O(2,3)$) are greatly distorted. The band shapes of the OH,OD stretch vibrations suggested that the OH,OD stretch frequencies ($\nu_{OH,OD}$) were determined by the hydrogen bond lengths. From this relationship the $R(H...Y)$ of the Zn compound were calculated. The $R(H...Y)$ increase in the series $M = Fe < Co < Zn$. $r(O-H)$ -values for these compounds were also estimated by using the relationship between $R(H...Y)$ and $r(O-H)$ for the Zn compound. The good agreement between the sum $r(O-H) + R(H...Y)$ and $R(O...Y)$ for the Zn compound are indicative of linear ($O...Y$) bonds. Linear relationships were obtained for plots of $R(O...Y)$ against unit cell volumes. These were used for estimating $R(O...Y)$ for the Ni compound. The $R(O...Y)$ decrease in the series $M = Fe > Co > Zn > Ni$. The lengthening of $R(O...Y)$ upon deuteration is reflected in the ν_{OH}/ν_{OD} ratio and again indicates that the hydrogen bond strengths determine $\nu_{OH,OD}$. This lengthening also explains why the Ni compound is so difficult to deuterate. From the linear relationship between the (M-O) vibrations and the (M-O) bond lengths ($R(M-O)$) for the Zn compound, $R(M-O)$ for the remainder of the series were calculated. The (M-F) bond lengths and the (F-M-F) bond angles of $MF_2 \cdot 4H_2O$ are largely similar to the values reported for MF_2 .

OPSOMMING

TITEL: 'n Spektroskopiese studie van Yster-, Kobalt-, Nikkel- en Sink(II)fluoriedhidrate.

KANDIDAAT: Jacobus Swanepoel.

PROMOTOR: Prof. A.M. Heyns.

INSTITUUT: Chemie Departement, Fakulteit Natuurwetenskappe,
Universiteit van Pretoria.

GRAAD: Philosophiae Doctor.

In die aanvanklike reaksie van yster met die damp van waterige hidrofluoorsuur word 'n yster(II)fluoriedtetrahidraat ($\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)-lagie gevorm. Die struktuur van die lagie kan moontlik die meganisme van die reaksie bepaal. In die literatuur is verskillende strukture aan $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ toegeken. Daar bestaan ook anomalieë in die spektroskopiese inligting wat met verskillende tegnieke verkry is. Die studie is dus onderneem om die struktuur van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ meer eenduidig toe te ken deur verskillende spektroskopiese tegnieke te gebruik en deur die isomorfe reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) te bestudeer.

Suiwer mikrokristallyne $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is berei en die struktuur van die verbinding is met die hulp van X-straaldiffraksiedata as ortorombies ($\text{Pca}2_1$) geïndekseer. Die Mössbauer-effek-, infrarooi (IR)- en elektroniese spektroskopiedata dui op 'n lae simmetrie oktaëdriese koördinasie van die ysteratoom. In die oktaëder word die fluooratome op trans-posisies gevind en word verskillende (Fe-OH_2)-bindingslengtes verkry.

Die lae simmetrie molekulêre struktuur van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is in meer besonderhede met infrarooispektroskopie ondersoek deur die IR-bande uit die groepteorie te voorspel en deur afkoel- en deutereringstudies uit te voer. Uit die groepteorie is daar gevind dat al die liggings geen simmetrie besit nie en dat 133 IR-aktiewe bande kan voorkom. Al die ekspe-

rimentele bande is toegeken en die meeste behoort aan die H_2O -, HDO - en D_2O -vibrasies, terwyl twee bande aan die FeF_2 -vibrasies toegeken kan word. Die hoeveelheid D_2O - en HDO -vibrasies dui op twee kristallografiese verskillende tipes watermolekules. Die OH -lengtes ($r(O-H)$), die waterstofbindingslengtes en die waterstofbindingsterkte is bereken en dui op relatief sterk waterstofbindings.

'n IR-studie van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) is uitgevoer waarin die bekende kristallografiese data van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ gebruik is om die IR-bande toe te ken en die kristallografiese data van die res van die reeks af te skat.

Die groot ooreenkoms tussen die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) bevestig dat die reeks isomorf is. Die meeste IR-bande van die reeks is toegeken en is goed verenigbaar met die ortorombiese ($Pca2_1$) struktuur wat twee tipes trigonaal gekoördineerde watermolekules bevat. Die sterk waterstofgebinde watermolekules ($H_2O(1,4)$) besit 'n mate van simmetrie, terwyl die swak waterstofgebinde watermolekules ($H_2O(2,3)$) lae simmetrie besit. Uit die piekvorms van die OH, OD -rekvibrasies ($\nu_{OH, OD}$) is die gevolgtrekking gemaak dat die waterstofbindingslengtes ($R(H...O, F) = R(H...Y)$) die $\nu_{OH, OD}$ -frekwensies bepaal. Uit die verband is $R(H...Y)$ van die Zn-verbinding verfyn en $R(H...Y)$ van die Fe- en Co-verbindings bereken. $R(H...Y)$ neem toe in die reeks $M = Fe < Co < Zn$. $r(O-H)$ van die verbinding is ook bereken deur die verband tussen $R(H...Y)$ en $r(O-H)$ van die Zn-verbinding te gebruik. Die groot ooreenkoms tussen die som $r(O-H) + R(H...Y)$ en $R(O...Y)$ vir die Zn-verbinding, dui op reglynige ($O...Y$)-bindings. Uit die reglynige verbande in die stipping van $R(O...Y)$ teen die eenheidsel-volume, is $R(O...Y)$ van die Ni-verbinding bereken. $R(O...Y)$ neem af in die reeks $M = Fe > Co > Zn > Ni$. Die toename in $R(O...Y)$ tydens deuterering word weerspieël in die ν_{OD}/ν_{OH} -verhouding en dui weer eens dat die waterstofbindingsterkte $\nu_{OH, OD}$ bepaal. Die toename in $R(O...Y)$ verklaar ook die moeilike deuterering van die Ni-verbinding. Uit 'n reglynige verband tussen die $(M-O)$ -roostervibrasies en die $(M-O)$ -afstande ($R(M-O)$) van die Zn-verbinding, is $R(M-O)$ van die res van die reeks bereken. Die $(M-F)$ -afstande en die $(F-M-F)$ -hoeke van $MF_2 \cdot 4H_2O$ toon 'n groot ooreenkoms met die ooreenstemmende waardes van MF_2 .

AFKORTINGS

Die volgende afkortings en simbole is in die verhandeling gebruik:

<i>b</i>	Breed
<i>Eks.</i>	Eksperimenteel
<i>ES</i>	Elektroniese spektroskopie
<i>Fund.</i>	Fundamenteel
<i>HCBD</i>	Heksachlorobutadien
<i>Int.</i>	Intensiteit
<i>IR</i>	Infrarooi
<i>IRS</i>	Infrarooispektroskopie
<i>IV</i>	Isomeerverskuiwing
<i>Komb.</i>	Kombinasie
<i>ME</i>	Mössbauer-effek
<i>MES</i>	Mössbauer-effekspektroskopie
<i>m</i>	Medium
<i>ND</i>	Neutrodiffraksie
<i>NRV</i>	Nie-reduseerbare voorstelling
<i>RP</i>	Roosterpunt
<i>RS</i>	Raman-spektroskopie
<i>s</i>	Sterk
<i>sk</i>	Skouer
<i>sw</i>	Swak
<i>TG</i>	Termogravimetrie
<i>Verw.</i>	Verwysing
<i>VWHM</i>	Volwydte by halfmaksimum
<i>w</i>	Wyd
<i>XD</i>	X-straaldiffraksie
Z^B	Aantal molekules in die Bravais-sel
<i>Z</i>	Aantal molekules in die eenheidsel
ΔE	Kwadrupoolsplitsing
$\Delta R(O\dots Y) = \Delta R(O\dots O, F)$	Toename in die (O...Y)-afstand met deutere- ring

$r(O-H)$	<i>(O-H)-afstand</i>
$R(O...Y) = R(O...O,F)$	<i>(O...Y)-afstand</i>
$R(H...Y) = R(H...O,F)$	<i>(H...Y)-afstand</i>
$R(M-O)$	<i>(M-O)-afstand</i>
$\nu_3(H_2O), \nu_3(D_2O)$	<i>Asimetrisiese rekvibrasie van H_2O, D_2O</i>
$\nu_1(H_2O), \nu_1(D_2O)$	<i>Simmetrisiese rekvibrasie van H_2O, D_2O</i>
ν_{OD}	<i>OD-reekvibrasie van HDO</i>
ν_{OH}	<i>OH-reekvibrasie van HDO</i>
$\nu_2(H_2O), \nu_2(D_2O),$	
$\nu_2(HDO)$	<i>Buigvibrasie van H_2O, D_2O, HDO</i>
$\nu_{L\rho}$	<i>"Rocking"-librasie van H_2O, D_2O, HDO</i>
$\nu_{L\tau}$	<i>"Twisting"-librasie van H_2O, D_2O en HDO</i>
$\nu_{L\omega}$	<i>"Wagging"-librasie van H_2O, D_2O, HDO</i>
$\nu_3(MF_2)$	<i>Asimetrisiese rekvibrasie van MF_2</i>
$\nu_1(MF_2)$	<i>Simmetrisiese rekvibrasie van MF_2</i>
$\nu_2(MF_2)$	<i>Buigvibrasie van MF_2</i>
ν_{M-O}	<i>Metaal-oksiedroostervibrasie</i>

INHOUDSOPGAWE

	BLADSY
DANKBETUIGINGS	(ii)
PUBLIKASIES	(iii)
ABSTRACT	(iv)
OPSOMMING	(vi)
AFKORTINGS	(viii)
HOOFSTUK 1: INLEIDING	1
HOOFSTUK 2: SPEKTROSKOPIESE OORSIG	3
2.1 INLEIDING	3
2.2 MÖSSBAUER-EFFEKESPEKTROSKOPIE	3
2.2.1 Isomeerverskuiwing	3
2.2.2 Kwadrupoolsplitsing	4
2.3 ELEKTRONIESE SPEKTROSKOPIE	5
2.4 INFRAROOISPEKTROSKOPIE	6
2.4.1 Teoretiese bepaling van simmetriespesies van vastestowwe	7
2.4.2 Kristalwatervibrasies	8
2.4.3 Faktore wat die kristalwatervibrasies beïnvloed	10
2.4.3.1 Waterstofbinding	10
2.4.3.2 Simmetrie	12
2.4.3.3 Koördinasie met die metaalioon	13
2.4.3.4 Kristaleffekte en geometrie	13
2.4.4 Afkoeling en deuterering	14

	<i>BLADSY</i>
<i>HOOFSTUK 3: EKSPERIMENTELE METODES</i>	<i>15</i>
3.1 <i>INLEIDING</i>	<i>15</i>
3.2 <i>BEREIDING</i>	<i>15</i>
3.3 <i>INFRAROOISPEKTROSKOPIE</i>	<i>16</i>
3.3.1 <i>Kamertemperatuurspektra</i>	<i>16</i>
3.3.2 <i>Vloeibarestikstoftemperatuurspektra</i>	<i>17</i>
3.4 <i>MÖSSBAUER-EFFEKSPEKTROSKOPIE</i>	<i>19</i>
3.5 <i>X-STRAALDIFFRAKSIE</i>	<i>19</i>
3.6 <i>TERMOCHEMIESE METODES</i>	<i>20</i>
3.7 <i>ELEKTRONIESE SPEKTROSKOPIE</i>	<i>20</i>
 <i>HOOFSTUK 4: DIE KARAKTERISERING VAN FeF₂•4H₂O</i>	 <i>22</i>
4.1 <i>INLEIDING</i>	<i>22</i>
4.2 <i>RESULTATE EN BESPREKING</i>	<i>25</i>
4.2.1 <i>Samestelling</i>	<i>25</i>
4.2.2 <i>X-straaldiffraksiespektra</i>	<i>25</i>
4.2.3 <i>Mössbauer-effekspektra</i>	<i>28</i>
4.2.4 <i>Infrarooispektra</i>	<i>31</i>
4.2.5 <i>Elektroniese spektra</i>	<i>34</i>

HOOFSTUK 5:	DIE INFRAROOISPEKTRA VAN $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41
5.1	INLEIDING	41
5.2	KRISTALSTRUKTUUR EN SELEKSIEREËLS	42
5.3	RESULTATE EN BESPREKING	47
5.3.1	Die buigvibrasies van H_2O , HDO en D_2O	54
5.3.2	Die rekvibrasies van H_2O , HDO en D_2O	57
5.3.3	Bepaling van $r(\text{O}-\text{H})$ en $R(\text{O}\dots\text{Y})$	59
5.3.4	Sterkte van die waterstofbinding $R(\text{H}\dots\text{O},\text{F})$	60
5.3.5	Die eerste botoon van die buigvibrasies van H_2O , D_2O en HDO	62
5.3.6	Die librasies ν_L van H_2O , HDO en D_2O	66
5.3.7	Die kombinasie tussen die buigvibrasies en die librasies van H_2O , HDO en D_2O	69
5.3.8	Die vibrasies van FeF_2	73
HOOFSTUK 6:	DIE INFRAROOISPEKTRA VAN DIE REEKS $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)	78
6.1	INLEIDING	78
6.2	KRISTALSTRUKTUUR	79
6.2.1	Inleiding	79
6.2.2	Watermolekules in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	83
6.2.3	Waterstofbinding in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	84
6.2.4	Die $(\text{Zn}-\text{O})$ - en $(\text{Zn}-\text{F})$ -afstande in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	87

6.2.5	Vergelyking van die eenheidselparameters van $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$)	88
6.3	SELEKSIEREËLS EN IR-BANDE	91
6.3.1	Groopteoretiese bespreking	91
6.3.2	Voorspelling van IR-bande uit die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -kristalstruktuur	92
6.3.2.1	ν_{OH^-} en ν_{OD^-} -rekvibrasies	92
6.3.2.2	Die buigvibrasies van die watermolekules	93
6.3.2.3	Die librasies van die watermolekules	94
6.3.2.4	Die MF_2 -vibrasies	95
6.3.2.5	Die (M-O)-roostervibrasies	95
6.4	RESULTATE EN BESPREKING	96
6.4.1	Die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ by 296 K	96
6.4.2	Die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4(H_2O, HDO, D_2O)$ by ~ 100 K	100
6.4.2.1	Die ν_{OD^-} en ν_{OH^-} -rekvibrasies	110
6.4.2.2	Die ν_{M-O} -roostervibrasies	132
6.4.2.3	Die $\nu(MF_2)$ -vibrasies	134
6.4.2.4	Die ν_L -librasies van die watermolekules	139
6.4.2.5	Kombinasies en botone van die bande laer as 1000 cm^{-1}	147
6.4.2.6	Die H_2O -, HDO - en D_2O -buigvibrasies	150
6.4.2.7	Die ν_3 - en ν_1 -rekvibrasies van die watermolekules	159
6.4.2.8	Die kombinasies tussen ν_2 en ν_L en tussen ν_2 en $\nu_{1,3}$, asook die botone van $\nu_{1,3}$	171

HOOFSTUK 7:	SAMEVATTENDE BESPREKING EN GEVOLGTREKKINGS	178
7.1	Die karakterisering van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	178
7.2	Die IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	178
7.3	Die IR-spektra van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)	180
7.4	Ondersoeke voortvloeiend uit die studie	187
VERWYSINGS		188

HOOFSTUK 1

INLEIDING

Die damp van waterige fluoorsuur (HF) is reaktief [1] en reageer met metale om metaalfluoriedhidrate te vorm [2,3]. Wanneer die damp van 'n 40 % waterige HF-oplossing met ystermetaal reageer, word 'n yster(II)fluoriedtetrahidraat ($\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)-lagie as eerste produk op die metaaloppervlak gevorm [3]. Die vorming van so 'n lagie word deur faktore soos kernvorming, migrasie van gelaaië spesies en termodinamiese faktore bepaal [4]. Die faktore is gewoonlik afhanklik van die kristalstruktuur van die gevormde produklaagverbinding [4]. Voordat die struktuur van so 'n lagie eenduidig bepaal kan word, is dit nodig om die kristalstruktuur van die verbinding in die afwesigheid van die metaalsubstraat te bepaal. Teenstrydige resultate is vir die kristalstruktuur van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gerapporteer [5,6] en 'n primêre doel van hierdie studie is om hierdie teenstrydigheid op te klaar.

Volgens Penfold en Taylor [5] besit die verbinding 'n trigonale kristalstruktuur met ruimtengroep $\bar{R}3m$. Daarenteen het Nierlich et al. [6] bepaal dat die verbinding in 'n ortorombiese kristalstruktuur met ruimtengroep $\text{Pca}2_1$ kristalliseer en dat dit aan die isomorfe reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) behoort. In die huidige studie is suiwer $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berei en is die eienskappe daarvan met verskillende tegnieke soos Mössbauer-effekspektroskopie (MES), X-straaldiffraksie (XD), elektroniese spektroskopie (ES), infrarooispektroskopie (IRS) en termochemiese metodes ondersoek, met die doel om die korrekte struktuur vas te stel.

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word maklik geoksideer [7] en omdat die oksidasietoestand van yster eenduidig met MES geïdentifiseer kan word,

is hierdie tegniek gebruik om die voorkoms van trivalente yster in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ te monitor. Die tegniek is ook sensitief vir die elektrondigtheid in die omgewing van die ysterkern en is dus saam met elektroniese spektroskopie gebruik om die ligandveld rondom die ysterkern te karakteriseer. Sodoende kan meer inligting omtrent die struktuur bekom word.

Die genoemde maklike oksidasie van die verbinding bemoeilik verder die groei van 'n enkelkristal vir kristalstruktuurbevestigings deur middel van X-straal- of neutroondiffraksietegnieke. Die kristalstruktuur van die verbinding is dus ondersoek deur XD-data van suiwer $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -poeier te verkry en dit met die van die twee gepostuleerde strukture te vergelyk.

Deur gebruik te maak van laetemperatuur- en deutereringstudies is dit ook moontlik om met IRS meer inligting oor die omgewing van die watermolekules in 'n hidraat te bekom [8]. Verder is infrarooibande van hidrate soms breed en word piektoekenning hierdeur bemoeilik. Deur 'n isomorfe reeks verbindings met IRS te bestudeer, kan piektoekenning bevestig word [9]. Die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) is dus met verskillende deuteriuminhoud berei en die IR-spektra daarvan is by kamertemperatuur sowel as vloeibarestikstof temperatuur verkry. Daar is spesifiek na die bevestiging van isomorfisme in die reeks gekyk. Verder is ook aandag gegee aan verskille wat tussen waterligande in verskillende verbindings in die reeks kan voorkom. Die konfigurasie van die waterligande in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is met behulp van neutroondiffraksie deur Bukvetskii et al. [10] bepaal. Indien isomorfisme wel tussen die Fe- en Zn-analoë bestaan, kan die struktuurwaardes van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gebruik word om die struktuurwaardes van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ te bereken.

HOOFSTUK 2

SPEKTROSKOPIESE OORSIG

2.1 INLEIDING

Die beginsels van die tegnieke wat in die huidige studie gebruik is, is algemeen in die literatuur bekend [11 - 22] en word nie verder bespreek nie. Faktore wat nodig is om die bespreking van die resultate beter te begryp, word egter kortliks in die volgende paragrawe uiteengesit.

2.2 MÖSSBAUER-EFFEKTSPEKTROSKOPIE [11,12,13,22]

Mössbauer-effektspektroskopie berus op die resonante absorpsie van 'n γ -straal foton deur 'n kern. Alhoewel ongeveer dertig isotope met hierdie tegniek bestudeer kan word, word dit in die praktyk grootliks gebruik om ^{57}Fe -verbindinge te ondersoek. Die spektra wat verkry word toon twee eienskappe waaruit inligting verkry kan word, naamlik die isomeerverskuiwing (IV) en die kwadрупoolsplitsing (ΔE).

2.2.1 Isomeerverskuiwing

Die IV word eksperimenteel waargeneem as 'n verskuiwing van die middelpunt van die monsterspektrum relatief tot die middelpunt van die bronspektrum. In die ^{57}Co -bron wat gebruik word, vind verval plaas om 'n opgewekte kern, $^{57}\text{Fe}^*$, te vorm. Wanneer 'n γ -straal foton deur 'n ^{57}Fe -kern in die monster geabsorber word, word die ^{57}Fe -kern se straal, R, met omtrent 0,2 % verklein wanneer dit na $^{57}\text{Fe}^*$ opgewek word en die elektrostatische interaksie met die omliggende elektrone in die atoom verander dus gedurende die opwekkingsproses. Aangesien s-elektrone die enigste elektrone is wat in die kern voorkom,

is die effek net belangrik vir s -elektrone. Die energie, E , van die kern verander met 'n hoeveelheid, δE , wat eweredig is aan die bogenoemde verandering in straal, δR , sowel as aan die s -elektrondigtheid by die kern ($\psi_s^2(0) = \psi_s^2(r)$), dus:

$$\delta E \propto \psi_s^2(0) \delta R.$$

Die verandering in straal, δR , is dieselfde vir die bron en die monster, maar die s -elektrondigtheid is verskillend omdat die ^{57}Fe -kerne in verskillende omgewings gesetel is. Die IV word dus deur die volgende verband gegee:

$$\delta E \propto \{ \psi_s^2(0)_{\text{monster}} - \psi_s^2(0)_{\text{bron}} \} \delta R.$$

Deur die IV te meet kan die bydrae van s -orbitale tot die elektrondigtheid om die kern geskat word. Die s -elektrondigtheid van Fe(II) verskil heelwat van die van Fe(III) en daar kan dus deur meting van die IV tussen die twee oksidasietoestande onderskei word.

2.2.2 Kwadrupoolsplitsing

Behalwe die genoemde verplasing van die spektra word daar ook energiesplitsings in die spektrum waargeneem. Die grootte van sulke splitsings kan gemeet word en verskaf verdere inligting omtrent die struktuur van die monsterverbinding.

Die kernspingetal van $^{57}\text{Fe}^*$ ($I = 3/2$) verskil van die van ^{57}Fe ($I = 1/2$) en gedurende die opwekking verander die kernladingdistribusie van sferies vir ^{57}Fe na ellipsoïdaal vir $^{57}\text{Fe}^*$. Laasgenoemde kern het dus 'n elektriese kwadrupoolmoment. In 'n simmetriese omgewing, soos byvoorbeeld 'n omgewing met oktraëdriese simmetrie (O_h), is die energie van 'n kern met 'n kwadrupoolmoment onafhanklik van die kern se oriëntasie relatief tot die oktaëder en splitsing word nie waargeneem nie.

Die FeF_6^{4-} -ioon is 'n voorbeeld hiervan. Waar die simmetrie van die omgewing laer as O_h is, is die energie van die kern egter afhanklik van die relatiewe oriëntasie van die kern en vind splitsing van die energievlakke plaas. So sal 'n $\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2-}$ -omgewing 'n energievlakspplitsing toon. Meting van die kwadrupoolsplitsing gee dus 'n beeld van die simmetrie van die elektrondistribusie in die onmiddellike nabyheid van die Mössbauer-kern en ligandveldeffekte kan dus waargeneem word. So kan byvoorbeeld tussen cis- en trans-isomere onderskei word.

2.3 ELEKTRONIESE SPEKTROSKOPIE [16,17,18,23]

Elektroniese spektroskopie berus op absorpsie van sigbare- en ultraviolet-gebied fotone deur die monsterverbinding en toepassing van hierdie spektroskopie is belangrik vir die bestudering van d-oorgangsmetaalverbindings soos die onder bespreking. Absorpsie van energie deur hierdie verbindings vind plaas as gevolg van oorgange tussen verskillende d-orbitale (d-d-oorgange) of deur oordrag van elektrondigtheid tussen die ligande en die d-orbitale van die metaalatom (ladingsoordrag-oorgange).

Bestudering van die d-d-oorgange gee inligting oor die simmetrieë van verbindings sowel as die oksidasietoestand en kan ook gebruik word om verskynsels soos isomerie te bestudeer.

Ladingsoordragoorgange gee aanleiding tot sterk absorpsiebande in die spektrum wat dui op 'n hoë oorgangsdipoolmoment, met ander woorde die elektrone beweeg oor relatief groot afstande gedurende hierdie tipe oorgang.

Die Laporte-reël vir sentrosimmetriese komplekse vereis dat die d-d-oorgange gepaard moet gaan met 'n verandering in pariteit. Die $E_g \rightarrow T_{2g}$ -oorgange, tipies van baie oorgangsmetaal-

komplekse, word dus nie in sentrosimmetriese komplekse toegelaat nie, maar wel in komplekse met laer simmetrie. Vibrasie van 'n sentrosimmetriese kompleks verlaag ook die simmetrie van die kompleks en die $E_g \rightarrow T_{2g}$ -oorgang word dan toegelaat (vibroniese oorgange).

2.4 INFRAROOISPEKTROSKOPIE [17,19,20,21]

Infrarooispektra ontstaan as gevolg van die absorpsie van infrarooi-straling tydens vibrasionele oorgange in 'n molekule of kristal. By gasse, waar die interaksie tussen die molekules klein is, kan elke molekule as 'n onafhanklike entiteit beskou word. As die molekulêre struktuur bekend is, kan die simmetrie-operateurs, puntgroep en die aantal normale vibrasies (vibrasionele grade van vryheid) vasgestel word. Groepteorie [17,19] kan dan toegepas word om die simmetriespesies en ont-aarding van elke normale vibrasie vas te stel. As die simmetriespesies bekend is, kan groeptoretiese karaktertabelle gebruik word om vas te stel watter van die normale vibrasies infrarooi-aktief is.

By vastestowwe [24,25] is die situasie meer kompleks aangesien die eenhede (atome, ione en molekules) waaruit die kristal-rooster bestaan, nie onafhanklik van mekaar is nie. Die hele kristal kan as 'n enkele entiteit gesamentlike vibrasies uitvoer en hierdie spektrum van vibrasies staan bekend as die fononspektrum aangesien, volgens die golf-deeltjie dualiteit, kwantumdeeltjies as fonone bekend staan. Suiwer fononspektra kom veral voor by die metalliese elemente en by ioniese verbindings. Behalwe fononvibrasies kom intramolekulêre vibrasies ook voor by molekulêre kristalle.

Vibrasie-oorgange in vastestowwe kan teoreties voorspel word uit 'n oorweging van die simmetrie van 'n kristal deur die korrelasiemetode van Fateley et al. [25] te gebruik. Die metode word kortliks bespreek en 'n voorbeeld daarvan word in Hoofstuk 5 uiteengesit.

Die IR-spektra van kristalhidrate word oorheers deur vibrasie-oorgange van die kristalwatermolekules [8]. Deur hierdie oorgange te bestudeer, kan inligting oor die stuktuur van die hidrate bekom word.

Verskeie tegnieke bestaan om kristalstruktuurinligting met IR in te win. Deur byvoorbeeld spektra van enkelkristalle [26], gedeutereerde verbindings [8,26] en matriksgeïsoleerde spesies [27] by verskillende temperature en verskillende polarisasies van die straling te ondersoek, kan hierdie inligting verkry word.

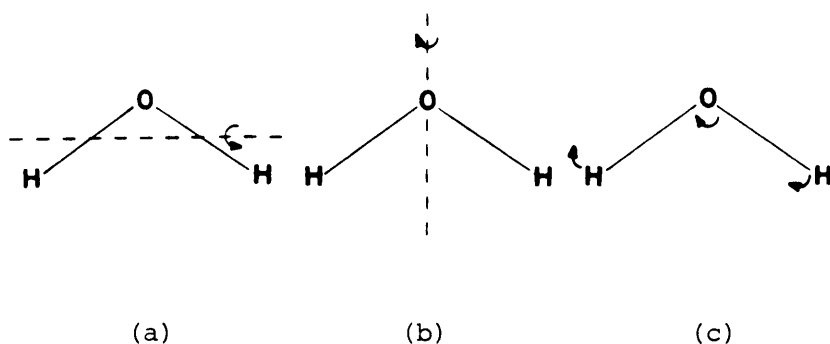
2.4.1 Teoretiese bepaling van die simmetriespesies van vastestowwe

Die toekenning van vibrasies in vastestof IR-spektra volgens die metode van Fateley *et al.* [25] benodig sekere kristallografiese inligting. Die kristalstruktuur en ruimtgroep moet bekend wees. Verder is dit nodig om die aantal molekules per eenheidsel, die aantal roosterpunte, sowel as die aantal molekules in die Bravais-sel te bepaal. Uit die ruimtgroep en tabelle in verwysing [25] word die liggingsimmetrie "site symmetry", en dus ook die aantal nie-reduceerbare voorstellings (NRV) "irreducible representations" van elke atoom en/of molekule bepaal. (Die NRV is die kleinste aantal simmetriespesies wat al die oorgange in 'n spesifieke molekule beskryf.) Die liggingsimmetrie van elke ligging word dan met die faktorgroepsimmetrie, "factor group symmetry" (dit wil sê die simmetrie van die kristal volgens tabelle in verwysing [25]), gekorreleer en 'n nuwe stel NRV's word vir elke ligging verkry. Die totale aantal simmetriespesies wat in 'n kristal kan voorkom, is die som van al die simmetriespesies wat in die NRV vir elke ligging bereken is. Elke simmetriespesie verteenwoordig 'n moontlike translasië-oorgang (roostervibrasie of fonon) en die spektrale aktiwiteit van so 'n simmetriespesie (dit wil sê IR- of Raman-aktiwiteit) kan uit tabelle in verwysing [25] verkry word.

In 'n molekulêre kristal, kan rotasie- (sogenaamde librasie, "libration") sowel as intramolekulêre oorgange voorkom. Die rotasie-oorgange word analoog aan die vorige translasië-oorgange bereken. Die simmetriespesies wat die intramolekulêre oorgange verteenwoordig, word vanaf die ongebonde molekule bepaal [19,20,25]. Daarna word dit met die faktorgroepsplitsing gekorreleer. Die korrelasie word net soos voorheen vir die translasië beskryf is, bereken. Die aantal vibrasies in 'n molekulêre kristal word dus deur al die translasië-, rotasie- en intramolekulêre oorgange verteenwoordig. Wanneer bogenoemde bewerkings naby aan die middelpunt van die Brillouin-sone uitgevoer word [24], neig die frekwensiewaardes van die akoestiese vibrasies na nul. Die akoestiese vibrasies word dus vanaf die totale som van die oorgange afgetrek.

2.4.2 Kristalwatervibrasies

Heelwat IR-studies is al op kristalhidrate uitgevoer en is in verskeie oorsigartikels bespreek [8,27,28,29,30]. Die IR-spektra van die kristalhidrate bestaan hoofsaaklik uit intramolekulêre vibrasies, librasies, sowel as roostervibrasies van watermolekules [8]. Die intramolekulêre watervibrasies bestaan uit 'n simmetriese rekvibrasie (ν_1) en 'n asimmetriese rekvibrasie (ν_3), wat tussen 3600 en 2800 cm^{-1} voorkom, sowel as 'n simmetriese buigvibrasie (ν_2) wat tussen 1700 en 1550 cm^{-1} kan voorkom [8,30]. Drie librasies, naamlik die "twisting" ($\nu_{L\tau}$), "wagging" (ν_{Lw}) en die "rocking" ($\nu_{L\rho}$) kan moontlik voorkom [8,28]. Hierdie bande verteenwoordig rotasies om die tweevoudige simmetrie-as en om die asse in en uit die HOH-vlak respektiewelik, sien Fig. 2.1. Die librasies kom gewoonlik in die gebied tussen 900 en 300 cm^{-1} voor [28].



FIGUUR 2.1 : Voorstelling van die rotasies wat aanleiding gee tot die drie librasies in 'n gekoördineerde watermolekule [8,28]

- a) "wagging" (ν_{Lw})
- b) "twisting" ($\nu_{L\tau}$)
- c) "rocking" ($\nu_{L\rho}$).

Die roostervibrasies word met ν_{M-O} aangedui en kom vir die M^{2+} -spesies in die gebied tussen 400 en 310 cm^{-1} voor [8]. Wanneer HDO in 'n kristal ingebou word vervel die ν_1 - en ν_3 -vibrasies en word die rekvibrasies van die OH-groep (ν_{OH}) en die OD-groep (ν_{OD}) in verskillende gebiede van 'n spektrum waargeneem [8]. Aangesien die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies inligting oor 'n spesifieke OH,OD-binding bevat, word dit algemeen in die literatuur vir korrelasies gebruik [8,27,28,29]. Die verskil in massa tussen die waterstof- en deuteriumisotope veroorsaak dat die buigvibrasies en die librasies van die HDO-groep by laer frekwensies as die ooreenstemmende H_2O -vibrasies voorkom ($0,8\nu(\text{H}_2\text{O}) - 0,9\nu(\text{H}_2\text{O})$). Die spektra van D_2O in 'n kristal

kan analoog aan die (H_2O)-spesies toegeken word. In die geval van die D_2O -molekules word die bande egter by $\sim 0,76\nu(H_2O)$ waargeneem [8].

2.4.3 Faktore wat die kristalwatervibrasies beïnvloed

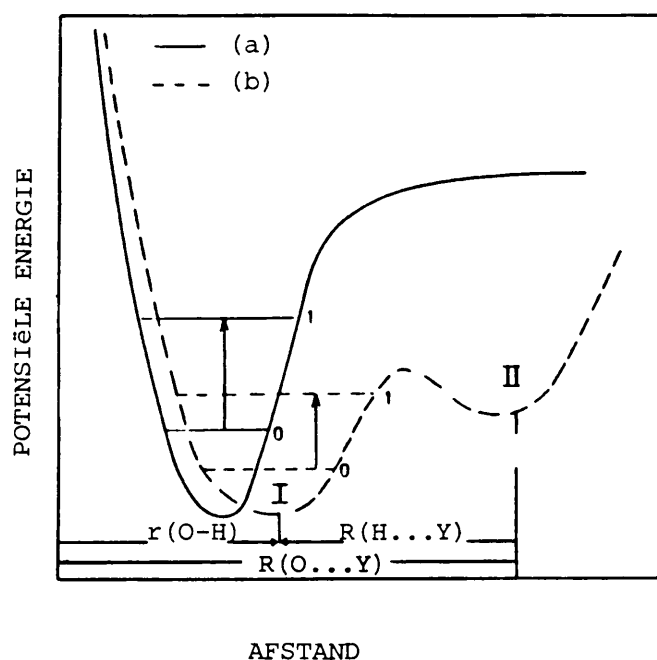
In die literatuur is die meeste studies op swak waterstofgebonde- en hoë simmetrie (C_{2v} , C_2) watermolekules uitgevoer. Sterk waterstofbindings word egter by die fluoriedhidrate verwag [31]. Vir die $Pca2_1$ -kristalstruktuur word net lae simmetrie (C_1) liggings voorspel [32]. Die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ met die $Pca2_1$ -struktuur behoort dus lae simmetrie watermolekules wat sterk waterstofgebind is, te bevat. Dit is ook bekend dat die koördinasie van metaalione deur watermolekules [8,33], sowel as kristaleffekte (geometrie) [27,34] die IR-bande van die watermolekules kan beïnvloed.

2.4.3.1 Waterstofbinding

'n OH-groep wat nie waterstofgebonde is nie, bevat slegs een potensiaalput (I) in die potensiaalkromme wat die potensiële-energie met die bindingsafstand korreleer, Fig. 2.2(a) [29]. Wanneer die OH-groep egter 'n waterstofbinding (O-H...Y) vorm, word 'n tweede potensiaalput (II) gevorm, Fig. 2.2(b). Die potensiaalput (I) word dan breër en die vibrasievlakke kom nader aan mekaar voor. Minder energie is dus nodig om 'n vibrasie-oorgang tussen die vlakke te bewerkstellig en daarom verskuif $\nu_{OH,OD}$ na laer frekwensies. Die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies en in 'n mindere mate $\nu_{1,3}$, is 'n aanduiding van die oorgange. Die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies kan dus gebruik word om die sterkte van die waterstofbindings te bepaal.

Die vorming van 'n waterstofbinding veroorsaak dat die (O-H)-afstand ($r(O-H)$) langer en die (O-H...Y)-afstand ($R(O...Y)$) en die (H...Y)-afstand ($R(H...Y)$) korter word, Fig. 2.2 [29].

In die literatuur word $R(O...Y)$ meestal as 'n maatstaf van die waterstofbindingsterkte gebruik [8,29]. Dit is egter meer korrek om $R(H...Y)$ te gebruik aangesien die $(O-H...Y)$ -entiteit nie lineêr kan wees nie en $R(O...Y)$ dan kleiner as $r(O-H) + R(H...Y)$ is [8]. Volgens Massa en Babel [31] word reglynige entiteite by fluoriede verkry en kan $R(O...Y)$ by die fluoriede as 'n goeie maatstaf van waterstofbinding gebruik word.



FIGUUR 2.2 : Kwalitatiewe potensiaalkromme vir
 a) ongebonde OH-groepe en
 b) waterstofgebonde $(O-H...Y)$ -groep volgens
 Novak [29].

$\nu_{OH,OD}$, $R(H...Y)$ en $R(O...Y)$ kan dus gebruik word om die sterkte van die waterstofbinding te bepaal. Deur eksperimentele waardes van $\nu_{OH,OD}$ teen $R(H...Y)$ en $R(O...Y)$ te stip, kan $\nu_{OH,OD}$ gebruik word om $R(H...Y)$ en $R(O...Y)$ af te skat.

Wanneer die waterstof in die (O-H)-groep met deuterium vervang word, kan die (O...Y)-binding langer word [8,29]. Die verlenging is van die waterstofbindingsterkte afhanklik [29]. By swak waterstofbindings word min verandering in R(O...Y) waargeneem, terwyl R(O...Y) met tot 0,04 Å by sterk waterstofbindings kan toeneem [8]. Hierdie toename word ook weerspieël in die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding [29]. By sterk waterstofbindings veroorsaak die toename dat ν_{OD} na hoër frekwensies opskuif. ν_{OH} bly egter dieselfde en daarom word ν_{OH}/ν_{OD} kleiner.

Die energieverkil tussen die ν_3 - en ν_1 -vibrasies word ook deur die waterstofbindingsterkte beïnvloed. Schiffer *et al.* [35] het gevind dat die energieverkil tussen ν_3 en ν_1 verklein met 'n toename in waterstofbindingsterkte. Wanneer die waterstofbinding baie sterk is ($\nu_{OH} < 3225 \text{ cm}^{-1}$) word ν_3 by laer frekwensies as ν_1 waargeneem.

Die buigvibrasies (ν_2) van water toon 'n frekwensietoename met 'n toename in waterstofbindingsterkte [30]. Falk [30] het 'n reglynige verband tussen die toename in ν_2 en die afname in ν_{OH} bereken.

Die librasiefrekwensies is ook van die waterstofbinding afhanklik [8,28,36,37]. Sterker waterstofbindings veroorsaak dat die librasiefrekwensies toeneem. Volgens Lutz en Christian [37] moet ν_{LT} gebruik word om korrelasies met waterstofbindings of ν_{OH} te ondersoek.

2.4.3.2 Simmetrie

Die aantal intramolekulêre vibrasies van H_2O - en D_2O -molekules wat laer simmetrie as C_{2v} besit, bly dieselfde as wat vir C_{2v} voorspel word [8]. Die aantal intramolekulêre vibrasies van die HDO-molekules verdubbel egter. Die aantal $\nu_{OH,OD}$ - en ν_2 (HDO)-vibrasies kan dus gebruik word om die mate van simmetrie van die watermolekules te bepaal.

Simmetrie speel ook 'n belangrike rol in die aantal librasies en die intensiteit daarvan wat eksperimenteel waargeneem word [28,37]. Slegs ν_{Lw} en ν_{Lp} word by simmetriese molekules waargeneem. Wanneer die watermolekules asimmetries is, kan 'n vermenging tussen die drie librasies ontstaan en kan al drie met IRS waargeneem word [37].

2.4.3.3 Koördinasie met die metaalioon

Daar is gevind dat $\nu_{OH,OD}$ van swak waterstofgebonde watermolekules afneem soos die (M-O)-afstand ($R(M-O)$) toeneem [38]. Lutz *et al.* [39] het ook gevind dat die rekvibrasies van swak waterstofgebonde watermolekules meer deur $R(M-O)$ as deur die waterstofbindingsterkte beïnvloed word.

Sartori *et al.* [40] het teoreties aangetoon dat ν_2 na hoër frekwensies verskuif wanneer die (M-O)-interaksie vergroot. Volgens Falk [30] kan sekere verlagings in ν_2 ook aan (M-O)-interaksie toegeskryf word.

Die librasies toon soms 'n groot afhanklikheid van $R(M-O)$ [28,36,41]. In ander gevalle [28] word geen korrelasie egter verkry nie.

Die (M-O)-roostervibrasies (ν_{M-O}) is hoofsaaklik van $R(M-O)$ afhanklik [36] en gewoonlik word 'n toename in $\nu_{(M-O)}$ met 'n afname in $R_{(M-O)}$ verkry.

2.4.3.4 Kristaleffekte en geometrie

Henning [27] en Savage en Finney [34] het tot die gevolgtrekking gekom dat die afstotingskragte tydens die pakking in 'n kristal $R(O...Y)$ en $\nu_{OH,OD}$ laat toeneem.

Die geometrie van die watermolekules kan moontlik ν_2 en die volgorde van ν_1 en ν_3 beïnvloed. Volgens Lutz *et al.* [42]

word die hoë frekwensies van ν_2 en omgekeerde volgorde van die rekvibrasies ($\nu_1 > \nu_3$) by $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, deur baie klein HOH-hoeke verklaar.

Die watermolekules in kristalhidrate kan trigonaal- of tetraëdries gekoördineer word [37,43,44]. Hierdie koördinasie beïnvloed die volgorde waarin die librasies voorkom. By tetraëdries gekoördineerde watermolekules word $\nu_{L\omega} > \nu_{LT} > \nu_{L\rho}$ [37,44] en by trigonaal gekoördineerde watermolekules word $\nu_{L\rho} > \nu_{LT} > \nu_{L\omega}$ [44,45] verkry.

2.4.4 Afkoeling en deuterering

Die IR-bande van die hidrate wat waterstofbindings bevat, is gewoonlik breed by kamertemperatuur [8,46]. Spektre by vloeibare stikstoftemperatuur bevat nouer IR-bande en meer struktuurinligting kan daarmee ingewin word [8,26,27,46]. 'n Nadeel verbonde aan die tegniek is dat kristalstruktuurveranderinge tydens afkoeling kan plaasvind [27]. So 'n verandering word in die IR-spektrum as 'n verandering in die aantal bande en die rangskikking van die bande waargeneem.

Om die wisselwerking tussen 'n watermolekules en die omgewing daarvan uit te skakel, is dit nodig om die koppeling tussen soortgelyke watermolekules te beperk [8]. Dit kan gedoen word deur die H_2O -molekules met 'n klein hoeveelheid D_2O en HDO te verplaas [8] en dan die D_2O - en HDO-vibrasies te bestudeer. Bande van hierdie verbindings word gewoonlik isotoopverdunde bande genoem.

HOOFSTUK 3

EKSPERIMENTELE METODEDES

3.1 INLEIDING

Verskillende bereidingsmetodes en tegnieke is gebruik om die eksperimentele resultate te verkry en word kortliks in hierdie hoofstuk bespreek. Aandag word veral gegee aan die tegniese spesifikasie, ontwikkelde metodes en algemene gebruik van die verskillende tegnieke.

3.2 BEREIDING

$MF_2 \cdot 4H_2O$ is berei deur die metaal (M) (3 g, Merck 99,5 %) in warm gedeoksigeneerde fluoorsuur (50 cm³, 333 K, Merck 40 %) op te los. Die oplossings is deurentyd met droë stikstof gespoel. Die oplossing is tot kamertemperatuur afgekoel, waarna gedeoksigeneerde etanol (Merck 99 %) bygevoeg is. Tydens die byvoeging presipiteer ligblou tot liggroen mikrokristallyne $FeF_2 \cdot 4H_2O$, ligrooi $CoF_2 \cdot 4H_2O$, liggroen $NiF_2 \cdot 4H_2O$ en wit $ZnF_2 \cdot 4H_2O$. Die kondisies tydens presipitasie is gevarieer deur verskillende hoeveelhede etanol by verskillende bereidings te gebruik. Gedurende bogenoemde stappe is dit in die geval van yster baie belangrik om in stuurstofvrye kondisies te werk, aangesien $FeF_2 \cdot 4H_2O$ maklik oksideer om $Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ en uiteindelik $FeF_3 \cdot 3H_2O$ te vorm [2,3,7]. Die produkte is gefiltreer, met etanol gewas en daarna onder 'n stikstofspoel by kamertemperatuur gedroog. Gedurende die stap word die verbinding gewoonlik ligter van kleur. Die D_2O -inhoud van die kristalle is gevarieer deur verskillende hoeveelheid D_2O (99,8 %) by die 40 % HF te voeg. Die kristalle wat 'n hoë konsentrasie D_2O bevat, is berei deur die metaalfluoried (MF_2) by D_2O wat 'n paar druppels fluoorsuur bevat, te voeg. Die

Fe-, Co- en Zn-verbindings is maklik gedeutereer, maar geen D_2O kon in die nikkilverbinding ingebou word nie. Die metaal- [47] en fluoorinhoud [48] is met chemiese metodes bepaal.

3.3 INFRAROOISPEKTROSKOPIE

Die infrarooispektra tussen 4000 en 400 cm^{-1} en tussen 600 en 200 cm^{-1} is verkry deur 'n Fourier-transforminfrarooispektrometer met 'n oplosvermoë van 2 cm^{-1} te gebruik. Die instrument is met behulp van die gasagtige waterpieke geyk [49]. Die akkuraatheid waarmee piekposisies aangegee word, is van die breedte van die piek afhanklik en behoort nie met meer as 2 cm^{-1} vir breë bande (volwydte by halfmaksimum (VWHM) $\sim 80\text{ cm}^{-1}$) en nie meer as 1 cm^{-1} vir nouer bande (VWHM $< 30\text{ cm}^{-1}$) te verskil nie. Die H_2O -, HDO - en D_2O -inhoud van die kristalle is verkry deur die oppervlak onder die buigvibrasies van elke spesie as 'n persentasie van die totale oppervlak onder die buigvibrasies te bereken. In die berekenings is gewigsfaktore van 1, 1,5 en 2 vir H_2O , HDO en D_2O onderskeidelik gebruik om sodoende die verskil in massa in aanmerking te neem.

Daar is deurgaans van die som van 32 skanderings gebruik gemaak. Die monsterkompartement is vir goeie herhaalbaarheid met droë stikstof gespoel. Die instrument is aan 'n rekenaar gekoppel en al die spektra kan gestoor word vir verdere data-manipulasie.

3.3.1 Kampertemperatuurspektra

Twee metodes is vir die opname van die IR-spektra gebruik. In die eerste metode is die monster (1 - 5 mg) met droë kaliumbromied ($\sim 200\text{ mg}$) gemeng, fyn gemaal en daarna onder 10 ton drukking tot 'n deursigtige skyf gepers. Die skyf is saam met die houder daarvan in die monsterkompartement geplaas en twee minute toegelaat vir doeltreffende stikstofspoel. Daarna is

'n enkelstraalspektrum van die monster opgeneem. Die metode is herhaal met kaliumbromied wat geen monster bevat nie. Die enkelstraalspektrum is as 'n agtergrondspektrum beskou en die monsterenkelstraalspektrum is as 'n persentasie van die agtergrond bereken om die monsterspektrum in persentasie transmissie te lewer. Die IR-spektra van sommige hidrate kan egter nie met die metode opgeneem word nie, aangesien die monster tydens die drukproses dehidreer, of aangesien matriksuitruiling [50] plaasvind.

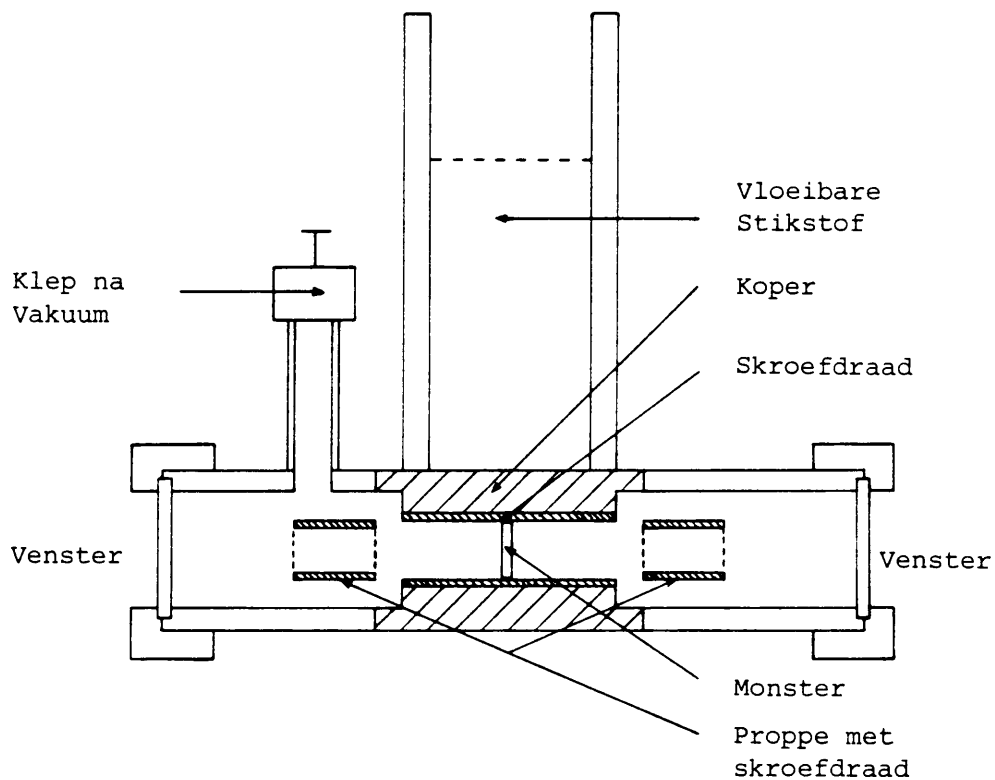
In die tweede metode is die monster (5 - 100 mg) fyngemaal, met 'n organiese verbinding gemeng en op 'n silverbromied- of cesiumjodied-venster gesmeer. Die organiese verbinding wat gebruik is, is Nujol, 'n koolwaterstof wat deur Merck verskaf word, sowel as heksachlorobutadien (HCBD). Deur infrarooi-spektra van 'n monster in beide die verbinding te verkry, kan IR-bande in die hele gebied tussen 4000 en 200 cm^{-1} waargeneem word. Slegs 'n klein gebied rondom 1400 cm^{-1} is ondeurlaatsbaar vir IR-strale. Die venster met die monster daarop is in die monsterkompartement geplaas en die vorige opnameprosedure is herhaal. 'n Onbedekte venster of 'n venster wat slegs Nujol of HCBD bevat is as agtergrond gebruik. Aangesien dit moeilik is om die hoeveelheid organiese verbinding op die venster te beheer, word al die organiese bande nie volledig met hierdie metode uitgekanselleer nie.

3.3.2 Vloeibarestikstoftemperatuurspektra

'n Kaliumbromiedskyfhouer is uit koper vervaardig en in 'n geëvakueerde transmissiesel wat termies aan 'n vloeibarestikstofpoel gekoppel is, gemonteer, Fig. 3.1. Vensters met Nujol en/of HCBD daarop, kan ook in hierdie transmissiesel gebruik word. Nadat die monster gemonteer is, is die sel geëvakueer en die poel met vloeibare stikstof gevul. Nadat die sel afgekoel het (± 10 min) is die monsterenkelstraalspektrum opgeneem. Dieselfde metode is vir die agtergrond herhaal en daar-

na is die monsterspektrum as persentasie transmissie bereken soos voorheen verduidelik is. In die metode is nie voorsiening gemaak om die presiese monstertemperatuur te meet nie.

Die effektiewe datamanipulasie en stikstofspoelfasiliteite van die instrument leen dit tot 'n makliker metode om afgekoelde spektra te verkry. In dié metode is die skyfhouer of die venster in vloeibare stikstof gedoop en nadat dit afgekoel het, is dit in die monsterkompartement van die Fourier-transform-infrarooispektrometer geplaas en is die spektrum dadelik opgeneem. In beide die kaliumbromiedskyf- en venstermetode is die monster tydens die opname in termiese kontak met 'n afgekoelde vlekvrystaalmonsterhouer gehou. Die totale tydsduur vandat die monster uit die vloeibare stikstof verwyder en die spektrum opgeneem is, het nooit 40 sekondes oorskry nie. Met die



FIGUUR 3.1 : IR-sel wat aangepas is om vloeibarestikstoftemperatuur-spektra op te neem.

metode kondenseer daar wel 'n klein hoeveelheid vog op die monster. Deur egter die kondisies vir die monster en die agtergrond dieselfde te hou, kan die IR-bande van die gekondenseerde water uitgekanselleer word. Spektra wat met die metode verkry is, stem baie goed ooreen met die wat met die eerste metode verkry is. In hierdie metode kon die temperatuur ook nie gemeet word nie en is dit as ~ 100 K geskat.

3.4 MÖSSBAUER-EFFEKESPEKTROSKOPIE

Transmissie ME-spektra is verkry deur die bronstraling (~ 10 mCi) met behulp van 'n elektromeganiese aandrywer teen konstante versnelling te moduleer. 'n Konvensionele gasgevulde eweredigheidstelbuis is as 'n detektor gebruik [3]. Die data is in 512 kanale van 'n multikanaalanaliseerder opgeneem en is as die som van Lorentziaanse doeblette met behulp van 'n rekenaar gepas. Die instrumentele fout is as $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ bepaal. Die monsters ($0,1$ g) is fyngemaal en is tussen twee "perspex"-plaatjies geplaas. Daarna is dit in 'n stikstofatmosfeer in 'n poliëtileensakkie verseël. Met hierdie metode is oksidasie tot 'n minimum beperk. Die tyd wat nodig is om ME-spektra te verkry, is van die hoeveelheid monster afhanklik. Die spektra is dus opgeneem oor tye wat tussen 2 en 48 h gewissel het. Die instrument is gekalibreer deur ysterpoeier te gebruik.

3.5 X-STRAALDIFFRAKSIE

XD-data is opgeneem deur Cu K α -strale ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) en 'n NaI (Tl) sintellasiedetektor te gebruik. Die bronopening is op $0,300^\circ$ en die detektorspleet op $0,150^\circ$ gestel. Die invalshoek is met inkremente van $0,05^\circ$ vergroot. Verder is 'n opnametyd van $2 \text{ sek}/0,05^\circ$ gebruik. Die data is gekalibreer deur kwarts as 'n standaard te gebruik en 'n maksimum afwyking van $0,001 \text{ \AA}$ is in die roosterdimensies verkry. Ruimtegroepanalises is met behulp van 'n kleinste kwadraatsompassingsprogram bereken [51].

3.6 TERMOCHEMIESE METODEDES

Termogravimetriese data is verkry met behulp van 'n termobalans wat deur 'n mikroprosesseerder beheer word [52]. 'n Sensitiwiteit van $1 \mu\text{g}$ word met die balans verkry. Tydens verhitting is die monsterarea teen 'n vloeitempo van $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ met stikstof of argon gespoel. Die gasse is vooraf met 'n fosforpentoksiedkolom gedroog. 'n Verhittingstempo van $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ is deurgaans gebruik. Die massas van die monsters het tussen 4 en 7 mg vir analitiese toepassings gevarieer. Die monsters is in platinumpannetjies verhit. Sommige monsters is geanaliseer deur dit tot die stabiele oksied of metaal in 'n oksiderende of reduserende atmosfeer onderskeidelik te verhit. Suurstof wat deur water geborrel is, is as die oksiderende medium en droë waterstof as die reduserende medium onderskeidelik gebruik.

Differensiële skandeerkalorimetrie studies is uitgevoer met 'n apparaat wat op die Calvet-prinsiep werk [52]. Argon is as 'n draergas gebruik en die gas is met 'n vloeitempo van $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ oor die monster gespoel.

3.7 ELEKTRONIESE SPEKTROSKOPIE

Elektroniese spektra is in die nabye infrarooi- en sigbare gebied (12500 tot 4200 cm^{-1}) met behulp van 'n vastestof refleksie-eenheid, en 'n loodsulfied-detektor of fotovermenigvuldiger-detektor, verkry. By 12500 cm^{-1} besit die instrument 'n oplosvermoë van 3 cm^{-1} en die piekposisies kan met 'n akkuraatheid van $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bepaal word. By 4200 cm^{-1} word waardes vir die akkuraatheid van $0,3$ en $0,1 \text{ cm}^{-1}$ onderskeidelik verkry. Wanneer die bande egter baie breed is, bemoeilik dit die presiese bepaling van piekmaksima en kan die maksima tot

50 cm^{-1} by 12500 cm^{-1} en 15 cm^{-1} by 4200 cm^{-1} met opeenvolgende bepalings verskil. Die instrument is met 'n kwiklamp gekalibreer. Die monsters ($\sim 0,1$ g) is onder droë kondisies in 'n kaliumbromiedskyf gepers of op 'n droë filtreerpapier gesmeer en in 'n lugdigte aluminiumhouer met 'n kalsiumfluoriedvenster geseël. Daarna is die houer in die refleksie-eenheid gemonteer en die monsterspektrum opgeneem. 'n Kaliumbromiedskyf of droë filtreerpapier wat geen monster bevat nie, is op dieselfde metode voorberei en as agtergrond gebruik.

HOOFSTUK 4DIE KARAKTERISERING VAN $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.1 INLEIDING

Die bereiding van die verbinding is in 1894 deur Poulenc [7] gerapporteer. In die bereiding is ystermetaal met fluoorsuur by kamertemperatuur gereageer om wit kristalle te vorm. Die kristalle is as $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ geïdentifiseer en daar is gevind dat dit maklik in lug ontbind. Blitz en Rahlfs [53] het later dieselfde bereidingsmetode gevolg, maar het etanol gebruik om die verbinding te presipiteer. Ostrovskaya en Amirova [54] het die verbinding berei deur yster(II)karbonaat met 40 % fluoorsuur in 'n stroom koolstofdiksied te reageer. In die bereidingsmetode word 'n suiwerheid van tussen 98 en 99 % verkry. Swanepoel en Stander [2] het die verbinding berei deur FeF_2 in 'n suurstofvrye atmosfeer te hidreer.

Uit die termiese verval van metaalfluoriedhidrate na die anhidriese fluoriede, kan die aantal kristalwatermolekules en die termiese stabiliteit gewoonlik bepaal word [54]. Die aantal kristalwatermolekules in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan egter nie eenduidig met die metode bepaal word nie, aangesien die verbinding tydens die dehidrasieproses oksideer [7,54]. Die waterinhoud van die spoelgas wat tydens die verhittingseksperimente gebruik word, speel 'n groot rol in die hoeveelheid oksidasie wat plaasvind. Wanneer baie droë suiwer argon as spoelgas gebruik word, bestaan die eindproduk hoofsaaklik uit anhidriese FeF_2 , [54]. Hierdie dehidrasie vind tussen 92 en 115°C plaas.

Die kristalstruktuur van die verbinding is in 1960 vir die eerste keer deur Penfold en Taylor [5] gerapporteer. Die enkelkristalle wat vir die X-straaldiffraksie ondersoek gebruik

is, is berei volgens die metode van Blitz en Rahlfs [53]. Die presipitaat is in 'n verdunde fluoorsuuroplossing opgelos en by kamertemperatuur ingedamp. Tydens die indamping is twee tipes wit enkelkristalle verkry. Tipe A is as romboëdries en tipe B as heksagonale prisma's geïdentifiseer. Met behulp van XD is die struktuur van tipe A as trigonaal met 'n ruimtegroep $R\bar{3}m$, $a = 9,50$ en $c = 9,82$ Å geïndekseer. Die struktuur kan beskryf word as 'n samestelling van diskrete $Fe(H_2O)_4F_2$ -oktaëdra wat oor 12 moontlike H_2O - en F -liggings versprei is. Elke ligging word gemiddeld deur $1/30 + 1/6F (= X)$ gevul. Die $(Fe-X)$ -afstande is as $1,995 \pm 0,007$ Å en die waterstofbindingslengtes as $2,52$ en $2,67$ Å bepaal. Die FeX_6 -groep bestaan dus uit 'n ysteratoom wat deur 'n reëlmatige oktaëder met ekwivalente $(Fe-X)$ -afstande gekoördineer is. Tipe B se diffraksiesimmetrie is as $\bar{3}m$ bepaal en die struktuur verskil blykbaar min van tipe A. Die kristalstruktuur van tipe B is egter nie in fyner besonderhede geanaliseer nie.

In 1971 het Nierlich et al. [6] die kristalstruktuur van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ bepaal deur enkelkristalle en X-straaltegnieke te gebruik. Deur poeier XD-data van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ met die van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ te vergelyk, het die outeurs tot die gevolgtrekking gekom dat $FeF_2 \cdot 4H_2O$ tot die ortorombiese kristalstruktuur met 'n ruimtegroep $Pca2_1$ behoort. Die eenheidselparameters van die ysterverbinding is as $a = 12,880 \pm 0,010$; $b = 5,350 \pm 0,005$ en $c = 7,530 \pm 0,006$ Å bereken. Die outeurs [6] maak verder die stelling dat die struktuur wat deur Penfold en Taylor [5] gerapporteer is, aan $FeF_3 \cdot 3H_2O$ toegeken kan word.

Die XD-patroon van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ wat deur Ostrovskaya en Amirova [54] verkry is, ondersteun die ortorombiese $Pca2_1$ -kristalstruktuur. Die eenheidselparameters wat uit die XD-patroon bereken is, verskil egter aansienlik van die waardes wat deur Nierlich et al. [6] gepubliseer is.

Afgesien van die struktuurverskille wat met X-straaltegnieke gerapporteer is, is daar ook groot verskille in die struktuur-sensitiewe MES-parameters, soos die isomeerverskuiwing (IV) en die kwadрупoolsplitsing (ΔE), waargeneem [2,55]. Die waardes wat byvoorbeeld vir die parameters relatief tot yster deur Imbert *et al.* [55] gerapporteer is, naamlik $IV = 1,29 \text{ mm.s}^{-1}$ en $\Delta E = 3,20 \text{ mm.s}^{-1}$ en wat deur Swanepoel en Stander [2] gerapporteer is, naamlik $IV = 1,32 \text{ mm.s}^{-1}$ en $\Delta E = 3,01 \text{ mm.s}^{-1}$, verskil heelwat.

Slegs twee IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is voorheen gerapporteer [56,57]. Die spektrum wat deur Nyquist en Kagel [56] gepubliseer is, bevat 'n skerp band by 3560 tot 3470 cm^{-1} , skouers by 3250, 2900, 2300 cm^{-1} , 'n intense skerp simmetriese band by 1640 cm^{-1} , skouers by 1350 en 1100 cm^{-1} en breë bande by 730 en 480 cm^{-1} . Die spektrum wat deur Patil en Secco [57] gerapporteer is, stem nie hiermee ooreen nie en bevat bande by 3450 (s), 3180 (s), 2460 (sw), 1650 (m), 810 (m), 690 (sw) en 465 (s) cm^{-1} . Die outeurs het al die bande tussen 3450 en 690 cm^{-1} aan die vibrasies van H_2O toegeken, terwyl die band by 465 cm^{-1} aan 'n (M-F)-vibrasie toegeskryf is.

Volgens Burbridge en Goodgame [23] bevat die ligandveld elektroniese spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ slegs een band wat aan 'n elektroniese oorgang toegeken kan word. Die toekenning van die band is in ooreenstemming met 'n struktuur wat baie reëlmatig is en die outeurs ondersteun dus die trigonale $\bar{R}3m$ -struktuur wat deur Penfold en Taylor [5] voorgestel is. In die ligandveld elektroniese spektrum van die lae simmetrie trans-ysterhaliedhidrate $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) is twee bande wat aan elektroniese oorgange toegeken kan word, deur Burbridge en Goodgame gerapporteer [23]. 'n Lae simmetrie trans- $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -struktuur sal dus ook twee elektroniese oorgange besit.

Baie anomalieë bestaan dus in die bereiding en karakterisering van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Om die anomalieë op te klaar, is suiwer $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berei en die eienskappe daarvan met MES, XD, IRS, ES en termochemiese metodes ondersoek.

4.2 RESULTATE EN BESPREKING

4.2.1 Samestelling

Chemiese- (bereken $\text{Fe} = 33,66 \%$, $\text{F} = 22,90 \%$; eksperimenteel $\text{Fe} = 33,75 \%$, $\text{F} = 21,7 \%$) en termogravimetriese (TG) analyses bevestig dat die samestelling van die verbinding $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is. Uit die ME-spektrum in Fig. 4.1, kan gesien word dat daar geen Fe(III) in die verbinding teenwoordig is nie.

Die eksperimentele entalpie van dissosiasie na FeF_2 en water is met differensiële skandeerkalorimetrie as 1917 kJ.mol^{-1} bepaal. Die waarde vergelyk goed met die teoretiese afskatting van 1913 kJ.mol^{-1} wat met die metode van Le van My [58] bereken is. In die metode is 'n waarde van $58,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ vir die gemiddelde entalpie van dehidrasie vir een watermolekule in die kristallyne hidrate gebruik [59].

4.2.2 X-straaldiffraksie

Die X-straaldiffraksiepatroon van die verbinding vergelyk nie goed met die XD-data van die struktuur wat deur Penfold en Taylor [5] gerapporteer is nie. Die outeurs het hulle verbinding ook met TG geanaliseer deur dit tot Fe_2O_3 te oksideer. Sonder MES kan hierdie analitiese metode nie gebruik word om tussen $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (massaverlies = $51,8 \%$) en $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (massaverlies = $52,1 \%$) te onderskei nie. Hulle het ook geen spesiale voorsorg getref om suurstof tydens die bereidingsstappe uit te sluit nie. Die verbinding wat deur Penfold en Taylor gerapporteer is, is dus moontlik $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die eksperimentele XD-patroon is ook effens verskuif ten opsigte van die

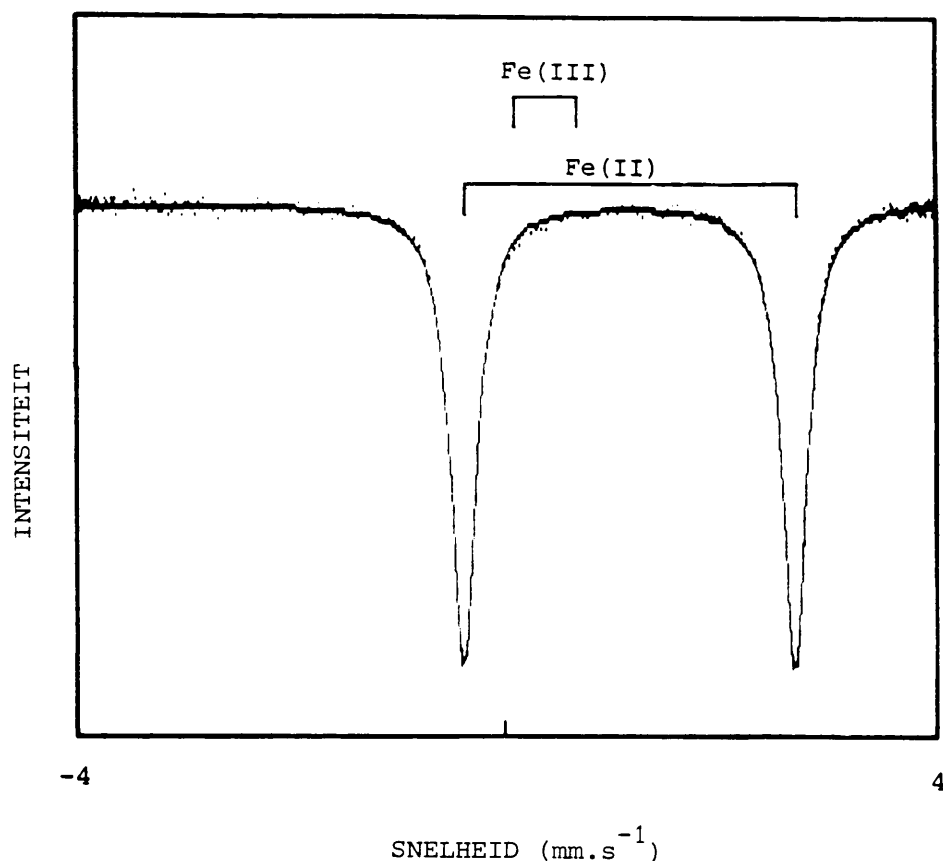


FIGURE 4.1 : Mössbauer-effekspektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Die gebiede waar Fe(II) en Fe(III) gewoonlik voorkom,
word in die spektrum aangedui [11,12,13].

waardes wat deur Ostrovskaya en Amirova [52] gerapporteer is, Tabel 4.1. Daar is verder 'n teoretiese XD-patroon bereken vanaf die waardes wat deur Nierlich *et al.* [6] gerapporteer is, Tabel 4.1. Hierdie patroon vergelyk goed met die eksperimenteel waargenome XD-patroon, Tabel 4.1. Klein afwykings in die d -waardes ($\Delta d_{100} = 0,015 \text{ \AA}$) word egter waargeneem. Klein afwykings in die d -waardes ($\Delta d_{100} = 0,006 \text{ \AA}$) is ook vir verskillende bereidings in die huidige studie verkry. Die enigste verskil tussen bereidings was die presipitasiekondisies met etanol. Klein temperatuurverskille tydens presipita-

TABEL 4.1 : Eksperimentele- en literatuurwaardes van die XD-data van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tussen 10° en 60° 2θ . Die data vir verwysing [6] is uit die gerapporteerde ruimtegroep bereken.

Verw. 6			Verw. 52			Huidige studie					
2θ (grade)	d (Å)	hkl	2θ (grade)	d (Å)	I (%)	Eksperimenteel			Bereken		
						2θ (grade)	d (Å)	I (%)	2θ (grade)	d (Å)	hkl
16,556	5,350	010				16,505	5,366	4	16,519	5,362	010
18,110	4,894	201	17,58	5,04	100	18,053	4,909	100	18,069	4,905	201
21,493	4,131	111	21,14	4,20	70	21,425	4,144	34	21,444	4,140	111
23,610	3,765	002	23,14	3,84	10	23,553	3,774	3	23,554	3,774	002
24,632	3,611	211				24,592	3,617	3	24,576	3,619	211
26,598	3,348	310				26,529	3,357	2	26,539	3,356	310
27,680	3,220	400	27,25	3,27	40	27,623	3,226	30	27,619	3,227	400
29,810	3,995	112	29,35	3,04	50	29,734	3,002	26	29,740	3,001	112
32,197	2,778	212	31,82	2,81	30	32,104	2,784	13	32,122	2,784	212
34,596	2,590	411	34,19	2,62	20	34,523	2,596	7	34,518	2,596	411
36,284	2,474	121				36,193	2,480	4	36,201	2,479	121
38,313	2,347	221				38,255	2,351	4	38,225	2,352	221
40,266	2,238	113	40,22	2,24	30	40,157	2,244	4	40,170	2,243	113
40,641	2,218	511	41,18	2,190	30	40,518	2,225	5	40,549	2,223	511
41,369	2,181	022				41,250	2,187	13	41,272	2,186	022
41,986	2,150	122				41,898	2,154	2	41,887	2,155	122
43,815	2,064	601	43,47	2,080	40	43,750	2,067	18	43,715	2,069	601
45,489	1,992	610				45,404	1,996	1	45,385	1,997	610
45,892	1,976	512				45,856	1,977	4	45,784	1,980	512
46,678	1,944	322				46,585	1,948	3	46,568	1,949	322
48,305	1,883	004	47,99	1,894	10	48,204	1,886	2	48,185	1,887	004
50,504	1,806	422	50,22	1,815	40	50,396	1,809	6	50,384	1,810	422
51,935	1,759	114	51,66	1,768	50	51,813	1,763	14	51,806	1,763	114

sie kon ook voorkom. Die beste passing tussen die eksperimentele XD-patroon en die wat uit die ruimtegroep $Pca2_1$ bereken is, kom voor wanneer die verbinding stadig (~ 1 h) presipiteer, Tabel 4.2. Dit is ook 'n beter passing as wat deur Nierlich *et al.* [6] gerapporteer is. Indien die aanname gemaak word dat daar een molekule $FeF_2 \cdot 4H_2O$ vir elke ekwivalente posisie in die $Pca2_1$ -struktuur voorkom, kan die digtheid uit Tabel 4.2 as $2,111 \text{ g.cm}^{-3}$ bereken word. Dit stem goed ooreen met die gerapporteerde waarde van $2,095 \text{ g.cm}^{-3}$ [60]. Bogenoemde data is egter nie voldoende om die molekulêre struktuur van die $FeF_2 \cdot 4H_2O$ -molekule te voorspel nie [14]. Meer inligting oor die molekulêre struktuur kan egter verkry word deur die verbinding met MES, IRS, en ES te bestudeer.

4.2.3 Mössbauer-effekspektra

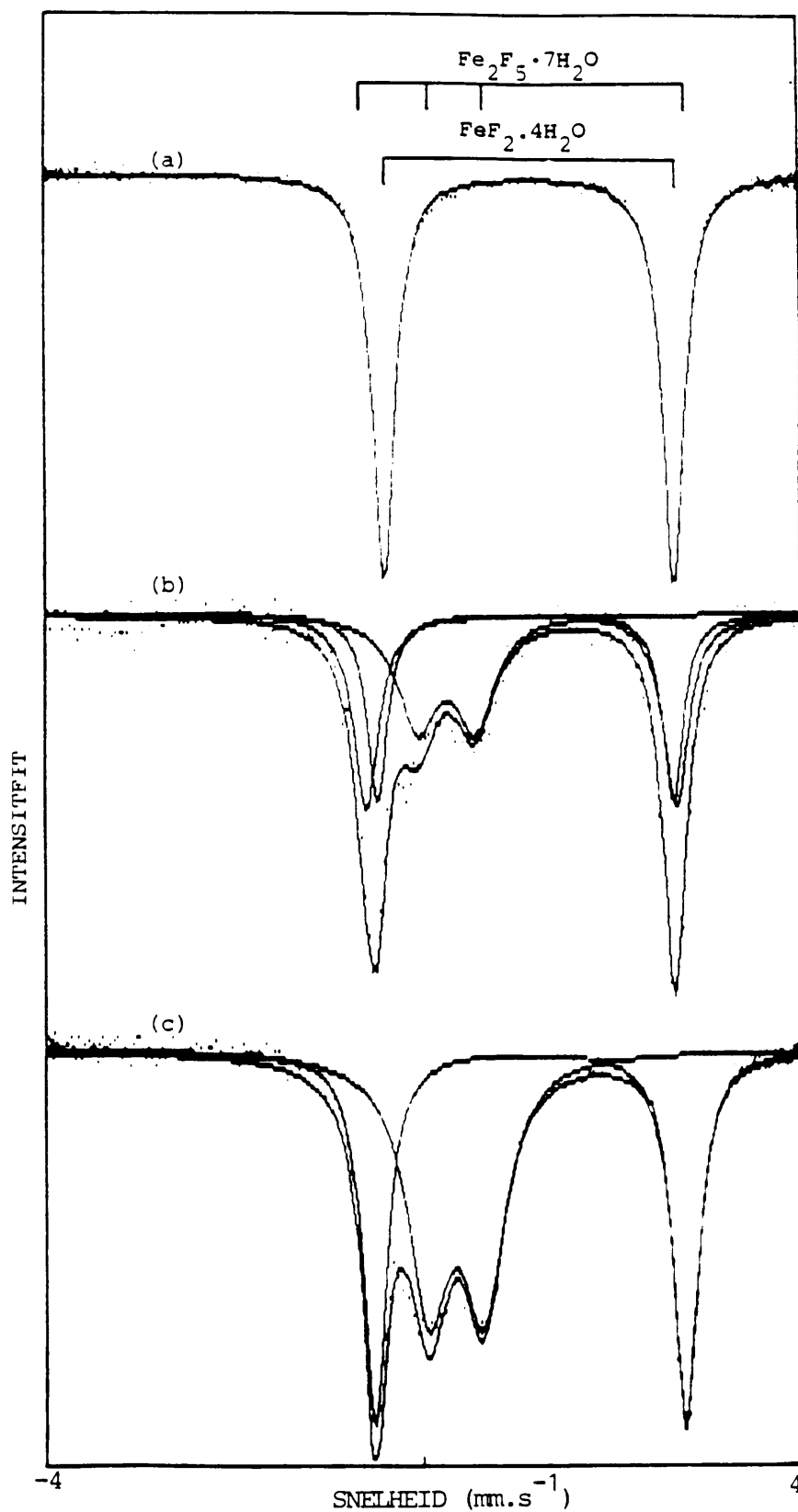
Die verskille wat tussen die verskillende bereidings met XD waargeneem is, is ook met MES waargeneem. In die ME-spektra word groot verskille in die breedtes van die pieke waargeneem. Dit word weerspieël in die groot standaardafwyking in ΔE , Tabel 4.3, sowel as die groot waarde van die volwydte by halfmaksimum (VWHM), Tabel 4.3. Gewoonlik word breër pieke waargeneem vir kristalle wat by hoër alkoholkonsentrasies presipiteer. Waterligande in die fluoriedhidrate [2,61] is gewoonlik mobiel en veroorsaak 'n groot mate van nie-stoigiometrie. Die pieke van kristalle waarvan die stoigiometrie verskil konvuleer om sodoende die verbreding te veroorsaak. Vir die kristalle wat na langer tye uitpresipiteer word nouer bande waargeneem en dit bevat dus minder defekte. Die variasies in die XD-parameters tydens verskillende bereidings kan ook aan die hoeveelheid defekte toegeskryf word. Die IV en ΔE verskil ook merkbaar van die gerapporteerde waardes, Tabel 4.3. Imbert *et al.* [55] het ME-parameters van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ wat redelike hoeveelhede $Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ bevat, gerapporteer. Hulle het egter nie twee Fe(II)-doeblette op die (300 K)-spektrum gepas nie. Hulle parameters vir $FeF_2 \cdot 4H_2O$, Tabel 4.3, is dus 'n konvolu-

TABEL 4.2 : Kristallografiese data van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	Verw. 5	Verw. 6	Huidige studie
Sisteem	Trigonaal	Ortorombies	Ortorombies
Ruimtegroep	$R\bar{3}m$	$Pca2_1$	$Pca2_1$
a (Å)	9,50	$12,880 \pm 0,010$	$12,908 \pm 0,004$
b (Å)		$5,350 \pm 0,005$	$5,362 \pm 0,002$
c (Å)	4,82	$7,530 \pm 0,006$	$7,548 \pm 0,002$
Volume (Å ³)		518,9	$522,4 \pm 0,2$

sie van die parameters vir suiwer $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Deur egter hulle spektrum by 300 K te digiteer en twee Fe(II)-doeblette en een Fe(III)-doeblet daarop te pas, is parameters vir die een Fe(II)-doeblet verkry wat beter met dié in die huidige studie vergelyk, Fig. 4.2 en Tabel 4.3. Die parameters van die orige Fe(II)- en Fe(III)-doeblette stem redelik goed met die literatuurwaardes van $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ooreen [2,55], Tabel 4.3.

Uit Tabel 4.3 kan ook gesien word dat die IV van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ effens groter as die IV van $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [62] en van $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23] is. Dit kan aan die kleiner ioonradius van F^- relatief tot Cl^- en Br^- toegeskryf word. Die kleiner radius veroorsaak dat die (Fe-F)-binding korter is. Die d-elektrondigtheid by die kern is dus hoër en dit veroorsaak 'n groter afskerming van die s-elektrone en 'n groter IV word verkry [11,12]. Die kwadрупoolsplitsing ΔE pas in die reeks $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$). Die elektriese veldgradiënt van die fluoriëd is dus meer asimmetries as die van die chloriëd en die bromiëd. Daar bestaan dus 'n meer verwronge ladingsverspreiding rondom die ysterkern in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [13]. Hierdie distorsie is verder met IRS en ES ondersoek.



FIGUUR 4.2 : Passing van (b) twee Fe(II)-doebllette en een Fe(III)-doebllet op die gedigiteerde waardes van Imbert et al. [55]. Die data word vergelyk met eksperimentele (a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - en (c) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -spektra.

TABEL 4.3 : Eksperimentele en literatuurwaardes van die Mössbauer-effekparameters van $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Die data is by 296 K verkry en die isomeerverskuiwing is relatief tot yster bereken.

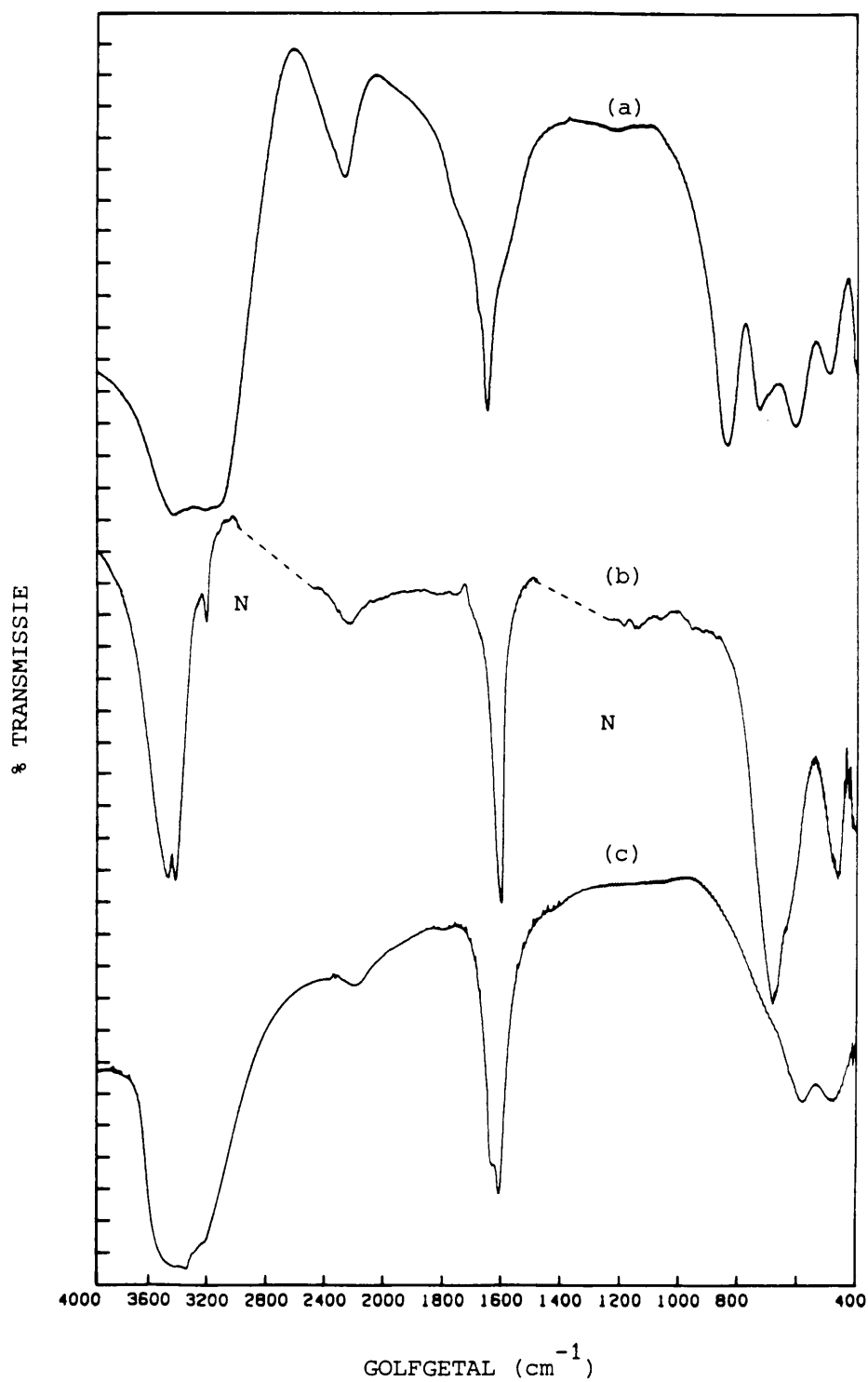
Verbinding	Parameters (mm.s^{-1})	Verw. 55	Verw. 2	Huidige studie	Passing verw. 55	Verw. 62	Verw. 23
$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	IV	1,29	1,32	$1,263 \pm 0,003$	1,32		
	ΔE	3,20	3,01	$3,16 \pm 0,01$	3,14		
	VWHM	0,32	0,56	$0,27 \pm 0,05$	0,29		
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	IV					$1,217 \pm 0,002$	
	ΔE					$2,984 \pm 0,003$	
$\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	IV						$1,22 \pm 0,03$
	ΔE						$2,83 \pm 0,03$
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe(II) IV	1,26	1,22		1,27		
	ΔE	3,31	3,31		3,29		
	VWHM	0,54	0,54		0,38		
	Fe(III) IV	0,45	0,43		0,48		
	ΔE	0,58	0,64		0,60		
	VWHM	0,35	0,36		0,50		

4.2.4 Infrarooispektra

Die IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by 296 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} word in Fig. 4.3(a) en Tabel 4.4 weergegee. Die spektrum verskil van beide die spektra wat in die literatuur voorkom [56,57]. Al die bande word tentatief aan die vibrasies van gekoördineerde watermolekules toegeken [21,63,41] Tabel 4.4. Die band by 2300 cm^{-1} is moontlik 'n kombinasieband tussen die buigvibrasie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ by 1662 cm^{-1} en die librasieband by 740 cm^{-1} [63]. Die verskillende $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies kan aan verskillende (Fe-O)-bindingslengtes of verskillende water-

stofbindingsterktes toegeskryf word [30,41]. Die hoofbydraer tot dié verskil in $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ kan voorspel word deur die IR-spektra van verbindings met bekende kristalstrukture, soos $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [64] en $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [65], te ondersoek. Die IR-spektra by 296 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} van die verbindings word in Fig. 4.2(b,c) en Tabel 4.4 uiteengesit. $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besit een (Fe-O)-bindingslengte (2,146 Å) en verskeie waterstofbindingslengtes. Slegs een $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -band kan egter in die IR-spektrum van die verbinding, Fig. 4.2(b), onderskei word. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bevat twee (Fe-O)-bindingslengtes (2,09; 2,59 Å) en vyf verskillende waterstofbindingslengtes. Net twee $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande kan in die IR-spektrum onderskei word, Fig. 4.3(c) en verwysing [63]. In beide $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word die frekwensies van $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ deur die (Fe-O)-bindingslengte bepaal. Die verskillende $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande in die spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan dus ook aan verskillende (Fe-O)-bindingslengtes toegeskryf word.

Die bande van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wat by frekwensies laer as 1000 cm^{-1} voorkom, kan aan die librasies van gekoördineerde watermolekules, die (Fe-O)-vibrasie ($\nu_{\text{Fe-O}}$), sowel as die (Fe-F)-vibrasie ($\nu(\text{FeF}_2)$) toegeken word [21,28,63]. Die (Fe-O)-vibrasie kom gewoonlik laer as 400 cm^{-1} voor [8] en kan dus nie in die spektra onderskei word nie. Slegs die drie librasiemodusse, naamlik ($\nu_{L\rho}$), (ν_{Lw}) en ($\nu_{L\tau}$), sowel as $\nu(\text{FeF}_2)$, behoort dus tussen 1000 en 400 cm^{-1} voor te kom. Die intensiteit van die librasies verskil en gewoonlik word die hoogste intensiteit vir ν_{Lw} waargeneem [66]. Dit is verder bekend dat verbindings wat verskillende tipes watermolekules besit, meer as een stel librasiebande kan gee [9]. Die vier pieke wat dus tussen 1000 en 400 cm^{-1} in die kamertemperatuurspektra onderskei word, kan dus aan 'n stel librasiebande en moontlik $\nu(\text{FeF}_2)$ of $\nu_{\text{Fe-O}}$ behoort. Dit kan ook aan die konvolusie van verskeie stelle librasiebande van verskillende



FIGUUR 4.3 : IR-spektra in cm^{-1} by 296 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} van
 a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 N = Nujolbande is in die gebied verwyder.

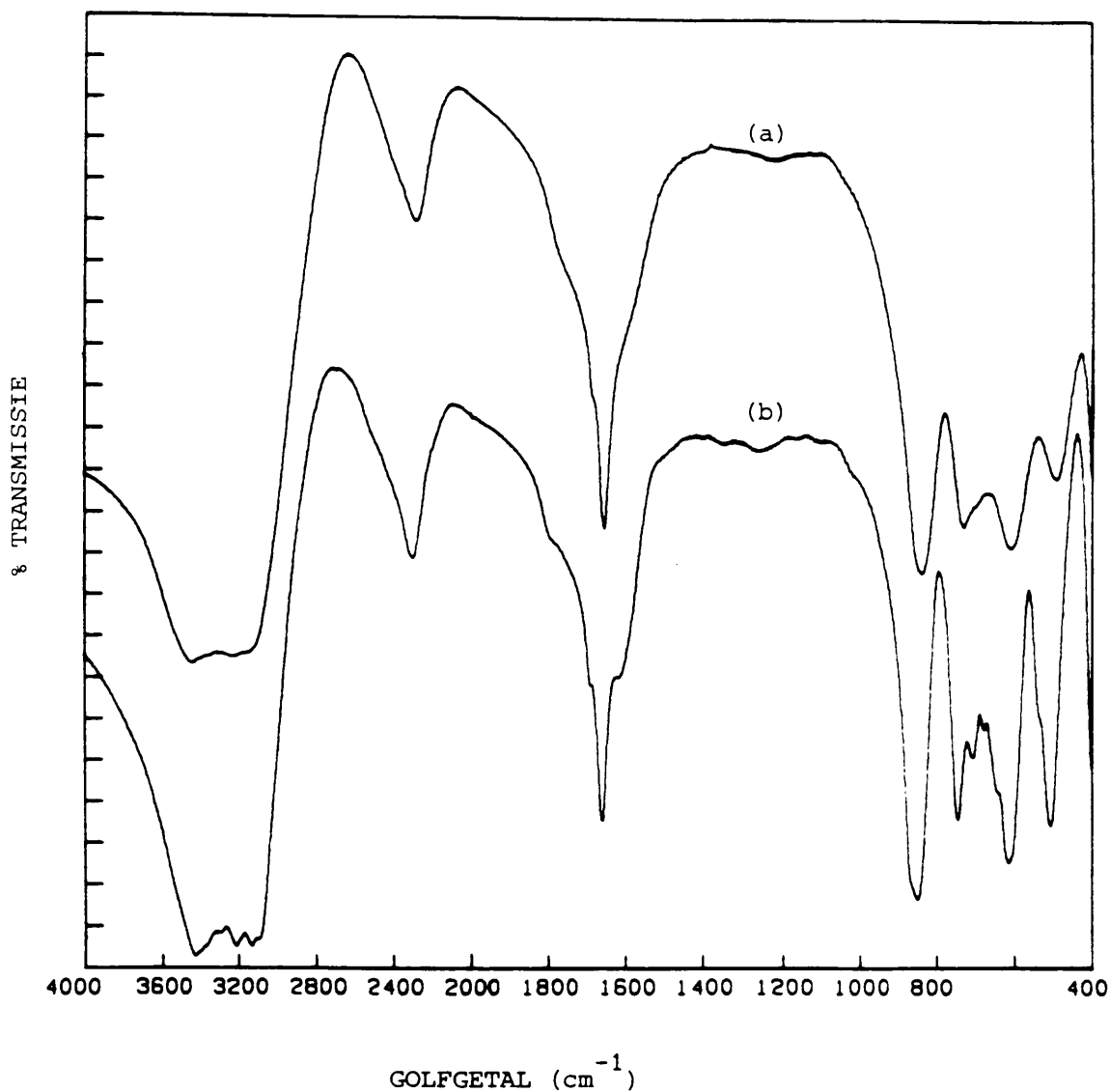
tipes watermolekules toegeken word. Om tussen hierdie moontlike toekennings te onderskei, is 'n IR-spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by vloeibarestikstoftemperatuur (~ 100 K) verkry. Hierdie spektrum word in Fig. 4.4 en Tabel 4.4 weergegee.

Uit Fig. 4.4 en Tabel 4.4 kan gesien word dat die vier $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande met verskillende hoeveelhede tydens afkoeling verskuif. Dieselfde patroon word in die verskuiwings van die bande tussen 1000 en 400 cm^{-1} waargeneem. Dit wil dus voorkom asof die bande tussen 1000 en 400 cm^{-1} aan die librasies van watermolekules behoort. Die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ - en ν_L -bande wat dieselfde verskuiwing gee, behoort dus aan dieselfde tipe watermolekules. Die vier bande wat by 296 K tussen 1000 en 400 cm^{-1} voorkom, kan dus aan gekoördineerde watermolekules met 'n spesifieke (M-O)-afstand, toegeken word. Daar kan verder gesien word dat die bande splits tydens afkoeling. Die bande wat tydens afkoeling verskyn, kan dus moontlik aan die res van die librasies toegeken word. Uit die IR-spektra word die gevolgtrekking dus gemaak dat die ysteratoom in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ deur 'n oktaëder met verskillende (Fe-O)-lengtes omring is, en dat daar vier tipes watermolekules in die kristal bestaan. Die toekennings van die IR-bande wat tot dusver bespreek is, is egter tentatief en dit kan slegs bevestig word deur dit met die groepteorie te ondersoek, deur deuterium substitusie te doen en isomorfe verbindings met IRS te bestudeer.

Die IR-spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wat in die huidige studie gerapporteer is, toon 'n ooreenkoms met die spektrum wat Patil en Secco [57] gerapporteer is. Die spektrum wat deur Nyquist en Kagel [56] gepubliseer is, kan egter eerder aan $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ toegeken word.

4.2.5 Elektroniese spektra

Die elektroniese spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tussen 12500 en 4200 cm^{-1} by 296 K word in Fig. 4.5 en Tabel 4.5 weergegee.

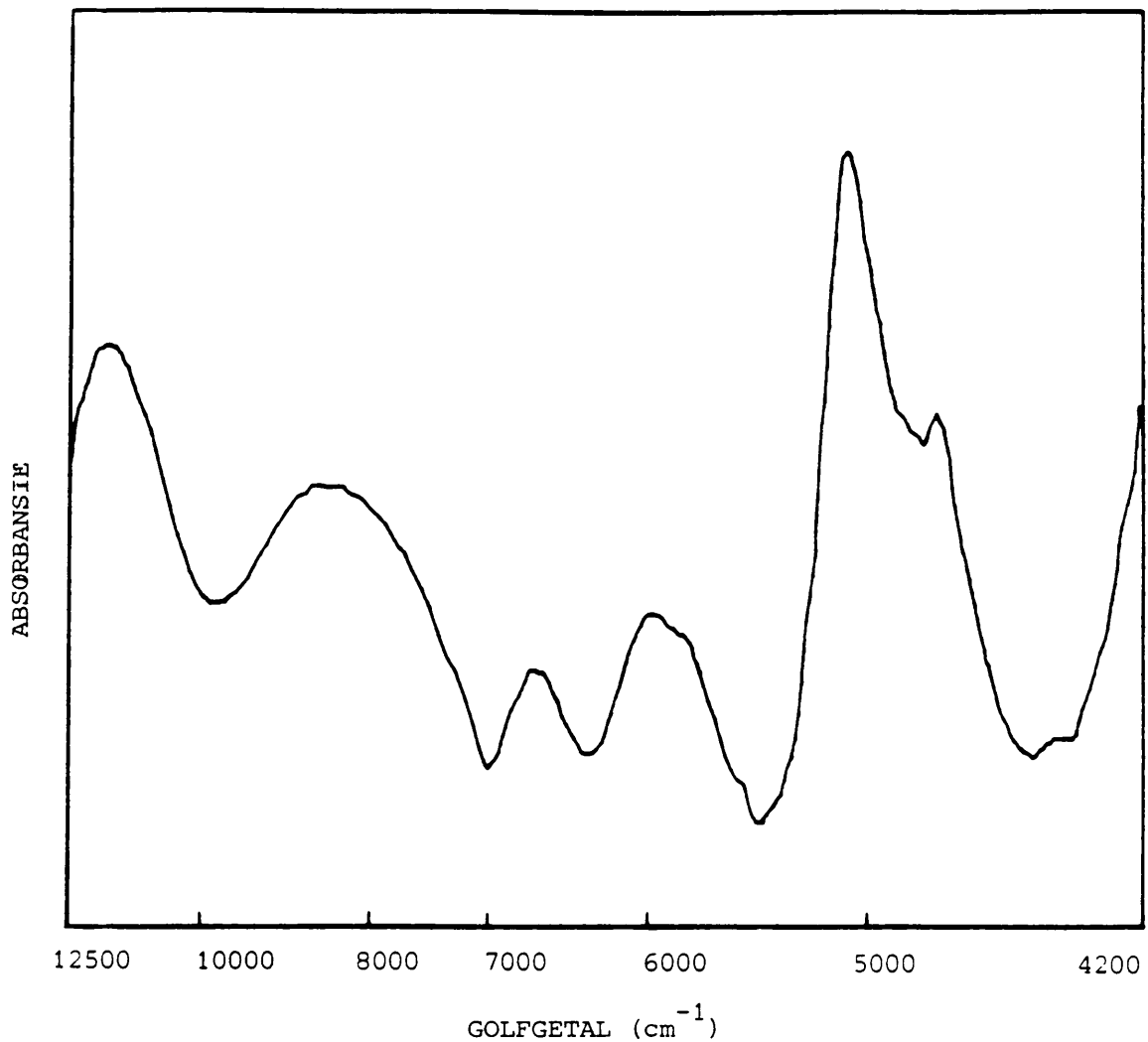


FIGUUR 4.4 : IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tussen 4000 en 400 cm^{-1} by
 a) 296 K
 b) ~ 100 K.

Die bande in die spektrum stem nie ooreen met die waardes wat deur Burbridge en Goodgame [23] gerapporteer is nie, Tabel 4.5. Hulle rapporteer slegs een band by 10150 cm^{-1} in die nabye IR-gebied, terwyl daar in die huidige studie ses bande, Fig. 4.5, onderskei kan word. Vier van die bande (6690, 5990, 5100 en 4800 cm^{-1}) kan aan botone of kombinasiebande van die vibrasiebande van die watermolekules in die hidraat toegeken word, Tabel 4.5. Die toekennings word in Hoofstuk 6

TABEL 4.4 : Infrarooifrekwensies in cm^{-1} van $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) en $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tussen 4000 en 400 cm^{-1} .

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Toekenning	Verwysing
296 K	$\sim 100 \text{ K}$	Verskui- wing	296 K	296 K		
3445 s	3434 s		3337 b	3542 s	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	35
	3371 sk		3200 b			
	3308 sk					
3250 s	3219 s		3200 b	3492 s	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	35
	3138 s					
	3099 sk					
2300 sk	2309 s		2220 b	3253 s	$2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	
1785 sk	1803 sk	18		2290 b	$\nu_2(\text{H}_2\text{O}) + \nu_L(\text{H}_2\text{O})$	41
1690 sk	1697 sk	7			$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	
1662 s	1664 s	2	1640 s	1637 s	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	8,21
1587 s	1616 sk	29	1610 s		$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	
847 sk	870 s	23			$\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})(_1)$	
	849 sk					
740 s	746 s	6			$\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})(_2)$	
	713 sk					
610 s	618 s	8	580 s		$\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})(_3)$	21,28,63
	593 sk					24
	546 s					
480 s	510 s	30	475 s		$\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})(_4)$	
				724 s	$\nu_3(\text{Si-F})$	67
				485 s	$\nu_4(\text{F-Si-F})$	67



FIGUUR 4.5 : Absorpsiebande by 296 K tussen 12500 en 4200 cm^{-1} van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

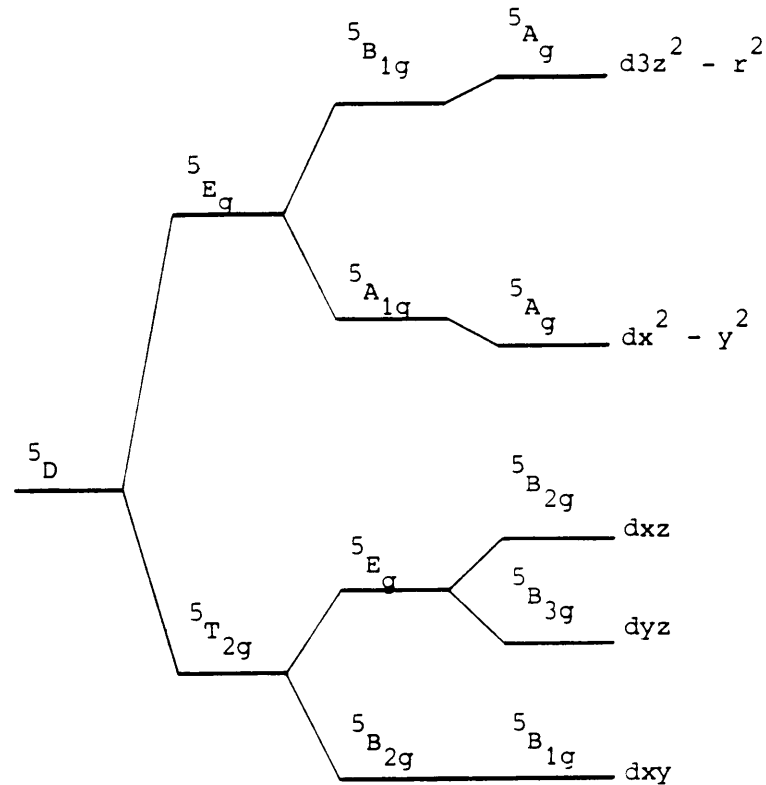
in fyner besonderhede bespreek. Die ander twee bande kan aan elektroniese oorgange toegeken word. $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besit dus net soos in die res van die reeks $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [23] twee d-d elektroniese oorgange, Tabel 4.5.

Indien die vry Fe^{2+} -ioon (d^6) in 'n kubiese (O_h) veld geplaas word, splits die energievlakke van die d-orbitale in ${}^5T_{2g}$ - en 5E_g -energievlakke, Fig. 4.6 [16,17,18]. Vir die hoogspin $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -oktaëder word 'n waarde van $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ tussen die ${}^5T_{2g}$ - en die 5E_g -vlakke verkry [18]. In 'n aksiale veld

TABEL 4.5 : Eksperimentele en literatuurwaardes van die frekwensies in cm^{-1} van absorpsiebande by 296 K wat in die nabye infrarooigebied (12500 tot 4200 cm^{-1}) vir die reeks $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) waargeneem is.

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Toekenning
Huidige studie	Verw. 23	Verw. 23	Verw. 23	Verw. 23	
11560 ± 80	10150	11000	11000	11000	${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{B}_{1g}$
8450 ± 100		6800	6150	5500	${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$
6690 ± 40					$2\nu_{1,3}$
5990 ± 20					$2\nu_{1,3}$
5100 ± 20					$\nu_{1,3} + \nu_2$
4800 ± 20					$\nu_{1,3} + \nu_2$

(D_{4h}) splits die ${}^5\text{T}_{2g}$ - en ${}^5\text{E}_g$ -energievlakke in ${}^5\text{E}_g$, ${}^5\text{B}_{2g}$ en ${}^5\text{A}_{1g}$, ${}^5\text{B}_{1g}$ onderskeidelik, Fig. 4.6 [68]. Die splitsing tussen die ${}^5\text{E}_g$ - en ${}^5\text{B}_{2g}$ -energievlakke is gewoonlik relatief klein ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$), terwyl groter splitsings tussen die ${}^5\text{A}_{1g}$ en ${}^5\text{B}_{1g}$ verkry word [69,70]. Twee Laporte verbode, spin toegelate oorgange, naamlik ${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{B}_{1g}$ en ${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ met 'n energieverskil van $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, behoort dus voor te kom. Die oorgange word gewoonlik in die gebied rondom 10000 cm^{-1} waargeneem [18,69]. Wanneer die Fe^{2+} -ioon verder verwing word deur byvoorbeeld 'n rombiese veld daarop toe te pas, kan (D_{2h})-simmetrie die ${}^5\text{E}_g$ -energievlak in twee splits. Vyf aparte energievlakke word verkry, Fig. 4.6 [69] en tien oorgange is moontlik. Volgens Ingalls [69,70] kom die laer energieoorgange ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ en ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{3g}$ tussen 2900 en



Simmetrie:

O_h

D_{4h}

D_{2h}

Veld:

Vry ioon Kubies Aksiaal Rombies d-Orbitaal

FIGUUR 4.6 : Energievlakdiagram van die Fe^{2+} -ioon (d^6) onder die invloed van verskillende velde [16,17,18,68,69].

100 cm^{-1} voor. Die ($5B_{1g} \rightarrow 5A_{1g}$)-oorgange ($d_{xy} \rightarrow dx^2-y^2$ en $d_{xy} \rightarrow d_{3z^2-r^2}$ volgens Ingalls [69]) word by $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ waargeneem.

Die twee d-d elektroniese oorgange van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan dus aan 'n lae simmetrie struktuur toegeskryf word. Aangesien die bande so breed is, kan die mate van die distorsie nie bepaal word nie, en gaan die oorgange vir eenvoudigheid onder D_{4h} -simmetrie toegeken word, Tabel 4.5.

Burbridge en Goodgame [23] het vasgestel dat die ${}^5B_{1g}$ -energievlak onder D_{4h} -simmetrie, hoër energie as die ${}^5A_{1g}$ -vlak besit. Indien 'n lae simmetrie molekulêre struktuur ooreenkomstig aan die $\text{trans-FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -struktuur vir $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aanvaar word, kan die volgende toekenning analoog aan die van Burbridge en Goodgame [23] gedoen word: Die band by 11560 cm^{-1} kan aan die (${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$)- en die band by 8459 cm^{-1} kan aan die (${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5A_{1g}$)-oorgang toegeken word. Die splitsing tussen ${}^5A_{1g}$ en ${}^5B_{1g}$ pas in die reeks $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) en die (${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$)-oorgang pas in die reeks $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{F} > \text{Cl} \approx \text{Br} \approx \text{I}$) soos wat verwag kan word vir 'n spektrochemiese reeks verbindings met dieselfde struktuur [23]. Hieruit wil dit voorkom asof $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ net soos die ander yster(II)haliedtetrahidrate uit 'n trans-konfigurasie bestaan en dat die Fe^{2+} -ioon in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nie-reëlmatig oktaëdries gekoördineer is.

HOOFSTUK 5

DIE INFRAROOISPEKTRA VAN $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5.1 INLEIDING

Die aantal infrarooibande wat in die vorige hoofstuk gerapporteer is, sowel as die verskuiwings daarvan, lei tot die gevolgtrekking dat $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'n nie-reëlmatige struktuur met verskillende (Fe-O)-lengtes besit. Die gevolgtrekking is afgelei deur slegs die librasies en buigvibrasies in ag te neem. In die librasiefrekwensiegebied kan daar egter ook (Fe-F)- en (Fe-O)-rekvibrasies waargeneem word [8]. In die buigvibrasiegebied kan daar moontlik ook botone of kombinasies van die sterk bande tussen 900 en 700 cm^{-1} waargeneem word. Deur die H_2O -molekules met D_2O -molekules in die kristal te vervang, kan die H_2O -librasies en H_2O -buigvibrasies meer eenduidig toegeken word [8].

Daar is min kristallografiese inligting oor metaalfluoriedhidrate bekend, aangesien fluoor- en suurstofatome moeilik met X-straaltegnieke onderskei kan word [6]. X-straaldiffraksie (XD) is ook nie sensitief genoeg om die posisies van die waterstofatome presies te bepaal nie. Meer inligting kan oor die watermolekules van 'n hidraat verkry word deur tegnieke soos neutroondiffraksie (ND), kernmagnetiese-resonansspektroskopie, Raman-spektroskopie en infrarooispektroskopie (IRS) te gebruik [28]. Deur gebruik te maak van deuterering- en afkoelstudies kan IRS gebruik word om die aantal kristallografiese verskillende watermolekules te bepaal [8]. Verder is dit ook moontlik om die distorsie van die watermolekules sowel as die waterstofbindingsterkte met die tegniek af te skat [8]. Met IRS kan addisionele kristallografiese inligting ingewin word, en kan bestaande kristalstrukture dus be-

vestig word. Geen breedvoerige kristalstruktuuranalise is al op ortorombiese $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gedoen nie, en slegs die eenheidselparameters is bekend.

'n IRS-studie van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by verskillende temperature en grade van deuterering is dus uitgevoer sodat pieke meer eenduidig toegeken kan word, en sodat meer kristallografiese inligting bekom kan word. Die kristalstruktuur is ook gebruik om met behulp van die groepteorie moontlike voorspellings oor IR-bande te maak.

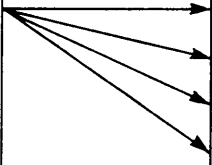
5.2

KRISTALSTRUKTUUR EN SELEKSIEREËLS

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalliseer in die ruimtegroep $\text{Pca}2_1$ (C_{2v}^5) met vier molekules per eenheidsel ($Z = 4$) [1,2]. Die kristal is primitief en daarom is die aantal roosterpunte (RP) = 1 en die aantal $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ molekules in die Bravais-sel $Z^B = Z/\text{RP} = 4$ [25]. $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan as 'n molekulêre kristal beskou word wat uit FeF_2 - en H_2O -molekules opgebou is. In die Bravais-sel word daar dus vier FeF_2 - en sestien H_2O -molekules aangetref. Uit die tabelle gegee in verwysing [25] kan gesien word dat die ruimtegroep C_{2v}^5 slegs een tipe liggingsimmetrie, naamlik $C_1(4)$, bevat. Die FeF_2 - en H_2O -molekules behoort dus beide die liggingsimmetrie C_1 te besit. Uit die karaktertabelle kan gesien word dat C_1 -simmetrie slegs uit een nie-reduceerbare voorstelling (NRV), naamlik A, bestaan [17]. Onder 'n C_{2v} -faktorgroepsimmetrie splits die A-simmetriespesie van C_1 op in vier simmetriespesies, naamlik A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , waarvan drie infrarooi (IR)-aktief (A_1 , B_1 , B_2) en alvier Raman-aktief is. (Sien verwysing [25] vir korrelasietabelle). Die totale aantal simmetriespesies wat in die NRV van die $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -kristal voorkom, naamlik Γ_{kristal} , is die som van die simmetriespesies van die NRV's van elke molekule, dus $\Gamma_{\text{FeF}_2} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$. Aangesien $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as 'n molekulêre kristal beskou word, word Γ_{FeF_2} en $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ saamgestel uit bydraes van

die roostervibrasies (Γ_R), librasies (Γ_L) sowel as intramolekulêre vibrasies (Γ_V) van FeF_2 en H_2O onderskeidelik. Deur gebruik te maak van die korrelasiemetode van Fateley *et al.* [25] kan die bydraes bereken word. Die berekening van Γ_R vir FeF_2 , by die middelpunt van die Brillouin-sone, dit wil sê waar die golfvektor $k = 0$, word in Tabel 5.1 en vergelykings 5.1 en 5.2 uiteengesit.

TABEL 5.1 : Korrelasie tussen die liggingsimmetrie (C_1) en die faktorgroepsimmetrie (C_{2v}) vir die roostervibrasies van FeF_2 in 'n $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -kristal. Vir FeF_2 is $Z^B = 4$.

f^γ	t^γ	γ C_1 -ligging- simmetrie- spesies	Korrelasie	s C_{2v} -faktor- groepsimme- triespesies	C_s	a_s
12	3	A		A_1 A_2 B_1 B_2	1 1 1 1	3 3 3 3

waar γ = Liggingspesie

t^γ = Aantal translasies van γ

f^γ = Vibrasie-vryheidsgraad in elke γ

s = Faktorgroepsipesie

C_s = Ontaarding van s

a_s = Aantal roostervibrasies vir elke spesie s .

Die NRV van 'n ekwivalente stel molekules is $\Gamma = \sum_S a_S \cdot s$ sodat uit Tabel 5.1 vir FeF_2 :

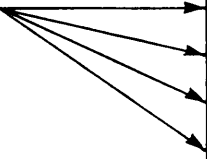
$$\Gamma_R = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \dots\dots\dots [5.1]$$

Netso is vir H_2O :

$$\Gamma_R = 12A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 12B_2 \dots\dots\dots [5.2]$$

Die librasiekorrelasie tussen C_1 en C_{2v} word analoog aan die van die roostervibrasies, Tabel 5.1, verkry. In die geval van die librasies word die aantal rotasies van die spesie in 'n ligging (R^γ) egter gebruik in plaas van die aantal translasies (t^γ). Γ_L van H_2O kan bereken word soos in Tabel 5.2 en vergelykings 5.3 en 5.4 uiteengesit.

TABEL 5.2 : Korrelasie tussen die liggingsimmetrie (C_1) en die faktorgroepsimmetrie (C_{2v}) vir die librasies van H_2O in 'n $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristal. Vir H_2O is $Z^B = 16$.

f^γ	R^γ	γ C_1 -ligging- simmetrie- spesie	Korrelasie	s C_{2v} -faktor- groepsimme- triespesies	C_s	a_s
48	3	A		A_1	1	12
				A_2	1	12
				B_1	1	12
				B_2	1	12

Uit Tabel 5.2 en die vergelyking $\Gamma = \sum_S a_S \cdot s$ is daar vir H_2O dus:

$$\Gamma_L = 12A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \dots\dots\dots [5.3]$$

Netso vir FeF_2 is:

$$\Gamma_L = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \dots\dots\dots [5.4]$$

Vir 'n ongebonde H_2O -molekuul met 'n simmetrie C_{2v} , is die NRV $2A_1 + B_2$ [19]. Die korrelasie van 'n ongebonde H_2O -molekuul met 'n C_{2v} -simmetrie na H_2O in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ met liggingsimmetrie C_1 en opeenvolgend die korrelasie na die faktorgroepsimmetrie van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, naamlik C_{2v}^5 , word uiteengesit in Tabel 5.3.

Die onreduseerbare voorstelling van die intramolekulêre vibrasies van die H_2O -molekule is dus:

$$\Gamma_V = 12A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 12B_2 \dots\dots\dots [5.5]$$

FeF_2 in die ongebonde toestand behoort tot die $D_{\infty h}$ -simmetriegroep en twee simmetriese en een asimmetriese vibrasie kan voorkom [21]. Onder 'n C_1 -liggingsimmetrie en 'n C_{2v}^5 -faktorgroepsimmetrie word simmetriespesies vir FeF_2 analoog aan H_2O verkry en word die NRV gegee deur:

$$\Gamma_V = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \dots\dots\dots [5.6]$$

Drie akoestiese vibrasies, naamlik A_1 , A_2 , en B_2 word in die kristal waargeneem. Volgens die seleksiereëls word die akoestiese vibrasies uitgesluit tydens die berekening van die totale NRV vir die molekulêre kristal.

Die totale NRV vir die molekulêre kristal $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is dus:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{mol.kris}} &= \Gamma_R + \Gamma_L + \Gamma_V - \Gamma_{\text{akoesties}} \dots\dots\dots [5.7] \\ &= 44A_1 + 44A_2 + 45B_1 + 44B_2. \end{aligned}$$

TABEL 5.3 : Korrelasie tussen ongebonde H_2O (C_{2v} -simmetrie) en H_2O in $FeF_2 \cdot 4H_2O$ met liggingsimmetrie C_1 en faktorgroep-simmetrie C_{2v} . $Z^B = 16$.

$f^{\gamma} =$ $Z \cdot \nu_{vibr}$	ν_{vibr}	C_{2v} Molekulêre simmetrie- spesie	C_1 Rooster- puntgroep- simmetrie- spesie	C_s	a_s	C_{2v} Faktorgroep- simmetrie- spesies	C_s	a_s
32	2	A_1		1	48	A_1	1	12
16	1	B_2				A_2	1	12
						B_2	1	12

waar ν_{vibr} = graad van vibrasievryheid van die ongebonde H_2O -molekule.

Die totale aantal vibrasies, naamlik 177 vir die molekulêre kristal plus drie akoestiese vibrasies, moet gelyk wees aan $3N$, waar N = die totale aantal atome in die Bravais-sel. Vir $FeF_2 \cdot 4H_2O$ is $N = 60$, en die toetsvoorwaarde word dus bevredig. Uit die karaktertabelle van C_{2v} -simmetrie is A_1 , B_1 en B_2 IR-aktief, terwyl al die spesies Raman-aktief is. Die NRV sowel as die spektrale aktiwiteit van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ word opsommend in Tabel 5.4 weergegee.

Die librasies sowel as die molekulêre vibrasies van FeF_2 en H_2O behoort in die middel-infrarooi voor te kom. Beide FeF_2 en H_2O behoort dus drie IR-aktiewe vibrasies sowel as drie IR-aktiewe librasies met die simmetrie A_1 , B_1 en B_2 te besit. Onder 'n sterk dinamiese koppeling tussen ekwivalente molekules kan elk van die oorgange van FeF_2 en H_2O onderskeidelik in drie en twaalf splits.

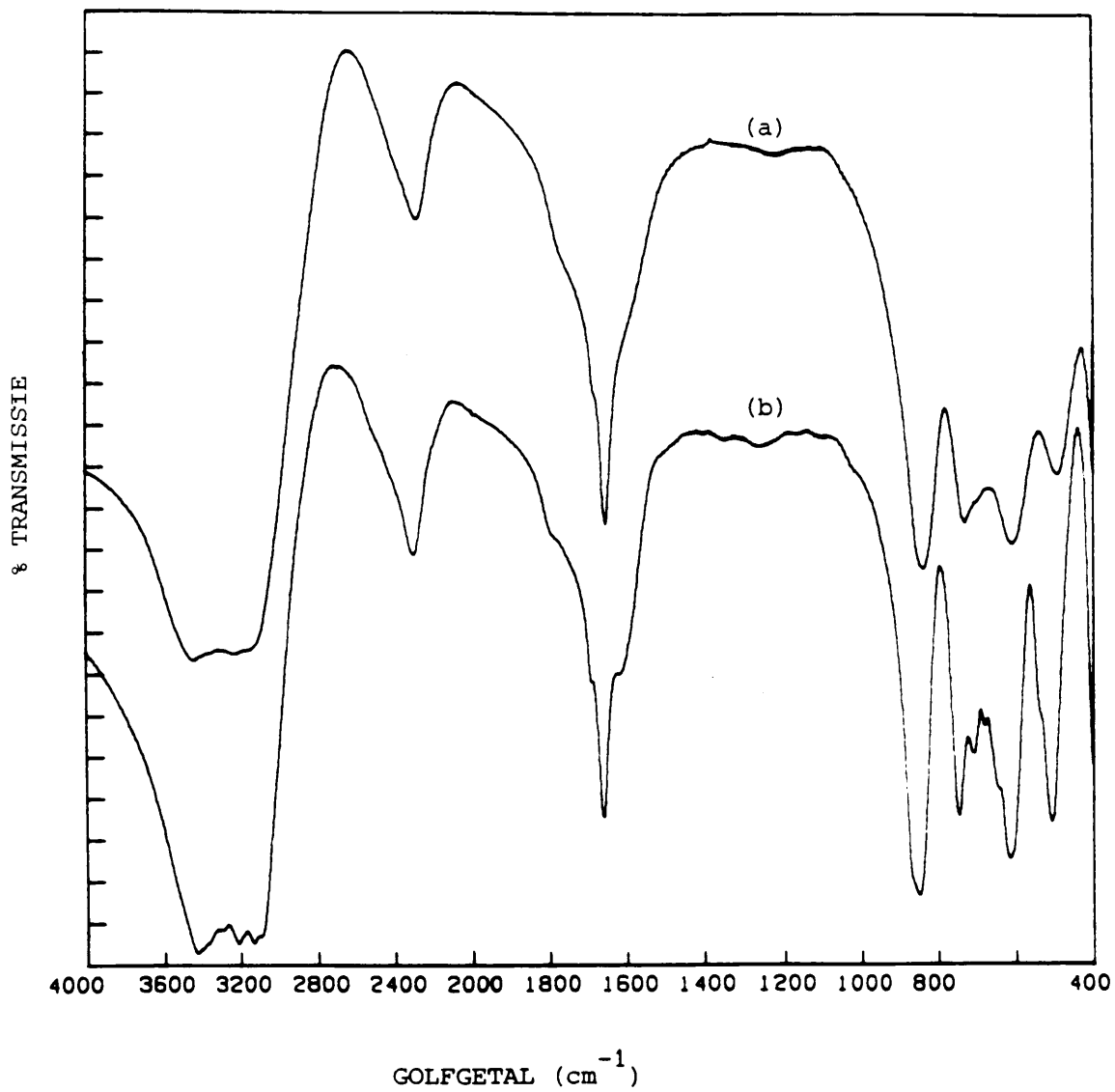
TABEL 5.4 : Nie-reduseerbare voorstelling en spektrale aktiwiteit van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

C_{2v} Faktorgroep simmetrie- spesie	FeF_2				H_2O			Spek- trale aktiwi- teit
	Akoes- ties	Rooster- vibrasies	Libra- sies	Moleku- lêre vi- brasies	Rooster- vibrasies	Libra- sies	Moleku- lêre vi- brasies	
A_1	1	3	3	3	12	12	12	IR, R
A_2	1	3	3	3	12	12	12	R
B_1		3	3	3	12	12	12	IR, R
B_2	1	3	3	3	12	12	12	IR, R

5.3 RESULTATE EN BESPREKING

Die IR-spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by 296 K en by vloeibarestikstoftemperatuur (~ 100 K) word in Fig. 5.1 weergegee en die bandposisies word in Tabel 5.5 saamgevat. Die spektra kan volgens die groepe bande wat voorkom, in vier gebiede onderskei word, naamlik $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, $2800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ en $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

In die gebied $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ word 'n breë band by 298 K waargeneem. Hierdie band splits in ses bande tydens afkoeling tot ~ 100 K. In hierdie gebied behoort die asimetrisse rekvibrasie (ν_3), die simmetrisse rekvibrasie (ν_1) sowel as 'n botoon van die simmetrisse buigvibrasie (ν_2) van molekuleêre water voor te kom [8,21,26,71]. Indien die kristallografiese posisie van al die watermolekules in die hidraat dieselfde is, behoort daar dus ten minste drie bande in die gebied voor te kom.



FIGUUR 5.1 : IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tussen 4000 cm^{-1} en 400 cm^{-1}
 by
 (a) 296 K en
 (b) $\sim 100 \text{ K}$.

In die gebied tussen 2800 en 2000 cm^{-1} word 'n breë band by 296 K waargeneem wat met afkoeling in verskeie bande opsplits. Hierdie gebied word gewoonlik as die kombinasie tussen ν_2 en die librasiebande van watermolekules [9,10] ver-

TABEL 5.5 : Frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die infra-rooi-absorpsiebande van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tussen 4000 en 400 cm^{-1} by verskillende temperature. Al die bande wat nie met FeF_2 gemerk is nie, behoort aan H_2O .

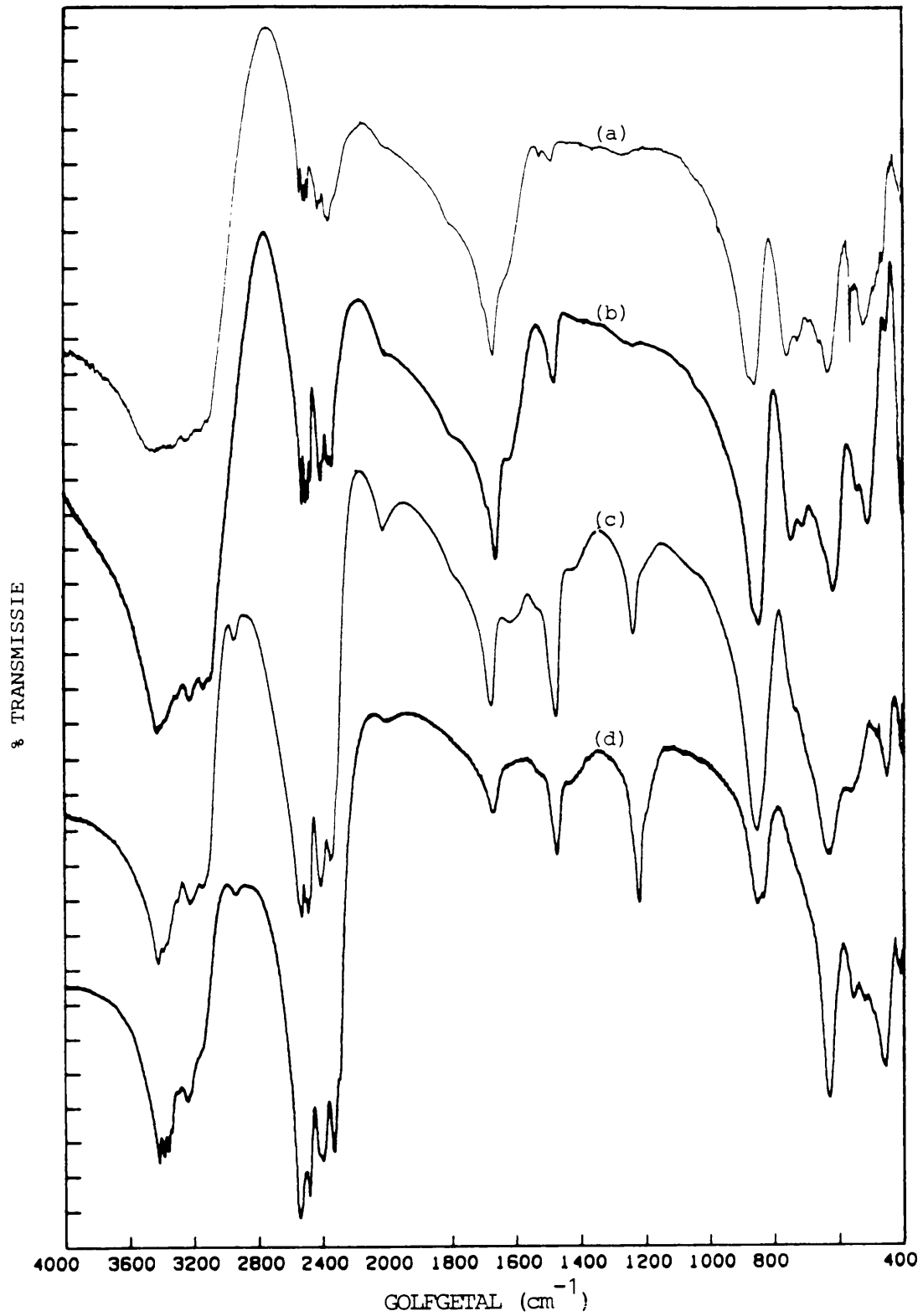
296 K	Intensiteit	Wydte (cm^{-1})	$\sim 100 \text{ K}$	Intensiteit	Wydte (cm^{-1})	Toekening
3450	s	100	3432	s	100	ν_3
3371	sk	100	3378	s, sk	50	ν'_3
			3307	s, sk	100	ν_1
3233	sk	100	3228	s, sk	50	ν'_1
3150	sk	100	3143	s, sk	30	$2\nu'_2$
			3100	sk	30	$2\nu_2$
			2512	sw, sk	130	$\nu'_2 + \nu'_{L\rho}$
2425	sw	100	2441	sw, sk	70	$\nu_2 + \nu'_{L\rho}$
			2350	s	15	$\nu'_2 + \nu'_{L\tau}$
2302	s	200	2341	s, sk	15	$\nu_2 + \nu'_{L\tau}$
			2320	sw, sk	80	$\nu'_2 + \nu_{L\tau}$
			2270	sw, sk	50	$\nu_2 + \nu_{L\tau}$
			2191	sw, sk	100	$\nu_2 + \nu'_{Lw}$
1780	sk	80	1798	sk	50	$2\nu_3(\text{FeF}_2)$
1688	sk	40	1695	sk	30	
1659	s	30	1664	s	26	ν'_2
1613	sk	80	1622	sk	40	ν_2
1400	sw	50	1511	sw	80	$2\nu_{L\rho}$
			1346	sw	50	$2\nu_{L\tau}$
1240	sw	100	1268	sw	100	$2\nu'_{L\tau}$
			1168	sw	30	$2\nu_1(\text{FeF}_2)$
			1110	sw	50	$\nu_1(\text{FeF}_2) + \nu_{Lw}$
1040	sk	30	1037	sk	25	$2\nu_{Lw}$
			865	s, sk	20	
840	s	50	851	s	15	$\nu_3(\text{FeF}_2)$
730	s	50	748	s	30	$\nu'_{L\rho}$
			711	s, sk	30	$\nu_{L\rho}$
			684	s, sk	20	$\nu'_{L\tau}$

TABEL 5.5 : Vervolg

295 K	Intensiteit	Wydte (cm^{-1})	~ 100 K	Intensiteit	Wydte (cm^{-1})	Toekenning
			660	<i>sw, sk</i>	20	
			648	<i>sk</i>	20	$\nu_{L\tau}$
610	<i>s</i>	80	620	<i>s</i>	30	$\nu_1(\text{FeF}_2)$
			543	<i>sk</i>	20	$\nu'_{L\omega}$
496	<i>s</i>	80	511	<i>s</i>	30	$\nu_{L\omega}$

klaar. In die gebied tussen 2000 en 1500 cm^{-1} word 'n sterk band met skouers waargeneem wat met afkoeling in vier bande splits. Gewoonlik kom die ν_2 -vibrasie van watermolekules in die gebied voor [8,30,71]. Kombinasies en botone van die sterk bande by ~ 850 en 750 cm^{-1} kan moontlik ook bande in die gebied lewer. In die gebied tussen 1500 en 400 cm^{-1} behoort die librasies van watermolekules [28] en die vibrasies van FeF_2 [21] waargeneem te word.

Die voorkoms van meervoudige bande in die gebiede rondom 3400 en 1600 cm^{-1} tydens afkoeling, kan moontlik toegeskryf word aan kristallografiese verskillende watermolekules, of kan verklaar word as die dinamiese koppeling van kristallografiese ekwivalente watermolekules. Deur gebruik te maak van die isotoopverduunningstegniek kan die hoeveelheid kristallografiese verskillende tipes watermolekules (n) sowel as die hoeveelheid verskillende OH-groepe (m) uit die H_2O -, HDO - en D_2O -buigvibrasies bepaal word. IR-spektra van verskillende grade van gedeutereerde $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is dus by ~ 100 K verkry en word in Fig. 5.2 en Tabel 5.6 weergegee.



FIGUUR 5.2 : IR-spektra van gedeeltelik gedeutereerde $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by $\sim 100 \text{ K}$

(a) $\sim 2 \%$ HDO

(b) $\sim 20 \%$ HDO, $\sim 2 \%$ D_2O

(c) $\sim 32 \%$ HDO, $\sim 37 \%$ D_2O

(d) $\sim 27 \%$ HDO, $\sim 64 \%$ D_2O .

TABEL 5.6 : Frekwensies in cm^{-1} en toekennings van die IR-absorpsiebande van gedeeltelik gedeutereerde $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (~ 100 K).

~ 2 % HDO	Int.	~ 20 % HDO ~ 2 % D_2O	Int.	~ 32 % HDO ~ 37 % D_2O	Int.	~ 27 % HDO ~ 64 % D_2O	Int.	Toekening
3428	s	3427	s	3427	s			$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$
					s	3418		ν_{OH}
				3395	sk	3389	s	ν_{OH}
		3371	sk	3369	sk	3363	s	ν_{OH}
				3342	sk	3341	s	ν_{OH}
		3303	sk	3300	sk	3300	sk	ν_1
3246	sk	3225	s	3226	s	3244	s	$\nu'(\text{H}_2\text{O})$
						3221	sk	
3144	sk	3140	sk	3146	sk	3149	sk	$2\nu'_2(\text{H}_2\text{O})$
3100	sk	3099	sk	3116	sk			$2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$
				2946	sw,sk	2946	sw,sk	$2\nu_2(\text{HDO})$
				2933	sw,sk	2930	sw,sk	$2\nu_2(\text{HDO})$
				2549	s	2545		$\nu_3(\text{D}_2\text{O})$
2525	s	2524	s	2530	sk	2531		ν_{OD}
						2510	sk	$\nu'_3(\text{D}_2\text{O})$
2504	s	2501	s	2507	sk			ν_{OD} ,
2488	s	2487	s	2489	s	2487	s	ν_{OD}
2473	s	2471	s	2476	sk			ν_{OD}
2411	s, sk	2410	s	2410	s	2427	sk	$\nu_1(\text{D}_2\text{O})$
2396	s, sk	2396	s,sk	2391	sk	2405	s,sk	$\nu'_1(\text{D}_2\text{O})$
2361	s, sk	2362	s,sk	2351	s	2354	sk	$\nu'_2(\text{H}_2\text{O}) + \nu'_{\text{LT}}(\text{H}_2\text{O})$
2348	s							$\nu_2(\text{H}_2\text{O}) + \nu'_{\text{LT}}(\text{H}_2\text{O})$
		2339	s,sk	2340	s,sk	2337	s,sk	$2\nu'_2(\text{D}_2\text{O})$
2305	sk	2290	sw,sk	2308	sw,sk	2303	sw,sk	$2\nu_2(\text{D}_2\text{O})$
2006	sk	2007	sk	2013	s	2005	sk	$\nu_2(\text{HDO}) + \nu_{\text{L}}(\text{HDO})$
1798	sk	1799	sk	1785	sk			
1694	sk	1692	sk	1681	sk			

TABEL 5.6 : Vervolg

$\sim 2\% \text{ HDO}$	Int.	$\sim 20\% \text{ HDO}$ $\sim 2\% \text{ D}_2\text{O}$	Int.	$\sim 32\% \text{ HDO}$ $\sim 37\% \text{ D}_2\text{O}$	Int.	$\sim 27\% \text{ HDO}$ $\sim 64\% \text{ D}_2\text{O}$	Int.	Toekenning
1 663	s	1 663	s	1 674	s	1 672	s	$v_2(\text{H}_2\text{O})$
1 618	sk	1 622	sk	1 615	sk	1 627	sk	$v_2(\text{H}_2\text{O})$
1 514	s,sk			1 530	sk	1 530	sk	$v_2(\text{HDO})$
		1 485	sk	1 494	sk	1 487	sk	$v'_2(\text{HDO})$
1 480	s	1 478	s	1 474	s	1 474	s	$v'_2(\text{HDO})$
				1 420	sk	1 438	sk	$v_2(\text{HDO})$
1 350	sw	1 350	sw					$2v_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
1 256	sw	1 256	sw					$2v'_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
						1 243	sk	$2v_1(\text{D}_2\text{O})$
		1 232	sw	1 232	s	1 219	s	$v'_2(\text{D}_2\text{O})$
				1 186	sk	1 192	sk	$v_2(\text{D}_2\text{O})$
		1 087	sw					$v_1(\text{FeF}_2) + v_{Lw}$
				1 041	sw			$2v_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$
1 030	sw	1 036	sw					$2v_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
956	sk							$2v'_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
868	s,sk	863	s,sk		s	853	s,sk	
849	s,sk	849	s,sk	854				$v_3(\text{FeF}_2)$
				832	sk	833	s,sk	
748	s	745	s	732	sk	720	sw,sk	$v'_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$
714	sk	710	sk	698	sw,sk			$v_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$
683	sk	674	sk					$v'_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
642	sk	645	sk					$v_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
621	s	619	s	632	s	633	s	$v_1(\text{FeF}_2)$
				562	sk	556	sk	$v'_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$
550	s,sk	539	sk					$v'_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
				522				$v_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$
511	s	508	s					$v_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
				494				$v'_{L\tau}(\text{D}_2\text{O})$
						480	sk	$v_{L\tau}(\text{D}_2\text{O})$
		447	sk	449	s	450	s	$v'_{Lw}(\text{HDO})$
						411	s	$v_{Lw}(\text{D}_2\text{O})$

5.3.1 Die buigvibrasies van H₂O, HDO en D₂O

Uit die spektrum van isotoopverdunde FeF₂•4H₂O, Fig. 5.2(c), kan gesien word dat daar slegs twee D₂O-buigvibrasies voorkom. Hierdie vibrasies bestaan uit 'n skerp band by 1232 cm⁻¹ en 'n breë skouer by ~ 1186 cm⁻¹. Die voorkoms van twee D₂O-buigvibrasies dui aan dat daar twee tipes kristallografiese verskillende watermolekules in die kristal voorkom, dit wil sê $n = 2$. [8]. Die skerp band by hoër frekwensies dui op 'n groter mate van orde van die tipe watermolekules. Die twee tipes watermolekules behoort dus slegs twee H₂O-buigvibrasies te lewer. In die isotoopverdunde H₂O-spektrum Fig. 5.2(c,d) word 'n skerp band by 1674 cm⁻¹ en 'n breë band by ~ 1615 cm⁻¹ waargeneem. Wanneer meer H₂O in die kristal teenwoordig is, word nog twee skouers by onderskeidelik 1798 en 1695 cm⁻¹ waargeneem. Hierdie bande kan moontlik aan botone van die bande tussen 850 en 865 cm⁻¹ toegeken word. Die botone van die vibrasies laer as 1000 cm⁻¹ is dus bereken deur die fundamentele vibrasies te verdubbel. Die toekennings van die bande word in Tabel 5.7 saamgevat.

Die botoon van die hoogste vibrasie onder 1000 cm⁻¹, behoort tussen 1700 en 1730 cm⁻¹ voor te kom, wat laer is as die 1750 tot 1800 cm⁻¹ wat eksperimenteel waargeneem word. Die opwaartse verskuiwing, sowel as die sterk intensiteit van die band, kan moontlik as Fermi-resonansie verklaar word, aangesien die band naby die sterk buigvibrasie van watermolekules voorkom [19]. Die intensiteit van die band neem ook af soos die intensiteit van die H₂O-buigvibrasie met deuterering afneem, sien Fig. 5.2. Die band wat by 1695 cm⁻¹ voorkom, word aan die botoon van die tweede hoogste vibrasie onder 1000 cm⁻¹, naamlik die by 851 cm⁻¹, toegeken. Wanneer baie D₂O in die kristal ingebou word, kan uit Fig. 5.2(d) gesien word dat die sterk D₂O-buigvibrasie by 1232 cm⁻¹ splits om 'n sterk band by 1219 cm⁻¹ met 'n skouer by 1243 cm⁻¹ te lewer. Uit Tabel 5.7 kan gesien word dat eerste botoon van die sterk

TABEL 5.7 : Frekwensies in cm^{-1} van die eksperimentele en teoreties berekende eerste botone van die vibrasies van FeF_2 , en die librasies van watermolekules in ongedeuteerde en gedeuteerde $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 100 \text{ K}$).

100 % H_2O			37 % D_2O			~ 27 % HDO , ~ 64 % D_2O			Toekenning ^a
ν^a	2 ν		ν	2 ν		ν	2 ν		
	Teoreties	Eksperimenteel		Teoreties	Eksperimenteel		Teoreties	Eksperimenteel	
865	1 730								
851	1 702	1 695	854	1 708	1 785	853	1 706	$\sim 1 750$	$2\nu_3(\text{FeF}_2)$
			832	1664	1 681	833	1 666		
748	1 496	1 511							$2\nu_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$
711	1 422								$2\nu_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$
684	1 320	1 346							$2\nu'_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
648	1 296	1 268							$2\nu'_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$
620	1 240	1 168	632	1 264		633	1 266	1 243	$2\nu_1(\text{FeF}_2)$
			562	1 124	1 041				$2\nu_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$
543	1 086	1 037							$2\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
511	1 022								$2\nu'_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$

^aDie toekenning van die fundamentele vibrasies word in Tabelle 5.11 en 5.13 uiteengesit.

band by 633 cm^{-1} in die gebied behoort voor te kom. Die skouer by 1234 cm^{-1} word dus toegeken aan die eerste botoon van die 633 cm^{-1} vibrasie. Die lae intensiteit van die botoon wanneer daar nie 'n sterk band in die onmiddellike omgewing voorkom nie, Fig. 5.1(b), en die relatief sterk intensiteit in die geval van D_2O , dui weer eens op Fermi-resonansie. Al die bande in die H_2O - en D_2O -buigvibrasiegebied kan dus aan die buigvibrasies van H_2O en D_2O , of botone van die vibrasies in die gebied onder 1000 cm^{-1} toegeken word. Dit is bekend dat ekwivalente molekules in 'n kristal dinamies met mekaar kan koppel om sodoende ekstra bande in die IR-spektra te lewer [8]. Die totale hoeveelheid bande wat in 'n IR-spektrum verkry kan word, word met behulp van die faktorgroepsplitsing bereken en bevat ook dié wat as gevolg van dinamiese koppeling ontstaan. Geen splitsing word dus in die geval van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ as gevolg van dinamiese koppeling by $\sim 100\text{ K}$ verkry soos deur die faktorgroepsplitsing voorspel is nie. In hierdie geval dra dinamiese koppeling dus slegs by tot die verbreding van bande.

In die HDO-buigvibrasiegebied word by klein hoeveelhede HDO 'n skerp band by 1514 cm^{-1} en 'n breër, hoër intensiteitsband by 1480 cm^{-1} waargeneem. In die spektrum van die verbinding wat die meeste HDO bevat, Fig. 5.2(c), word daar egter vier bande waargeneem. Twee van die bande is skerp en kom naby mekaar voor, by 1494 en 1474 cm^{-1} , terwyl die ander twee breed is en ver van mekaar voorkom, by 1530 en 1420 cm^{-1} . Wanneer baie D_2O in die kristal ingebou word, Fig. 5.2(c,d), verdwyn die bande tussen 630 en 750 cm^{-1} . Geen botone van die bande behoort dus in die HDO-buigvibrasiegebied voor te kom nie. Die vier bande tussen 1420 en 1530 cm^{-1} word dus aan vier HDO-vibrasies toegeken. Aangesien daar twee tipes watermolekules is, dui vier HDO-buigvibrasies op twee OH-afstande in elke watermolekule sodat $m = 2$. [8]. Die HDO-vibrasies wat naby mekaar voorkom, word op die stadium tentatief toegeken aan die tipe watermolekules $H_2O(1)$, wat skerp

H_2O - en D_2O -buigvibrasies lewer. Die breë HDO-vibrasies word aan die tipe watermolekules $H_2O(,)$ wat breë H_2O - en D_2O -buigvibrasies lewer, toegeskryf. Vibrasies wat van $H_2O(,)$ verkry word, word as ν' en die van $H_2O(,)$ met ν aangedui. Die groot splitsing tussen die HDO-buigvibrasies van $H_2O(,)$ dui op 'n groot distorsie van die watermolekules [8], terwyl die breë bande moontlik aan 'n ongeordenheid van die tipe watermolekules toegeskryf kan word. Die toekenning van die buigvibrasies (ν_2) word in Tabel 5.8 saamgevat.

5.3.2 Die rekvibrasies van H_2O , HDO en D_2O

Indien die twee tipes watermolekules elk twee verskillende OH-lengtes besit, behoort die HDO-rekvibrasies (ν_{OH} en ν_{OD}) elk in vier te splits. In die spektrum van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ wat min HDO bevat, Fig. 5.2(a), word verskeie bande in die ν_{OD} -gebied 2300 tot 2600 cm^{-1} , verkry. Die bande by 2350 cm^{-1} en laer, kom ook by die ongedeutereerde verbinding voor en kan aan die kombinasie van die buigvibrasie by 1663 cm^{-1} en librasiebande tussen 600 en 700 cm^{-1} toegeken word. Die orige bande kan in twee groepe verdeel word, naamlik twee by 2396 en 2411 cm^{-1} en vier by 2473, 2488, 2504 en 2525 cm^{-1} . Die twee laer energiebande is effens breër en die intensiteit daarvan swakker en dit word dus tentatief aan 'n OD-rekvibrasie van die twee tipes watermolekules, toegeken. Die vibrasie kan van die tipe ν_1 of ν_3 wees en totdat voldoende bewys gelewer word, sal die laer energie rekvibrasies van D_2O en H_2O as ν_1 beskou word soos dit algemeen in die literatuur voorkom [8,26,27].

Die vier bande wat by hoër energiewaardes voorkom se bandvorms is dieselfde en word dus aan ν_{OD} -vibrasies toegeken. Die vier ν_{OD} -vibrasies kom oor 'n gebied van 52 cm^{-1} voor en dui dus ook op 'n groot distorsie van die watermolekules.

TABEL 5.8 : Frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die rek- en buigvibrasies van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wat 'n klein hoeveelheid H_2O , HDO en D_2O bevat ($\sim 100 \text{ K}$).

$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{HDO})$	$\nu(\text{D}_2\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{D}_2\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{HDO})$	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$	Toekening
3432 ^a						$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$
	3418					ν_{OH}
	3389					ν_{OH}
3378 ^a						$\nu_3'(\text{H}_2\text{O})$
	3363					ν_{OH}
	3341					ν_{OH}
3300						$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$
3244		2545 ^b	1,349			$\nu_1'(\text{H}_2\text{O})$
	2525				1,354	ν_{OD}
		2510 ^b	1,346			$\nu_3'(\text{D}_2\text{O})$
	2504				1,353	ν_{OD}
	2488				1,352	ν_{OD}
	2473				1,351	ν_{OD}
		2411	1,345			$\nu_2(\text{D}_2\text{O})$
		2396	1,344			$\nu_1'(\text{D}_2\text{O})$
1674 ^c						$\nu_2'(\text{H}_2\text{O})$
1615 ^c						$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$
	1530 ^c			1,063		$\nu_2(\text{HDO})$
	1494 ^c			1,119		$\nu_2'(\text{HDO})$
	1474 ^c			1,134		$\nu_2'(\text{HDO})$
	1420 ^c			1,146		$\nu_2(\text{HDO})$
		1232	1,357			$\nu_2'(\text{D}_2\text{O})$
		1186	1,372			$\nu_2(\text{D}_2\text{O})$

a - c Hierdie waardes is verkry uit 'n IR-spektrum van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wat (a) geen D_2O bevat nie, Fig. 1(b), (b) baie D_2O bevat, Fig. 5.2(d) en (c) baie HDO bevat, Fig. 5.2(c).

Die ν_{OD} -vibrasies kan op die stadium nie toegeskryf word aan 'n spesifieke tipe watermolekules in die kristal nie en word dus net as ν_{OD} aangedui. Die hoër energie rekvibrasie van D_2O (ν_3) word verberg deur die skerp ν_{OD} -vibrasies en kan dus nie eenduidig uit die isotoopverdunde spektra verkry word nie. Die $\nu_3(D_2O)$ -vibrasies kan egter bereken word uit die spektrum van die verbinding wat die meeste D_2O bevat, Fig. 5.2(d). In die spektrum word 'n skerp band by 2545 cm^{-1} waargeneem. Indien die verhouding $\nu(H_2O)/\nu(D_2O)$ van die band relatief tot die van die hoër energie rekvibrasies (3432 cm^{-1}) van suiwer $FeF_2 \cdot 4H_2O$, Fig. 5.1(b), bereken word, word 'n waarde van 1,348 verkry. Die waarde vergelyk goed met die wat bereken is vir die ν_1 -vibrasies, Tabel 5.8, van 1,345 en 1,344 respektiewelik. Die tweede $\nu_3(H_2O)$ -vibrasie word waargeneem by 3378 cm^{-1} . Indien $\nu(H_2O)/\nu(D_2O) \sim 1,349$ kan $\nu_3(D_2O)$ bereken word as $\sim 2504\text{ cm}^{-1}$ wat goed ooreenstem met die waarde van 2510 cm^{-1} wat in Fig. 5.2(d) as 'n skouer voorkom. Watermolekules met hoër energie rekvibrasies, word gewoonlik gekoppel aan 'n swakker waterstofverbinding [29,71], terwyl die buigvibrasie gewoonlik na laer frekwensies verskuif met afname in die waterstofverbinding [8].

Die hoër energie rekvibrasie word dus tentatief toegeken aan die watermolekules $H_2O(2)$ wat 'n laer buigvibrasie besit en word dus met ν aangedui. Die laer energie rekvibrasies word met ν' aangedui.

5.3.3 Bepaling van $r(O-H)$ en $R(O...Y)$

Die vier OH-bindingslengtes ($r(O-H)$) kan met behulp van Badger se reël [8] uit ν_{OH} van isotoopverdunde HDO as volg benader word:

$$r(O-H) = 0,335 + (1,86 \times 10^5/k)^{1/3} \dots\dots\dots [5.8]$$

$$\text{waar } k = 4\pi^2\mu c^2 [\nu_{OH}]^2$$

$$\text{en } c = 2,998 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$\mu = 1,56 \times 10^{-24}.$$

Die waardes van $r(O-H)$ vir die vier OH-groepe wissel tussen 0,995 en 1,005 Å en word in Tabel 5.9 saamgevat.

Uit die verskuiwings van die ν_{OD} -vibrasie van ongekoppelde HDO relatief tot die gasfase frekwensie van 2727 cm^{-1} [8], kan die (O...O,F)-afstande ($R(O...Y)$) uit die empiries afgeleide vergelyking,

$$R(O...Y) = c \ln (d/\Delta\nu) \dots\dots\dots [5.9]$$

$$\text{waar } \Delta\nu = 2727\text{ cm}^{-1} - \nu_{OD}$$

$$c = 0,1391\text{ Å}$$

$$\ln d = 25,56$$

as tussen 2,79 en 2,82 Å met 'n akkuraatheid van 0,03 Å, bereken word [8]. Die waardes word ook in Tabel 5.9 weergegee.

5.3.4 Sterkte van die waterstofbinding $R(H...O,F)$

'n Waterstofbinding $R(H...Y)$ bestaan tussen twee atome H en Y as die afstand tussen die twee atome ten minste 0,20 Å korter as die som van die aanvaarde Van der Waals-kontakradiusse $r(H)$ en $r(Y)$ is. Dus

$$R(H...Y) < r(H) + r(Y) - 0,20\text{ Å} \dots\dots\dots [5.10]$$

Met die bekende waardes van $r(H) = 1,20\text{ Å}$, $r(F) = 1,35\text{ Å}$ en $r(O) = 1,40\text{ Å}$ [8] reduceer bostaande ongelykheid na:

$$R(H...Y) < 2,35\text{ Å} \dots\dots\dots [5.11]$$

Die interatoomafstande kan verder deur die volgende ongelykheid voorgestel word:

$$R(O...Y) < R(H...Y) + r(O-H) \dots\dots\dots [5.12]$$

TABEL 5.9 : OH-bindingslengte ($r(O-H)$) en ($O\dots O,F$)-bindingslengtes ($R(O\dots Y)$) in Å vir die vier tipe OH-groepe in isotoopverdunde $FeF_2 \cdot 4H_2O$, sowel as die waterstofbindingsterkte in $kJ.mol^{-1}$.

ν_{OH} (cm^{-1})	$r(O-H)$ (Å)	$R(O\dots Y)$ (Å)	Bindingsterkte ($H\dots Y$) ($kJ.mol^{-1}$)
3 418	0,995	2,82	20,1
3 389	0,999	2,80	22,2
3 363	1,002	2,79	23,9
3 341	1,005	2,79	25,6

Uit ongelykhede 5.11 en 5.12 en die gemiddelde $r(O-H)$ -afstande in kristalle, naamlik $r(O-H) = 0,98 \text{ Å}$ [8], word die volgende ongelykheid verkry:

$$R(O\dots Y) < 3,34 \text{ Å} \dots\dots\dots [5.13]$$

Waterstofbinding in 'n fluoriedhidraat kan dus bestaan indien die ongelykheid 5.13 bevredig word. Uit Tabel 5.9 kan gesien word dat al die berekende $R(O\dots Y)$ -waardes kleiner as $3,34 \text{ Å}$ is en dus op die moontlikheid van waterstofbinding dui. Indien ongelykheid 5.13 geld, is dit egter nie 'n eenduidige bewys dat daar wel waterstofbinding plaasvind nie, aangesien die oriëntasie van die watermolekules ook 'n rol speel.

Die ewewigsbindingslengte in die vry H_2O -molekules is spektroskopies bepaal as $0,9572 \pm 0,003 \text{ Å}$ [72]. Wanneer waterstofbinding in 'n kristal voorkom word daar gewoonlik 'n toename in die OH-bindingslengte verwag [8]. Die waardes van $r(O-H)$ soos uit Badger se reël geskat, Tabel 5.9, is tussen $0,038$ en $0,048 \text{ Å}$ groter as die

van die vry H_2O -molekules. Hierdie groot toename dui duidelik op 'n relatief sterk waterstofbinding. Hierdie $r(O-H)$ -waardes van 0,995 tot 1,005 Å is ook groter as die gemiddelde $r(O-H)$ -waarde van 0,980 Å soos deur Falk en Knop [8] vir dertig hidrate bepaal is.

Die verlaging van die frekwensie van ongekoppelde HDO-vibrasies relatief tot die gasfase frekwensie, kan gebruik word as 'n kriterium om die sterkte van waterstofbinding vas te stel [8]. Daar bestaan 'n lineêre verwantskap tussen die ν_{OH^-} en ν_{OD} -frekwensies en die sterkte van die waterstofbinding. Uit die helling van die ν_{OH} -lyn word 'n frekwensieverlaging van $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ verwag vir 'n verhoging van $4,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$ in die waterstofbindingsterkte [73]. Uit die frekwensiewaarde van $3707,47 \text{ cm}^{-1}$ vir ν_{OH} van gasagtige HDO [72] kan die waterstofbindingsterkte van die onderskeie OH's vir die kristal afgeskat word as tussen $20,1$ en $25,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ soos in Tabel 5.9 weergegee. Hierdie waardes dui op 'n relatief sterk waterstofbinding, aangesien Falk en Knop [8] gevind het dat die waterstofbindingsterkte vir die kristallyne hidrate tussen $17,5$ en $26,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ varieer.

5.3.5 Die eerste botoon van die buigvibrasie van H_2O , D_2O , HDO

In die IR-spektrum van die ongekoppelde H_2O -verbinding, Fig. 5.2(d), word die twee bande by 3300 en 3149 cm^{-1} tentatief toegeken aan die eerste botoon $2\nu_2(H_2O)$ van die twee tipes watermolekules, Tabel 5.10. Hierdie toekenning word gedoen aangesien die bande nouer en skerper as die ander bande in die gebied is [74].

TABEL 5.10 : Eksperimentele en berekende frekwensies in cm^{-1} van die anharmoniese en harmoniese ν_2 - en $2\nu_2$ -vibrasies van H_2O , HDO en D_2O in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Vibrasie	Anharmoniese frekwensie (cm^{-1})		Harmoniese frekwensie ω_e (cm^{-1})		Anharmonisiteit $\omega_e X_e$	
	Eksperimenteel	Bereken	Bereken uit eksperimentele waarde	Bereken uit G-matriks	Bereken uit eksperimenteel	Bereken uit G-matriks
$2\nu_2'(H_2O)$	3 146					
$2\nu_2(H_2O)$	3 100					
$2\nu_2(HDO)$	2 946	2 961				
$2\nu_2(HDO)$	2 933	2 834				
$2\nu_2(HDO)$		2 794				
$2\nu_2(HDO)$		2 741				
$2\nu_2'(D_2O)$	2 337	2 358				
$2\nu_2(D_2O)$	2 303	2 304				
$\nu_2'(H_2O)$	1 674		1 716		-101,00	
$\nu_2(H_2O)$	1 615		1 745		-65,50	
$\nu_2(HDO)$	1 530		1 644	1 629	-75,00	-49,48
$\nu_2'(HDO)$	1 494		1 549	1 648	-27,00	-76,88
$\nu_2'(HDO)$	1 474			1 628		-76,88
$\nu_2(HDO)$	1 420			1 519		-49,48
$\nu_2'(D_2O)$	1 232		1 359	1 337	-63,50	-52,76
$\nu_2(D_2O)$	1 186		1 255	1 254	-34,50	-33,96

Die waardes vir H_2O is uit Fig. 5.2(d,c) en die van HDO en D_2O is uit Fig. 5.2(c) verkry.

Uit die vergelyking wat die potensiele energie in terme van golfgetalle van 'n anharmoniese ossillator beskryf, naamlik:

$$G(v) = (v + 1/2) \omega_e + (v + 1/2)^2 \omega_e \chi_e \dots [5.14]$$

waar v = vibrasie-kwantumgetal met waardes
0,1,2,3 ens.

χ_e = anharmoniese konstante

en ω_e = harmoniese vibrasie [5],

kan die energie van die eerste botoon bereken word.

Indien die koppeling van die buigvibrasie met ander modusse geïgnoreer word, word die waargenome fundamentele buigvibrasie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ van $\text{H}_2\text{O}(g)$ as volg bereken:

Die eerste botoon van die vibrasie naamlik $2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ word gegee deur

$$G(2) - G(0) = 3100 \text{ cm}^{-1} = \omega_e (2 + 6\chi_e) \dots [5.15]$$

en die vibrasie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ deur

$$G(1) - G(0) = 1615 \text{ cm}^{-1} = \omega_e (1 + 2\chi_e) \dots [5.16]$$

Uit vergelykings 5.15 en 5.16 is vir $\text{H}_2\text{O}(g)$:

$$\begin{aligned} \omega_e &= 1745 \text{ cm}^{-1} \\ \text{en } \omega_e \chi_e &= -65,00 \end{aligned}$$

Met $\nu_2'(\text{H}_2\text{O}) = 1674 \text{ cm}^{-1}$ en $2\nu_2'(\text{H}_2\text{O}) = 3146 \text{ cm}^{-1}$ is vir $(\text{H}_2\text{O})_l$:

$$\begin{aligned} \omega_e' &= 1876 \text{ cm}^{-1} \\ \text{en } \omega_e' \chi_e' &= -101,00 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

$\omega_e \chi_e$ van HDO en D_2O kan bereken word uit $\omega_e \chi_e$ van H_2O deur dit met p^2 te vermenigvuldig [26]. p^2 is die verhouding van die toepaslike G -matrikselemente [20] en is bereken as 0,7612 vir HDO en 0,5224 vir D_2O [26]. Deur hierdie waardes te gebruik is:

$$\begin{aligned}\omega_e \chi_e \text{ (HDO)} &= -49,48 \\ \omega_e' \chi_e' \text{ (HDO)} &= -76,88 \\ \omega_e \chi_e \text{ (D}_2\text{O)} &= -33,96 \\ \omega_e' \chi_e' \text{ (D}_2\text{O)} &= -52,76.\end{aligned}$$

Die harmoniese buigvibrasie ω_e van al die HDO- en D_2O -spesies kan bereken word deur vergelyking 5.14 en die waargenome buigvibrasies van 1494 en 1474 cm^{-1} vir HDO(₁), 1530 en 1420 cm^{-1} vir HDO(₂) en 1232 en 1186 cm^{-1} vir D_2O , Fig. 5.2(c) te gebruik. Uit die waarde van ω_e en vergelyking 5.14 kan die eerste botoon van bogenoemde spesies bereken word. Hierdie waardes word almal in Tabel 5.10 weergegee.

Die eksperimentele bande van $2\nu_2(\text{HDO})$ is swak en breed en besit maksima by ~ 2946 en $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$, Fig. 5.2(c,d). Hierdie waardes stem nie goed ooreen met die $2\nu_2(\text{HDO})$ -waardes van tussen 2723 en 2943 cm^{-1} , wat teoreties bereken is nie. Die $2\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -vibrasies by 2337 en 2303 cm^{-1} word naby die fundamentele ν_{OD^-} , $\nu'(\text{D}_2\text{O})$ - en $\nu_3(\text{D}_2\text{O})$ -vibrasies aangetref en die hoër intensiteit van die $2\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -bande kan moontlik aan Fermi-resonansie toegeskryf word [19]. Die berekende waardes vir D_2O is baie beter as die ooreenstemmende waardes vir die HDO-spesies, Tabel 5.10.

Die anharmonisiteit van die ν_2 -vibrasies, wat deur $\omega_e \chi_e$ in Tabel 5.10 aangedui word, en tussen -49 en -101 cm^{-1} varieer, se absolute waardes is baie groter as die ooreenstemmende waardes wat vir $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\omega_e \chi_e(\text{H}_2\text{O}) = -16,5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e \chi_e(\text{HDO}) = 12,56 \text{ cm}^{-1}$ en $\omega_e \chi_e(\text{D}_2\text{O}) = -8,62 \text{ cm}^{-1}$) [26] en $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\omega_e \chi_e(\text{H}_2\text{O}) = -9 \text{ cm}^{-1}$ en $\omega_e \chi_e(\text{D}_2\text{O}) = -5 \text{ cm}^{-1}$) [71]

verkry is. Hierdie vergroting in anharmonisiteit kan moontlik toegeskryf word aan die groot distorsie van die watermolekules in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5.3.6 Die librasies ν_L van H_2O , HDO en D_2O

In die gebied tussen 1000 en 400 cm^{-1} behoort die librasies van H_2O ($\nu_L(\text{H}_2\text{O})$) [28] asook die rekvibrasies van FeF_2 voor te kom [21]. Die kation-water-reekvibrasie vir divalente katione behoort in die gebied 440 tot 310 cm^{-1} waargeneem te word [8].

Aangesien die H_2O -molekules in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C_1 -liggingsimmetrie besit, behoort al drie die librasies onder 'n C_{2v}^5 -kristalsimmetrie IR-aktief te wees. Daar word verwag dat die intensiteit van die bande as volg sal varieer: $\nu_{Lw} > \nu_{L\rho} > \nu_{L\tau}$ [66]. Volgens 'n normaalkoördinaatanalise van die $M(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $3+$ - en $M(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -tipe ione het Nakagawa en Shimanouchi [67] die gevolgtrekking gemaak dat die frekwensie van die librasies as volg verskil: $\nu_{L\rho} > \nu_{L\tau} > \nu_{Lw}$. Uit die frekwensieverandering met verandering van die kation (M_2^I), metaal (M) en halogeen (X) in die reeks $M_2^I[\text{MX}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{MX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ het Adams en Lock [63] egter die gevolgtrekking gemaak dat die frekwensie van ν_{Lw} groter as die van $\nu_{L\rho}$ is. Hierdie teenstellings noodsaak verdere identifisiemetodes.

Adams en Lock [63] gevind dat die bande van gekoördineerde watermolekules in $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) meer sensitief is vir afkoeling as die ander bande van die verbindings. Die bande tussen 400 en 1000 cm^{-1} wat die grootste frekwensiever-skuiving met afkoeling besit, kan dus tentatief aan die librasiebande toegeken word. Deur egter gebruik te maak van die deuterering van die verbindings, kan die librasies moontlik geïdentifiseer word [36]. Tydens deuterering verdwyn die H_2O -librasies terwyl die van die HDO- en D_2O -librasies verskyn. Die posisie van die H_2O -librasies kan dus op die wyse

eenduidig vasgestel word. Die isotopiese frekwensieverhouding ($\nu_L(H_2O)/\nu_L(D_2O)$), kan teoreties bereken word as 1,34 vir ν_{Lw} en 1,39 vir $\nu_{L\rho}$ [36]. Die verskil in hierdie splitting is baie klein en indien die bande verskuif as gevolg van dinamiese koppeling of anharmonisiteit, kan die verhoudings nie gebruik word om ν_{Lw} en $\nu_{L\rho}$ eenduidig aan te dui nie. Met die $\nu_L(H_2O)/\nu_L(HDO)$ -verhouding word 'n groter verskil, naamlik 1,09 en 1,21 vir ν_{Lw} en $\nu_{L\rho}$ respektiewelik verkry en die librasies kan dus met groter eenduidigheid onderskei word [36].

Tydens afkoeling na vloeibarestikstofteperatuur verskuif die bande by 840, 730, 610 en 496 cm^{-1} na 851, 748, 620 en 511 cm^{-1} respektiewelik, Fig. 5.1. Die bande by 730 en 496 cm^{-1} gee groter verskuiwings naamlik 18 en 17 cm^{-1} , as die bande 840 en 610 cm^{-1} wat verskuiwings van 11 en 10 cm^{-1} onderskeidelik gee, sien Tabel 5.5. Die bande by 730 en 496 cm^{-1} kan dus tentatief aan librasiebande toegeken word, Tabel 5.11. Tydens afkoeling splits die band by 730 cm^{-1} in vier waarneembare bande by 748, 711, 684 en 648 cm^{-1} en die band by 496 cm^{-1} splits in 'n sterk band by 511 met 'n skouer by 543 cm^{-1} . Wanneer H_2O met D_2O in die kristal verplaas word, verdwyn die bande by 748, 711, 684, 648, 543 en 511 cm^{-1} in die afgekoelde IR-spektra, Fig. 5.2. Die aanname dat die bande te wyte is aan die librasies van H_2O , word dus bevestig. Tydens deuterering verskyn daar ook vier bande tussen 556 en 480 cm^{-1} en 'n sterk band by 456 cm^{-1} . Hierdie bande behoort dus aan die librasies van D_2O en HDO. Die isotoopverhouding van die eerste vier bande is tussen 1,345 en 1,385, Tabel 5.11, en die bande tussen 556 en 480 cm^{-1} kan dus aan D_2O -librasies toegeskryf word. Die variasie in die isotoopverhoudings maak 'n toekenning aan 'n spesifieke librasie onmoontlik. Indien die sterk band by 456 cm^{-1} in die gedeutereerde verbinding met die sterk band by 511 cm^{-1} in die ongedeuteerde verbinding vergelyk word, word 'n isotoopverhouding van 1,121 verkry. Hierdie waarde stem goed ooreen met

TABEL 5.11 : Eksperimentele en teoreties berekende frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die librasies van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ by verskillende temperature.

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$		$\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{D}_2\text{O})$	$\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{D}_2\text{O})$	Toekenning
295 K	~ 100 K	~ 100 K	Teoreties			
730	748 711 684 648		618 ^a 587 ^b		1,21 1,21	$\nu'_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu'_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_{L\tau}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu'_{L\rho}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_{L\rho}(\text{HDO})$ $\nu'_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$ $\nu'_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
	543	556	519-539 ^b	1,345	$\sim 1,26$	$\nu_{L\tau}(\text{HDO})$ $\nu_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$ $\nu'_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$
496	511	522	498 ^a	1,362		$\nu_{L\tau}(\text{HDO})$ $\nu_{L\rho}(\text{D}_2\text{O})$ $\nu_{Lw}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu'_{Lw}(\text{D}_2\text{O})$
		494		1,385	1,09	$\nu'_{Lw}(\text{D}_2\text{O})$ $\nu'_{L\tau}(\text{D}_2\text{O})$
		480		1,350		$\nu_{L\tau}(\text{D}_2\text{O})$
		456			1,121	$\nu_{Lw}(\text{HDO})$
		411		1,321		$\nu'_{Lw}(\text{D}_2\text{O})$
			381 ^a	1,34		$\nu_{Lw}(\text{D}_2\text{O})$

^a Die waardes is bereken deur die teoretiese isotoopverhoudings soos in die tabel aangedui is, te gebruik.

^b Hierdie waarde is bereken deur die ν_2 van die $(\nu_2 + \nu_{L\tau})$ -kombinasie af te trek, sien Tabel 5.12.

$\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{HDO}) = 1,09$ wat teoreties bereken is vir die "wagging"-modus [36]. Indien die band by 511 cm^{-1} en die skouer by 543 cm^{-1} aan die "wagging"-modus toegeken word, moet die vier hoër frekwensiebande aan die "rocking"- en moontlik die "twisting"-librasies toegeken word.

Uit die aanname van Nakagawa en Shimanouchi [67] dat die frekwensie van $\nu_{L\rho} > \nu_{L\tau} > \nu_{Lw}$ word die twee hoogste bande tentatief aan die $\nu_{L\rho}$ -librasies, die middelste twee bande aan die $\nu_{L\tau}$ -librasies en die laagste bande aan die ν_{Lw} -librasies toegeken. Die twee bande wat by elke vibrasie voorkom, word toegeskryf aan die twee tipe H_2O -molekules wat in die kristal voorkom [9].

Aangesien librasies hoofsaaklik uit die beweging van H-atome bestaan, behoort daar 'n direkte verband tussen die waterstofbinding en die librasiefrekwensie te bestaan [28]. Die OH-rekvibrasie neem egter af soos die sterkte van die waterstofbinding en dus ook aan die librasiefrekwensie toeneem [29]. Die laer OH-rekvibrasies, naamlik ν'_1 en ν'_3 behoort dus aan dieselfde tipe watermolekules, naamlik $\text{H}_2\text{O}(1)$, as die librasies by hoër frekwensies. Die hoër frekwensie librasies word dus met ν'_L en die laer frekwensie met ν_L aangedui.

Volgens Tanaka *et al.* [75] kan die breë librasies wat by vloeibarestikstoftemperatuur nog nie baie vernou het nie, aan die ongeordenheid van die watermolekules toegeskryf word.

5.3.7 Die kombinasies tussen die buigvibrasies en die librasies van H_2O , HDO en D_2O

Kombinasiebande ontstaan wanneer daar 'n koppeling tussen fundamentele vibrasies van molekules voorkom [19]. Hierdie koppeling is afhanklik van die anharmonisiteit van die molekules [19]. Uit die toegekende ν_2 -vibrasies en ν_L -librasies kan alle moontlike kombinasies bereken word deur die frekwensiewaardes van die twee modusse bymekaar te tel. Hierdie

TABEL 5.12 : Eksperimentele en teoreties berekende frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die kombinasiebande ($\nu_2 + \nu_L$) van H_2O , HDO en D_2O in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$.

Spesie	ν_2	ν_L		Toekening	$\nu_2 + \nu_L$		Toekening
		$\sim 100 \text{ K}$	Teoreties		Teoreties	$\sim 100 \text{ K}$	
H_2O	1 674			ν_2'			
	1 615			ν_2			
		748		$\nu_{L\rho}'$	2 420	2 512 <i>sw,sk</i>	$\nu_2' + \nu_{L\rho}'$
					2 375	2 441 <i>sw,sk</i>	$\nu_2 + \nu_{L\rho}'$
		711		$\nu_{L\rho}$	2 383		$\nu_2' + \nu_{L\rho}$
					2 338		$\nu_2 + \nu_{L\rho}$
		684		$\nu_{L\tau}'$	2 356	2 350 <i>s</i>	$\nu_2' + \nu_{L\tau}'$
					2 311	2 342 <i>s,sk</i>	$\nu_2 + \nu_{L\tau}'$
		648		$\nu_{L\tau}$	2 320	2 320 <i>sw,sk</i>	$\nu_2' + \nu_{L\tau}$
					2 275	2 270 <i>sw,sk</i>	$\nu_2 + \nu_{L\tau}$
	543		ν_{Lw}'	2 215		$\nu_2' + \nu_{Lw}'$	
				2 170	2 191 <i>sw,sk</i>	$\nu_2 + \nu_{Lw}'$	
	511		ν_{Lw}	2 183		$\nu_2' + \nu_{Lw}$	
				2 138		$\nu_2 + \nu_{Lw}$	
HDO	1 494 ^a			$\nu_2'(11)$			
	1 474 ^a			$\nu_2'(12)$			
		618		$\nu_{L\rho}'$	2 112		$\nu_2' + \nu_{L\rho}'$
					2 092		$\nu_2' + \nu_{L\rho}'$
		587		$\nu_{L\rho}$	2 081		$\nu_2' + \nu_{L\rho}$
					2 061		$\nu_2' + \nu_{L\rho}$
		513-539 ^b		$\nu_{L\tau}$		2 013 <i>s,b</i>	$\nu_2' + \nu_{L\tau}$
		498		ν_{Lw}'	1 992		$\nu_2' + \nu_{Lw}'$
				1 972		$\nu_2' + \nu_{Lw}'$	
	456		ν_{Lw}	1 950		$\nu_2' + \nu_{Lw}$	
				1 930		$\nu_2' + \nu_{Lw}$	

TABEL 5.12 : Vervolg

Spesie	ν_2	ν_L		Toekenning	$\nu_2 + \nu_L$		Toekenning
	$\sim 100\text{ K}$	$\sim 100\text{ K}$	Teoreties		Teoreties	$\sim 100\text{ K}$	
D_2O	1 232			ν_2'			
	1 186			ν_2			
		556		$\nu_{L\rho}'$	1 788		$\nu_2' + \nu_{L\rho}'$
					1 742		$\nu_2 + \nu_{L\rho}'$
		522		$\nu_{L\rho}$	1 754		$\nu_2' + \nu_{L\rho}$
					1 708		$\nu_2 + \nu_{L\rho}$
		494		$\nu_{L\tau}'$	1 726		$\nu_2' + \nu_{L\tau}'$
					1 680		$\nu_2 + \nu_{L\tau}'$
		480		$\nu_{L\tau}$	1 712		$\nu_2' + \nu_{L\tau}$
					1 666		$\nu_2 + \nu_{L\tau}$
		411		ν_{Lw}'	1 643		$\nu_2' + \nu_{Lw}'$
					1 597		$\nu_2 + \nu_{Lw}'$
			381	ν_{Lw}	1 613		$\nu_2' + \nu_{Lw}$
				1 567		$\nu_2 + \nu_{Lw}$	

^aSlegs die twee skerper ν_2' -bande is in die tabel in ag geneem.

^bDie waarde is bereken deur die buigvibrasie van HDO af te trek van die kombinasieband by 2013 cm^{-1} .

berekende waardes word saam met die eksperimentele waardes in Tabel 5.12 uiteengesit. Die twee mees intense eksperimentele kombinasiebande van H_2O word in die $(\nu_2 + \nu_{LT})$ -gebied gevind. Dit wil dus voorkom of die koppeling tussen die buigvibrasies en die "twisting"-librasies die sterkste is. Die sterker koppeling van die ν_{LT} -librasie kan verklaar word as die beweging van die atome in watermolekules tydens die "twisting"-librasie en buigvibrasie van naderby beskou word. Vir 'n simmetriese watermolekule ondergaan beide bogenoemde modusse 'n beweging van die H-atome simmetries rondom die C_2 -as. Die ν_2 bevat A_1 - en ν_{LT} bevat A_2 -simmetrie [28]. Die "wagging"- en "rocking"-modusse ondergaan daarenteen bewegings in en uit die twee HOH-spieëlvlakke respektiewelik. Aangesien $\nu_2(H_2O)$ en $\nu_{LT}(H_2O)$ dus uit dieselfde tipe beweging bestaan, behoort dit sterker met mekaar te koppel. Die groot anharmonisiteit van die watermolekules in $FeF_2 \cdot 4H_2O$ kan ook die sterk band verklaar.

Die HDO-kombinasieband word eksperimenteel by 2013 cm^{-1} waargeneem. Indien die energiewaardes van die HDO buigvibrasies afgetrek word van die kombinasieband, word eksperimentele waardes ($\nu_L(HDO) = 519$ tot 539 cm^{-1}) tussen die berekende $\nu_{L\rho}$ - en ν_{Lw} -modusse verkry, sien Tabel 5.11. Die librasie kan dus ook aan die ν_{LT} toegeken word. Omdat die band verberg word deur die sterk band by 620 cm^{-1} , kan dit net soos $\nu_{L\rho}$ nie eksperimenteel eenduidig bepaal word nie. In die spektrum van gedeutereerde $FeF_2 \cdot 4H_2O$ wat die meeste HDO bevat, kan 'n verbreding in die gebied tussen 520 en 620 cm^{-1} egter wel waargeneem word. Die isotoopverhouding van die HDO "twisting"-librasie kan dus bereken word as $\nu_{LT}(H_2O)/\nu_{LT}(HDO) \sim 1,26$. Indien dit aanvaar word dat die maksimum intensiteit van die kombinasieband rondom die frekwensie $\nu_2 + \nu_{LT}$ gaan voorkom, behoort die kombinasieband van D_2O tussen 1666 en 1726 cm^{-1} voor te kom. Hierdie waardes kon egter nie eksperimenteel waargeneem word nie, omdat die sterk ν_2' -vibrasie van H_2O by 1674 cm^{-1} dit verberg.

5.3.8 Die vibrasies van FeF_2

Matriksgeïsoleerde FeF_2 is 'n lineêre molekule met 'n $D_{\infty h}$ -simmetrie [21]. 'n Simmetriese rekvibrasie ($\nu_1(\text{FeF}_2)$), 'n asimmetriese rekvibrasie ($\nu_3(\text{FeF}_2)$) en 'n simmetriese buigvibrasie ($\nu_2(\text{FeF}_2)$), word waargeneem. In die ongebonde toestand is $\nu_1(\text{FeF}_2)$ Raman-aktief en nie IR-aktief nie [21]. Wanneer die molekule egter 'n laer simmetrie aanneem, word $\nu_1(\text{FeF}_2)$ ook IR-aktief. FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besit geen simmetrie nie (C_1 -simmetrie) en volgens die faktorgroepsplitsing wat voorheen bereken is, behoort al drie die vibrasies IR-aktief te wees en kan elk moontlik in drie bande opsplits.

Indien verskillende difluoriedreekse beskou word, Tabel 5.13 [21], kan gesien word dat die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding ($M = \text{metaal}$) tussen 0,44 en 1,15 varieer met 'n gemiddelde waarde van 0,91. Die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasie behoort dus by hoër frekwensies voor te kom. Net twee d-oorgangsmetale, naamlik matriksgeïsoleerde ZnF_2 en TiF_2 se $\nu_1(\text{MF}_2)$ - en $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasies is bekend en in beide gevalle word $\nu_3(\text{MF}_2)$ by hoër frekwensies as $\nu_1(\text{MF}_2)$ waargeneem. Die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding van die twee verbindings is 0,792 en 0,868 vir ZnF_2 en TiF_2 onderskeidelik. Die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasies van die reeks word tussen 655 en 780 cm^{-1} waargeneem met 'n gemiddelde waarde van 732 cm^{-1} . Die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -waarde van FeF_2 in 'n argonmatriks, word by 731 cm^{-1} waargeneem [76]. Indien die d-oorgangsmetale se gemiddelde $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding van 0,83 gebruik word, kan die $\nu_1(\text{FeF}_2)$ -vibrasie van FeF_2 bereken word as $\sim 607 \text{ cm}^{-1}$.

Tydens die deuterering van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word daar min intensiteitsveranderinge in die bande tussen 830 en 865 cm^{-1} en tussen 620 en 633 cm^{-1} waargeneem. Hierdie bande behoort dus nie aan watermolekules nie, en word tentitatief aan die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ - (830 tot 865 cm^{-1}) en die $\nu_1(\text{FeF}_2)$ - (620 tot 633 cm^{-1}) vibrasies van FeF_2 toegeken. In die omgewing van

TABEL 5.13 : Frekwensies in cm^{-1} van die ongebonde MF_2 -vibrasies ($M = \text{metaal}$) in inerte gas matrikse [21], asook die eksperimentele FeF_2 -vibrasies in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$.

Groep	Verbinding	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1/ν_3	ν_3/ν_2
Groep IIA	BeF_2	680	345	1 555	0,437	
	MgF_2	477	240	840	0,568	
	CaF_2	484,8	163,4	553,7	0,8756	
	SrF_2	441,5	82,0	443,4	0,9957	
	BaF_2	413,2	(64)	389,6	1,061	
Groep IVA	CF_2	1 102	668	1 222	0,902	
	SiF_2	851,5	345	864,6	0,985	
	GeF_2	685	263	655	1,045	
	SnF_2	592,7	197	570,9	1,038	
	PbF_2	531,2	165	507,2	1,047	
Eerste ry d-oorgangsmetale	TiF_2	665	~ 180	766	0,868	4,26
	VF_2			733,2		
	CrF_2		155,4	654,5		4,21
	MnF_2		124,8	700,1		5,61
	FeF_2	607 ± 25^a	141,0	731,3		5,18
	CoF_2		151,0	723,5		4,79
	NiF_2		139,7	779,5		5,58
	CuF_2		183,0	743,9		4,07
	ZnF_2	600	150	758	0,792	5,05
Gemiddelde (d-oorgangsmetale)					$0,83 \pm 0,08$	$4,8 \pm 0,5$
	$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	620	180 ± 20^a	851	0,729	
	$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	633	180 ± 20^a	853	0,742	

^aBereken uit die gemiddelde d-oorgangsmetaal waardes.

die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -frekwensie word twee bande onderskei (~ 100 K), terwyl slegs een $\nu_1(\text{FeF}_2)$ -band by die temperatuur onderskei kan word. Tydens deuterering verskuif die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -bande vanaf 865 en 851 cm^{-1} tot 853 en 833 cm^{-1} , terwyl die $\nu_1(\text{FeF}_2)$ -band vanaf 620 tot 633 cm^{-1} verskuif. In die spektrum van ongedeuteerde $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, word sterk librasiebande tussen 600 en 800 cm^{-1} waargeneem en dit kan dus die piekmaxima beïnvloed. Die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ - en $\nu_1(\text{FeF}_2)$ -waardes wat in die gedeuteerde verbinding verkry word, sal dus as meer korrek aanvaar word. $\nu_1(\text{FeF}_2)/\nu_3(\text{FeF}_2)$ -verhoudings van 0,74 en 0,76 word vir die bande bereken en dit is effens laer as die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -waardes wat vir ZnF_2 en TiF_2 bereken is. Calder *et al.* [77] het gevind dat daar 'n eweredigheid bestaan tussen die ioniese karakter van die (M-F)-binding en die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding vir die groep IIA-metale. Indien hierdie verband ook vir die d-oorgangsmetale geld, behoort die kleiner eksperimentele $\nu_1(\text{FeF}_2)/\nu_3(\text{FeF}_2)$ -verhoudings op groter kovalente binding te dui. Die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding is ook as 'n eerste benadering van die geometrie van die triatomiese molekule afhanklik [20]. Die laer waardes dui op lineariteit, terwyl die waardes wat nader tot een, dui op 'n (F-M-F)-hoek van 90° . Die lae eksperimentele $\nu_1(\text{FeF}_2)/\nu_3(\text{FeF}_2)$ -waarde van FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dui dus op 'n meer lineêre molekule wat relatief kovalente (Fe-F)-bande bevat.

Die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -vibrasies van FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kom by baie hoër frekwensies (833 en 853 cm^{-1}) as die ooreenstemmende vibrasies van matriksgeïsoleerde FeF_2 voor. Volgens Hastie *et al.* [76] korreleer 'n groter rekvibrasie-energie met 'n hoër dissosiasie-energie van MF_2 na M^{2+} en 2F^- en dus ook met 'n sterker binding. Die hoër $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -waarde van FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ behoort dus op 'n sterk (Fe-F)-binding in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ te dui. Dit stem goed ooreen met die gevolgtrekking wat uit die $\nu_1(\text{FeF}_2)/\nu_3(\text{FeF}_2)$ -verhouding verkry is, naamlik dat die (Fe-F)-binding in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ meer kovalent en dus sterker as die ooreenstemmende binding van ongebonde FeF_2 is.

Die twee $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -bande kan moontlik aan die twee ysterisotope wat die meeste in natuurlike yster voorkom, naamlik ${}_{26}\text{Fe}^{56}$ (91,8 %) en ${}_{26}\text{Fe}^{54}$ (5,8 %) toegeken word [60]. Dit is bekend dat die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasies van metaalhaliede groter isotoopsplitsing toon as die $\nu_1(\text{MF}_2)$ -vibrasies [78]. Die splitsing van die twee ysterisotope in matriksgeïsoleerde FeF_2 word nie in die literatuur aangegee nie, maar in die ander eerste ry d-oorgangsmetaalfluoriede veroorsaak 'n verskil in massagetal van 2 'n splitsing van 4 tot 5 cm^{-1} [78,79]. Indien die (F-Fe-F)-hoek in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ egter baie van die hoek van matriksgeïsoleerde FeF_2 verskil, kan 'n groter splitsing verkry word. Indien die twee $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -waardes van verskillende isotope afkomstig is, kan die bindingshoeke (2α) bereken word uit die sogenaamde Teller-Redlich-produk-reël, [21]

$$\left[\frac{\nu_3'}{\nu_3}\right]^2 = \left[\frac{Mx}{Mx'}\right] \left[\frac{Mx' + 2My \sin^2 \alpha}{Mx + 2My \sin^2 \alpha}\right] \dots\dots\dots [5.16]$$

waar M = massa van die betrokke atoom en die aksent
'n spesifieke isotoop aandui,
 x = kation,
 y = anioon,
en 2α = bindingshoek gemeet in grade.

In MF_2 -sisteme gee 'n ligter metaalisotoop 'n hoër $\nu_3(\text{MF}_2)$ -frekwensie. Die hoër frekwensie van 853 cm^{-1} word dus aan die Fe^{54} en die laer frekwensie van 833 cm^{-1} aan Fe^{56} toegeken. Die hoër frekwensie word arbitrêr aan $\nu_3(\text{FeF}_2)$ en die laer frekwensie as $\nu_3'(\text{FeF}_2)$, toegeken. Indien die eksperimentele waardes in vergelyking 5.16 gesubstitueer word 'n waarde, $\sin \alpha = 2,483$, verkry wat nie sin maak nie.

Hieruit kan die gevolgtrekking gemaak word dat die twee $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -bande nie aan 'n isotoopeffek te wyte is nie. In die geval van watermolekules dui die voorkoms van twee $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ - en $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies op twee kristallografies verskillende watermolekules. Die voorkoms van twee $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -bande by FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan dus ook op twee kristallografies verskillende posisies dui. Hierdie aanname kan slegs bevestig word deur lae temperatuur Fe^{56} - en Fe^{54} IR-spektra te verkry.

Dit is egter ook moontlik dat 'n botoon of kombinasieband in die gebied kan voorkom. In die ongedeutereerde verbinding kom daar egter geen bande rondom 428 cm^{-1} voor nie, en daarom kan 'n botoon in die gebied van 830 tot 865 cm^{-1} uitgesluit word. 'n Elektroniese oorgang kan ook in die omgewing voorkom [69,70]. Dit is ook moontlik dat die bande as gevolg van dinamiese koppeling kan ontstaan. Die band by $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ word dus tentatief aan die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ toegeken. Die bande by 865 en 833 cm^{-1} kan dus nie eenduidig toegeken word nie.

Uit Tabel 5.13 kan gesien word dat die gemiddelde $\nu_3(\text{MF}_2)/\nu_2(\text{MF}_2)$ -verhouding van die eerste ry oorgangsmetale $\sim 4,8 \pm 0,5$ is. Uit die verhouding kan $\nu_2(\text{FeF}_2)$ in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bereken word as $180 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

HOOFSTUK 6DIE INFRAROOISPEKTRA VAN DIE REEKS $MF_2 \cdot 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni, Zn)6.1 INLEIDING

Die IR-studie van $FeF_2 \cdot 4(H_2O, D_2O)$ by verskillende temperature het aangetoon dat daar verskillende watermolekules in die struktuur aanwesig is, (Hoofstuk 5). In die studie is benaderings van die OH-lengtes, (O...O,F)-lengtes, sowel as die waterstofbindingsterktes gemaak. Baie min fluoriedhidrate is al met IRS bestudeer en die ykingskrommes wat vir die afskattings gebruik is, is meestal vanaf ander metaalanioonhidrate verkry [8,28,29,30] en kan moontlik tot verkeerde afskattings in die fluoriedhidrate lei. In die IR-studie is daar verder probleme ondervind met die toekenning van die breë $\nu(H_2O)$ -rekvibrasies, botone van $\nu_2(H_2O, D_2O)$ sowel as die bande tussen 1500 en 2000 cm^{-1} . Die IR-spektra van 'n isomorfe reeks toon gewoonlik klein verskille [9,37]. Hierdie verskille kan tot piekvernouings en piekverskuiwings lei. Deur dus 'n isomorfe reeks met IRS te bestudeer kan pieke meer eenduidig toegeken word.

Wanneer 'n klein hoeveelheid D_2O in die $FeF_2 \cdot 4H_2O$ -kristal ingebou is, kon geen D_2O -buigvibrasie in die IR-spektra waargeneem word nie, Fig. 5.2(a). Slegs die HDO-buigvibrasie is waargeneem. In die D_2O -rekgebied verskyn daar vier skerp en vier breër bande. Die vier skerp bande is aan die HDO-rekvi-brasies toegeken, terwyl twee van die breër bande aan die D_2O -rekvibrasies en die ander twee aan die kombinasie tussen ν_2 en ν_L toegeken is. Die bande kan moontlik ook aan HDO-vibrasies toegeken word. Die toekennings kan slegs bevestig word deur 'n IRS-studie op 'n isomorfe verbinding met bekende kristalparameters, uit te voer.

In Hoofstuk 4 is gevind dat $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tot die ortorombiese kristalstruktuur met 'n ruimtegroep $\text{Pca}2_1$ behoort. Dit bevestig die struktuur wat deur Nierlich *et al.* [6] voorgestel is. Dieselfde outeurs het verder gevind dat die verbinding isomorf is aan die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn}$). In die reeks is slegs die $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se kristalparameters eenduidig met ND bepaal [10].

Die verbindings in die isomorfe reeks is dus berei, met XD, MES en TG geïdentifiseer en met IRS by kamertemperatuur en vloeibarestikstof temperatuur ondersoek. Gedeutereerde verbindings met verskillende deuteriuminhoud is ook berei en met dieselfde metodes ondersoek. In die ondersoek is die afgeskatte waardes verder verfyn deur gebruik te maak van IR- en struktuurdata van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Moontlike verwantskappe tussen die ν_{OH} -rekvivrasies en die volumes van die onderskeie eenheidselle is ook ondersoek. Die kristalstruktuur van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is ook in fyner besonderhede geanaliseer en met moontlike IR-bande in verband gebring.

6.2 KRISTALSTRUKTUUR

6.2.1 Inleiding

Die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn}$) behoort tot die ortorombiese kristalsisteem met 'n ruimtegroep $\text{Pca}2_1$ (C_{2v}^5) en vier molekules per eenheidsel [6,10,80,81]. In die struktuur is al die liggingsimmetrieë C_1 .

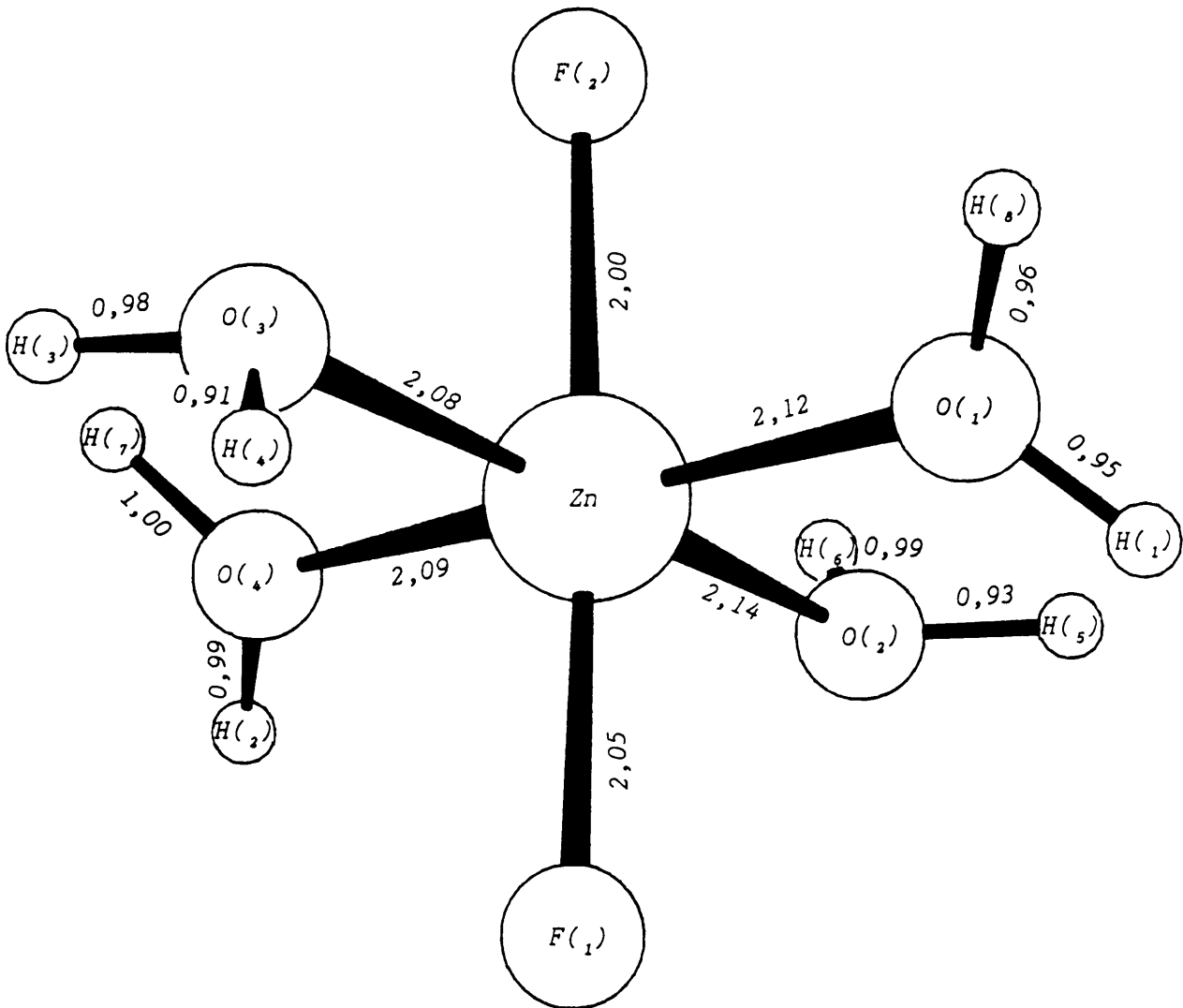
In die reeks is slegs die struktuur van die Zn-analoog met X-straal- [6,80,81] en neutroondiffraksietegnieke [10] verfyn. Met die neutroondiffraksietegnieke is die algemene posisies van die fluoor-, suurstof- en waterstofatome bepaal. Die struktuur is opgebou uit oktaëders wat lae simmetrie besit en in die oktaëder word die sinkatoom deur twee trans-fluooratome en vier waterstofatome gekoördineer. Die oktaëders word met be-

hulp van sterk waterstofbindings in 'n hegte struktuur verbind. Al agt waterstofatome neem aan die waterstofbindings deel. Die kristalparameters van die ND-studie word in TABELLE 6.1 en 6.2 aangegee en die struktuur word in Fig. 6.1 geskets [10].

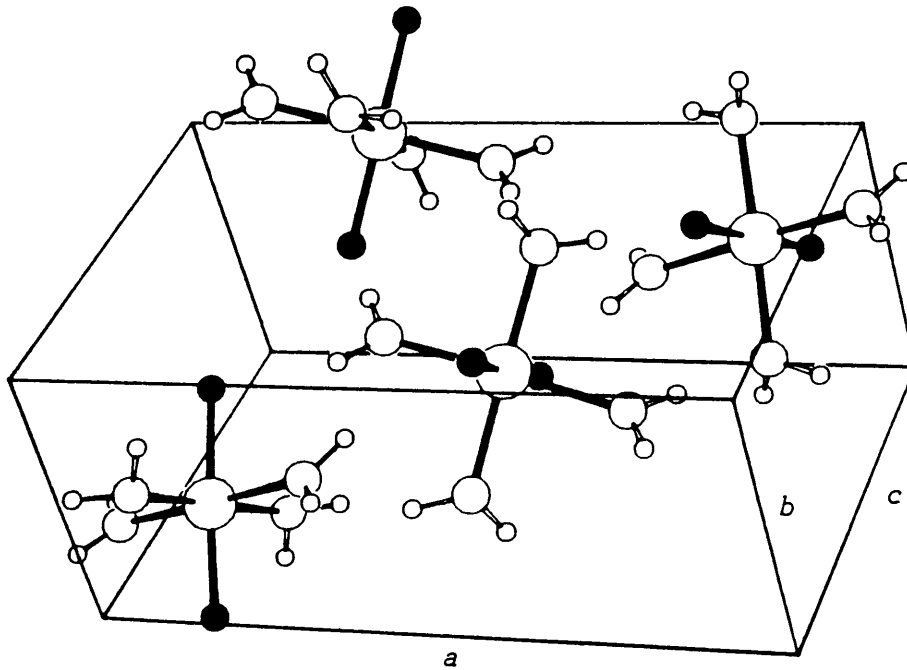
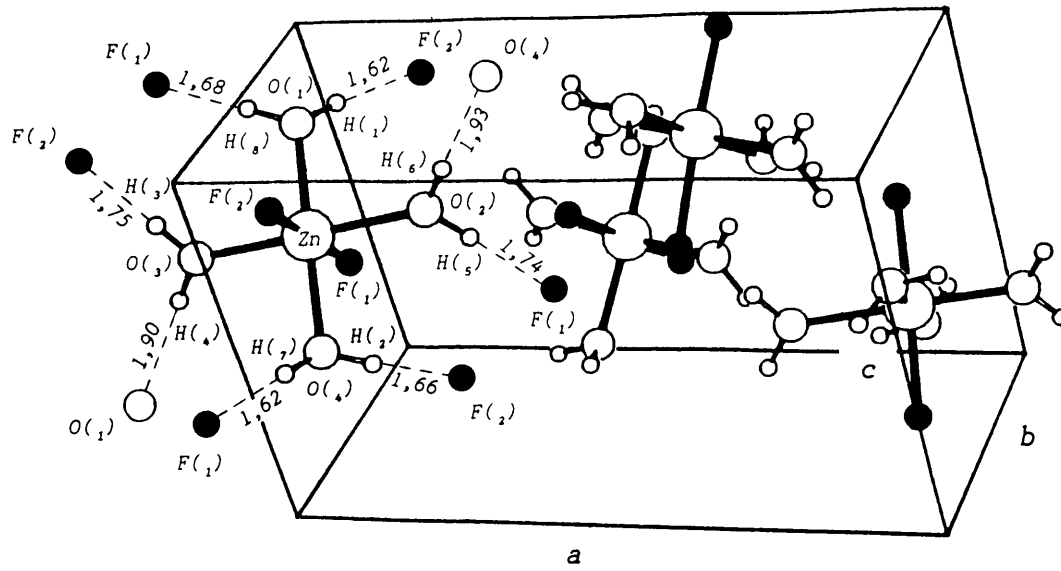
Uit Fig. 6.1 en Tabel 6.2 kan gesien word dat daar twee tipes watermolekules in die struktuur voorkom. In die eerste tipe $H_2O(1)$, $H_2O(4)$ is beide die waterstofatome deur middel van waterstofbindings aan fluooratome gebind. In die tweede tipe watermolekules, naamlik $H_2O(2)$ en $H_2O(3)$, is die waterstofatome deur middel van waterstofbindings aan fluoor- en suurstofatome gebind. Uit Tabel 6.1 kan gesien word dat daar verskillende (Zn-O)- en (Zn-F)-afstande voorkom. Bogenoemde verskillende word meer breedvoerig in die volgende paar paragrawe bespreek. Die enigste kristalstruktuurdata wat van die Fe-, Co- en die Ni-analoë bekend is, is die eenheidselparameters. Die parameters gaan ook in fyner besonderhede bespreek word.

TABEL 6.1 : Interatoomafstande in Å van die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -oktaëder soos met neutroondiffraksie deur Bukvetskii et al. [10] bepaal is.

Atome	Afstand	Atome	Afstand	Atome	Afstand
Zn-F(1)	2,05	O(1)-O(2)	3,09	O(1)-F(1)	2,87
Zn-F(2)	2,00	F(1)-O(2)	2,86	F(1)-O(4)	3,02
Zn-O(1)	2,12	F(2)-O(2)	2,99	O(3)-F(1)	3,01
Zn-O(2)	2,14	O(4)-O(2)	2,88	O(3)-F(2)	2,84
Zn-O(3)	2,08	O(4)-F(2)	2,85	O(3)-O(1)	2,95
Zn-O(4)	2,09	F(2)-O(1)	2,94	O(3)-O(4)	3,01



FIGUUR 6.1 : Kristalstruktuur van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ soos met ND bepaal is [10]. Interatoomafstande word in Å weergegee.



FIGUUR 6.1 : Vervolg

TABEL 6.2 : Kristallografiese omgewing van die waterstofbindings in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ (hoeke word in grade en afstande in Å weergegee) [10].

X-H...Y binding	X..Y	X-H	H..Y	Hoek X-H-Y	H..H	Hoek H-X-H	Hoek Y-H-Y
$O(1)-H(1)...F(2)$	2,56	0,95	1,62	173,3	1,56	109,1	106,9
$O(1)-H(8)...F(1)$	2,61	0,96	1,68	160,3			
$O(2)-H(5)...F(1)$	2,67	0,93	1,74	173,0	1,56	109,0	105,1
$O(2)-H(6)...O(4)$	2,92	0,99	1,93	177,8			
$O(3)-H(3)...F(2)$	2,72	0,98	1,75	168,5	1,56	111,4	112,9
$O(3)-H(4)...O(1)$	2,81	0,91	1,90	176,1			
$O(4)-H(2)...F(2)$	2,62	0,99	1,66	164,5	1,59	106,4	96,8
$O(4)-H(7)...F(1)$	2,61	1,00	1,62	174,8			

6.2.2 Watermolekules in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$

Die eerste tipe watermolekules besit 'n redelike hoë simmetrie en klein verskille word in die OH-lengtes ($r(O-H)$), verkry. $r(O-H)$ in $H_2O(1)$ is 0,95 en 0,96 Å, terwyl die lengtes in $H_2O(4)$ gelyk is aan 0,99 en 1,00 Å. Die liggingsimmetrie van die watermolekules is dus baie na aan C_2 . Beide die suurstof-atome in $H_2O(1)$ en $H_2O(4)$ is omring deur die metaalkatoom, twee waterstofatome en 'n waterstofatoom van die tweede tipe watermolekules. Die afstande tussen die eerstebuuratome van $O(1)$ varieer tussen 2,12 en 0,95 Å, terwyl dit vir $O(4)$ tussen 2,09 en 0,99 Å varieer. $O(4)$ besit dus 'n groter tetraëdriese karakter as $O(1)$. Volgens Falk en Knop [8] is die gemiddelde HOH-hoek vir tetraëdriese- en trigonale gekoördineerde HOH-molekules gelyk aan $106,9 \pm 0,6^\circ$ en $109,0 \pm 0,5^\circ$ onderskeidelik. Volgens die HOH-bindingshoeke van $109,1^\circ$ vir $H_2O(1)$ en $106,4^\circ$ vir $H_2O(4)$ neig $H_2O(1)$ dus na trigonale en $H_2O(4)$ na tetraëdriese koördinasie. Volgens die klassifikasie van Ferraris en

Franchini-Angela [43] kan die eerste tipe watermolekules dus in twee klasse verdeel word. Uit die trigonale karakter van $H_2O(1)$ kan die molekule as klas 1 tipe D geklassifiseer word. Afgesien van die koördinasie van $O(4)$ aan Zn^{2+} , is dit ook aan 'n H^+ -spesie verbind. Die $H_2O(4)$ -molekule kan dus as klas 2 tipe H geklassifiseer word.

Die tweede tipe watermolekules, naamlik $H_2O(2)$ en $H_2O(3)$, besit lae simmetrie en twee $r(O-H)$'s wat met 0,06 en 0,07 Å verskil, word onderskeidelik in die watermolekules waargeneem. Beide $H_2O(2)$ en $H_2O(3)$ is trigonaal gekoördineer (HOH-bindingshoek = $109,1^\circ$ en $111,4^\circ$ onderskeidelik). Die watermolekules kan dus as klas 1, tipe D watermolekules geklassifiseer word [43].

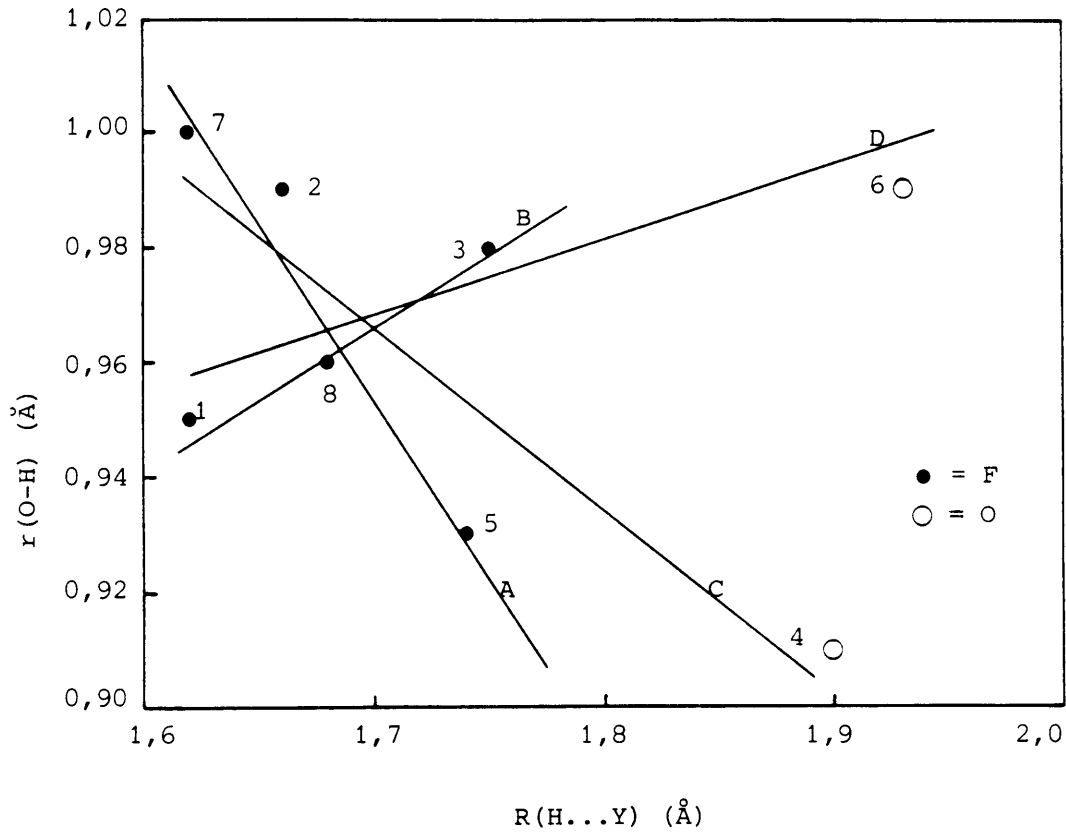
Die verskille tussen die twee tipes watermolekules kan heel moontlik aan die sterkte van die waterstofbinding gekoppel word, alhoewel pakkingseffekte ook 'n bydrae kan lewer [27]. Die waterstofbinding word dus in fyner besonderhede bespreek.

6.2.3 Waterstofbinding in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$

Die eerste tipe watermolekules neem deel aan baie sterker waterstofbindings as die tweede tipe. Dit kan gesien word uit die (H...Y)-bindingslengtes ($R(H...Y)$), Tabel 6.2, wat tussen 1,62 en 1,68 Å vir $H_2O(1,4)$ en tussen 1,74 en 1,93 Å vir $H_2O(2,3)$ varieer. $R(H...Y)$ van 1,62 Å, is sover vasgestel kan word, van die kleinste wat nog vir kristalhidrate gerapporteer is [8,43]. Die sterk waterstofbindings word in die bc-vlak van die molekule aangetref. In hierdie vlak skakel die sterk waterstofbindings dus die verskillende $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -oktaëders aanmekaar. Die sterkste waterstofbindings naamlik $O(1)-H(8)...F(1)$ en $O(4)-H(2)...F(2)$ word parallel aan die b-as aangetref. Die waterstofbindingsterkte word dus goed weerspieël in die eenheidselparameters van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$. Die sterkste waterstofbindings veroorsaak dat die b-aslengte die kortste is.

Alhoewel klein $R(H...Y)$ op sterk waterstofbinding dui, kan dit nie in alle gevalle met groter $r(O-H)$ gekorreleer word nie. Indien al die OH -lengtes en $R(H...Y)$ van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ teen mekaar gestip word, Fig. 6.2, kan twee funksionele verbande onderskei word. In die een neem $r(O-H)$ toe soos $R(H...Y)$ toeneem en in die ander word 'n afname van $r(O-H)$ met 'n toename in $R(H...Y)$ verkry. Verskeie reguitlyne is op die data gepas en die inligting word in Fig. 6.2 en Tabel 6.3 uiteengesit.

Indien slegs die $(H...F)$ -bindings in ag geneem word, word twee funksionele verbande onderskei, Fig. 6.2 A,B. Alhoewel die lyne min datapunte bevat, kan dit moontlik vir benaderingsdoeleindes aangewend word. Dit word algemeen aanvaar dat sterker waterstofbinding die OH -lengte laat toeneem [8,29]. In tipiese hidrate veroorsaak 'n afname in die $(O-H...Y)$ -bindingslengte van $\sim 0,02 \text{ \AA}$, gewoonlik 'n toename in die $r(O-H)$ van tussen $0,01$ en $0,02 \text{ \AA}$ [8]. Lyn A, in Fig. 6.2 beskryf ook 'n toename in $r(O-H)$ met versterking van die $(H...F)$ -binding, $R(H...F)$. Baie groter veranderings in $r(O-H)$ word egter met die lyn verkry as wat in die literatuur voorkom. 'n Afname van $\sim 0,2 \text{ \AA}$ in die $R(H...F)$ veroorsaak 'n toename in $\sim 0,1 \text{ \AA}$ in $r(O-H)$. Lyn B beskryf die toename in $r(O-H)$ met 'n toename in die $R(H...F)$. Die effek van die waterstofbinding is kleiner as by lyn A en 'n verandering van $0,2 \text{ \AA}$ in $R(H...F)$ gee 'n verandering van $\sim 0,04 \text{ \AA}$ in $r(O-H)$. Wanneer die $(H...O)$ -waterstofbindings ($R(H...O)$) in ag geneem word, lyne C en D in Fig. 6.2, word dieselfde tendense waargeneem. Kleiner veranderings word egter in die gevalle verkry. $r(O-H)$ kan ook deur ander effekte soos die pakking van die atome in die kristal en die $(M-O)$ -bindingslengte beïnvloed word [8,27,34]. Aangesien groter hellings by lyne A en C as by B en D verkry word, kan die gevolgtrekking gemaak word dat waterstofbindings die grootste invloed op die betrokke OH -bindingslyne A en C uitoefen. Die OH -bindings wat deur lyne B en D beskryf word, word dus meestal deur die ander effekte beïnvloed.



FIGUUR 6.2 : Korrelasie tussen die OH-lengtes van die watermolekules in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en die (H...Y)-waterstofbindingslengtes [5]. Vir lyne A en B is slegs fluoorbindings in aanmerking geneem, terwyl die suurstofbinding ook in lyne C en D in aanmerking geneem is. Die nommers by die punte dui die betrokke waterstofatome aan.

TABEL 6.3 : Koëffisiënte van die reguitlyne wat in die korrelasie tussen $r(O-H)$ en $R(O...Y)$ in Fig. 6.2 verkry is. In die tabel is die vergelyking $r(O-H) = a + bR(H...Y)$ gebruik.

	Lyn A	Lyn B	Lyn C	Lyn D
a (Å)	2,00	0,57	1,51	0,75
b	-0,61	0,23	-0,32	0,13
H-atome in aggeneem	7,2,8,5	1,8,3	7,2,8,5,4	1,8,3,6

Waardes wat met behulp van bogenoemde verbande bereken word, moet met groot versigtigheid evalueer word ten opsigte van die akkuraatheid daarvan.

6.2.4 Die (Zn-O)- en (Zn-F)-afstande in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$

Al die (Zn-O,F)-afstande in die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -molekule verskil van mekaar. Die (Zn-O)-afstande kan volgens bindingslengte rofweg in twee groepe verdeel word. Die Zn-O(_{3,4})-bindingslengte van 2,08 en 2,09 Å is merkbaar kleiner as die Zn-O(_{1,2})-bindingslengtes van 2,12 en 2,14 Å onderskeidelik, sien Tabel 6.2. Volgens 'n XD-studie is Zn-O(_{1,4}) egter korter as Zn-O(_{2,3}) [81]. Aangesien die watermolekules H_2O (_{1,4}) aan sterker waterstofbindings deelneem, kan verwag word dat die Zn-O(_{1,4})-afstande die kortste behoort te wees. 'n Oplossing van die teenstrydigheid vereis egter 'n verdere onafhanklike bepaling van die struktuur.

Twee (Zn-F)-afstande word in die kristal gevind. Hierdie afstande van 2,05 en 2,00 Å verskil effens van die 2,04 en 2,01 Å wat vir ZnF_2 gerapporteer is [82]. In die beskrywing van die kristalstruktuur maak Bukvetskii et al. [10] die aanname dat die (Zn-F(₂))-afstand langer as die (Zn-F(₁))-afstand is.

Die rede hiervoor is blykbaar dat $F(2)$ aan sterker waterstofbindings as $F(1)$ deelneem. In 'n meegaande tabel in die publikasie word die $(Zn-F(2))$ -afstand egter as die kortste aangegee. In 'n vorige publikasie [80] deur dieselfde outeur en ander medewerkers word die $(Zn-F(2))$ -afstand as die kortste aangegee. Dieselfde rede wat vir die toename in die $(Zn-F(2))$ -afstand in verwysing [10] gebruik is, is in 'n ander publikasie gebruik om die afname in die $(Zn-F(2))$ -afstand te staaf [80]. Die interatoomafstande van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ wat met neutroondiffraksie bepaal is, word in dieselfde publikasie ook op 'n tekening aangedui [10]. Die afstande op die tekening verskil van die data in die teks sowel as van die data in die tabelle. Totdat 'n meer samehangende en eenduidige studie van die verbinding gedoen word, sal die data in die tabelle van verwysing [10] as korrek aanvaar word.

Alhoewel die $(Zn-O)$ - en $(Zn-F)$ -bindingslengtes baie min verskil, word daar tog groot verskille in die $(O...O)$ - en $(O...F)$ -bindingslengtes, naamlik 2,84 tot 3,09 Å, verkry. Die $(O-Zn-O)$ - en $(F-Zn-F)$ -groepe is dus nie baie reglynig nie. Die hoeke is bereken as 165° vir $F-Zn-F$, 137° vir $O(1)-Zn-O(4)$ en 131° vir $O(2)-Zn-O(3)$.

Uit tabelle 6.1 en 6.2 kan gesien word dat die fluooratome deur die metaalatom en drie waterstofatome omring word. Die bindingslengtes varieer tussen 2,05 en 1,62 Å en dui dus op 'n tetraëdriese koördinasie van die F-atome.

6.2.5 Vergelyking van die eenheidselparameters van $MF_2 \cdot 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni, Zn)

Die eenheidselparameters van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni, Zn) is deur verskillende navorsers ondersoek. In die geval van Zn is die parameters deur vier onafhanklike groepe navorsers gerapporteer [6,80,81,85]. Die waardes van die Fe-, Co- en Ni-analoë is ook deur meer as een groep gepubliseer [6,83,84].

Die eenheidselparameters van die reeks is uit die literatuur verkry en word in Tabel 6.4 saamgevat.

Die variasie in die eenheidselparameters tussen die spesies in die reeks, kan moontlik aan verskeie effekte toegeskryf word. Dit kan uit 'n variasie in die waterstofbindingsterkte, verskillende metaalioongrotes, of pakkingseffekte bestaan. Deur die parameters met IR-data te korreleer [37], kan die hoofbydraende effek moontlik geïdentifiseer word. Uit Tabel 6.4 kan gesien word dat die variasies in die eenheidselparameters wat deur verskillende navorsers gerapporteer is, meestal groter as die eksperimentele fout is. Hierdie variasies kan in berekening gebring word deur die gemiddelde eenheidselvolumen te gebruik. Die standaardafwyking van dié waarde is kleiner as 0,6 % en die gemiddelde eenheidselvolumen kan dus goed vir IR-afskattings gebruik word.

Die fluoriedioon is een van die mees ioniese ligande. Hierdie tipe ligande is gewoonlik klein [86] en kan in 'n harde sfeer model gebruik word om die kristalstruktuur van fluoriede te beskryf [31]. Uit die verskil in ionradiusse ($r(\text{Fe}^{2+}) = 0,76 \text{ \AA}$, $r(\text{Co}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ en $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ van divalente metaalione wat deur ses ligande gekoördineer is [86]), is die volumes van die metaalione bepaal. Die volumes is in 'n harde sfeer model gebruik om die bydrae tot die totale volume van die eenheidsel te bepaal. Die totale bydrae van vier metaalione per eenheidsel is as 7,35, 6,78, 6,78 en 5,50 \AA^3 vir die Fe^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} - en die Ni^{2+} -ione onderskeidelik bereken. Die grootste verskil in die volumes, naamlik 1,85 \AA^3 word tussen Fe^{2+} - en Ni^{2+} -ione waargeneem. Die verskil tussen die eksperimentele eenheidselvolumen van die spesies is egter 30 \AA^3 , Tabel 6.4. Die verskil in die kationradiusse maak dus 'n klein bydrae tot die verskil in die eenheidselvolumen. Die verskil in bindingslengtes is dus die grootste bydraer tot die verskil in die eenheidselvolumen en nie die kationradiusse nie.

TABEL 6.4 : Eenheidselparameters in Å van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$). Die reeks besit 'n ortorombiese kristalstruktuur met die ruimtegroep $Pca2_1$ en vier molekules per eenheidsel.

	a	b	c	Volume (Å ³)	Gem. volume (Å ³)	Verwysings
Fe	$12,880 \pm 0,010$	$5,350 \pm 0,005$	$7,530 \pm 0,006$	518,9		6
	$12,908 \pm 0,004$	$5,362 \pm 0,002$	$7,548 \pm 0,002$	$522,4 \pm 0,2$	521 ± 2	Hoofstuk 4
Co	$12,638 \pm 0,012$	$5,276 \pm 0,005$	$7,534 \pm 0,006$	502,4	504 ± 1	6
	12,658	5,287	7,552	505,4		83
Ni	$12,447 \pm 0,020$	$5,265 \pm 0,010$	$7,487 \pm 0,010$	490,6		6
	$12,482 \pm 0,002$	$5,272 \pm 0,002$	$7,485 \pm 0,002$	492,6	492 ± 1	84
Zn ^a	$12,602 \pm 0,008$	$5,279 \pm 0,004$	$7,524 \pm 0,004$	500,5		6
	$12,695 \pm 0,003$	$5,294 \pm 0,003$	$7,548 \pm 0,003$	507,3		81
	$12,630 \pm 0,002$	$5,288 \pm 0,001$	$7,540 \pm 0,001$	503,6	503 ± 2	80
	12,641	5,292	7,544	504,7		85

^aDie gemiddelde volumes is uit die drie waardes wat die naaste aanmekaar is, bereken.

Uit Tabel 6.4 kan gesien word dat die eenheidselaslengtes toeneem in die reeks $Ni < Zn \sim Co < Fe$. Die grootste verskil in 'n eenheidselaslengte word vir die a -as verkry. Bindingslengtes wat parallel aan die a -as voorkom, behoort dus die grootste verskil in die reeks te toon. Uit die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -struktuur kan gesien word dat die $Zn-O(2)$ - en $Zn-O(3)$ -bindings parallel aan die a -as voorkom. Die meeste swakker waterstofbindings kom ook in die ac -vlak voor. Beide die $M-O(2,3)$ en die swakker waterstofbindings behoort dus die meeste in die reeks te verskil.

6.3 SELEKSIEREËLS EN IR-BANDE

6.3.1 Groep teoretiese bespreking

Die metaalfluoriedtetrahidrate ($MF_2 \cdot 4H_2O$, $M = Fe, Co, Ni, Zn$) besit almal die ruimtegroep $Pca2_1$ (C_{2v}^5) met vier molekules per eenheidsel [6]. Dieselfde aantal IR-bande sal dus by al die fluoriëde voorkom. Hierdie bande is dieselfde as wat voorheen vir $FeF_2 \cdot 4H_2O$ bereken is, (Hoofstuk 5) en word saamgevat in Tabel 6.5.

Die MF_2 - en H_2O -molekules in elke verbinding sal dus drie IR-aktiewe vibrasies en drie IR-aktiewe librasies in die middelinfrarooigebied lewer. Onder 'n sterk dinamiese koppeling behoort die bande in drie vir die MF_2 -spesie en in twaalf vir die H_2O -spesie te splits. Vir $FeF_2 \cdot 4H_2O$ kon geen dinamiese splitsing egter by ~ 100 K waargeneem word nie en behoort sodanige splitsing ook nie by die res van die reeks voor te kom nie. Daar is egter wel 'n statiese koppeling tussen twee kristallografies verskillende tipes watermolekules waargeneem. Die statiese koppeling hang direk van die verskillende tipes watermolekules af [28]. Om dit beter te verstaan word die bekende struktuur van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ gebruik om die IR-aktiwiteit van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ beter te beskryf.

TABEL 6.5 : Nie-reduseerbare voorstelling en spektrale aktiwiteit van die metaalfluoriedtetrahidrate $MF_2 \cdot 4H_2O$, ($M = Fe, Co, Ni, Zn$).

C_{2v} Faktorgroep simmetrie- spesie	MF_2				H_2O			Spek- trale aktiwi- teit
	Akoes- ties	Rooster- vibrasies	Libra- sies	Moleku- lêre vi- brasies	Rooster- vibrasies	Libra- sies	Moleku- lêre vi- brasies	
A_1	1	3	3	3	12	12	12	IR, R
A_2	1	3	3	3	12	12	12	R
B_1		3	3	3	12	12	12	IR, R
B_2	1	3	3	3	12	12	12	IR, R

6.3.2 Voorspelling van die IR-bande uit die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -kristal- struktuur

6.3.2.1 ν_{OH} - en ν_{OD} -rekvibrasies

Dit is bekend dat ν_{OH} en ν_{OD} redelik goed met $r(O-H)$ en $R(H...Y)$ korreleer [8]. Gewoonlik word 'n afname in $r(O-H)$ en 'n toename in $R(H...Y)$ met toename in ν_{OH} en ν_{OD} verkry [8].

In 'n vorige paragraaf (6.2.2) is aangedui dat daar twee tipes watermolekules in die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ kristalstruktuur voorkom. Die watermolekules verskil deurdat die eerste tipe sterker waterstofbindings as die tweede tipe bevat. Indien waterstofbinding die hoofbydraer in die bepaling van die $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies is, behoort daar dus twee tipes $\nu_{OH,OD}$ -rekvibrasies voor te kom. Die sterkte van die waterstofbinding in

elke tipe watermolekule verskil ook onderling. In die eerste tipe kom daar drie $R(H...F)$ voor, terwyl daar in die tweede tipe vier $R(H...F)$ voorkom, Tabel 6.2. Die drie $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies sal by laer frekwensies as die vier $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies van die tweede tipe watermolekules voorkom. Uit Tabel 6.2 kan ook gesien word dat daar vier kort OH-lengtes (0,91 - 0,96 Å) en drie langer OH-lengtes (0,98 tot 1,00 Å) in die kristal waargeneem word. Indien die OH-lengtes hoofsaaklik die frekwensie van die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies bepaal, behoort daar dus ook drie laer frekwensies en vier hoër frekwensies voor te kom. 'n Onderskeid tussen die twee moontlike effekte wat $\nu_{OH,OD}$ beïnvloed, sal slegs gedoen kan word deur ander identifikasie metodes te gebruik. Piekvorme kan byvoorbeeld aandui watter piek aan 'n sterk waterstofbinding gekoppel kan word.

In 'n vorige paragraaf (6.2.4) is aangetoon dat die waterstofbindingsterkte in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe < Zn \sim Co < Ni$) behoort toe te neem. Indien die waterstofbinding $\nu_{OH,OD}$ sterk beïnvloed, behoort $\nu_{OH,OD}$ in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe > Zn \sim Co > Ni$) af te neem. Die ν_1 - en ν_3 -vibrasie behoort dieselfde tendense as $\nu_{OH,OD}$ te toon. Die ν_1 - en ν_3 bande is egter moeilik met IRS onderskeibaar aangesien sterk waterstofbindings in 'n kristal baie intense en breë bande in die IR-spektra veroorsaak [8].

6.3.2.2 Die buigvibrasies van die watermolekules

Sartori *et al.* [40] het aangetoon dat die buigvibrasie-energie van watermolekules ($\nu_2(H_2O)$), gewoonlik vergroot soos die metaal-suurstofbinding sterker word. Waterstofbinding kan ook die frekwensie van $\nu_2(H_2O)$ verhoog [30]. Indien die (M-O)-afstand die grootste invloed op $\nu_2(H_2O)$ uitoefen, behoort daar dus vier $\nu_2(H_2O)$ -bande in die IR-spektra voor te kom. Die twee middelste bande behoort aan die sterk waterstofgebinde watermolekules, terwyl die twee buitenste bande aan die swakker waterstofgebinde watermolekules behoort.

Indien die waterstofbindings die grootste invloed op $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ uitoefen, sal die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ van die sterk waterstofgebinde watermolekules by hoër frekwensies voorkom. Die twee effekte wat $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ beïnvloed, kan moontlik onderskei word deur in aanmerking te neem dat die eerste tipe watermolekules baie simmetries is en die tweede tipe lae simmetrie besit is. Die bindingshoeke kan moontlik saam met die simmetrie gebruik word om die sterkte van die bande te bepaal.

Voorheen is aangetoon (6.2.4) dat die $M-O(2,3)$ -bindingslengtes die meeste tussen die reeks behoort te verskil. Die ν_2 -vibrasies wat dus die meeste in die reeks verskuif, kan dus aan die $O(2)$ - en $O(3)$ -molekules gekoppel word.

6.3.2.3 Die librasies van die watermolekules

Die watermolekules in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besit lae simmetrie, naamlik C_1 en al drie librasies is dus IR-aktief [28].

Wanneer verskillende tipes watermolekules in die kristal voorkom, word daar gewoonlik 'n stel librasies vir elke tipe watermolekule verwag. Volgens Tayal *et al.* [28] word die librasies deur die waterstofbinding sowel as die (M-O)-sterkte beïnvloed. Die grootste invloed word egter deur die (M-O)-afstand uitgeoefen. Die librasies verskuif gewoonlik na hoër frekwensies soos die (M-O)-afstand afneem.

Aangesien daar vier (M-O)-afstande en vier asimmetriese nie-ekwivalente watermolekules in die $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalstruktuur teenwoordig is, kan daar tot twaalf librasiebande voorkom. In die $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -reeks kan die verkleining van die eenheidselvolume moontlik aan korter (M-O)-afstande gekoppel word. In die reeks verklein die volume as volg: $\text{Fe} > \text{Co} \sim \text{Zn} > \text{Ni}$ en die ooreenstemmende librasies behoort dus in die reeks toe te neem.

6.3.2.4 Die MF_2 -vibrasies

Dit is bekend dat die (M-F)-afstande en die (F-M-F)-hoek die simmetriese- ($\nu_1(MF_2)$) en asimmetriese rekvibrasie ($\nu_3(MF_2)$) van die MF_2 -spesie beïnvloed. Indien die (M-F)-afstande verkort, behoort die frekwensies van $\nu_3(MF_2)$ en $\nu_1(MF_2)$ te verhoog [76]. Die bindingshoek bepaal die $\nu_1(MF_2)/\nu_3(MF_2)$ -waarde en vir kleiner waardes van die verhouding word hoeke nader aan 180° verkry [20].

Die (Zn-F)-afstande in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ verskil min van die in ZnF_2 [83]. Die bindingshoek, naamlik 165° is ook in dieselfde orde grootte as die matriksgeïsoleerde ZnF_2 -hoek van $165 \pm 8^\circ$ [76]. Die $\nu_1(MF_2)$, $\nu_3(MF_2)$ en die buigvibrasie ($\nu_2(MF_2)$) van die ZnF_2 -groep in $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ behoort dus baie naby aan die waardes van matriksgeïsoleerde ZnF_2 voor te kom. Die matriksgeïsoleerde waardes is egter van die tipe matriks afhanklik. Die waardes van ZnF_2 varieer tussen 758 en 780 cm^{-1} vir $\nu_3(MF_2)$, terwyl $\nu_1(MF_2) \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ en $\nu_2(MF_2) \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ [79].

Aangesien die eenheidselvolume in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe > Zn \sim Co > Ni$) afneem, is dit moontlik dat die (M-F)-afstande ook in dieselfde reeks afneem. Die $\nu_3(MF_2)$ - en $\nu_1(MF_2)$ -vibrasies behoort dus in die reeks $M = Fe < Zn \sim Co < Ni$ toe te neem.

6.3.2.5 Die (M-O)-roostervibrasie

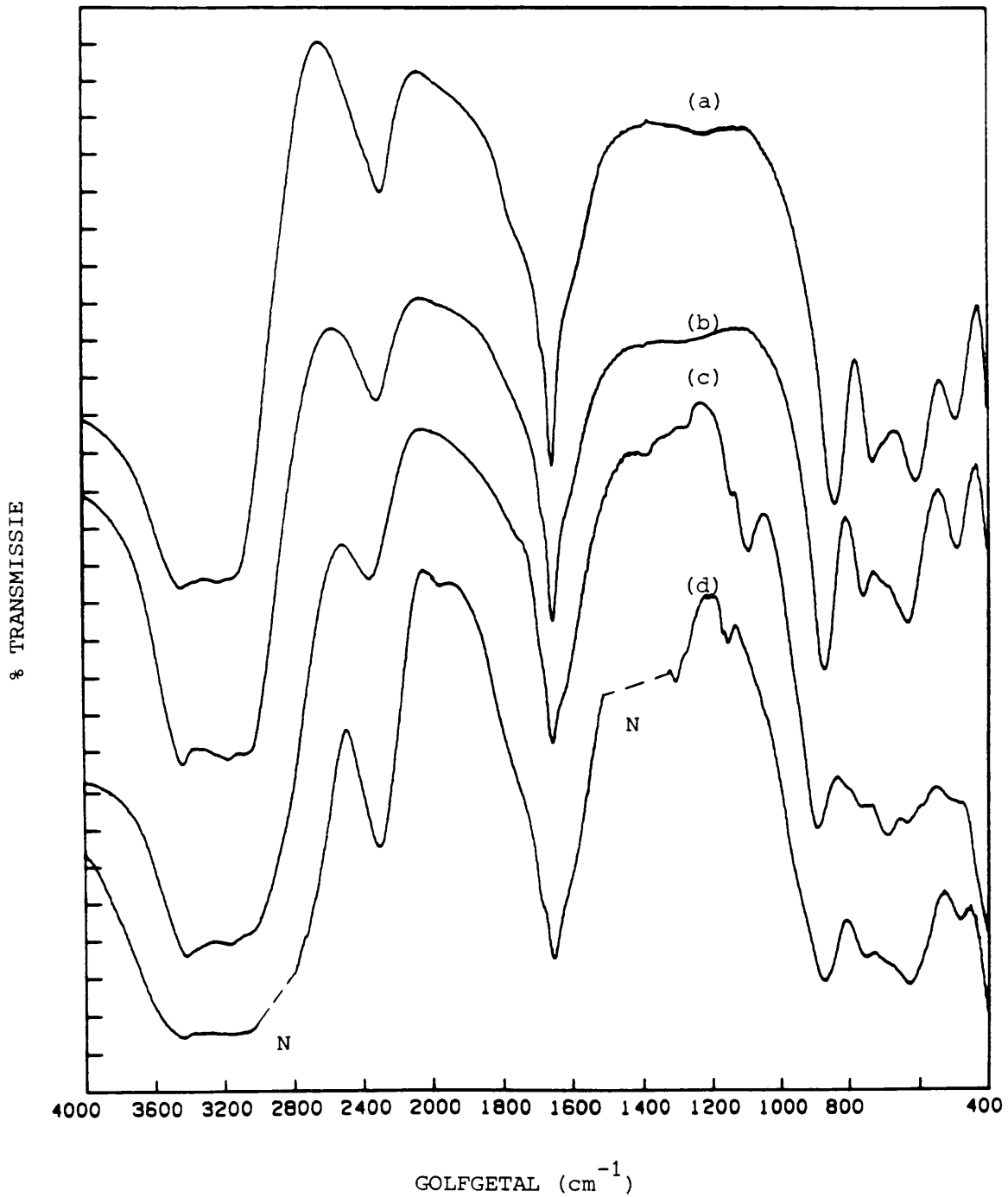
Die vibrasies vir die divalente katione kom gewoonlik in die gebied tussen 440 en 310 cm^{-1} voor [8]. Vir trigonaal gekoördineerde watermolekules word slegs een (M-O)-vibrasie waargeneem [8]. In die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -kristalstruktuur word daar vier (Zn-O)-lengtes verkry wat in twee lang ($2,14$ en $2,11 \text{ \AA}$) en twee kort ($2,09$ en $2,08 \text{ \AA}$) (Zn-O)-afstande onderverdeel kan word. Drie van die watermolekules in die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ -struktuur

is trigonaal gekoördineer, terwyl een ($O(4)$) meer tetraëdries gekoördineer is. In die IR-spektra behoort daar dus vier (M-O)-vibrasies in die gebied tussen 310 en 440 cm^{-1} voor te kom. Die vier bande behoort in twee groepe doeblette te splits.

6.4 RESULTATE EN BESPREKING

6.4.1 Die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ by 296 K

Die IR-spektra van die reeks by 296 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} , word in Fig. 6.3 en Tabel 6.6 weergegee. Die IR-spektra tussen 600 en 200 cm^{-1} by 296 K word in Fig. 6.4 en Tabel 6.6 weergegee. Uit Fig. 6.3 en 6.4 kan gesien word daar 'n groot ooreenkoms tussen die vier verbindings bestaan. Die spektra kan dus analoog aan die Fe-verbinding se IR-spektra (Hoofstuk 5) verklaar word. Klein verskille word egter waargeneem. Die bande word breër in die reeks $Fe < Co < Ni < Zn$. Verder word daar by Ni en Zn sterker bande wat moontlik aan kombinasies of botone toegeken kan word, in die gebied tussen 1000 en 400 cm^{-1} waargeneem. In die (M-O)-roostervibrasiegebied tussen 450 en 200 cm^{-1} word ook klein verskille waargeneem. Volgens die IR-spektra word die groot ooreenkoms in die kristalstrukture van die reeks dus bevestig. Die bande by 296 K is egter breed en dit bemoeilik eenduidige toekenning. IR-spektra is dus by vloeibarestikstoftemperatuur (~ 100 K) opgeneem, sodat meer eenduidige toekenning gedoen, en die verskille beter verklaar kan word. Geen spektra by ~ 100 K kon vir frekwensies laer as 400 cm^{-1} verkry word nie. Daar is verder ook gebruik gemaak van deuteriumsubstitusie om die piektoekennings te bevestig en meer inligting te verkry. Die spektra van die afgekoelde- en gedeutereerde verbindings word in die volgende paragrawe bespreek.



FIGUUR 6.3 : IR-spektra by 296 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} van

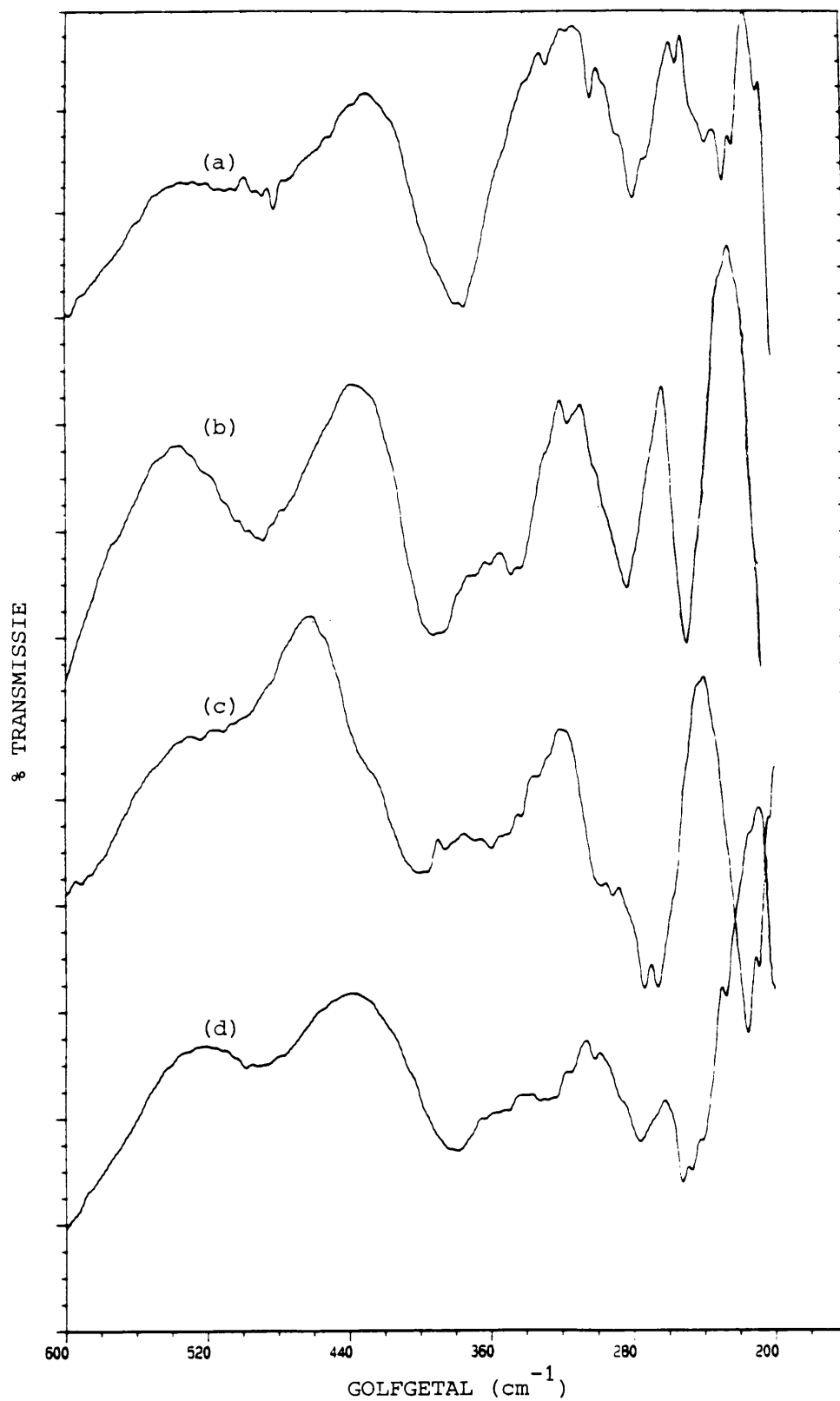
a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

N = Nujolbande is in die gebied verwyder.



FIGUUR 6.4 : IR-spektra by 296 K tussen 600 en 200 cm^{-1} van

- a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

TABEL 6.6 : Frekwensies in cm^{-1} en toekennings van die IR-absorpsiebande van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by 296 K. By frekwensies laer as 600 cm^{-1} is data van $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ook ingesluit.

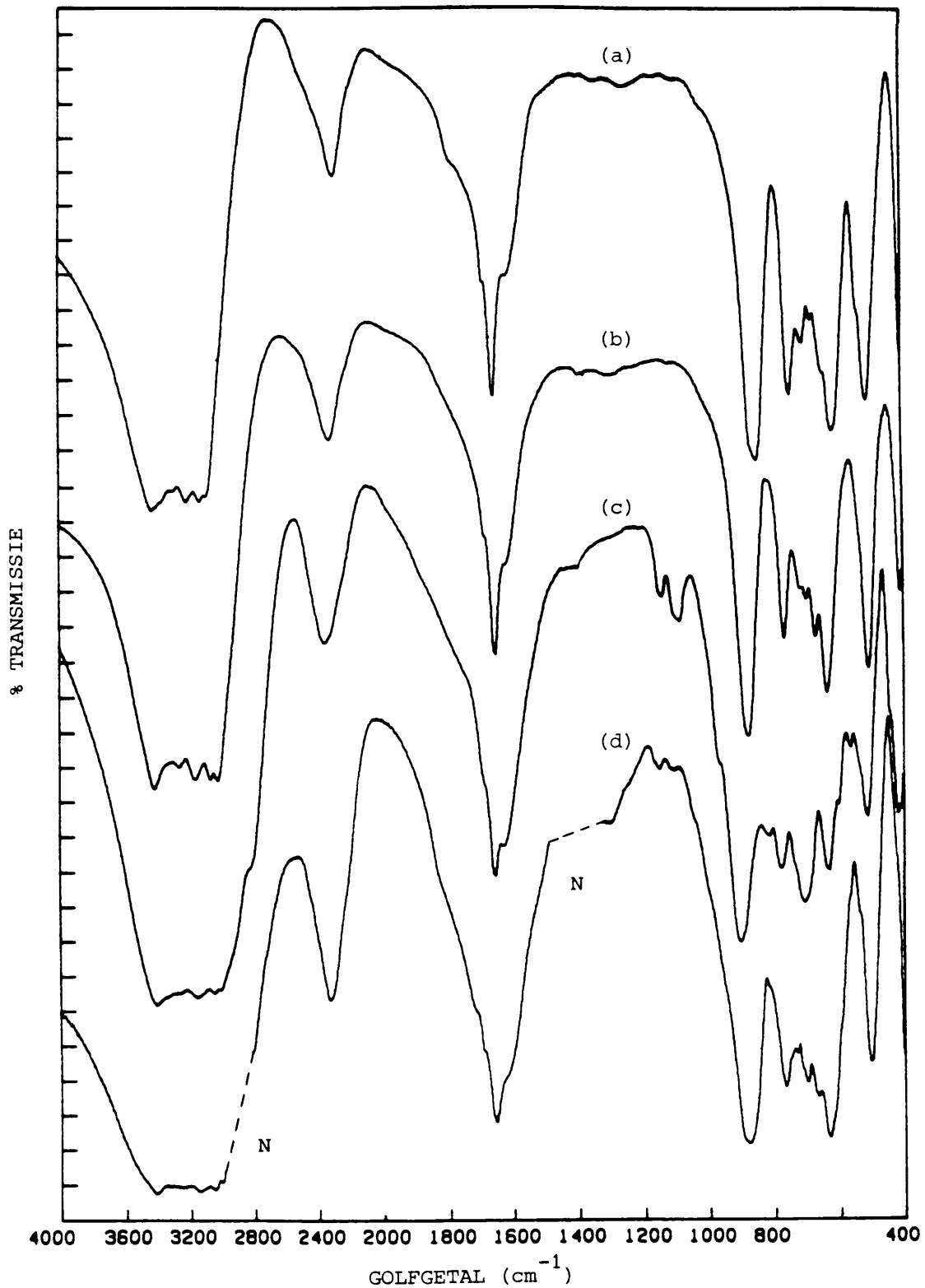
Fe	Int.	Co H(D)	Int. H(D)	Ni	Int.	Zn	Int.	Toekening
3448	s	3440	s	3425	s	3440	s,w	$\nu_3(2,3)$
3366	sk, w	3350	sk, w	3343	sk, w	3340	sk,w	$\nu_1(3)$
3310	sk, w	3260	sk, w			3257	sk, sw	$\nu_1(2)$
3236	s, w	3177	s, w	3172	sk, w	3156	s, w	$\nu_1(1,4)$
3155	sk, w	3089	sk, w	3054	sk, w	3026	sk	$\nu_3(4)$
3115	sk, w	3047	sk, w	3016	sk, sw	2961	sk, sw	$\nu_3(1)$
						2930	sk, sw	
2418	sw, sk							
2296	s	2325	s	2363	s	2319	s	$\nu_2(2) + \nu_{Lp}(2,3)$
				2340	sk, sw			
						2000	sw	
1782	sk, w	1795	sk, w	1762	sk, sw	1778	sk, w	$\nu_2(3)$
1689	sk	1688	sk	1692	sk	1684	sk	$\nu_2(4)$
1659	s	1659	s	1659	s	1655	s	$\nu_2(1)$
1581	sk, w	1602	sk, w	1618	sk, w	1592	sk, w	$\nu_2(2)$
				1398	sw			
				1333	sw	1302	sw	
1222	sw	1276	sw	1271	sw	1273	sw	
				1142	s	1168	sk	$\nu_{Lp}(2,3) + \nu_{M-O}(3)$
				1109	sk	1153	sk	$\nu_{Lp}(1,4) + \nu_{M-O}(3)$
				1094	s	965	sk	$\nu_{Lp}(1,4) + \nu_{M-O}(1)$
842	s	871	s	893	s	871	s	$\nu_3(\text{MF}_2)$
				808	sk			
731	s	760	s	768	sk	753	sk	ν_{Lp}
701	sk, w	705	sk, w	747	sk, sw	700	sk	$\nu_{L\tau}$
		663	sk, w	690	s			

TABEL 6.6 : Vervolg

Fe	Int.	Co H(D)	Int. H(D)	Ni	Int.	Zn	Int.	Toekenning
611	s	632	s	633	s	626	s	$\nu_1(MF_2)$
				589	sk			
494	s	492 (480)	s (sw)	499	sk, w	482	s	ν_{Lw}
384	sk	390 (389)	s (sk)	399	s	380	s	$\nu_{M-O}^{(3)}$
		(369)	(s)					
378	s	346 (356)	sk(sk)	359	sk	328	sk	$\nu_{M-O}^{(4)}$
277		284 (281)	(s)	293	sk	276	s	$\nu_{M-O}^{(1)}$
231		249 (245)	s (s)	269	s	250	s	$\nu_{M-O}^{(2)}$
				215	s			$\nu_2(MF_2)$

6.4.2 Die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4(H_2O, HDO, D_2O)$ by ~ 100 K

Die IR-spektra tussen 4000 en 400 cm^{-1} by ~ 100 K van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ word weergegee in Fig. 6.5 en saamgevat in Tabel 6.7. Tydens afkoeling word die meeste bande skerper en kan hulle duideliker onderskei word. Die IR-spektra by ~ 100 K van die reeks wat 'n klein hoeveelheid HDO bevat, word in Fig. 6.6 in Tabel 6.8 weergegee. Die IR-spektra van die reeks waarin die meeste H_2O met D_2O verplaas is, word in Fig. 6.7 en Tabel 6.9 weergegee. In die gebied laer as 600 cm^{-1} kon slegs kamertemperatuur IR-spektra van gedeutereerde $CoF_2 \cdot 4H_2O$ verkry word. Die spektra word in Fig. 6.8 en Tabel 6.6 weergegee. In die volgende paar paragrawe word die toekenning van die bande in fyner besonderhede bespreek.



FIGUUR 6.5 : IR-spektra by ~ 100 K tussen 4000 en 400 cm^{-1} van

a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

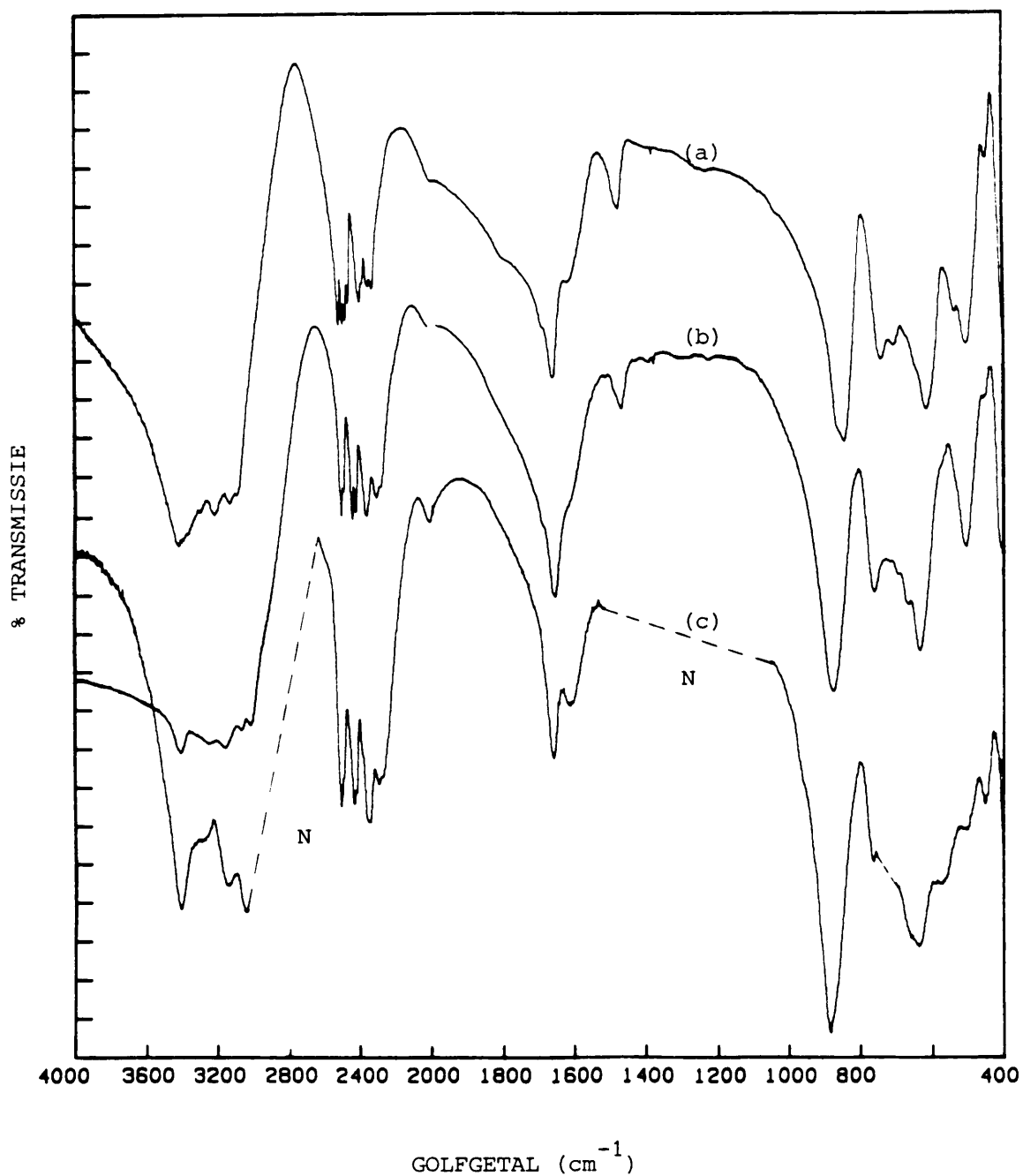
N = Nujolbande is in die gebied verwyder.

TABEL 6.7 : Frekwensies in cm^{-1} en toekennings van die IR-absorpsiebande van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by $\sim 100 \text{ K}$. Die getalle in hakies dui die betrokke watermolekules aan.

Fe	Int.	Co	Int.	Ni	Int.	Zn	Int.	Toekening
						3625	sk, sw	
3434	s	3422	s	3411	s	3419	s	$\nu_3(2,3)$
3371	sk, w	3337	sk, w	3323	sk, w	3333	sk, w	$\nu_1(3)$
3303	sk, w	3267	sk, w	3268	sk, w	3256	sk, w	$\nu_1(2)$
3219	s	3169	s	3158	s, w	3154	s, w	$\nu_1(1,4)$
3138	s	3075	s	3051	s	3052 ^a	s	$\nu_3(4)$
3099	sk	3031	s	3011	sk	2993 ^a	s	$\nu_3(1)$
		2933	sk, sw	2926	sk, sw	2915	sk, sw	
				2823	sk			
2538	sk, sw	2551	sk, sw					$\nu_2(3) + \nu_{L\rho}(2,3)$
2434	sk, sw	2459	sk, sw	2451	sk, sw	2457	sk, sw	$\nu_2(4) + \nu_{L\rho}(1,4)$
						2409	sk, sw	
2309	s	2336	s	2372	s	2337	s	$\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$
				2328	sk, sw	2302	sk, sw	
2194	sk, sw	2218	sk, sw	2249	sk, sw	2215	sk, w	$\nu_2(1) + \nu_{L\rho}(1,4)$
2000	sw	2000	sw	2001	sw			
1799	sk	1819	sk, w	1800	sk, w	1835	sk	$\nu_2(3)$
						1721	sk	
1691	sk	1691	sk	1694	sk	1691	sk	$\nu_2(4)$
1663	s	1662	s	1662	s	1658	s	$\nu_2(1)$
1622	sk	1627	sk	1663	sk	1603	sk	$\nu_2(2)$
1495	sw	1401	sw	1405	sw			
1349	sw	1303	sw					
1259	sw							
1165	sw			1156	sk, sw	1167	sk, sw	
				1148	s	1153	sk, sw	$\nu_{L\rho}(2,3) + \nu_{M-O}(3)$
1110	sw			1111	sk	1114	sw	$\nu_{L\rho}(1,4) + \nu_{M-O}(4)$

TABEL 6.7: Vervolg

Fe	Int.	Co	Int.	Ni	Int.	Zn	Int.	Toekenning
1027	sk, sw	1016	sk, sw	1094	s	1050	sk, sw	$v_{L\rho}^{(1,4)} + v_{M-O}^{(1)}$
						1005	sk, sw	
						960	sk, sw	
868	sk			968	sk	890	sk	$v_{L\rho}^{(2,3)} + v_{M-O}^{(2)}$
851	s	881	s	907	s	877	s	
				892	sk			$v_3(MF_2)$
						815	sw	
748	s	771	s	816	sw	769	s	$v_{L\rho}^{(1,4)}$
709	s	720	s	781	s	720	sk	$v_{L\rho}^{(2,4)}$
				738	sk			
682	s	703	s	710	s	703	s	$v_{LT}^{(1,4)}$
645	sk	674	s	693	s	670	s	$v_{LT}^{(2,3)}$
				644	sk, sw			
618	s	641	s	635	s	636	s	$v_1(MF_2)$
606	sk		s	606	sk	615	sk, sw	
						592	sk	
						566	sk	
539	sk	542	sk, sw	567	s	537	sk	$v_{Lw}^{(1,4)}$
				541	sk			
509	sk	510	s	514	s	504	s	$v_{Lw}^{(2,3)}$
				442	sk			
		412	s	419	s			$v_{M-O}^{(3)}$



FIGUUR 6.6 : IR-spektra by ~ 100 K van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ wat 'n klein hoeveelheid HDO (5 - 10 %) bevat

a) $FeF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$

b) $CoF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$

c) $ZnF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$.

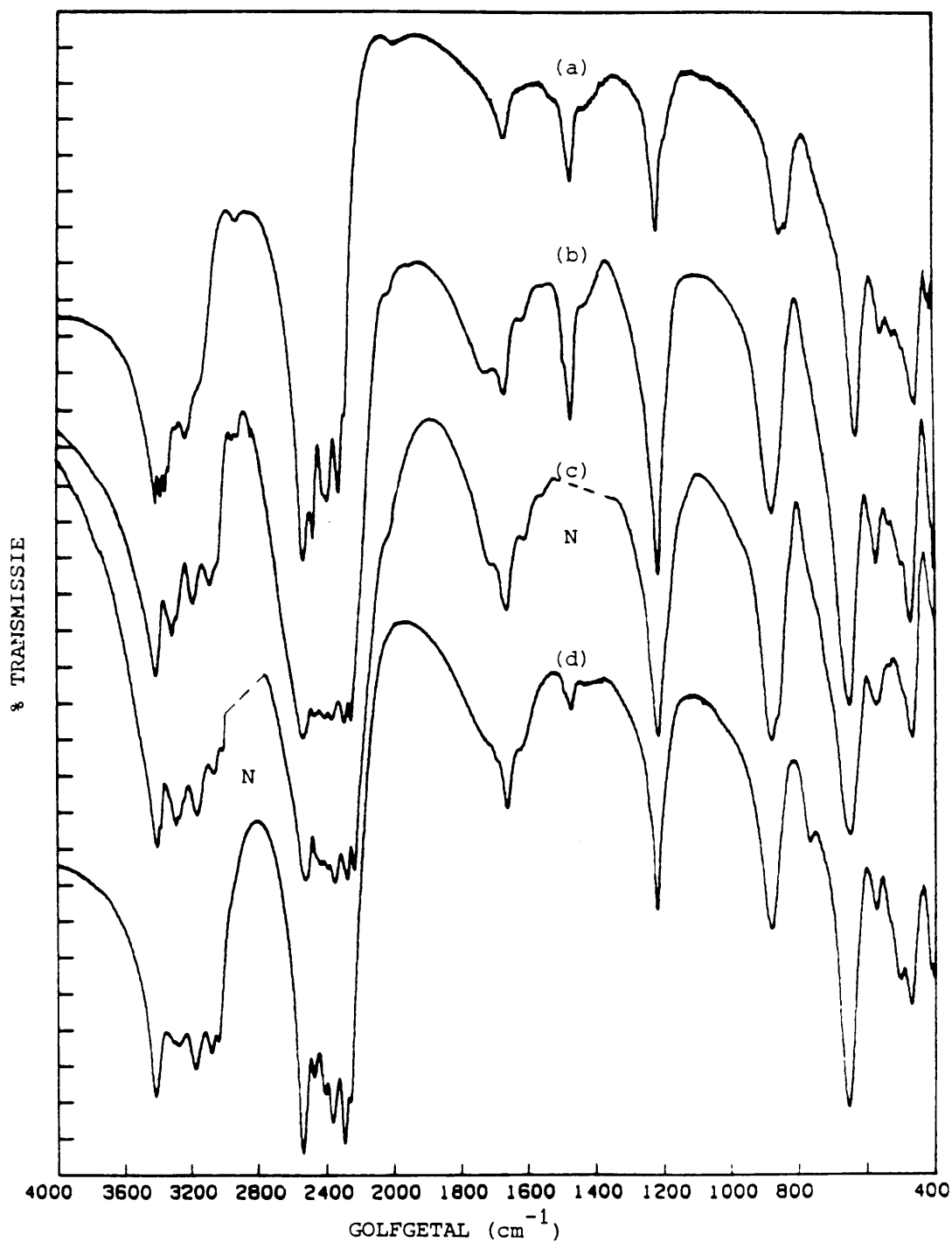
N = Nujolbande is in die gebied verwyder.

TABEL 6.8 : IR-absorpsiebande in cm^{-1} van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) wat 'n klein hoeveelheid HDO ($\sim 10\%$) bevat ($\sim 100\text{ K}$). Die getalle in hakies dui die betrokke watermolekules aan en in die geval van ν_{OD} word die waterstofatoom ook aangedui.

Fe	Int.	Co	Int.	Zn	Int.	Toekennings
3429	s	3420	s	3415	s	$\nu_3(2,3)$
3404	sk, sw					
3371	sk, sw	3327	sk	3282	sk	$\nu_1(3)$
3302	sk	3262	sk	3152	s	$\nu_1(2)$
3226	s	3171	s	3053	s	$\nu_1(1,4)$
3139	s	3078	s			$\nu_3(4)$
3099	sk	3030	s			$\nu_3(1)$
		2889	sk, sw			
2526	s	2517	s	2516	s	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(2)-\text{H}(6))$
2489	s	2455	s	2444	sk	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(3)-\text{H}(3))$
2473	s	2435	s	2431	s	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(2)-\text{H}(5))$
2412	s			2397	sk	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(1)-\text{H}(8))$
2397	s, sk	2377	s	2367	s	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(4)-\text{H}(2))$
2364	s	2322	s	2308	s	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(4)-\text{H}(7))$
2341		2300	sk	2288	sk	$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(1)-\text{H}(1))$
		2218	sk, sw	2250	sk, sw	
2014	sk	2025	sk	2027	sk	
1802	sk	1835	sk	1793	sk, sw	$\nu_2(3)$
1694	sk	1692	sk	1671	sk, sw	$\nu_2(4)$
1665	s	1662	s	1664	s	$\nu_2(1)$
1623	sk	1617	sk	1615	s, sk	$\nu_2(2)$
1490	sk	1491	sk			$\nu_2(\text{HDO})(4)$
1480	s	1475	s			$\nu_2(\text{HDO})(1)$
		1401	sw			$\nu_2(\text{HDO})(2)$
1257	sw	1305	sw			

TABEL 6.8 : Vervolg

Fe	Int.	Co	Int.	Zn	Int.	Toekennings
1234	sw	1233	sw			
1095	sw	1126	sw			
1039	sw	1025	sw			
867						
851	sk	882	s	889	s	$\nu_3(MF_2)$
	s	820	sk, sw	867	sk	
747	s	767	s	768	sk	$\nu_{L\rho}(1,4)$
711	s	725	sk, sw			$\nu_{L\rho}(2,3)$
677	sk, sw	702	sk			$\nu_{LT}(1,4)$
649	sk	672	sk	672	sw, sk	$\nu_{LT}(2,3)$
620	s	639	s	641	s	$\nu_1(MF_2)$
608	sk, sw	574	sk, sw	572	sk	
539	sk	541	sk, sw			$\nu_{Lw}(1,4)$
510	s	510	s	508	sk	$\nu_{Lw}(2,3)$
448	s	460	sk	455	s	$\nu_{Lw}(HDO)$
		405	s			$\nu_{M-O}(3)$



FIGUUR 6.7 : IR-spektra tussen 4000 en 400 cm^{-1} by ~ 100 K van

- a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
- b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
- c) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
- d) $\text{CoF}_2 \cdot 4(\text{D}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O})$.

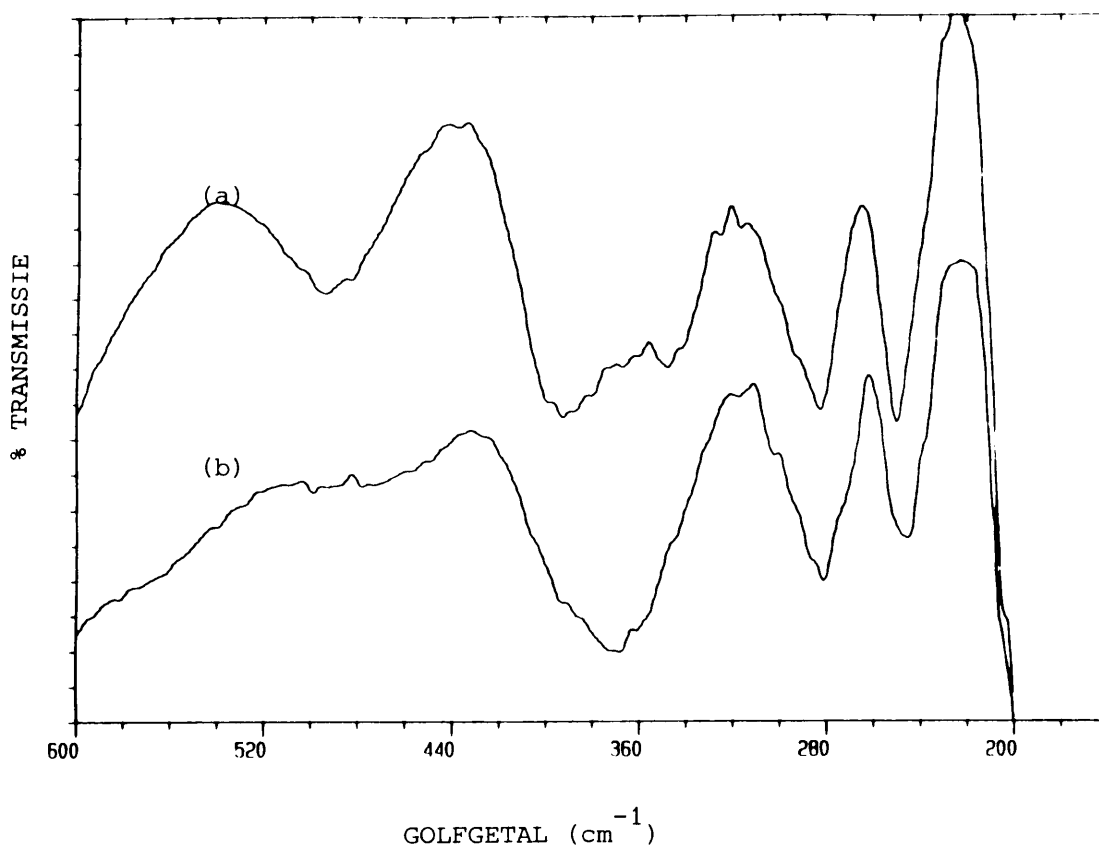
Die verbindings in (a) - (c) besit minder as 20 % H_2O en HDO , terwyl die verbinding in (d) baie min HDO bevat. N = Nujolbande is in die gebied verwyder.

TABEL 6.9 : Frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die IR-absorpsiebande van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) by $\sim 100 \text{ K}$. Die verbindings bevat minder as 20 % H_2O en HDO . Die laaste verbinding bevat min HDO ($< 2 \%$) en $\sim 40 \%$ H_2O en $\sim 60 \%$ D_2O .

Fe	Int.	Co	Int.	Zn	Int.	Co <2%HDO	Int.	Toekennings
3418	s	3413	s	3410	s	3419	s	$\nu_3(2,3)$
3389	s	3392	sk	3388	s, sk			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(2)-\text{H}(6))$
		3351	sk, sw	3325	sk, sw			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(3)-\text{H}(4))$
3363	s	3314	s	3298	s			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(3)-\text{H}(3))$
						3311	sk	$\nu_1(3)$
3341	s	3289	sk	3279	sk			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(2)-\text{H}(5))$
						3280	sk, sw	$\nu_1(2)$
3300	w			3246	sk, w			
3244	s	3186	s	3167	s			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(4)-\text{H}(2))$
						3174	s	$\nu_1(1,4)$
3221	sk	3087	s	3063	s			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(4)-\text{H}(7))$
						3077	s	$\nu_3(4)$
3149	sk, sw	3044	sk	~ 3000	sk			$\nu_{\text{OH}}(\text{O}(1)-\text{H}(1))$
						3037	s	$\nu_3(1)$
2953	sw	2930	sw			2932	sw	
		2919	sk, sw					
		2848	s					
2545	s	2541	s	2536	s	2543	s	$\nu_3(2,3)$
2531	sk	2519	sw	2517	sk			$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(2)-\text{H}(6))$
				2500	sk, sw			$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(3)-\text{H}(4))$
2510	sk	2474	s	2466	sk, w	2477	sk, s	$\nu_1(3)$
2487	s	2458	sk	2445	s, sk			$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(3)-\text{H}(3))$
2427	sk, w	2435	sk	2430	s, sk			$\nu_{\text{OD}}(\text{O}(2)-\text{H}(5))$
2405	sk, w	2412	s	2401	s	2413	sk, s	$\nu_1(2)$

TABEL 6.9 : Vervolg

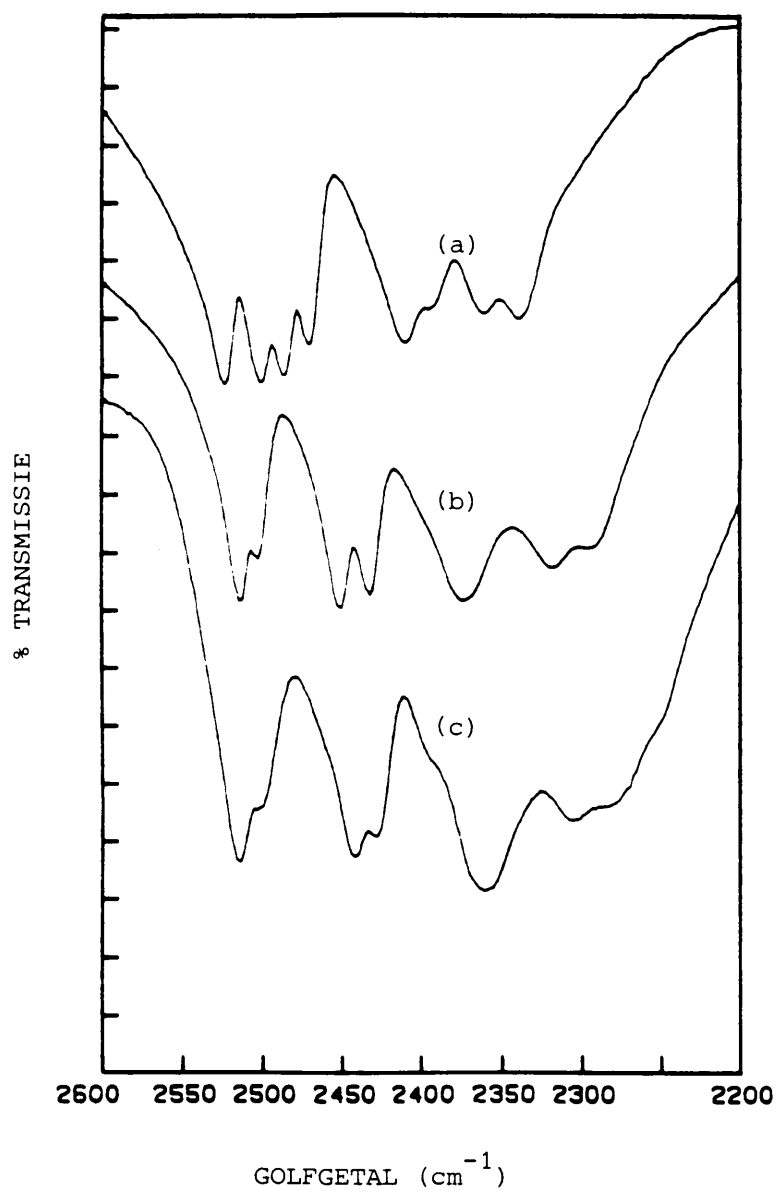
Fe	Int.	Co	Int.	Zn	Int.	Co <2%HDO	Int.	Toekennings
2354	sk	2373	s	2359	s	2370	s	$v_1(1,4)$
2337	s	2297	s	2286	s	2299	s	$v_1(1)$
2303	sk	2258	s	2243	s	2264	sk, s	$v_3(1)$
2005	w	2033	w	2028	w			$v_2(HDO)(2) +$ $v_{L\rho}(HDO)(2,3)$
1785		1733	sk	1710	sk	1751	sk, sw	$v_2(3)$
1681		1679	sk	1676	sk	1694	sk	$v_2(4)$
1674		1672	s	1666	s	1663	s	$v_2(1)$
1615		1620	sk	1616	sk	1624	sk	$v_2(2)$
1530	sk, w	1578	sk, w	15				$v_2(HDO)(3)$
1494	sk, s	1494	sk, s			1495	sk	$v_2(HDO)(4)$
1474	s	1474	s			1475	s	$v_2(HDO)(1)$
1438	sk, w	1432	sk, w					$v_2(HDO)(2)$
1319	sk, w	1268	sk, sw	1270	sk			$v_2(D_2O)(3)$
1243	sk	1243	sk	1240	sk	1243	sk	$v_2(D_2O)(4)$
1219	s	1221	s	1219	s	1221	s	$v_2(D_2O)(1)$
1192	sk, w	1188	sk, sw	1172	sk, sw	1188	sk	$v_2(D_2O)(2)$
853	s, sk	879	s	888	s	883	s	$v_3(MF_2)(3)$
833	s, sk	854	sk, w	863	sk			
720	sk, sw	777	sk, sw	767	sk	768	sk	$v_{L\rho}$
633	s	655	s	654	s	655	s	$v_1(MF_2)$
		593	sk, sw					
556	s	572	s	572	s	574	s	$v_{L\rho}(D_2O)(1,4)$
522	sk	537	sk	535	sk, sw	533	sk	$v_{L\rho}(D_2O)(2,3)$
494	sk	518	sk	500	sk, sw	502	s	$v_{LT}(D_2O)(1,4)$
480	sk							
456	s	472	s	469	s	471	s	$v_{LT}(D_2O)(2,3)$
411	s	410	sw			414	sk	$v_{M-O}(3)$
						406	sk	$v_{M-O}(4)$



FIGUUR 6.8 : IR-spektra by 296 K tussen 600 en 200 cm^{-1} van
 a) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$.

6.4.2.1 Die ν_{OD} - en ν_{OH} -rekvibrasies

Uit die IR-spektra van $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wat 'n klein hoeveelheid HDO bevat, is daar voorheen vier bande aan ν_{OD} toegeken (5.3.2). Uit die kristalstruktuuranalise van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.3.2) is daar egter ten minste sewe ν_{OD} 's voorspel. Indien die ν_{OD} -rekvibrasiegebied van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ van naderby beskou word, Fig. 6.9, kan gesien word dat dit uit vier hoë frekwensiebande en drie of vier lae frekwensiebande bestaan. Die laer frekwensiebande wat voorheen aan D_2O -rekvibrasies en kombinasiebande in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ toegeken is (Hoofstuk 5), kan dus ook aan ν_{OD} gekoppel word. Die hoë- en lae frekwensiebande ver-



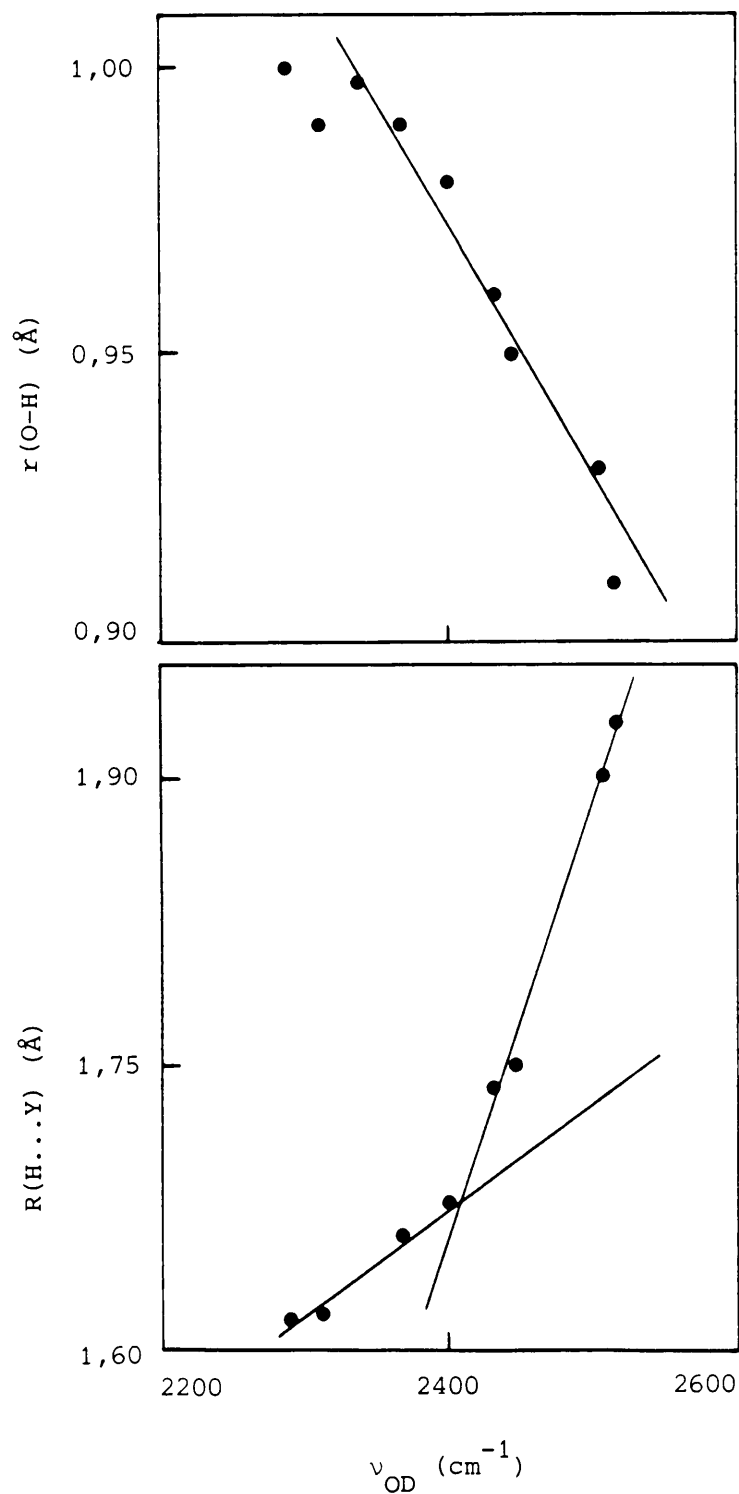
FIGUUR 6.9 : OD-rekvibrasies by ~ 100 K van die HDO-molekules van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ wat 5 - 10 % HDO bevat.

- a) $FeF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$
- b) $CoF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$
- c) $ZnF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$.

skil deurdat die hoër frekwensiebande skerper as die laer frekwensiebande is. Dit wil dus voorkom asof die hoër frekwensiebande van een tipe watermolekules en die laer frekwensiebande van die ander tipe watermolekules afkomstig is.

Die verskil in ν_{OD} kan aan verskillende OH-lengtes, of verskillende waterstofbindingslengtes toegeskryf word [29]. Die invloed van die parameters op ν_{OD} is verder ondersoek deur stippings van $r(O-H)$ en $R(H...Y)$ teen ν_{OD} van $ZnF_2 \cdot 4H_2O, HDO$ te maak en vir moontlike verbande te soek, Fig. 6.10. Die stipping van $r(O-H)$ teen ν_{OD} is redelike reglynig, Fig. 6.10(a). Die stipping is egter moeilik versoenbaar met die IR-spektra, Fig. 6.9. Die vier breë bande in die IR-spektra dui op dieselfde kristallografiese omgewing vir die vier lang OH-groepe. Die vier nouer bande dui op 'n ander kristallografiese omgewing vir die kort OH-groepe. Uit die kristalstruktuuranalise (6.2) kan egter gesien word dat die vier lang OH-groepe in verskillende kristallografiese omgewings voorkom. Drie daarvan is aan fluooratome en een aan 'n suurstofatoom gebind. Die vier lang OH-groepe neem deel aan verskillende sterktes waterstofbindings. Die waterstofbindingslengtes van dié OH-groepe varieer tussen die minimum- en maksimumwaardes wat in die kristalstruktuur gevind is.

In die stipping van $R(H...Y)$ teen ν_{OD} vorm die punte 'n gladde toenemende kromme, Fig. 6.10(b). Die kromme kan in twee gebiede verdeel word. By die vier korter $R(H...Y)$ -groepe word 'n kleiner helling as in die vier langer $R(H...Y)$ -groepe waargeneem. Die stipping is meer versoenbaar met die IR-spektra, Fig. 6.9. Die twee gebiede wat in die stipping onderskei word, stem ooreen met die twee tipes watermolekules



FIGUUR 6.10 : Stippings van die
 a) OH-lengtes ($r(\text{O-H})$) in Å van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] teen die ν_{OD} -frekwensies in cm^{-1}
 b) (H...O,F)-lengtes ($R(\text{H...Y})$) in Å van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] teen die ν_{OD} -frekwensies in cm^{-1} .

TABEL 6.10 : Eksperimentele ν_{OD} -frekwensies in cm^{-1} en die berekende $R(H...Y)$ -waardes in Å, vir die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = \text{Fe, Co, Zn}$). Twee reguitlyne, naamlik $R(H...Y) = -3,915 + 2,322 \times 10^{-3} \nu_{OD}$, en $R(H...Y) = 0,2785 + 5,840 \times 10^{-4} \nu_{OD}$, is vir die hoë en lae ν_{OD} onderskeidelik gebruik. Die lyne is verkry deur ND- [10] en IR-data, Tabel 6.8, te gebruik.

Fe		Co		Zn			Toekennings O-H...Y
ν_{OD}	$R(H...Y)$ bereken	ν_{OD}	$R(H...Y)$ bereken	ν_{OD}	$R(H...Y)$		
					ND [10]	Verfyn	
2526	1,951	2517	1,930	2516	1,93	1,928	$O(2)-H(6)...O(4)$
2503	1,898	2506	1,905	2504	1,90	1,900	$O(3)-H(4)...O(1)$
2489	1,865	2455	1,786	2444	1,75	1,761	$O(3)-H(3)...F(2)$
2473	1,828	2435	1,740	2431	1,74	1,731	$O(2)-H(5)...F(1)$
2412	1,687	2377	1,667	2397	1,68	1,678	$O(1)-H(8)...F(1)$
2397	1,678	2377	1,667	2367	1,66	1,661	$O(4)-H(2)...F(2)$
2364	1,659	2322	1,634	2308	1,62	1,626	$O(4)-H(7)...F(1)$
2341	1,646	2300	1,622	2288	1,62	1,615	$O(1)-H(1)...F(2)$

struktuur voorkom (6.2.2). Die sterk waterstofgebinde watermolekules $H_2O(1,4)$ gee dus die vier breë lae frekwensie bande, terwyl die vier nouer hoër frekwensie bande aan die verwronge swak waterstofgebinde $H_2O(2,3)$ -molekules toegeken word, Tabel 6.10. Die stippling Fig. 6.10(b) gaan dus vir al die verdere besprekings as meer korrek aanvaar word. Hieruit kan die gevolgtrekking gemaak word dat die waterstofbindingsterkte die grootste invloed op ν_{OD} uitoefen. Uit die helings van die lyne kan verder gesien word dat die sterk

waterstofgebinde ν_{OD} (2397 tot 2288 cm^{-1}) minder afhanklik is van die waterstofbindingslengte as die swak waterstofgebinde ν_{OD} (2516 tot 2431 cm^{-1}). Dieselfde tendense is deur Novak [29] vir naastenby vyf-en-vyftig hidrate verkry. Volgens Novak word sterker waterstofgebinde watermolekules altyd gekenmerk deur breër $\nu_{OH,OD}$. Vir medium sterk waterstofbindings kan die bande tot een orde breër wees as swak waterstofgebinde $\nu_{OH,OD}$. Dit bevestig dus die aanname dat die breë lae frekwensie ν_{OD} aan die sterk waterstofgebinde watermolekules behoort. Uit die stipping kan die ν_{OD} -vibrasies dus eenduidig aan 'n (H...Y)-groep toegeken word, Tabel 6.10. Die goeie reglynige passing wat verkry is, kan ook verder gebruik word om die bestaande R(H...Y) van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ te verfyn en om die lengtes van Fe- en Co-verbinding te bereken, Tabel 6.10.

Uit Tabel 6.10 kan gesien word dat die hoogste en laagste ν_{OD} -vibrasies van die vier hoë frekwensies aan die watermolekules $\text{H}_2\text{O}(\text{,})$ toegeken kan word. Die twee middelste ν_{OD} -vibrasies van die hoë frekwensies word aan die $\text{H}_2\text{O}(\text{,})$ -groep gekoppel. By die lae frekwensiegebied word daar twee identiese R(H...Y) gevind. 'n Onderskeid tussen die twee bindingslengtes is gemaak deur te aanvaar dat die groep met die kortste (O...Y)-afstand, naamlik $\text{O}(\text{,}) \dots \text{F}(\text{,}) = 2,56 \text{ \AA}$, Tabel 6.2, ook die kleinste R(H...Y) behoort te besit. Die toekennings van die lae frekwensiegebied volg dan dieselfde patroon as in die hoë frekwensiegebied.

Uit Tabel 6.10 kan dit gesien word dat die waterstofbindingsterkte toeneem in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe} < \text{Co} < \text{Zn}$). Daar word verder 'n klein verskil ($< 0,03 \text{ \AA}$) in die waterstofbindingslengtes van die sterk waterstofgebinde (H...Y)-groepe verkry. By die swak waterstofgebinde (H...Y)-groepe word daar egter groter verskille, tot $\sim 0,1 \text{ \AA}$, in R(H...Y) verkry. Dit kan ook duidelik in die IR-spektra, Fig. 6.9, waargeneem word.

In die bespreking van die waterstofbinding in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.2.3) is uit 'n stipping van $r(\text{O-H})$ teen $R(\text{H}\dots\text{Y})$, Fig. 6.2, verskillende reglynige verbande verkry, Tabel 6.3. Die lyne kan dus gebruik word om $r(\text{O-H})$ van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$, Co en Zn) uit $R(\text{H}\dots\text{Y})$, Tabel 6.10, te bereken. Die berekende $r(\text{O-H})$ -waardes vir die reeks word in Tabel 6.11 saamgevat. In die tabel is die $\text{O-H}(x)$ -afstande bereken deur uit Tabel 6.3 lyn A vir $x = 7,2,8,5$, lyn B vir $x = 8,3$; lyn C vir $x = 4$ en lyn D vir $x = 6$ te gebruik. Vir $x = 8$ is die gemiddelde waarde van die twee passings gebruik. Die berekende waardes in die geval van Zn verskil egter nie met meer as $0,01 \text{ \AA}$ vir $x = 4$ en 6 nie. Die berekende $r(\text{O-H})$ -waardes kan dus as redelik akkuraat beskou word.

Indien die berekende $r(\text{O-H})$ -waardes van die reeks vergelykend bestudeer word, word slegs klein verskille ($< 0,02 \text{ \AA}$) in die $r(\text{O-H})$ van die sterk waterstofgebinde watermolekules, $\text{H}_2\text{O}(1,4)$, waargeneem. Die OH -lengtes van die $\text{H}_2\text{O}(1,4)$ -watermolekules van die ysterverbinding verskil minder as die van die ooreenstemmende waarde van die kobalt- en sinkverbinding. Die OH -lengtes van die $\text{H}_2\text{O}(1)$ - en $\text{H}_2\text{O}(4)$ -molekules van die ysterverbinding verskil met $0,009$ en $0,012 \text{ \AA}$ onderskeidelik. Verskille van $0,019$ en $0,020 \text{ \AA}$ word daarenteen vir die kobalt- en $0,018$ en $0,021 \text{ \AA}$ vir die sinkverbinding verkry. In die swak waterstofgebinde watermolekules $\text{H}_2\text{O}(2,3)$ word die teenoorgestelde tendense waargeneem. In die geval word daar baie groter verskille in die OH -lengtes van die ysterverbinding waargeneem. Die OH -lengtes van die $\text{H}_2\text{O}(2)$ en $\text{H}_2\text{O}(3)$ -molekules verskil met $0,128$ en $0,103 \text{ \AA}$ vir die ysterverbinding, $0,071$ en $0,087 \text{ \AA}$ vir die kobaltverbinding en $0,065$ en $0,081 \text{ \AA}$ vir die sinkverbinding.

Uit die $r(\text{O-H})$ - en $R(\text{H}\dots\text{Y})$ -waardes kan die maksimum $(\text{O}\dots\text{Y})$ -afstand bepaal word. Indien die $(\text{O-H}\dots\text{Y})$ -groep reglynig is,

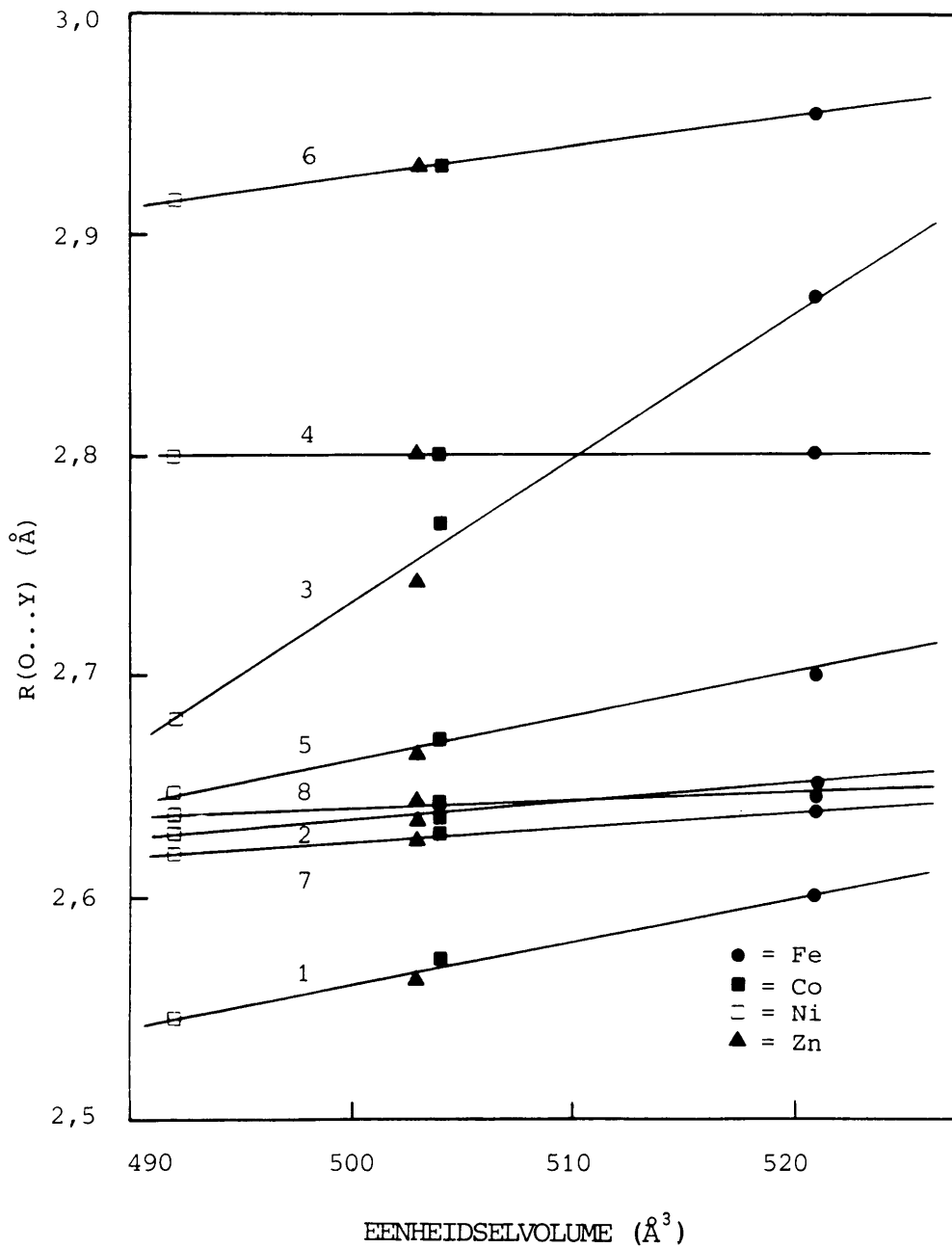
TABEL 6.11 : Eksperimentele ν_{OD} -frekwensies in cm^{-1} en die berekende en verfynde $r(\text{O-H})$ - en $R(\text{H...Y})$ -waardes in Å, sowel as die maksimum (O...Y) -afstande van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$). Die berekening van $R(\text{O-H})$ is met behulp van die berekende $R(\text{H...Y})$ -waardes en die reglynige verbande tussen $r(\text{O-H})$ en $R(\text{H...Y})$ vir $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Tabel 6.3 gedoen. In die tabel is vir $\text{O-H}(x)$ die volgende standaardafwykings (σ) verkry: vir $x = 4,6$ is $\sigma \sim 0,01$ Å; vir $x = 5,2,7,8$ is $\sigma \sim 0,005$ Å en vir $x = 3,1$ is $\sigma \sim 0,002$ Å.

Fe				Co				Zn				Toekennings X-H...Y binding		
ν_{OD}	$R(\text{H...Y})$	$r(\text{O-H})$	$R(\text{O...Y})$	ν_{OD}	$R(\text{H...Y})$	$r(\text{O-H})$	$R(\text{O...Y})$	ν_{OD}	$R(\text{H...Y})$	$r(\text{O-H})$ ND [10]	Verfyn [10]		$R(\text{O...Y})$	
		Bereken				Bereken							NDS [10]	Verfyn
2526	1,951	1,004	2,955	2517	1,930	1,001	2,931	2516	1,928	0,99	1,001	2,92	2,929	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2503	1,898	0,903	2,801	2508	1,905	0,900	2,805	2504	1,900	0,91	0,900	2,81	2,800	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2489	1,865	1,006	2,871	2455	1,786	0,987	2,773	2444	1,761	0,98	0,981	2,72	2,742	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2473	1,828	0,876	2,704	2435	1,740	0,930	2,670	2431	1,731	0,93	0,936	2,67	2,667	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2412	1,687	0,964	2,651	2377	1,667	0,968	2,635	2397	1,678	0,96	0,965	2,61	2,643	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2397	1,678	0,968	2,646	2377	1,667	0,975	2,642	2367	1,661	0,99	0,979	2,62	2,640	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2364	1,659	0,980	2,639	2322	1,634	0,995	2,629	2308	1,626	1,00	1,000	2,61	2,626	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$
2341	1,646	0,955	2,601	2300	1,622	0,949	2,571	2288	1,615	0,95	0,947	2,56	2,562	$\text{O}(\text{,})-\text{H}(\text{,})$

sal die maksimum (O...Y)-afstand verkry word deur slegs $r(O-H)$ en $R(H...Y)$ bymekaar te tel. Die maksimum $R(O...Y)$ -afstand is dus vir al die $(O...Y)$ -groepe in die reeks bepaal en word in Tabel 6.11 weergegee. Indien die maksimum berekende $R(O...Y)$ van die $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ met die ND-bepaalde $R(O...Y)$ [10] vergelyk word, word baie goeie ooreenkomste verkry. Slegs die $O(3)-H(3)...F(2)$, $O(1)-H(8)...F(1)$ - en die $O(4)-H(2)...F(2)$ -bindings se maksimum berekende waarde is effens groter ($\sim 0,02 \text{ \AA}$) as die werklike (O...Y)-afstande. Hieruit kan die gevolgtrekking dus gemaak word dat al die (O-H...Y)-bindingshoeke baie na aan 180° is, soos wat vir fluoriedhidrate verwag word [31].

$R(O...Y)$ behoort dus die eenheidselvolumen direk te beïnvloed. Hierdie invloed is ondersoek deur $R(O...Y)$ teen die eenheidselvolumen van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ te stip, Fig. 6.11. In die figuur kan duidelike reglynige verbande tussen die $R(O...Y)$ van die verskillende verbindings onderskei word. Reguitlyne is op die (O...Y)-afstande gepas, Tabel 6.12, en uit die lyne is $R(O...Y)$ van $NiF_2 \cdot 4H_2O$ bereken, Tabel 6.12. Indien die standaardafwyking in die eenheidsvolumen sowel as dié in die $R(O...Y)$ -waardes van die yster-, kobalt- en sinkverbindings in ag geneem word, word 'n standaardafwyking van naastebly $0,01 \text{ \AA}$ in die berekende $R(O...Y)$ -waardes van die nikkerverbinding verwag.

Uit Fig. 6.11 kan verder gesien word dat die grootste invloed van die eenheidselvolumen in die lyn wat die $O(3)-H(3)...F(2)$ -binding voorstel, waargeneem word. Die binding word in die *ac*-vlak verkry en 'n groot verandering in die binding behoort dus die *a*- en/of *c*-asse baie te verander. Uit die eenheidselparameters, Tabel 6.4, kan gesien word dat die *a*-as die meeste tussen die verskillende verbindings verskil. Die verskil kan dus moontlik aan die $O(3)-H(3)...F(2)$ -binding gekoppel word.



FIGUUR 6.11 : Stipping van die (O...O,F)-afstande ($R(O...Y)$) teen die eenheidselvolume van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$). Die punte is met die betrokke waterstofatoom genommer.

TABEL 6.12 : Koëffisiënte van die reguitlyne wat op die (O...Y)-afstande (Å) teen die eenheidselvolumes (Å³) van die reeks MF₂•4H₂O (M = Fe, Co, Zn) gepas is. Uit die lyne is die (O...Y)-afstande van die NiF₂•4H₂O bereken. Die vergelyking $R(O...Y) = a + b(\text{vol.})$ is in die passing gebruik. Die eenheidselvolumes is: Fe = 521, Co = 504, en Zn = 503, en Ni = 492 Å³.

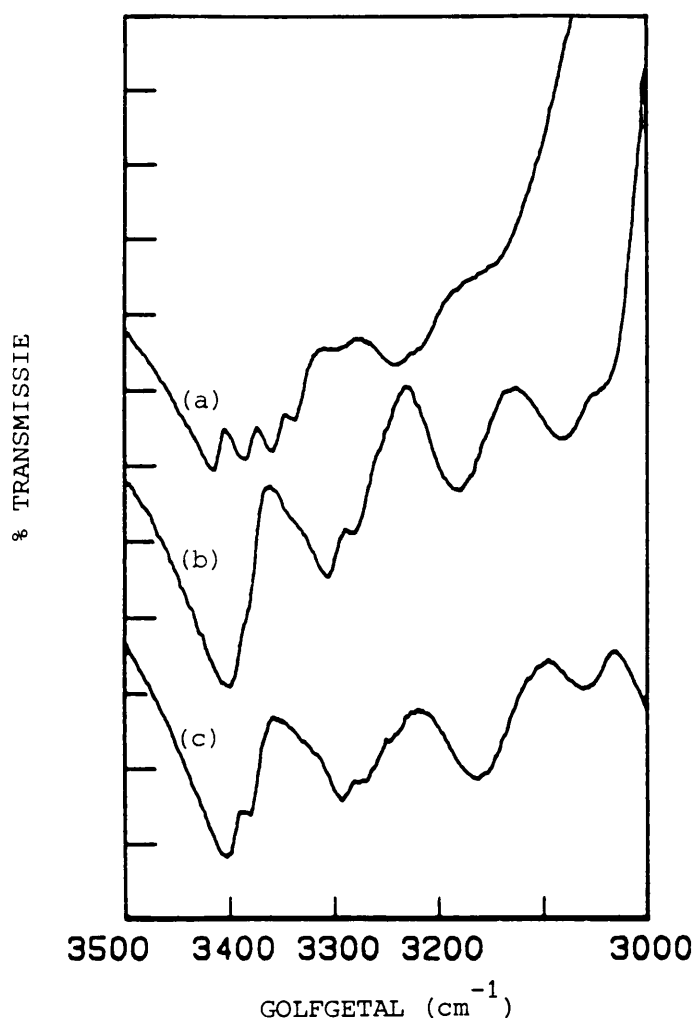
Toekenning O-H...Y	Fe R(O...Y)	Co R(O...Y)	Zn R(O...Y)	Ni R(O...Y)	a (Å)	b (x10 ⁻³ Å ⁻²)
O(2)-H(6)...O(4)	2,955	2,931	2,929	2,914	2,210	1,430
O(3)-H(4)...O(1)	2,801	2,805	2,800	2,803	2,839	-0,07
O(3)-H(3)...F(2)	2,871	2,773	2,742	2,682	-0,539	6,546
O(2)-H(5)...F(1)	2,704	2,670	2,667	2,645	1,646	2,031
O(1)-H(8)...F(1)	2,651	2,635	2,643	2,631	2,305	0,664
O(4)-H(2)...F(2)	2,646	2,642	2,640	2,638	2,495	0,290
O(4)-H(7)...F(1)	2,639	2,629	2,626	2,620	2,294	0,663
O(1)-H(1)...F(2)	2,601	2,571	2,562	2,544	1,565	1,989

Wanneer D₂O in 'n kristal ingebou word, kan R(O...Y) toeneem. Die grootste toename word by kort (O...O)-afstande, R(O...O) tussen 2,5 en 2,7 Å, verkry [8,29]. Hierdie toename kan moontlik die moeilike deuterering van die nikkerverbinding verklaar. Uit Tabel 6.12 kan gesien word dat die (O...Y)-afstande van die nikkerverbinding baie kleiner as die res is en meestal tussen 2,5 en 2,7 Å voorkom. Die toename in die (O...Y)-afstande tydens deuterering kan moontlik die kristalstruktuur se toleransiegrense oorskry en sodoende veroorsaak dat die nikkerverbinding nie met D₂O kan uitkristalliseer nie.

Die toename in $r(O-H)$ en $R(O...Y)$ tydens deuterering word ook weerspieël in die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding, (2.4.3.1). Volgens Singh en Wood [87] word die toename slegs waargeneem by sterk waterstofbindings waar die energiefunksie 'n simmetriese of asimmetriese dubbelminima besit, Fig. 2.2. Volgens Novak [29] besit 'n vry OH-groep met 'n enkele potensiaalput (I), 'n ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding van 1,355. In die geval van 'n dubbele potensiaalput neem die verhouding af (2.4.3.1).

Voordat die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding bereken kan word, is dit nodig om die ν_{OH} -frekwensie toe te ken. Dit kan verkry word uit die IR-spektra van die gedeutereerde verbindings wat min H_2O en 'n klein hoeveelheid HDO bevat, Fig. 6.7 en Tabel 6.9. Indien die gebied tussen 3500 en 3000 cm^{-1} van naderby beskou word, Fig. 6.12, kan gesien word dat die nouer hoër frekwensie ν_{OH} -bande wel sigbaar is. Die breër ν_{OH} -bande is moeiliker onderskeibaar. Aangesien die skerper ν_{OH} -bande duidelik sigbaar is, gaan die res van die goed gedefinieerde bande in die frekwensiegebied ook as ν_{OH} -bande beskou word. Die toekenning van die ν_{OH} -bande, sowel as die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding word in Tabel 6.13 weergegee. Goeie ooreenkomste word vir die nouer bande verkry. Die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding van die twee hoogste $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies wissel tussen 1,356 en 1,353. Dit dui op geen of min verandering in die $(O...Y)$ -afstand tydens deuterering. Die energiefunksie wat die twee OH-groepe beskryf, behoort dus slegs een potensiaalminimum (I) te besit. Baie min of geen waterstofbinding behoort voor te kom nie. Volgens 'n kriterium waarin die som van die Van der Waals-radiusse in ag geneem word, is voorheen afgelei (5.3.4), dat $R(H...O) < 2,35 \text{ \AA}$ moet wees vir 'n waterstofbinding om te bestaan. Die waterstofbindingslengtes van die twee hoogste $\nu_{OH,OD}$ is tussen 1,898 en 1,951 \AA en volgens die kontakradiuskriterium sal daar dus 'n waterstofbinding bestaan.

'n Goeie ooreenkoms tussen die afname in $\nu_{OH,OD}$ en die toename in $R(H...Y)$ word in die res van die bande waargeneem. In die



FIGUUR 6.12 : IR-spektra tussen 3500 en 3000 cm^{-1} by ~ 100 K van die reeks $(\text{MF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O})$ vir

- a) $M = \text{Fe}$
- b) $M = \text{Co}$
- c) $M = \text{Zn}$.

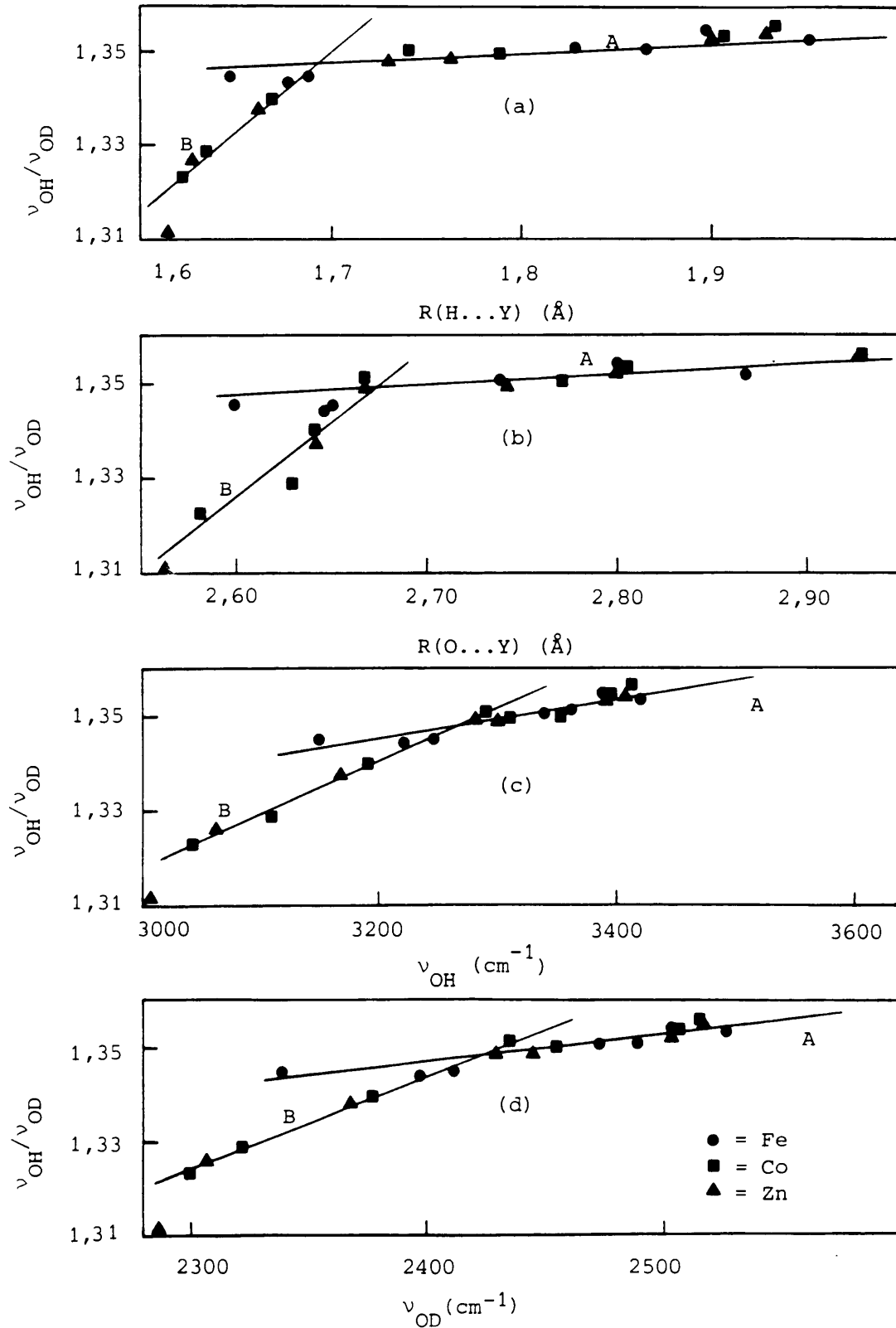
geval van yster word 'n probleem egter ondervind indien die band by 3300 cm^{-1} aan 'n ν_{OH} -vibrasie toegeken word. 'n $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ -verhouding van 1,368 word vir die toekenning gekry. Dit is baie groter as die waarde vir 'n vry OH-groep van 1,355 en is ook baie groter as die $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ -waardes van 1,340 tot 1,311 wat vir die ooreenstemmende kobalt en sink OH-groepe bereken is, Tabel 6.13. Daar kom ook 'n band by 3300 cm^{-1} in die ongedeutereerde verbinding voor, Tabel 6.7. Die band kan dus moontlik aan 'n ν_1^- , ν_3^- , of $2\nu_2^-$ -vibrasie

TABEL 6.13 : Frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die ν_{OH}^- en ν_{OD} -vibrasies, sowel as die $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ -verhouding van $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) wat 'n klein hoeveelheid HDO ($< 20\%$) bevat ($\sim 100\text{ K}$). Die ν_{OH} -frekwensies is uit Tabel 6.9 en die ν_{OD} -frekwensies uit Tabel 6.8 verkry

Fe			Co			Zn			Toekennings (O-H...Y)
ν_{OH}	ν_{OD}	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$	ν_{OH}	ν_{OD}	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$	ν_{OH}	ν_{OD}	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$	
3418	2526	1,353	3413	2517	1,356	3410	2516	1,355	$\text{O}(\text{2})-\text{H}(\text{6})\dots\text{O}(\text{4})$
3389	2503	1,354	3392	2506	1,354	3388	2504	1,353	$\text{O}(\text{3})-\text{H}(\text{4})\dots\text{O}(\text{1})$
3363	2489	1,351	3314	2455	1,350	3298	2444	1,349	$\text{O}(\text{3})-\text{H}(\text{3})\dots\text{F}(\text{2})$
3341	2473	1,351	3289	2435	1,351	3279	2431	1,349	$\text{O}(\text{2})-\text{H}(\text{5})\dots\text{F}(\text{1})$
3244	2412	1,345							$\text{O}(\text{1})-\text{H}(\text{8})\dots\text{F}(\text{1})$
3221	2397	1,344	3186	2377	1,340	3167	2367	1,338	$\text{O}(\text{4})-\text{H}(\text{2})\dots\text{F}(\text{2})$
	2364		3087	2322	1,329	3063	2308	1,327	$\text{O}(\text{4})-\text{H}(\text{7})\dots\text{F}(\text{1})$
3149	2341	1,345	3044	2300	1,323	3000	2288	1,311	$\text{O}(\text{1})-\text{H}(\text{1})\dots\text{F}(\text{2})$

van H_2O toegeken word. Indien die band dus geïgnoreer word en die breë ν_{OH} -band van die ysterverbinding hertoegeken word, word goeie vergelykende $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ -waardes verkry, Tabel 6.13. Die verband tussen $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ en die waterstofbindingslengtes is verder ondersoek deur die verhouding teen $R(\text{H}\dots\text{Y})$, $R(\text{O}\dots\text{Y})$, ν_{OH} en ν_{OD} te stip, Fig. 6.13.

In Fig. 6.13 kan twee gebiede in elk van die stippings waargeneem word. By $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ teen $R(\text{H}\dots\text{Y})$, Fig. 6.13(a), word 'n toename in $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ met 'n toename in $R(\text{H}\dots\text{Y})$ verkry. Die kromme vertoon 'n diskontinuiteit in die helling rondom $R(\text{H}\dots\text{Y})$ -waardes van $1,7\text{ \AA}$. Twee reguitlyne is op die gebiede kleiner en groter as $1,7\text{ \AA}$ onderskeidelik gepas. Goeie pas-



FIGUUR 6.13 : Verband tussen die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Zn$) en
 a) die waterstofbindingslengte ($R(H...Y)$)
 b) die (O...O,F)-afstande ($R(O...Y)$)
 c) die ν_{OH} -frekwensies
 d) die ν_{OD} -frekwensies by ~ 100 K.

sings word met behulp van reguitlyne verkry en die koëffisiënte daarvan word in Tabel 6.14 saamgevat. In die passings is een punt van die yster- en sinkanaloë wat nie eenduidig toegeken kan word nie, weggelaat. Indien die $R(H...Y)$ -, $R(O...Y)$ -, ν_{OH} - en ν_{OD} -stippings, Fig. 6.13(a), (b), (c), (d), vergelykend bestudeer word, word dieselfde tendens by almal waargeneem. In die ν_{OH}/ν_{OD} teen $R(O...Y)$ -grafiek, Fig. 6.13(b), word die swakste passings verkry. In 'n oorsigartikel van waterstofbinding het Novak [29] gevind dat 'n soortgelyke kromme 'n diskontinuiteit in die helling by $R(O...O) \sim 2,64 \text{ \AA}$ bevat. Dit stem redelik goed ooreen met die diskontinuiteit in die helling van $R(O...O,F) \sim 2,67 \text{ \AA}$ wat in Fig. 6.14(b), verkry word.

In dieselfde oorsig is aangetoon dat 'n ν_{OH}/ν_{OD} -waarde van 1,310 korreleer met 'n ν_{OH} -frekwensie van 2875 cm^{-1} en 'n toename in $R(O...O)$ van $\Delta R(O...O) = 0,010 \text{ \AA}$ vir CH_3COOH -kristalle. Uit die reglynige verband tussen ν_{OH}/ν_{OD} en ν_{OH} , Fig. 6.13(c), is gevind dat 'n ν_{OH}/ν_{OD} -waarde van 1,310 'n ν_{OH} -waarde van $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ behoort te gee. Die waarde verskil effens van die korrekte waarde, maar kan wel as van dieselfde orde grootte aanvaar word. In die ν_{OH}/ν_{OD} -gebied tussen 1,310 en 1,350 word daar nog twee punte met $\nu_{OH}/\nu_{OD} = 1,350$ en 1,332, $\nu_{OH} = 3227$ en 3125 cm^{-1} onderskeidelik in die oorsig gegee. Vir die vibrasie by 3277 cm^{-1} word 'n $\Delta R(O...O)$ -waarde van $0,0015 \text{ \AA}$ in die oorsig gegee. Die ν_{OH}/ν_{OD} -waardes is met behulp van die gegewe ν_{OH} -waardes en die vergelyking van die reguitlyn Fig. 6.13(c) B bereken. Die berekende waardes van 1,350 en 1,333 stem baie goed met die gepubliseerde waardes van 1,350 en 1,332 [29] ooreen. Die ν_{OH} -toekennings in Fig. 6.13(c) wat punte op die lyn bevat, kan dus as korrek aanvaar word. Die ν_{OH} -vibrasies waarvan die $\Delta R(O...O)$ -waardes bekend is, pas redelik goed op lyn B in Fig. 6.13. Dit kan dus gebruik word om 'n skatting van $\Delta R(O...Y)$ uit die ν_{OH} -frekwensie van lyn B in Fig. 6.13 te verkry. 'n Lyn is dus met behulp van die bekende $\Delta R(O...O)$ - en ν_{OH} -waardes gestip en

TABEL 6.14 : Koëffisiënte van die reguitlyne wat op die stipping van ν_{OH}/ν_{OD} teen $R(H...Y)$, $R(O...Y)$, ν_{OH} en ν_{OD} respektiewelik (Fig. 6.13) gepas is. Die vergelyking $\nu_{OH}/\nu_{OD} = a + b(x)$ is gebruik.

x	A		B	
	a	b	a	b
$R(H...Y)$	1,305	0,02557 (\AA^{-1})	0,7851	0,3326 (\AA^{-1})
$R(O...Y)$	1,305	0,01675 (\AA^{-1})	0,5276	0,3074 (\AA^{-1})
ν_{OH}	1,216	$4,049 \times 10^{-5}$ (cm)	0,9910	$1,094 \times 10^{-4}$ (cm)
ν_{OD}	1,205	$5,929 \times 10^{-5}$ (cm)	0,8769	$1,946 \times 10^{-4}$ (cm)

TABEL 6.15 : Toename ($\Delta(O...Y)$) in die ($O...O,F$ -afstande) tydens deuterering soos benader uit ν_{OH}^- en $\Delta R(O...Y)$ -waardes van verwysing [29] deur die lyn $\Delta(O...O) = [0,0708 - 2,114 \times 10^{-5} (\nu_{OH}^-)] \text{\AA}$ te gebruik.

Fe		Co		Zn		Toekenning (O-H...Y)
ν_{OH}	$\Delta R(O...F)$	ν_{OH}	$\Delta R(O...F)$	ν_{OH}	$\Delta R(O...F)$	
3244	0,0022					$O(1)-H(8)...F(1)$
3221	0,0027	3186	0,0034	3167	0,0038	$O(4)-H(2)...F(2)$
		3087	0,0055	3063	0,0060	$O(4)-H(7)...F(1)$
		3044	0,0064			$O(1)-H(1)...F(2)$

gebruik om $\Delta R(O\dots Y)$ van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ vir alle $\nu_{OH} < 3280 \text{ cm}^{-1}$ verkry. Die waardes word in Tabel 6.15 weer-gegee en wissel tussen 0,0022 en 0,0064 Å.

Hierdie toename in die $(O\dots Y)$ -afstande tydens deuterering is ook met X-straaldiffraksie ondersoek. XD-patrone is van die gedeutereerde Co- en Zn-verbindings ($< 20 \% H$) verkry, Tabel 6.16. Die data is saam met die bekende eenheidselparameters van die ongedeutereerde verbindings, Tabel 6.4, in 'n klein-stekwadraatsompassingsprogram [51] gebruik om die eenheidselparameters van die gedeutereerde Co- en Zn-verbindings te bepaal, Tabel 6.16 en 6.17.

Uit Tabel 6.17 kan gesien word dat al die eenheidselparameters wel tydens deuterering toeneem. Hierdie toename word in Tabel 6.17 met Δ aangedui en word ook as 'n persentasie van die H_2O -waardes aangedui. Δ is in alle gevalle groter as die onsekerheid ($\sim 0,01 \text{ Å}$) wat in die gemiddelde eenheidselparameters van die H_2O -verbindings verkry word, Tabel 6.4.

Die grootste toename word by die a-as verkry ($\Delta = 0,037$ en $0,029 \text{ Å}$.) Die persentasie toename in die eenheidsellengtes is relatief konstant vir 'n spesifieke verbinding (Co $\sim 0,3 \%$ en Zn $\sim 0,2 \%$).

Uit die IR-data word die grootste verandering by die sterk waterstofgebonde watermolekules waargeneem. Soos voorheen bespreek, 6.2.3, is die bindings meestal parallel aan die b-as. Die b-aslengte behoort dus die grootste verskil in die reeks te toon en nie die a-as soos met XD verkry is nie. Die groot onsekerheid wat vir die ongedeutereerde aslengtes verkry is, (naamlik $\sim 0,010 \text{ Å}$) kan egter 'n klein verskil verdwerg.

Uit die klein waardes van ν_{OH}/ν_{OD} en die toename $\Delta R(O\dots Y)$ tydens deuterering, kan die gevolgtrekking dus gemaak word dat

TABEL 6.16 : Eksperimentele- en berekende XD-data van $MF_2 \cdot 4D_2O$
 ($M = Co, Zn$) tussen 10° en $60^\circ 2\theta$. In die tabel is
 die kristalstruktuur as ortorombies
 (Ruimtegroep = $Pca2_1$) aanvaar.

Co					Zn					hk1
Eksperimenteel			Bereken		Eksperimenteel			Bereken		
2θ (grade)	d (Å)	I (%)	2θ (grade)	d (Å)	2θ (grade)	d (Å)	I (%)	2θ (grade)	d (Å)	
16,659	5,3170	11,6	18,236	4,8607	16,675	5,3119	5,8	18,274	4,8507	120
18,134	4,8877	100,0	18,236	4,8607	18,165	4,8795	100,0	18,274	4,8507	120
21,576	4,1152	49,1	21,626	4,1058	21,631	4,1048	28,9	21,641	4,1028	111
23,451	3,7902	3,2	23,494	3,7833	23,500	3,7824	3,1	23,529	3,7778	200
24,802	3,5868	3,1	24,839	3,5814	24,843	3,5809	2,3	24,868	3,5773	121
26,930	3,3079	3,1	27,427	2,2491	26,629	3,3446	25,1	27,475	3,2435	220
28,099	3,1729	17,0	28,114	3,1712	28,181	3,1638	11,7	28,186	3,1633	040
28,956	3,0810	3,5	28,977	3,0787	28,988	3,0776	1,8	29,007	3,0757	201
29,447	3,0307	2,7	29,470	3,0284	29,505	3,0249	1,7	29,516	3,0237	131
29,800	2,9955	27,6	29,838	2,9918	29,845	2,9911	18,1	29,871	2,9886	211
32,275	2,7712	14,9	32,295	2,7696	32,328	2,7668	6,1	32,337	2,7661	221
33,779	2,6512	2,9	33,814	2,6486						
34,540	2,5945	5,2	34,566	2,5927	34,363	2,6075	16,1	34,572	2,5922	012
35,024	2,5598	4,8	35,016	2,5604	35,084	2,5556	4,4	35,081	2,5558	141
36,072	2,4878	1,8	36,054	2,4888	36,100	2,4859	1,8	36,112	2,4851	231
36,603	2,4529	9,8	36,607	2,4527	36,613	2,4523	5,1	36,618	2,4519	112
					38,024	2,3645	1,8	38,438	2,3399	320
38,692	2,3252	5,8	38,682	2,3257	38,698	2,3248	3,5	38,703	2,3245	122
39,405	2,2847	1,1	40,140	2,2446	39,442	2,2827	5,1	40,171	2,2429	032
40,211	2,2408	7,1	40,199	2,2414	40,248	2,2388	4,7	40,251	2,2386	311
					40,914	2,2039	0,9	40,889	2,2054	241
41,216	2,1884	6,8	41,182	2,1901	41,290	2,1846	3,4	41,268	2,1858	151

TABEL 6.16: Vervolg

Co					Zn					hk1
Eksperimenteel			Bereken		Eksperimenteel			Bereken		
2 θ (grade)	d (Å)	I (%)	2 θ (grade)	d (Å)	2 θ (grade)	d (Å)	I (%)	2 θ (grade)	d (Å)	
41,591	2,1696	19,9	41,587	2,1697	41,609	2,1687	12,7	41,610	2,1686	202
42,219	2,1387	3,5	42,220	2,1387	42,245	2,1374	1,7	42,246	2,1374	212
					42,768	2,1125	1,2	42,846	2,1089	060
44,516	2,0335	7,8	44,532	2,0328	44,601	2,0299	4,5	44,582	2,0307	042
					45,283	2,0008	1,7	45,256	2,0020	331
46,305	1,9591	6,8	46,334	1,9579	46,425	1,9543	5,0	46,427	1,9542	251
47,045	1,9300	3,5	47,033	1,9304	47,083	1,9285	2,0	47,080	1,9286	232
48,058	1,8916	4,6	48,057	1,8916	48,138	1,8887	3,6	48,131	1,8889	400
50,475	1,8065	6,5	50,436	1,8079	50,500	1,8057	3,5	50,480	1,8064	312
50,982	1,7898	9,1	50,953	1,7907	51,042	1,7877	6,9	51,016	1,7886	242
52,109	1,7537	22,6	52,061	1,7552	52,209	1,7506	27,9	52,113	1,7536	322
53,481	1,7119	1,8	53,373	1,7151	53,599	1,7084	1,7	53,452	1,7127	421
					54,194	1,6910	0,8	54,172	1,6917	351
54,856	1,6722	2,7	54,856	1,6722	54,991	1,6684	7,1	54,987	1,6685	171
55,339	1,6587	2,8	55,307	1,6596	55,300	1,6598	2,0	55,325	1,6591	123
55,544	1,6531	0,7	55,57	1,6523						062
					55,795	1,6462	2,3	55,778	1,6467	252
57,025	1,6136	2,5	57,000	1,6143	57,074	1,6123	2,7	57,096	1,6118	162
					57,901	1,5913	1,7	57,868	1,5921	133
58,138	1,5853	2,1	58,127	1,5856						080
					58,356	1,5799	0,7	58,320	1,5808	342
					59,205	1,5593	3,0	59,242	1,5584	271

TABEL 6.17 : Eenheidselparameters van $MF_2 \cdot 4(H_2O, D_2O)$ ($M = Co, Zn$). Die verbinding kristalliseer in die ortorombiese sisteem met 'n ruimtegroep $Pca2_1$. In die tabel is die gemiddelde waardes van die H_2O -verhoudings uit Tabel 6.4 verkry. Die onsekerheid in die eenheidselparameters van die H_2O -verbindings $\sim 0,010 \text{ \AA}$. Δ = verskil tussen D_2O en H_2O .

	Co				Zn			
	H_2O	D_2O	Δ	%	H_2O	D_2O	Δ	%
a (Å)	12,648	12,658±0,003	0,037	0,3	12,624	12,653±0,003	0,029	0,2
b (Å)	5,282	5,297±0,001	0,015	0,3	5,286	5,297±0,001	0,011	0,2
c (Å)	7,543	7,567±0,003	0,024	0,3	7,536	7,556±0,002	0,020	0,3
Volume (Å ³)	504	508,4 ± 0,2	4,4	0,9	503	506,4±0,1	3,4	0,7

die potensiële-energiefunksie van die groepe wat deur lyn B in Fig. 6.13 beskryf is, twee minima besit. Redelik sterk waterstofbindings word dus in die gebiede verkry. Die ν_{OH}/ν_{OD} -waardes wat deur lyn A beskryf word, verskil min van die wat vir ongebonde OH-groepe aangegee word. 'n Enkele potensiaalput van die tipe (I) word dus verkry en dit dui op swak tot geen waterstofbinding in die OH-groepe wat deur lyn A beskryf word. Die vorige aanname dat die laer $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies aan sterker en die hoër $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies aan swakker $\nu_{OH,OD}$ waterstofbindings toegeken kan word, is dus hiermee op 'n onafhanklike wyse bevestig. Die toekenning van die ν_{OH^-} en ν_{OD^-} -vibrasies ondersteun dus 'n kristalstruktuur met twee tipes watermolekules waarvan een tipe sterk en die ander swak waterstofbindings bevat.

Die goeie ooreenkoms tussen die stipping van ν_{OH^-}/ν_{OD^-} teen $R(0\dots Y)$ en dieselfde stipping wat deur Novak [29] gerappor-

teer is, dui daarop dat $R(O...Y)$ redelik akkuraat uit die stipping van $r(OH)$ teen $R(H...Y)$, Fig. 6.2, bereken kan word. Alhoewel die lyne in die stipping, Fig. 6.2 min datapunte bevat, kan dit dus nogtans gebruik word om $R(O...Y)$ te bereken.

Heelwat IR-studies [8,26,30] is al op swak waterstofgebinde kristalwatermolekules uitgevoer. Vir hierdie tipe molekules is gevind dat ν_{OH} en ν_{OD} hoofsaaklik van die (M-O)-lengte afhanklik is [38]. Uit die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$, waar sterk waterstofbindings voorkom, is dit egter in die huidige studie gevind dat die ν_{OH} en ν_{OD} -frekwensies hoofsaaklik van die $R(H...Y)$ -lengte afhanklik is.

ν_{OH} en ν_{OD} word gewoonlik teen verskeie parameters soos $R(O...Y)$, $R(M-O)$, $R(H...Y)$, $\nu_2(H_2O, D_2O)$ gestip en vir verbande ondersoek [29, 30]. Uit die goeie reglynige passings in Fig. 6.14 kan die $\nu_{OH} \nu_{OD}$ -verhouding ook goed gebruik word om dieselfde tipe verbande te ondersoek en moontlike berekenings te maak. By swak waterstofgebinde watermolekules word geen toename $\Delta R(O...Y)$ tydens deuterering verkry nie. Beide die ν_{OH} - en ν_{OD} -frekwensies kan dus gebruik word om $R(O...Y)$, $R(H...Y)$ en $r(O-H)$ te bereken. By sterk waterstofgebinde watermolekules neem $R(O...Y)$ toe tydens deuterering. Die berekening van $R(O...Y)$, $R(H...Y)$ en $r(O-H)$ uit ν_{OD} kan dus effens groter waardes tot gevolg hê. Die yking- en berekeningsmetodes moet dan moontlike vergroting in ag neem.

'n Algemene afskattingsmetode wat vir $r(O-H)$ deur ander navorsers [8,71] gebruik word, is die sogenaamde "Badger se reël". Die reël is in 5.3.3 beskryf en bestaan hoofsaaklik uit 'n korrelasie tussen ν_{OH} en $r(O-H)$. Wanneer die ν_{OH} -waardes van die sinkverbinding in die vergelyking ingestel word, word groot verskille tussen die berekende en die werklike $r(O-H)$ -waardes waargeneem, Tabel 6.18. Badger se reël kan dus nie altyd gebruik word om die OH-afstande van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Zn$) af te skat nie.

TABEL 6.18 : Berekende $r(O-H)$ in Å volgens "Badger se reël" en volgens die IR-bespreking (Tabel 6.11), asook die $r(O-H)$ wat met ND [10] bepaal is, van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$.

ν_{OH}	ν_{OD}	$r(O-H)$ (Å)			Toekenning
		Badger	IR	ND	
3410	2516	0,996	1,001	0,99	$O(3)-H(6)$
3388	2504	0,999	0,900	0,91	$O(3)-H(4)$
3298	2444	1,011	0,981	0,98	$O(3)-H(3)$
3279	2431	1,013	0,936	0,93	$O(2)-H(5)$
3167	2397	1,029	0,965	0,96	$O(1)-H(8)$
3167	2367	1,029	0,979	0,99	$O(4)-H(2)$
3063	2308	1,045	1,000	1,00	$O(4)-H(7)$
	2288		0,947	0,95	$O(1)-H(1)$

In die vorige paragrafe is die ν_{OH} - en ν_{OD} -vibrasies gebruik om $r(O-H)$, $R(H...Y)$ en $R(O...Y)$ te bereken. Dit is verder bekend dat daar 'n goeie korrelasie tussen $R(M...O)$ en die roostervibrasie ν_{M-O} bestaan [28]. Die toekenning van die ν_{M-O} -vibrasie is dus ondersoek deur die gebied tussen 600 en 200 cm^{-1} te bestudeer, en word in die volgende paragrafe bespreek.

6.4.2.2 Die ν_{M-O} -roostervibrasie

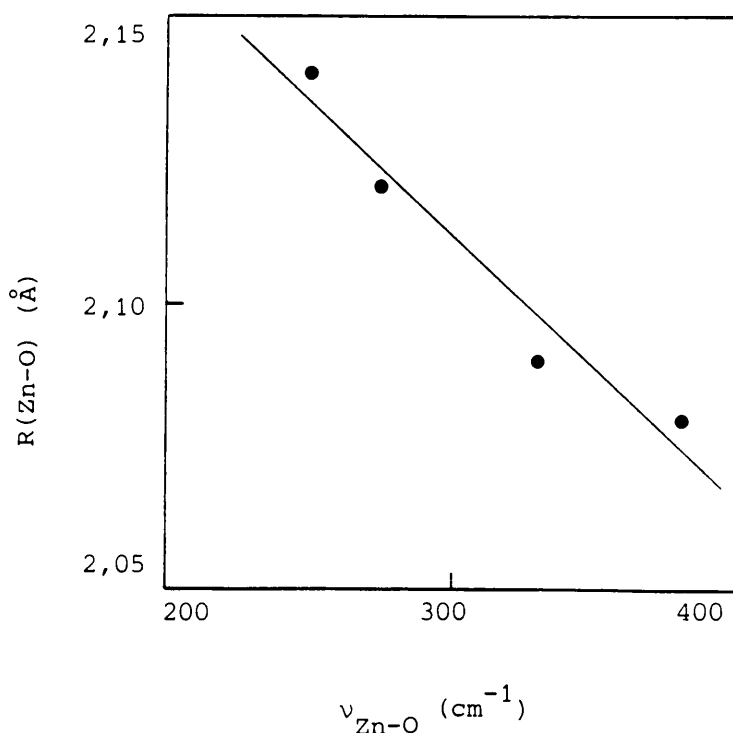
In 'n vorige paragraaf (6.3.2.5) is daar uit die sinkfluoried-tetrahidraat se kristalstruktuur vier ν_{M-O} -vibrasies wat in twee doeblette kan voorkom, voorspel. Die ν_{M-O} behoort in die gebied onder 400 cm^{-1} voor te kom. Tydens deuterering behoort

die bande nie te verskuif nie. Die invloed van deuterering is ondersoek deur die kobaltverbinding te deutereer en die IR-spektra tussen 600 en 200 cm^{-1} by kamertemperatuur te verkry, Fig. 6.8. Die data word ook in Tabel 6.6 weergegee.

Uit Fig. 6.8 en Tabel 6.6 kan gesien word dat die twee laer frekwensiebande geen verskuiwing ondergaan nie. In die gebied tussen 390 en 340 cm^{-1} word twee breë bande voor deuterering waargeneem. Na deuterering word 'n addisionele band in die middel van die twee bande waargeneem. Indien die middelste band aan 'n D_2O -librasieband ($\nu_{\text{L}}(\text{D}_2\text{O})$) toegeken word, word 'n $\nu_{\text{L}}(\text{H}_2\text{O})/\nu_{\text{L}}(\text{D}_2\text{O})$ -verhouding van 1,333 verkry indien $\nu_{\text{L}}(\text{H}_2\text{O}) = 492 \text{ cm}^{-1}$ gebruik word. Hierdie waarde van die isotoopverhouding stem goed ooreen met wat verwag word [28,44]. Die twee bande by 390 cm^{-1} en 346 cm^{-1} kan dus ook aan $\nu_{\text{M-O}}$ -vibrasies toegeken word. Die vier bande onder 400 cm^{-1} in die reeks, Fig. 6.4, kan dus aan $\nu_{\text{M-O}}$ -vibrasies toegeken word. In die nikkilverbinding word 'n addisionele band by 215 cm^{-1} waargeneem. Die band kan moontlik aan die buigvibrasie van NiF_2 toegeken word, (5.3.8). Soos uit die struktuur van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ voorspel is, kom daar dus vier bande wat in twee doeblette splits, voor. In die geval van yster kom die twee hoër bande baie naby aan mekaar voor en dui dus op twee ekwivalente (M-O)-afstande. Die korrelasie tussen die (M-O)-afstande en $\nu_{\text{M-O}}$ is dus verder ondersoek deur die $\nu_{\text{M-O}}$ -frekwensies teen die (M-O)-afstande van die sinkverbinding te stip, Fig. 6.14. 'n Goeie reglynige verband word tussen die punte verkry. Die lyn kan dus gebruik word om die (M-O)-afstande van die ander verbindings te bereken. Die vergelyking van die reguitlyn sowel as die berekende (M-O)-waardes word in Tabel 6.19 weergegee.

Uit Tabel 6.19 kan gesien word dat die (M-O)-afstande, $R(\text{M-O})$ van die nikkilverbinding baie korter as die res is. By die yster-, kobalt- en sinkverbindings varieer die volgorde van $R(\text{M-O})$ egter.

In die huidige studie is ν_{M-O} by 296 K gebruik om $R(M-O)$ af te skat. Beter berekenings kan moontlik verkry word deur data by ~ 100 K te gebruik. Geen IR-data tussen 400 en 200 cm^{-1} kon egter by ~ 100 K verkry word nie. In die struktuur van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ is slegs die MF_2 -spesie se struktuurdata nog nie met IR-ondersoek nie. Struktuurdata van MF_2 is dus ondersoek soos in 5.3.8 bespreek is en deur gebruik te maak van die struktuurdata van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ soos deur Bukvetskii *et al.* [10] gepubliseer is.



FIGUUR 6.14 : Stipping van die (Zn-O)-afstande, $R(Zn-O)$, volgens ND-data [10] teen die (Zn-O)-vibrasiefrekwensies, ν_{Zn-O} , by 296 K.

6.4.2.3 Die $\nu(MF_2)$ -vibrasies

Soos voorheen bespreek (6.3.2.4, 5.3.8) behoort die simmetriese ($\nu_1(MF_2)$)- en asimmetriese ($\nu_3(MF_2)$)-rekvibrasies van die

TABEL 6.19 : Berekening van die (M-O)-afstande in Å uit die reglynige verband tussen die (Zn-O)-afstande [10] en die (Zn-O)-infrarooivibrasiefrekwensies in cm^{-1} by 296 K. Die reguitlyn word gegee deur:
 $R(M-O) = 2,250 - 4,628 \times 10^{-4} \nu_{M-O}$.

Fe		Co		Ni		Zn			Toekenning (M-O)
ν_{M-O}	R(M-O)	ν_{M-O}	R(M-O)	ν_{M-O}	R(M-O)	ν_{M-O}	R(M-O)		
							ND [10]	IR	
384	2,073	390	2,070	399	2,066	380	2,08	2,074	Zn-O(₃)
378	2,075	346	2,090	359	2,084	328	2,09	2,098	Zn-O(₄)
277	2,122	284	2,119	293	2,115	276	2,12	2,123	Zn-O(₁)
231	2,143	249	2,135	269	2,126	250	2,14	2,135	Zn-O(₂)

MF_2 -spesie in die gebied tussen 1000 en 400 cm^{-1} voor te kom. Tydens deuterering behoort die bande min verskuiwings te ondergaan. Deur die spektra van ongedeuteerde verbindings, Fig. 6.5, Tabel 6.7 met die van die gedeuteerde verbindings tussen 1000 en 400 cm^{-1} by $\sim 100 \text{ K}$ te vergelyk, Fig. 6.7, Tabel 6.9, kan die MF_2 -bande dus geïdentifiseer word. Tydens deuterering word min veranderings van die bande tussen 888 en 833 cm^{-1} en tussen 654 en 633 cm^{-1} vir $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) waargeneem. Die bande word dus tentatief aan die $\nu_3(\text{MF}_2)$ - en $\nu_1(\text{MF}_2)$ -vibrasies van die MF_2 -groep toegeken en word in Tabel 6.20 saamgevat. Deur die kristalstruktuur van $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ met die matriksgeïsoleerde data te vergelyk, (6.3.2.4), is voorspel dat $\nu_3(\text{MF}_2)$ en $\nu_1(\text{MF}_2)$ vir die sinkverbinding tussen 758 en 780 cm^{-1} en $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ onderskeidelik behoort voor te kom. Die eksperimentele $\nu_3(\text{MF}_2)$ -frekwensies van 888 cm^{-1} is baie groter as die voorspelde waardes. Kleiner verskille word

TABEL 6.20 : MF_2 -vibrasies in cm^{-1} van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) by 296 K en ~ 100 K en van die reeks $MF_2 \cdot 4D_2O$ ($M = Fe, Co, Zn$) by ~ 100 K. In die tabel is $\Delta H = (\nu_{100K} - \nu_{296K})_{H_2O}$ en $\Delta D = \nu_{100K}(D_2O) - \nu_{100K}(H_2O)$.

Fe					Co					Ni			Zn					Toekenning (MF_2)
H_2O			D_2O		H_2O			D_2O		H_2O			H_2O			D_2O		
296K	$\sim 100K$	ΔH	$\sim 100K$	ΔD	296K	$\sim 100K$	ΔH	$\sim 100K$	ΔD	296K	$\sim 100K$	ΔH	296K	$\sim 100K$	ΔH	$\sim 100K$	ΔD	
842	851	9	853	2	871	881	10	879	-2	893	907	14	871	877	6	888	11	ν_3
611	618	7	633	15	632	641	9	655	14	633 ^a	693 ^a	3	626	636	10	654	18	ν_1
										215 ^a								ν_2

^aDie pieke is slegs tentatief toegeken aangesien geen D_2O -studie op die verbinding uitgevoer kon word nie.

TABEL 6.21 : Vergelyking tussen die IR-data in cm^{-1} van MF_2 in $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) by ~ 100 K en in 'n argonmatriks by ~ 15 K [21,76,79]. In die tabel is Δ die verskil tussen $MF_2 \cdot 4H_2O$ en MF_2 .

Fe			Co			Ni			Zn			Toekenning
MF_2	$MF_2 \cdot 4H_2O$	Δ	MF_2	$MF_2 \cdot 4H_2O$	Δ	MF_2	$MF_2 \cdot 4H_2O$	Δ	MF_2	$MF_2 \cdot 4H_2O$	Δ	
731,3	851	119,7	723,5	881	157,5	779,6	907	127,4	763,5	877	113,5	ν_3
	618			641			693			636		ν_1

tussen die eksperimentele $\nu_1(\text{MF}_2)$ van 654 cm^{-1} en die matriksgeïsoleerde $\nu_1(\text{MF}_2)$ -waarde van $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ verkry, Tabel 6.21. Die opwaartse verskuiwing van die frekwensies kan moontlik aan korter (M-F)-bindingslengtes toegeskryf word. In die matriksgeïsoleerde studies is die (M-F)-bindingslengtes nie bepaal nie. Slegs die (F-M-F)-bindingshoek is bepaal en dit stem goed ooreen met die in $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Tabel 6.22.

By al drie die gedeutereerde verbindings, Tabel 6.9, word 'n sterk band met 'n skouer by die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasies waargeneem. Die twee bande kan moontlik aan 'n isotoopeffek, dinamiese koppeling, statiese koppeling (twee tipes MF_2 -groepe in die kristal) 'n elektroniese oorgang [69], of 'n $\nu_3(\text{MF}_2)$ plus 'n botoon of kombinasieband toegeken word. Voorheen is uit die Teller-Redlich-produkreël bewys dat dit nie as gevolg van 'n isotoopeffek is nie (5.3.8). Aangesien geen afgekoelde spektra tussen 600 en 200 cm^{-1} verkry is nie, kan alle moontlike botone en kombinasiebande wat in die gebied kan voorkom, nie bereken word nie. Die sterkste band word dus tentatief aan $\nu_3(\text{MF}_2)$ toegeken.

Indien die gedeutereerde spektra met die ongedeutereerde spektra vergelyk word, kan gesien word dat $\nu_1(\text{MF}_2)$ met tussen 14 en 18 cm^{-1} tydens deuterering verhoog, Tabel 6.20. Die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -frekwensie bly daarenteen naastenby dieselfde. Die verhoging van $\nu_1(\text{MF}_2)$ veroorsaak dat die $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ -verhouding groter word. 'n Vergroting in $\nu_1(\text{MF}_2)/\nu_3(\text{MF}_2)$ dui op sterker ioniese binding [77] of 'n kleiner bindingshoek [20]. Uit die eksperimentele data kan die toename van $\nu_1(\text{MF}_2)$ nie eenduidig verklaar word nie. In die korrelasie van $\nu_1(\text{MF}_2)$ en $\nu_3(\text{MF}_2)$ met struktuurdata, is dit dus beter om die ongedeutereerde waardes te gebruik.

Indien die afgekoelde spektra met die kamertemperatuurspektra van die ongedeutereerde verbindings vergelyk word, Tabelle 6.6 en 6.7, kan gesien word dat beide $\nu_1(\text{MF}_2)$ en $\nu_3(\text{MF}_2)$ met

TABEL 6.22 : (M-F)-afstande in Å en die (F-M-F)-hoeke in grade van die reeks MF_2 ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) en $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ soos met XD [82], ND [10] en matriksisolasië [76] bepaal is.

	FeF_2	CoF_2	NiF_2	ZnF_2	$ZnF_2 \cdot 4H_2O$
M-F ₁	2,12	2,04	2,01	2,04	2,05
M-F ₂	1,99	2,03	1,98	2,01	2,00
F-M-F hoek	180	170	165	165	165

naastenby 10 cm^{-1} tydens afkoeling verhoog. Hierdie opwaartse verskuiwing met afkoeling, dui op 'n versterking van die (M-F)-bindings [76]. In Hoofstuk 2 is aangetoon dat ν_{OH} en ν_{OD} en daarom ook ν_1 en ν_3 van watermolekules, direk van die waterstofbindingsterkte afhanklik is (2.4.3.1). Die rekvibrasies van water neem af soos die waterstofbindingsterkte toeneem. Tydens afkoeling kan gesien word dat die ν_1 - en ν_3 -vibrasies van die watermolekules kleiner word, Tabela 6.6 en 6.7. Die waterstofbindingsterkte neem dus toe tydens afkoeling. 'n Afname in $R(H...F)$ sou dus impliseer dat $R(M-F)$ toeneem. Dit is in teenstelling met wat eksperimenteel verkry is. Moontlike verklarings van die verskynsel is dat $r(O-H)$ toeneem, of dat die hele struktuur effens kleiner word tydens afkoeling.

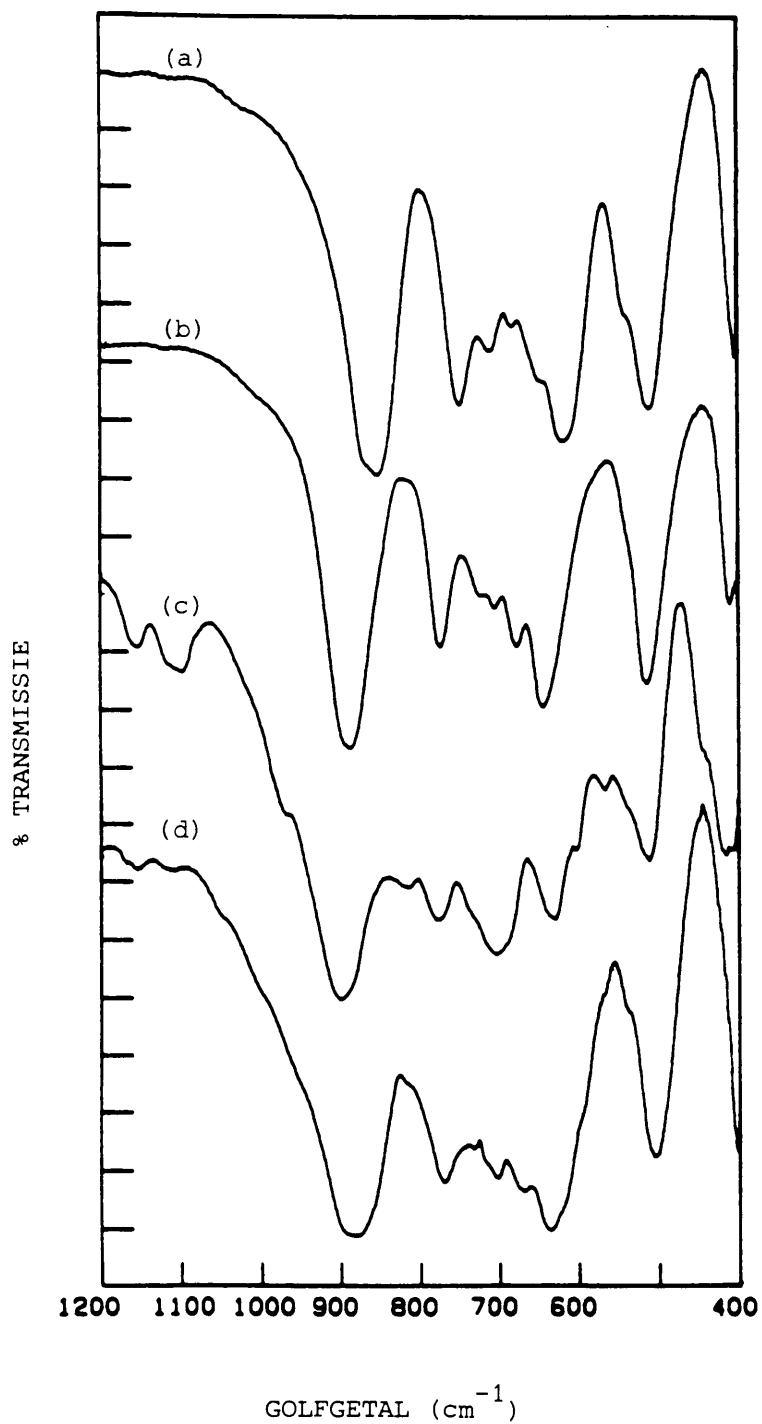
Omdat die (M-F)-bindingslengtes in die matriksisolasiestudies nie bekend is nie, kan geen berekenings van die afstande uit die IR-studie verkry word nie. Die (F-M-F)-bindingshoek wat met ND [10] bepaal is, stem egter goed met die matriksisolasiestudies [76] ooreen. Verder stem die (M-F)-bindingslengtes van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ [10] goed ooreen met die ZnF_2 -waardes [82], Tabel 6.22.

Die (F-M-F)-bindingshoeke en die (M-F)-bindingslengtes wat vir die MF_2 -spesies in die literatuur [76,82] bekend is, kan dus as 'n goeie riglyn gebruik word om die waardes in die $MF_2 \cdot 4H_2O$ -struktuur te bereken.

In die vorige paragrafe is die IR-bande wat die meeste struktuurinligting gee, naamlik ν_{OH} , ν_{OD} , ν_{M-O} en $\nu(MF_2)$, bespreek met die doel om vanuit die bekende kristallografiese waardes van $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ en MF_2 , waardes vir die res van die reeks te bereken. Hieruit is beter toekennings van die IR-bande ook gedoen. In die IR-spektra word behalwe die bespreekte bande, nog ander soos die ν_1 , ν_3 , ν_2 , asook die librasies (ν_L) van watermolekules aangetref. Verder word daar ook botone en kombinasies waargeneem. Die toekenning van die bande gaan dus in die volgende paragrafe bespreek word deur eerstens die laer frekwensiebande en daarna die hoër frekwensiebande te bestuur. Sodoende is dit makliker om botone en kombinasies te identifiseer.

6.4.2.4 Die ν_L -librasies van die watermolekules

Uit die bespreking van die kristalstruktuur (6.3.2.3), is die gevolgtrekking gemaak dat daar tot twaalf librasies kan voorkom. In die bespreking van die librasies van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ (5.3.6) kan egter gesien word dat die verbinding slegs ses librasies besit. Wanneer die gebied tussen 1200 en 400 cm^{-1} by ~ 100 K van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ van naderby beskou word, Fig. 6.15, Tabel 7.7, word afgesien van die twee $\nu(MF_2)$ -vibrasies, nog verskeie ander bande waargeneem. In die geval van Fe en Co word slegs ses bande waargeneem, terwyl daar ongeveer tien bande by die Ni- en Zn-verbindinge onderskei kan word. In die laasgenoemde gevalle word daar ook sterk bande tussen 1200 en 1000 cm^{-1} waargeneem.



FIGUUR 6.15 : IR-spektra tussen 1200 en 400 cm^{-1} by ~ 100 K van

- a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die bande tussen 1200 en 1000 cm^{-1} kan aan kombinasiebande en/of botone van die bande onder 800 cm^{-1} toegeken word. Van die bande in die gebied tussen 950 en 500 cm^{-1} vir die Ni- en Zn-verbindings, kan moontlik ook aan kombinasiebande en/of botone toegeken word. Hieruit volg dus dat daar minder as twaalf librasies voorkom en dat ses bande waarskynlik aan librasies toegeken kan word. In die geval van Ni en Zn gaan die ses bande met die hoogste intensiteit aan die librasies toegeken word, Tabel 6.21. Die voorkoms van ses librasies kan slegs verklaar word deur aan te neem dat daar twee kristallografies verskillende tipe watermolekules met C_1 -liggingsimmetrie in die verbindings voorkom. Dit is dieselfde verklaring as wat voorheen vir $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.3.6) bespreek is. Uit die bespreking is die twee hoogste bande aan die "rocking" ($\nu_{L\rho}$)-, die twee middelste bande aan die "twisting" ($\nu_{L\tau}$)- en die twee laagste bande aan die "wagging" (ν_{Lw})-librasies van twee tipes watermolekules toegeken. Hierdie toekenning kan slegs bevestig word deur HDO- en D_2O -librasies te identifiseer en die $\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{HDO})$ - en $\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{D}_2\text{O})$ -verhoudings te bereken.

In die spektra van die verbindings wat 'n klein hoeveelheid HDO bevat, Fig. 6.6, word 'n addisionele piek in al drie verbindings tussen 460 en 448 cm^{-1} waargeneem. Die band kan slegs van 'n HDO-librasie afkomstig wees. Die band word dus toegeken aan dieselfde librasie wat die $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ band in die ongedeutereerde verbindings lewer, Tabel 6.23. 'n $\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{HDO})$ -verhouding van tussen 1,136 en 1,109 word dan verkry, Tabel 6.23. Hierdie waardes is in goeie ooreenstemming met die teoretiese waarde van 1,09 wat vir die "wagging"-modus voorspel word [36]. Die twee laagste frekwensiebande word dus aan die "wagging"-librasie toegeken. Die vier hoër frekwensiebande moet dus aan die "rocking"- en "twisting"-librasies toegeken word. Die librasies kan moontlik onderskei word deur die $\nu_L(\text{H}_2\text{O})/\nu_L(\text{D}_2\text{O})$ -verhouding te bestudeer. Volgens Eriksson en Lindgren [44] behoort die isotoopverhouding van die "twisting"-librasies tussen 1,35 en 1,41 en die van

TABEL 6.23 : Eksperimentele frekwensies in cm^{-1} en die toekennings van die librasies van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by verskillende temperature. Δ is die verskil in cm^{-1} tussen die waardes by $\sim 100 \text{ K}$ en 296 K .

Spesie	H_2O			HDO	D_2O	$\nu_L(\text{H}_2\text{O}) / \nu_L(\text{HDO})$ $\sim 100 \text{ K}$	$\nu_L(\text{H}_2\text{O}) / \nu_L(\text{D}_2\text{O})$	Toekennings	
	296 K	$\sim 100 \text{ K}$	Δ	$\sim 100 \text{ K}$	$\sim 100 \text{ K}$	$\sim 100 \text{ K}$			
Fe	731	748	17		556		1,345	$\nu_{L\rho}(1,4)$	
		709			522		1,358	$\nu_{L\rho}(2,3)$	
		682			494		1,381	$\nu_{L\tau}(1,4)$	
		645			456		1,414	$\nu_{L\tau}(2,3)$	
		539						$\nu_{L\omega}(1,4)$	
	494	509	15	448		1,136	$\nu_{L\omega}(2,3)$		
Co	760	771	11		572		1,348	$\nu_{L\rho}(1,4)$	
		720			537		1,341	$\nu_{L\rho}(2,3)$	
		703			518		1,357	$\nu_{L\tau}(1,4)$	
		674			472		1,428	$\nu_{L\tau}(2,3)$	
		542						$\nu_{L\omega}(1,4)$	
	492	510	18	460		1,109	$\nu_{L\omega}(2,3)$		
Ni^a		816	13	710				$\nu_{L\rho}(1,4)$	
	768	781							$\nu_{L\rho}(2,3)$
		693							$\nu_{L\tau}(1,4)$
		567					$\nu_{L\tau}(2,3)$		
	499	514	15				$\nu_{L\omega}(1,4)$		
								$\nu_{L\omega}(2,3)$	
Zn	753	769	16		572		1,344	$\nu_{L\rho}(1,4)$	
		720			535		1,346	$\nu_{L\rho}(2,3)$	
		703			500		1,406	$\nu_{L\tau}(1,4)$	
		670			469		1,429	$\nu_{L\tau}(2,3)$	
		537						$\nu_{L\omega}(1,4)$	
		482	504	16	455		1,109	$\nu_{L\omega}(2,3)$	

^aDie toekennings is tentatief aangesien geen bevestiging met behulp van D_2O -substitusie verkry kon word nie.

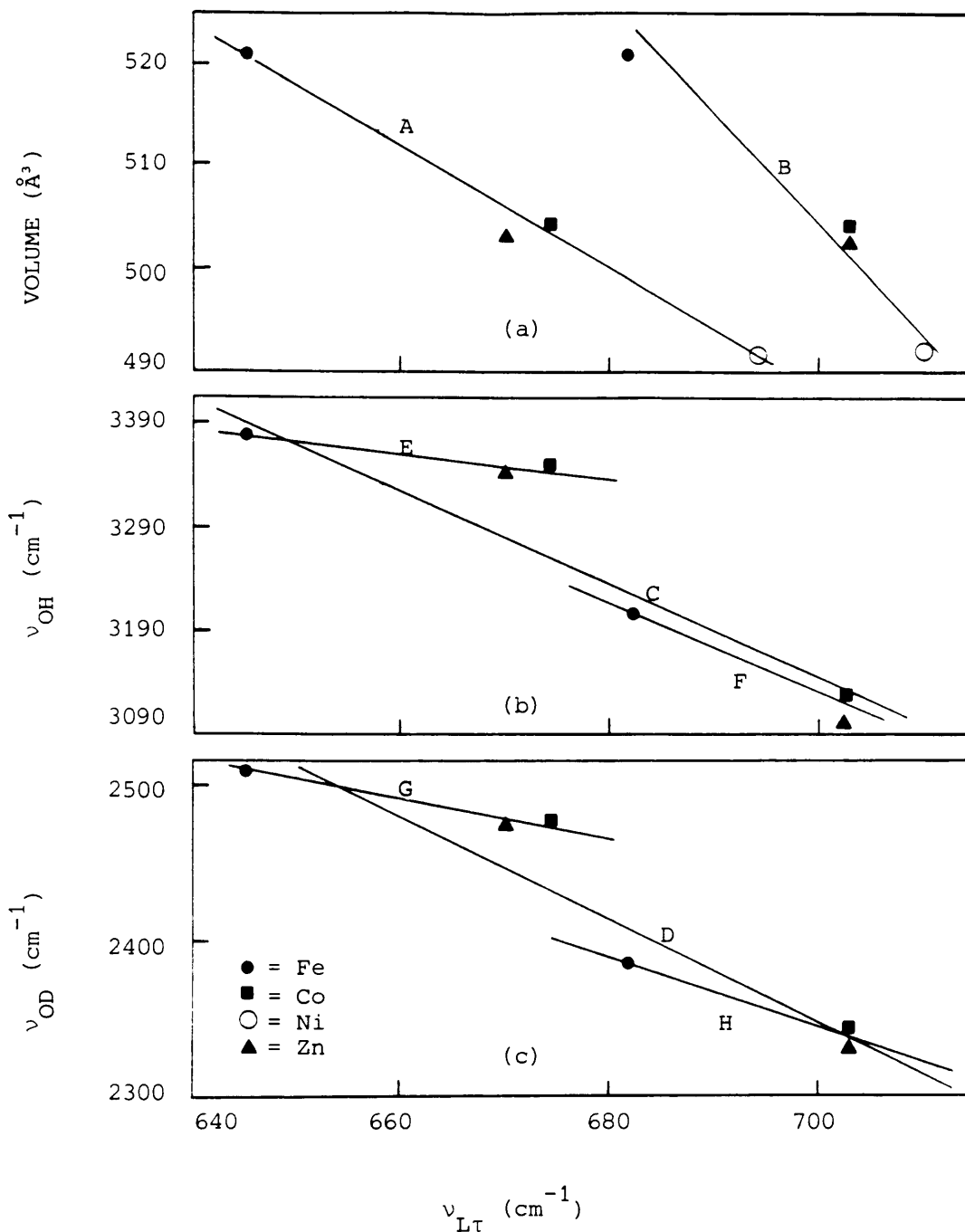
"rocking"-librasies tussen 1,26 en 1,41 voor te kom. Uit Tabel 6.23 kan gesien word dat die twee middelste frekwensie librasies 'n isotoopverhouding van tussen 1,357 en 1,429 besit. Die twee bande kan dus aan die "twisting"-librasies toegeken word. Die twee hoër energiebande moet dus aan die "rocking"-librasies toegeken word. In die geval word 'n isotoopverhouding van tussen 1,341 en 1,358 verkry. Die laer isotoopverhouding van die "rocking"-librasies tot die van die "wagging"-librasies stem goed ooreen met die laer waardes wat teoreties deur Eriksson en Lindgren [44] voorspel is.

Die ses librasies van die gekoördineerde watermolekules in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) bestaan dus uit twee stelling "rocking"-, "twisting"- en "wagging"-librasies. Die librasiefrekwensies varieer as volg: $\nu_{L\rho} > \nu_{L\tau} \gg \nu_{L\omega}$. Dieselfde volgorde van die librasies word in die gekoördineerde watermolekules van die reeks $MCl_2 \cdot xH_2O$. ($M = Fe, Co, Ni$; $x = 4,6$) wat deur Diatto *et al.* [45] gerapporteer is, gevind. Volgens Eriksson en Lindgren [44] word die volgorde waargeneem by H_2O -molekules wat trigonale simmetrie besit. Hierdie resultaat is dus goed verenigbaar met die kristalstruktuur wat vir $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ bepaal is, aangesien die H_2O -molekules in die struktuur hoofsaaklik trigonale struktuur besit (6.2.2). Dit bevestig dus dat daar twee kristallografies verskillende tipes watermolekules, wat elk 'n lae simmetrie (C_s of C_1) bevat, in die kristalle voorkom.

Die twee stelling librasies kan aan die twee tipes watermolekules wat voorheen bespreek is (6.2.2), toegeken word. Gewoonlik word hoër librasiefrekwensies aan sterker waterstofbindings en/of sterker metaalsuurstofbindings gekoppel [8,28,37]. Die twee tipes watermolekules verskil egter grootliks as gevolg van die groot verskil in die waterstofbindingsterkte. Die stel librasies wat by hoër frekwensies voorkom, word dus aan die sterk waterstofgebinde $H_2O(1,4)$ -molekules toegeken. Die laer frekwensie librasies word aan die $H_2O(2,3)$ -molekules toegeken.

Dit is bekend dat die "twisting"-librasie goed met die eenheidselvolume en die ν_{OH} korreleer [37]. Gewoonlik word 'n toename in die librasiefrekwensie met afname in die eenheidselvolume en $\nu_{OH,OD}$ verkry [37]. Die verbande is ondersoek deur die librasiefrekwensies teen die eenheidselvolume en die gemiddelde $\nu_{OH,OD}$ van elke tipe watermolekules in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ te stip, Fig. 6.16, Tabel 6.24 en reguitlyne op die data te pas, Tabel 6.25. Goeie reglynige verbande word tussen die eenheidsvolume en die ν_{LT} -librasie verkry, Fig. 6.18(a) A, B. In die grafieke van ν_{OH} en ν_{OD} teen ν_{LT} word swakker passings verkry indien een lyn deur al die punte gepas word, Fig. 6.16 (b, c) C, D. Uit die rangskikkings van die punte in die twee grafieke wil dit egter voorkom asof reguitlyne slegs deur die punte van dieselfde tipe watermolekules gepas moet word, Fig. 6.16 (b,c) E, F, G, H. Alhoewel minder punte in die passing van lyne E, F, G, H as lyne C, D gebruik is, is lyne E en F, G en H gebruik om die gemiddelde ν_{OH^-} en ν_{OD^-} -frekwensies van die Ni-analoog te bereken, Tabel 6.24. Die ν_{OH^-} en ν_{OD^-} -frekwensies word hoofsaaklik deur die waterstofbinding bepaal en daarom dui die reglynige verbande tussen ν_{OH} en ν_{OD} teen ν_{LT} , dat die verskil in ν_{LT} ook aan die verskil in waterstofbinding toegeskryf kan word.

In die literatuur word die verskil in die librasiefrekwensies ook aan die verskil in $R(M-O)$ of die verskil in ν_{M-O} [28] toegesien. In die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ word vier (M-O)-afstande, vier ν_{M-O} -vibrasies en slegs twee librasies van elke soort waargeneem. Indien die gemiddelde (M-O)-afstand van elk van die tipes watermolekules bereken word, word in die geval van Zn twee identiese waardes van 2,11 Å verkry. Geen korrelasie tussen die librasies en $R(M-O)$ of die gemiddelde $R(M-O)$ kan dus verkry word nie. Dieselfde geld vir die korrelasie tussen die librasies en ν_{M-O} . Die librasiefrekwensie word dus nie deur die (M-O)-afstand bepaal nie, maar wel deur die sterkte van die waterstofbinding.



FIGUUR 6.16 : Stippings van die
 a) eenheidselvolume,
 b) gemiddelde ν_{OH} -frekwensie en
 c) gemiddelde ν_{OD} -frekwensies teen die ν_{LT} -librasie-
 frekwensies.

Lyne A,E en G is gebruik om waardes van die $H_2O(1,4)$ -molekules met mekaar te verbind, terwyl lyne B,F en H gebruik is vir die $H_2O(2,3)$ -molekules.

TABEL 6.24 : Eksperimentele en berekende gemiddelde ν_{OH^-} en ν_{OD} -frekwensies van $H_2O(1,4)$ en $H_2O(2,3)$ sowel as die ν_{LT} -frekwensies in cm^{-1} en die eenheidselvolume in \AA^3 van die reeks $MF_2 \cdot 4(H_2O, HDO)$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) wat in Fig. 6.16 gebruik is.

Spesie	ν_{OH}		ν_{OD}		ν_{LT}		Volume (\AA^3)
	$H_2O(2,3)$	$H_2O(1,4)$	$H_2O(2,3)$	$H_2O(1,4)$	$H_2O(1,4)$	$H_2O(2,3)$	
Fe	3378	3205	2507	2379	682	645	521
Co	3352	3125	2478	2344	703	674	504
Zn	3344	3099	2474	2333	703	670	503
Ni	3326 ^a	3080 ^a	2453 ^a	2325 ^a	710	693	492

^aHierdie waardes is bereken uit die reglynige verbande tussen ν_{OH} , ν_{OD} en ν_{LT} in Fig. 6.16 en Tabel 6.25.

TABEL 6.25 : Koëffisiënte van die reguitlyne wat in Fig. 6.16 gepas is.

lyne	a	b
A	908 (\AA^3)	-0,601 ($\text{\AA}^3\text{cm}$)
B	1180 (\AA^3)	-0,968 ($\text{\AA}^3\text{cm}$)
C	6750 (cm^{-1})	-5,15
D	4600 (cm^{-1})	-3,21
E	4060 (cm^{-1})	-1,06
F	6230 (cm^{-1})	-4,43
G	3220 (cm^{-1})	-1,11
H	3690 (cm^{-1})	-1,93

In die gebied tussen 1200 en 950 cm^{-1} word swakker bande in veral die Ni- en Zn-verbindings waargeneem. Hierdie bande kan moontlik aan botone of kombinasiebande van die bande onder 1000 cm^{-1} toegeken word. Moontlike kombinasies en/of botone van die bande gaan dus vervolgens bespreek word.

6.4.2.5 Kombinasies en botone van die bande laer as 1000 cm^{-1}

Alle moontlike botone van die bande laer as 1000 cm^{-1} by ~ 100 K is bereken deur die frekwensies te verdubbel, Tabel 6.26. Verder is moontlike kombinasies bereken deur koppeling tussen MF_2 -spesies en koppeling tussen die librasies en moontlik ook die translasiemodusse ($\nu_{\text{M-O}}$) toe te laat, Tabel 6.27. Die kortste afstande tussen watermolekules is tussen verskillende tipe watermolekules van verskillende $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -molekules. Die grootste koppeling word dus tussen modusse van die $\text{H}_2\text{O}(_{1,4})$ en $\text{H}_2\text{O}(_{2,3})$ verwag. Slegs die kombinasies word dus in Tabel 6.27 weergegee. Uit Tabele 6.26 en 6.27 kan die bande tussen 1170 en 890 cm^{-1} in die Ni- en Zn-verbindings aan verskeie botone en/of kombinasiebande toegeken word. Volgens Lutz en Christian [37] word daar geen koppeling tussen die "wagging"- en "twisting"-librasies en die interne en translasiemodusse verkry nie. Die "rocking"-librasies kan egter met die interne- en translasiemodusse koppel. Gewoonlik word min koppeling met die interne modusse en baie koppeling met die translasiemodusse verkry. Slegs een translasiemodus is by ~ 100 K bekend en daarom is dit baie moeilik om 'n eenduidige toekenning te maak. Goeie ooreenkomste word tussen die bande tussen 1170 en 890 cm^{-1} en die kombinasies tussen die librasies van $\text{H}_2\text{O}(_{2,3})$ en die $\nu_{\text{M-O}}(_{3})$ -vibrasie verkry, Tabel 6.27. Dit is bekend dat die librasies onderling met mekaar kan koppel indien die H_2O -molekules lae simmetrie besit [44]. 'n H_2O -molekule met 'n lae simmetrie, soos die $\text{H}_2\text{O}(_{2,3})$ -molekules in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kan dus drie librasies met ongeveer dieselfde eienskappe lewer. Die sterk koppeling tussen die

TABEL 6.26 : Berekende botone in cm^{-1} van die bande tussen 1000 en 400 cm^{-1} by $\sim 100 \text{ K}$ van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Die waardes is verkry deur die fundamentele frekwensies te verdubbel.

Fe		Co		Ni		Zn		Toekenning
Funda- menteel	Bere- ken	Funda- menteel	Bere- ken	Funda- menteel	Bere- ken	Funda- menteel	Bere- ken	
851	1702	881	1762	907	1814	877	1754	$\nu_3(\text{MF}_2)$
748	1496	771	1542	816	1632	769	1538	$\nu_{L\rho}(1,4)$
709	1418	720	1440	781	1562	720	1440	$\nu_{L\rho}(2,3)$
682	1364	703	1406	710	1420	703	1406	$\nu_{L\tau}(1,4)$
645	1290	674	1348	693	1386	670	1340	$\nu_{L\tau}(2,3)$
618	1236	641	1282	635	1270	636	1272	$\nu_1(\text{MF}_2)$
539	1078	542	1084	567	1134	537	1074	$\nu_{Lw}(1,4)$
509	1018	510	1020	514	1028	504	1008	$\nu_{Lw}(2,3)$
		412	824	419	838			ν_{M-O}

"rocking"-librasie en die translasiemodusse kan dus ook by die H_2O -molekules wat lae simmetrie besit, koppeling tussen die oorblywende twee librasies en die translasiemodusse tot gevolg hê. Die bande tussen 1170 en 890 cm^{-1} in die Ni- en Zn-verbindings word dus tentatief aan die kombinasie tussen al drie librasies van $\text{H}_2\text{O}(2,3)$ en die $\nu_{M-O}(3)$ toegeken.

In die spektra van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word baie swak bande tussen 1500 cm^{-1} en 1200 cm^{-1} waargeneem. Uit Tabela 6.26 en 6.27 kan gesien word dat verskeie botone en/of kombinasies in die gebied kan voorkom. Geen spesifieke toekenning gaan dus gemaak word nie.

TABEL 6.27 : Berekende en eksperimentele kombinasies in cm^{-1} tussen $\nu(\text{MF}_2)$, ν_L en $\nu_{\text{M-O}}$ van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by $\sim 100 \text{ K}$.

Fe			Co			Ni			Zn			Toekenning	
Bereken			Bereken			Bereken			Eks.	Bereken			
Fund.	Fund.	Komb.	Fund.	Fund.	Komb.	Fund.	Fund.	Komb.		Fund.	Fund.		Komb.
851	618	1469	881	641	1522	907	635	1542		877	636	1513	$\nu_3(\text{MF}_2) + \nu_1(\text{MF}_2)$
748	709	1457	771	720	1491	816	781	1597		769	720	1489	$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{L\rho}^{(2,3)}$
	645	1393		674	1445		693	1509			670	1439	+ $\nu_{L\tau}^{(2,3)}$
	509	1257		510	1281		514	1330			504	1273	+ $\nu_{Lw}^{(2,3)}$
682	709	1391	703	720	1423	710	781	1491		703	720	1423	$\nu_{L\tau}^{(1,4)} + \nu_{L\rho}^{(2,3)}$
	645	1327		674	1213		693	1403			670	1373	+ $\nu_{L\tau}^{(2,3)}$
	509	1191		510	1262		514	1224			504	1207	+ $\nu_{L\tau}^{(2,3)}$
539	709	1248	542	720	1216	567	781	1348		537	720	1257	$\nu_{Lw}^{(1,4)} + \nu_{L\rho}^{(2,3)}$
	645	1184		674	1052		693	1260			670	1207	$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{L\tau}^{(2,3)}$
	509	1048	771	510	1183		514	1081			504	1041	$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{Lw}^{(2,3)}$
			703	412	1115	816	419	1235					$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
			542	412	954	710	419	1129					$\nu_{L\tau}^{(1,4)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
			720	412	1132	567	419	986					$\nu_{L\tau}^{(1,4)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
			674	412	1086	781	419	1200	1148				$\nu_{L\rho}^{(2,3)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
			510	412	922	693	419	1112					$\nu_{L\tau}^{(2,3)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
				412		514	419	933					$\nu_{Lw}^{(2,3)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$
						816	~ 345		1111				$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{\text{M-O}}^{(1,4)}$
						816	~ 328		1094				$\nu_{L\rho}^{(1,4)} + \nu_{\text{M-O}}^{(1,4)}$
						781	~ 237		968				$\nu_{L\rho}^{(2,3)} + \nu_{\text{M-O}}^{(2,3)}$

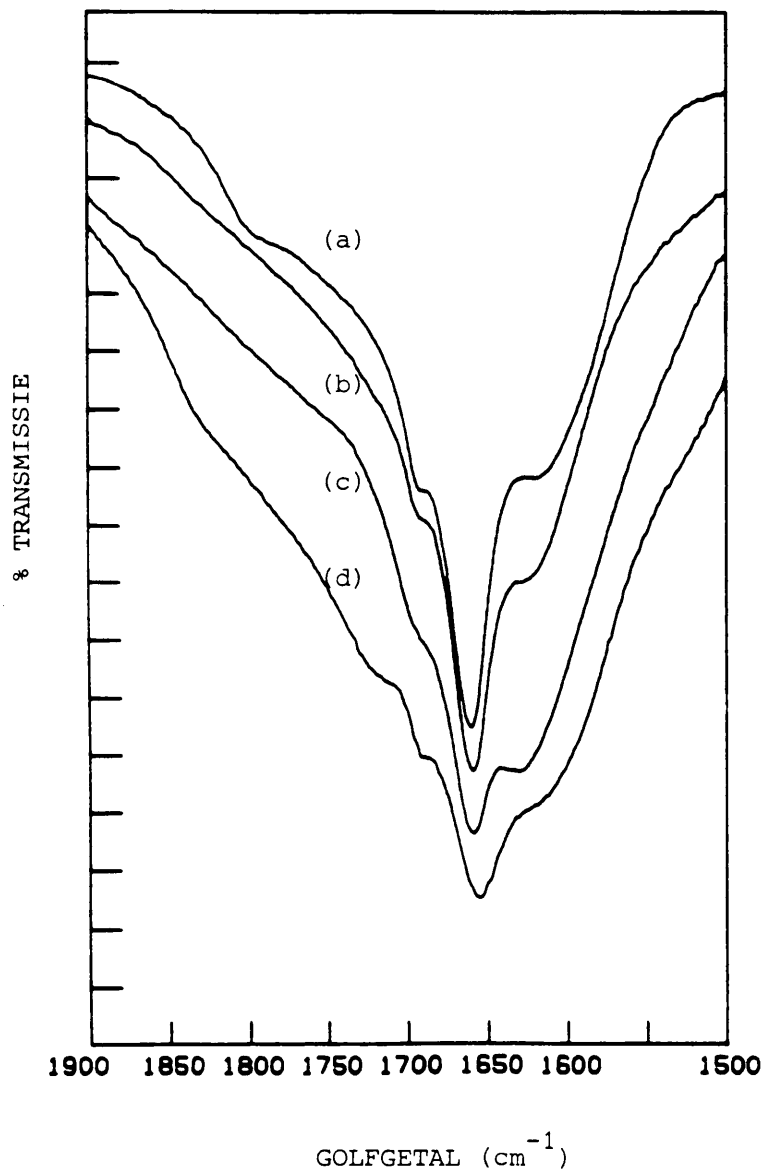
In die gebied tussen 1800 en 1600 cm^{-1} word die H_2O -buigvibrasie van watermolekules gewoonlik waargeneem [8]. Dit is egter ook moontlik dat die botone van $\nu_{L\rho}$ en $\nu_3(\text{MF}_2)$ in die gebied kan voorkom, Tabel 6.26. Die toekenning van die H_2O -buigvibrasie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ word dus vervolgens bespreek.

6.4.2.6 Die H₂O-, HDO- en D₂O-buigvibrasies

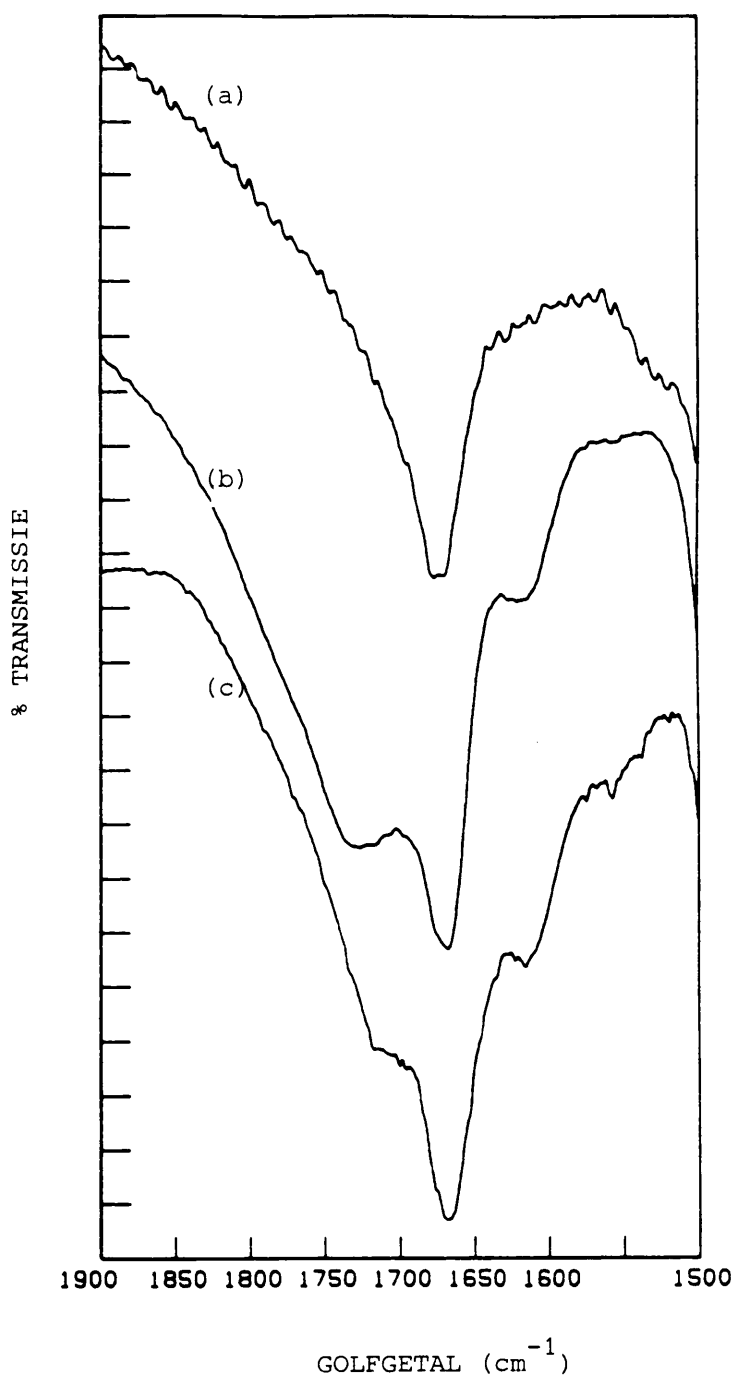
Soos voorheen bespreek (6.3.2.2), kan die (M-O)-afstand sowel as die waterstofbindingsterkte die toekenning van die buigvibrasie (ν_2) beïnvloed.

In die eerste geval word vier en in die tweede geval word twee ν_2 -bande verwag. Wanneer $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by ~ 100 K van naderby beskou word, Fig. 6.17, word meer as twee bande by al die verbindings waargeneem. In die geval van Fe kan vier bande duidelik onderskei word. By die Co- en Ni-verbindings kan twee skouers in die hoë frekwensiegebied, 1900 tot 1700 cm^{-1} , onderskei word. In die Zn-verbinding word daar drie skouers in die gebied waargeneem. Van die hoër frekwensie skouers wat in die verbinding voorkom, kan moontlik aan die botoon van die $\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasie toegeskryf word, Tabel 6.26. Die skouer wat by die hoogste frekwensies voorkom, naamlik 1799 cm^{-1} vir Fe en 1835 cm^{-1} vir Zn is egter baie hoër as die $2\nu_2(\text{MF}_2)$ -waardes van 1702 en 1754 cm^{-1} onderskeidelik. Die band kan dus slegs as 'n $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasie verklaar word. Geen ander botoon of kombinasieband word in die gebied tussen 1700 en 1600 cm^{-1} verwag nie, Tabelle 6.26,27. Van al die bande in die gebied tussen 1900 en 1600 cm^{-1} kan slegs een band, naamlik by ~ 1700 cm^{-1} moontlik aan 'n botoon, naamlik $2\nu_3(\text{MF}_2)$, toegeken word. Die $2\nu_1(\text{MF}_2)$ -vibrasie word egter nie in een van die spektra waargeneem nie. Die bestaan van 'n sterk $2\nu_3(\text{MF}_2)$ -vibrasie kan dus bevraagteken word. Die vier bande in die gebied tussen 1900 en 1500 cm^{-1} word dus tentatief aan die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasie van die H₂O-molekules toegeken. Dit impliseer dat die (M-O)-afstand die grootste rol speel in die bepaling van ν_2 -frekwensies.

Die invloed van $R(\text{M-O})$ op die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -frekwensies is ondersoek deur $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ van die ongekoppelde verbindings, Fig. 6.18, as 'n funksie van $R(\text{M-O})$, Fig. 6.19(a), en as 'n funksie van $\nu_{\text{M-O}}$ by 296 K, Fig. 6.19(b) te stip. Die gekoppelde en ongekoppel-



FIGUUR 6.17 : IR-spektra by ~ 100 K tussen 1900 en 1500 cm^{-1} van
a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



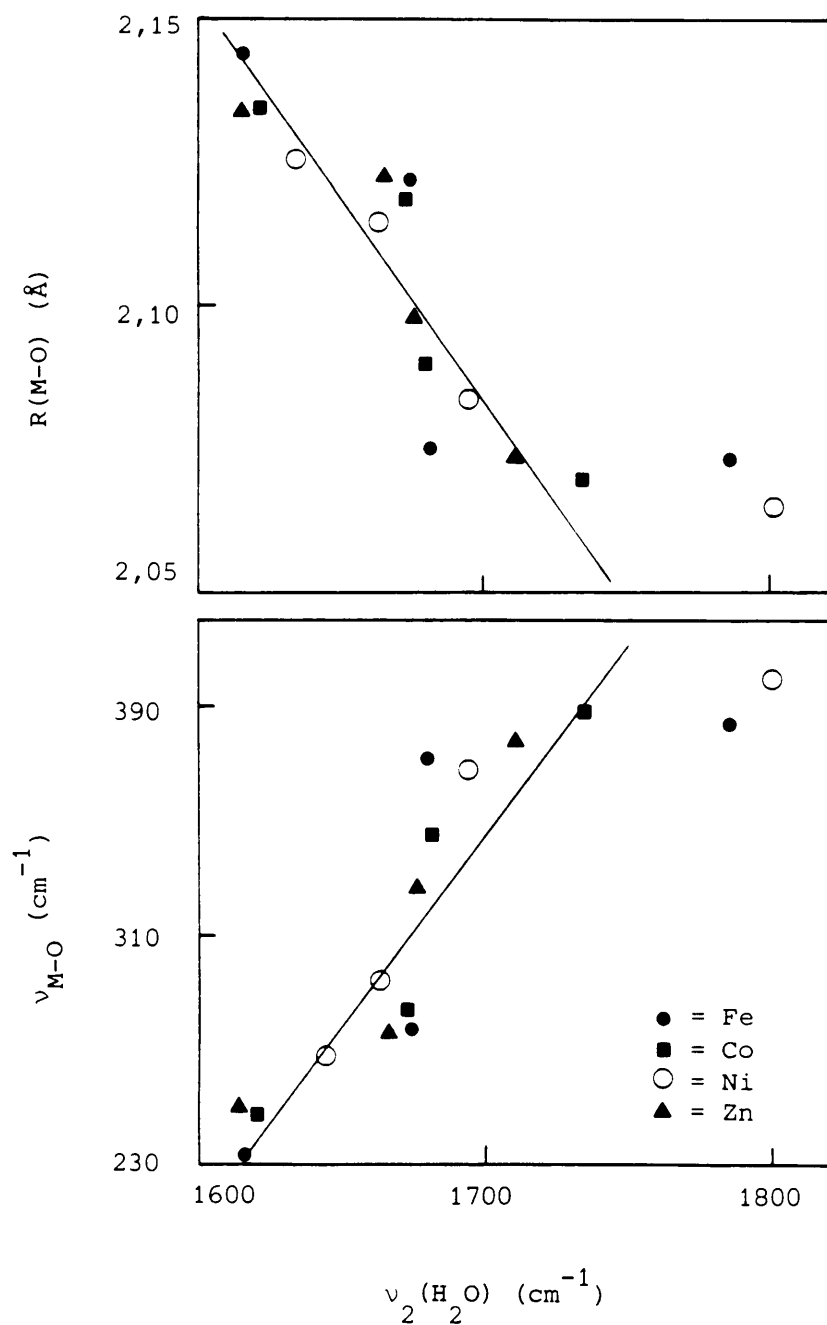
FIGUUR 6.18 : IR-spektra by ~ 100 K tussen 1900 en 1500 cm^{-1} van ~ 80 % gedeutereerde

a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

c) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$.

Die spektrum in (a) is verkry vanaf 'n KBr-skyf wat min monster bevat. Die hoë ruisvlak sowel as die moeilike onderskeibaarheid van die bande kan hieraan toegeskryf word.



FIGUUR 6.19 : Stippings van

a) (M-O)-afstande $R(M-O)$ en

b) (M-O)-vibrasies ν_{M-O} by 296 K teen die ongekoppelde $\nu_2(H_2O)$ -vibrasies.

In die geval van Ni is $\nu_2(H_2O)$ van die ongedeutereerde verbinding gebruik.

de $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes word saam met die $R(M-O)$ en ν_{M-O} -waardes in Tabel 6.28 weergegee. Uit Fig. 6.19(a,b) kan gesien word dat daar wel 'n verband tussen $R(M-O)$ en $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ en ν_{M-O} en $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ bestaan. In die eerste geval word 'n afname in $R(M-O)$ met toename in $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ verkry, terwyl ν_{M-O} toeneem met toename in $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$. Hierdie verbande bevestig die aanname dat die vier bande tussen 1900 en 1600 cm^{-1} aan $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ behoort en dat die frekwensie van die bande deur die $(M-O)$ -afstand bepaal word. Uit die toekenning in Tabel 6.28 kan gesien word dat die twee verwronge watermolekules $\text{H}_2\text{O}(\text{,},\text{,})$, by die hoogste en laagste $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -frekwensies voorkom. Uit Fig. 6.17 en 6.18 kan verder gesien word dat die hoogste en laagste $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande breër en swakker as die res is. Dit is dus goed verenigbaar met die toekenning wat in Tabel 6.28 gedoen is.

Die liniariteit van die passing in Fig. 6.19 is laag. Bo en behalwe die invloed van $R(M-O)$ op $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$, is daar dus nog ander effekte wat die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ beïnvloed. 'n Verskeidenheid effekte soos waterstofbinding [30], dinamiese koppeling [18] asook die HOH-hoeke [42] kan die posisie van die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande beïnvloed. Op die stadium kan die bydrae van die effekte nie eenduidig bepaal word nie. Dinamiese koppeling is egter beperk deurdat ongekoppelde $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes in Fig. 6.19 gebruik is. Ongekoppelde $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies word gewoonlik by hoër frekwensies as die gekoppelde frekwensies waargeneem. 'n Gemiddelde opwaartse verskuiwing van $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ is vir 21 verskillende hidrate deur Falk [30] gerapporteer. Die verskuiwing wat dinamiese koppeling op $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ uitoefen, is uit Tabel 6.28 bepaal en word in Tabel 6.29 weergegee. Die verskuiwings (Δ) is bereken deur die ongekoppelde waarde van die gekoppelde waarde af te trek. Uit Tabel 6.29 kan gesien word dat die meeste gekoppelde frekwensies na laer ongekoppelde frekwensies verskuif. Slegs $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(\text{,})$ gee konstant 'n verskuiwing na hoër frekwensies. Op die stadium kan geen verklaring vir die groot afwaartse verskuiwings gegee word nie.

TABEL 6.28 : Frekwensies in cm^{-1} van die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies by ~ 100 K van $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en van $\text{MF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ($\sim 80\%$ D) asook die (M-O)-afstande in Å en die $\nu_{\text{M-O}}$ -vibrasie in cm^{-1} by 296 K.

Fe			Co			Ni			Zn			Toekenning			
$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$		R(M-O)	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$		R(M-O)	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$		R(M-O)	$\nu_{\text{M-O}}$				
H_2O	D_2O			H_2O	D_2O			H_2O		H_2O	D_2O				
1799	1785	2,073	384	1819	1733	2,070	390	1800	2,066	399	1835	1710	2,074	380	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_3)$
1691	1681	2,075	378	1691	1679	2,090	346	1694	2,084	359	1691	1676	2,098	328	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_4)$
1663	1674	2,122	277	1662	1672	2,119	284	1662	2,115	293	1658	1666	2,123	276	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_1)$
1662	1615	2,143	231	1627	1620	2,135	249	1633	2,126	269	1603	1616	2,135	250	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_2)$

TABEL 6.29 : Verskuiwings (Δ) in cm^{-1} tussen die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes in $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes in $\text{MF}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ ($\sim 80\%$ D) asook die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -frekwensie in cm^{-1} van $\text{MF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ ($\sim 80\%$ D).

Fe			Co			Zn			Toekenning
H_2O	D_2O	Δ	H_2O	D_2O	Δ	H_2O	D_2O	Δ	
1799	1785	14	1819	1733	86	1835	1710	125	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_3)$
1691	1681	10	1691	1679	12	1691	1676	15	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_4)$
1663	1674	-11	1662	1672	-10	1658	1666	-8	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_1)$
1622	1615	7	1627	1620	7	1603	1616	-13	$\text{H}_2\text{O}(\text{ }_2)$

Die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})_{(3)}$ - en $\nu_2(\text{H}_2\text{O})_{(4)}$ -buigvibrasies word by baie hoë frekwensies waargeneem. Sover vasgestel kan word is die ongekoppelde $\nu_2(\text{H}_2\text{O})_{(3)}$ -frekwensies in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, naamlik van 1785 tot 1710 cm^{-1} , van die hoogste wat nog vir 'n kristalhidraat gerapporteer is [10,30,42]. Baie hoë $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes, naamlik 1706 en 1684 cm^{-1} is ook deur Lutz *et al.* [42] vir die stronsium- en bariumhidroksiedmonohidrate gerapporteer. Die outeurs verklaar die hoë $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -waardes aan die hand van klein HOH-hoeke van 100° en 103° respektiewelik. In die $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -struktuur word HOH-hoeke tussen 106° en 111° egter waargeneem [10]. In die geval van $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan die hoë $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies dus nie aan die hand van klein HOH-hoeke verklaar word nie en word dit tentatief aan die invloed van waterstofbinding toegeskryf.

In die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies word daar dus geen splitsing as gevolg van dinamiese koppeling verkry nie. Slegs splitsing as gevolg van statiese koppeling word verkry. Hierdie splitsing is hoofsaaklik van die (M-O)-afstande afhanklik, maar word ook effens deur die waterstofbinding beïnvloed.

Die $\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -vibrasies, Fig. 6.7 en Tabel 6.9, besit kleiner splitsings as die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies. Net soos in die geval van H_2O word vier $\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -bande waargeneem. Hierdie bande kan ook opgedeel word in twee hoër energiekouers, 'n skerp piek en 'n laer frekwensie skouer. Die ooreenkomste is verder ondersoek deur die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -verhouding van al die bande te bereken, Tabel 6.30. Die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -verhoudings varieer tussen 1,346 en 1,379 en vergelyk goed met 'n waarde van $\sim 1,36$ wat uit die literatuur verkry is [8,88]. Die data ondersteun dus die toekenning van die vier bande tussen 1900 en 1600 cm^{-1} aan die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies.

Die $\nu_2(\text{HDO})$ -vibrasies is 'n aanduiding van die simmetrie van die watermolekules [8]. In die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word vier $\nu_2(\text{HDO})$'s waargeneem, Fig. 6.7 en Tabelle 6.9,30. Dit dui op

TABEL 6.30 : Frekwensies in cm^{-1} van die ongekoppelde buigvibrasie (ν_2) van H_2O , HDO en D_2O sowel as die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{HDO})$ - en $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -verhoudings van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{HDO}, \text{D}_2\text{O})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) by ~ 100 K.

Fe					Co					Zn					Toe- ken- ning
H_2O	HDO	D_2O	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{HDO})$	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$	H_2O	HDO	D_2O	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{HDO})$	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$	H_2O	HDO	D_2O	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{HDO})$	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$	
1785	1530	1319	1,167	1,353	1733	1578	1268	1,098	1,367	1710	1580	1270	1,082	1,346	$\nu_2(,)$
1681	1494	1243	1,125	1,352	1679	1494	1243	1,123	1,351	1676		1240		1,352	$\nu_2(,)$
1674	1474	1219	1,136	1,373	1672	1474	1221	1,134	1,369	1666		1219		1,367	$\nu_2(,)$
1615	1438	1192	1,123	1,355	1620	1432	1188	1,131	1,364	1616		1172		1,379	$\nu_2(,)$

ten minste vier OH-lengtes [8]. In die $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -kristalstruktuur word daar sewe (O-H)-lengtes verkry [10], wat rofweg in vier groepe met dieselfde lengte verdeel kan word. (O-H)-lengtes in so groep verskil met $\sim 0,01$ Å terwyl die groepe met tussen 0,01 en 0,035 Å varieer. Die waarneming van slegs vier $\nu_2(\text{HDO})$ -bande kan dus aan die vier groepe OH-lengtes in die $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -kristalstruktuur toegeken word. Die splitsing tussen die bande is gewoonlik 'n aanduiding van die distorsie van die H_2O -molekules [8]. Volgens die maksimum splitsing in die $\nu_2(\text{HDO})$ -vibrasies van die Fe- en Co-verbindings van 92 en 146 cm^{-1} onderskeidelik, behoort die H_2O -molekules in die Co-verbinding 'n groter mate van distorsie te toon. Uit die $\nu_{\text{OH,OD}}$ -vibrasies is egter bereken dat die watermolekules in die Fe-verbinding laer simmetrie besit as die in die Co-verbinding, Tabel 6.11. 'n Moontlike verklaring daarvoor is dat die $\nu_2(\text{HDO})$ -vibrasies van Fe baie breed is en piektoekenning bemoeilik.

Indien die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasie van die reeks onderling vergelyk word, Fig. 6.17 en Tabela 6.28,30, kan gesien word dat die twee bande by ~ 1660 en $\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ in die gekoppelde spektra baie min in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ van mekaar verskil. By die Zn-verbinding word 'n effens kleiner waarde ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ kleiner) vir die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_1)$ -vibrasie by 1658 cm^{-1} waargeneem. Die bande by ~ 1620 en $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ verskil ook baie tussen die bindings in die reeks. Hierdie klein verskille in die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_1, _4)$ en die groot verskille in die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_2, _3)$ tussen die verskillende bindings in die reeks, kan moontlik verklaar word deur die waterstofbinding en die eenheidseldimensies in aanmerking te neem. Soos voorheen bespreek (6.2.3) word die sterkste waterstofbindings in die b-as en bc-vlak verkry. Hierdie asse (b, c) verskil ook die minste in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.2.4). Die kleinste verskil in die (M-O)-afstande tussen verskillende bindings in die reeks word dus vir spesies in die b- en c-asse verwag. Die (M-O($_1$))- en (M-O($_4$))-bindings word in die bc-vlak verkry. Die (M-O($_1$))-afstande wat uit die $\nu_{\text{M-O}}$ -vibrasies bereken is, Tabel 6.19, toon klein verskille ($\sim 0,008 \text{ \AA}$) in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dit is in ooreenstemming met die klein verskille wat vir die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_1)$ -vibrasie waargeneem is. Die (M-O($_4$))-afstande verskil egter heelwat en kan nie goed met die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_4)$ -vibrasie vergelyk word nie. Die groot verskille in $R(\text{M-O}(_2))$ vergelyk ook goed met die groot verskille in die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_2)$ -vibrasies. Verder word klein verskille in $R(\text{M-O}(_3))$ waargeneem, terwyl $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_3)$ groot verskille lewer.

Wanneer die (M-O)-afstande in die reeks dus met die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies van die reeks vergelyk word, word goeie ooreenkomste vir die twee laer energie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies, naamlik $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_1)$ en $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_2)$, verkry. Die hoër ν_2 -frekwensies toon egter geen korrelasie nie. Hieruit wil dit dus voorkom asof $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_1, _2)$ meestal deur die (M-O)-afstande beïnvloed word. Die hoër energie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_3, _4)$ -vibrasies word daarenteen meer deur ander effekte beïnvloed.

6.4.2.7 Die ν_1 - en ν_3 -rekvibrasies van die watermolekules

In die $MF_2 \cdot 4H_2O$ -struktuur word vier tipes watermolekules aange-
getref. Elkeen van die tipes watermolekules behoort 'n simme-
triese- en asimmetriese rekvibrasie, naamlik ν_1 en ν_3 , in die
gebied tussen 3500 en 2900 cm^{-1} vir H_2O en 2600 en 2200 cm^{-1}
vir D_2O te lewer. In die gebiede is die ν_{OH^-} en ν_{OD^-} -vibrasies
van die ongekoppelde OH- en OD-spesies waargeneem (6.4.2.1).
In die bogenoemde gebiede behoort daar dus agt bande wat aan
vier ν_1 en vier ν_3 -vibrasies toegeken kan word, voor te kom.

In bogenoemde gebiede word die $2\nu_2(H_2O, D_2O)$ ook gewoonlik
waargeneem [71,89]. Aangesien daar vier ν_2 -vibrasies toegeken
is, behoort daar dus vier botone in die betrokke gebiede voor
te kom. Die toekenning van die bande in die gebied kan verder
gekompliseer word indien Fermi-resonansie tussen die botone
van ν_2 - en die ν_1 - en ν_3 -vibrasies ontstaan [74,90,91]. Evans
[91] het aangetoon dat wanneer 'n botoon van 'n skerp vibrasie
in dieselfde omgewing as 'n breër fundamentele vibrasie van
dieselfde simmetrie voorkom, Fermi-interaksie kan plaasvind om
'n negatiewe absorpsie te gee (Evans put, "Evans hole"). Die
toekenning van $2\nu_2$ -bande in die ν_1 -vibrasie gebied word be-
moelijk deurdat verskeie bande en sogenaamde "Evans putte" kan
voorkom. In die vorige hoofstuk (5.3.5) is die $2\nu_2$ -vibrasies
as gevolg van bandwydte oorwegings aan die twee laagste bande
in die onderskeie H_2O - en D_2O -rekvibrasiegebiede toegeken.
Die toekennings is gebruik om die $2\nu_2(HDO)$ -waardes te bereken.
Hierdie berekende waardes het baie swak met die eksperimentele
 $2\nu_2(HDO)$ -frekwensies gekorreleer. Aangesien die
 $2\nu_2(HDO)$ -vibrasies egter nie naby ander fundamentele vibrasies
voorkom nie, kan dit goed toegeken kan word. In die bespre-
king gaan die $2\nu_2(HDO)$ -vibrasies dus gebruik om die
 $2\nu_2(H_2O, D_2O)$ te bereken. Hierdie berekening is analoog aan
die afskattingsmetode wat voorheen bespreek is (5.3.5). Die
waardes van $2\nu_2(HDO)$ van die Fe- en Co-verbinding is uit

TABEL 6.31 : Eksperimentele en berekende frekwensies in cm^{-1} van die anharmoniese en harmoniese ν_2 - en $2\nu_2$ -vibrasies van H_2O , HDO en D_2O in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by $\sim 100 \text{ K}$.

Spesie		Anharmonies		Harmonies		Anharmonisiteit		Toekenning	
M		Eksperimentele waardes	Bereken	Bereken uit eksperimentele waardes	Bereken uit G-matriks	Bereken uit eksperimentele waardes	Bereken uit G-matriks		
Fe	H_2O	1785						$\nu_2(3)$	
		1681			1727			$\nu_2(4)$	
		1674			1694			$\nu_2(1)$	
		1615						$\nu_2(2)$	
	HDO	1530						$\nu_2(3)$	
		1494		1529				$\nu_2(4)$	
		1474		1489				$\nu_2(1)$	
		1438						$\nu_2(2)$	
	D_2O	1319						$\nu_2(3)$	
		1243				1267		$\nu_2(4)$	
		1219				1229		$\nu_2(1)$	
		1192						$\nu_2(2)$	
	H_2O		3316					-23,00	$2\nu_2(4)$
			3328					-9,86	$2\nu_2(1)$
	HDO	2953				-17,50			$2\nu_2(4)$
		2933				-7,50			$2\nu_2(1)$
D_2O		2462						$2\nu_2(4)$	
		2428						$2\nu_2(1)$	

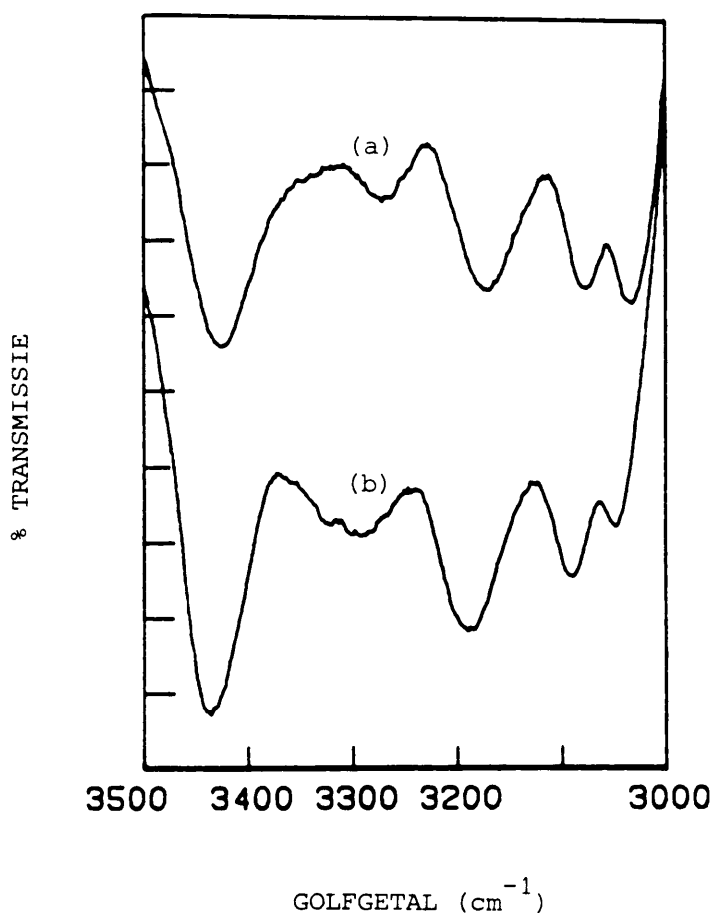
TABEL 6.31 : Vervolg

Spesie		Anharmonies		Harmonies		Anharmonisiteit		Toekenning	
M		Eksperimentele waardes	Bereken	Bereken uit eksperimentele waardes	Bereken uit G-matriks	Bereken uit eksperimentele waardes	Bereken uit G-matriks		
Co	H ₂ O	1733						$\nu_2(3)$	
		1679			1756			$\nu_2(4)$	
		1672			1710			$\nu_2(1)$	
		1620			1641			$\nu_2(2)$	
	HDO	1578							$\nu_2(3)$
		1494			1553				$\nu_2(4)$
		1474			1503				$\nu_2(1)$
		1432			1448				$\nu_2(2)$
	D ₂ O	1268							$\nu_2(3)$
		1243				1283			$\nu_2(4)$
		1221				1241			$\nu_2(1)$
		1188				1199			$\nu_2(2)$
	H ₂ O		3281					-38,70	$2\nu_2(4)$
			3306					-19,05	$2\nu_2(1)$
			3219					-10,51	$2\nu_2(2)$
	HDO	2930					-29,45		$2\nu_2(4)$
		2919					-14,50		$2\nu_2(1)$
		2848					-8,00		$2\nu_2(2)$
	D ₂ O		2446					-20,21	$2\nu_2(4)$
			2422					-9,95	$2\nu_2(1)$
		2365					-5,49	$2\nu_2(2)$	

Tabel 6.9 verkry en word saam met die berekende $2\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{HDO}, \text{D}_2\text{O})$ in Tabel 6.31 weergegee.

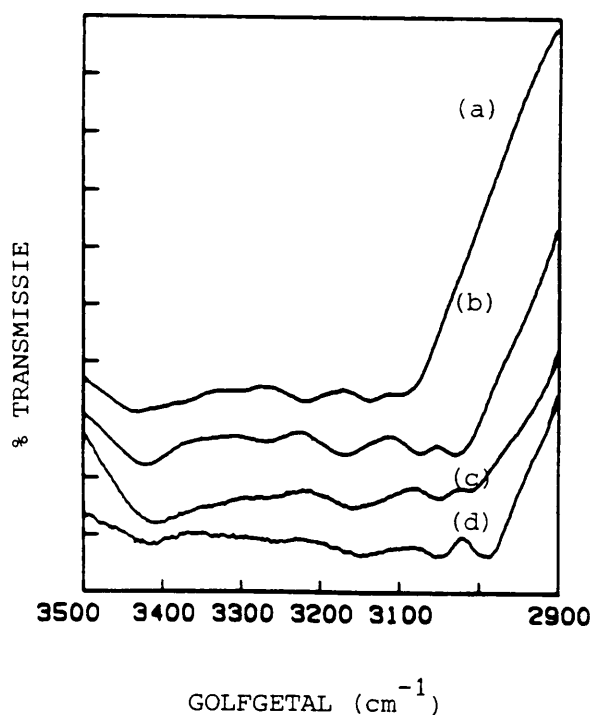
Die $\omega_e \chi_e$ -waardes wat vir die $\nu_2(\text{HDO})$ van die Fe- en Co-verbindings verkry is, naamlik $-17,50, 7,50 \text{ cm}^{-1}$ en $-29,45, 14,50, -8,00 \text{ cm}^{-1}$ onderskeidelik, stem redelik ooreen met die $\omega_e \chi_e(\text{HDO})$ -waardes van $-12,56 \text{ cm}^{-1}$ en -9 cm^{-1} wat vir $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [26] en $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [72] onderskeidelik gerapporteer is. Die berekende $2\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -waardes is uit die $\omega_e \chi_e(\text{HDO})$ -waardes verkry deur die verhouding van die toepasslike G -matriks elemente te gebruik [20,26]. In die geval van Fe word $2\nu_2(\text{H}_2\text{O})(_{4,1})$ by 3316 en 3328 cm^{-1} en $2\nu_2(\text{D}_2\text{O})(_{4,1})$ by 2462 en 2428 cm^{-1} voorspel. Die $\nu_2(_{1,4})$ bande is die skerpste ν_2 -bande en behoort dus die skerpste $2\nu_2$ -bande te lewer. In die geval van Co word die bande by effens laer frekwensies, 3281 en 3306 cm^{-1} en 2446 en 2422 cm^{-1} voorspel. Hierdie verlaging in $2\nu_2$ word deur 'n vergroting in die anharmonisiteitskonstantes ($\omega_e \chi_e$) veroorsaak. Die groter $\omega_e \chi_e$ -waardes in die geval van Co dui heel moontlik op 'n groter distorsie van die watermolekules.

Wanneer die H_2O - of D_2O -inhoud van 'n verbinding verminder word, neem die intensiteit van $2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ en $2\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ aansienlik af [46]. 'n Co-verbinding is berei waarin $\sim 40\%$ H_2O en $\sim 60\%$ D_2O en $< 2\%$ HDO voorkom, Fig. 6.7(d) Tabel 6.9. Die HDO -vrye verbinding kan dus gebruik word om die ongekoppelde ν_1, ν_3 -vibrasies sowel as die afname in intensiteit in $2\nu_2$ waar te neem. Indien die gebied tussen 3500 en 3000 cm^{-1} van die verbinding met die ooreenstemmende gebied van die ongedeuteerde verbinding vergelyk word, Fig. 6.20, word groot ooreenkomste verkry. In die gebied tussen 3350 en 3230 en 2480 en 2400 cm^{-1} kan 'n effense intensiteitsverlaging waargeneem word, Fig. 6.20(b). Die $2\nu_2$ -bande word dus in die gebied waargeneem, soos ook in die vorige paragraaf voorspel is. Indien die lae intensiteit van die $2\nu_2(\text{HDO})$ -bande by 'n soortgelyke $\%$ HDO in ag geneem word ($< 2\%$), Fig. 6.7 (a,b), be-



FIGUUR 6.20 : IR-spektra tussen 3500 en 3000 cm^{-1} by ~ 100 K van
 a) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en
 b) $\text{CoF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ wat min HDO ($< 2\%$) en $\sim 40\%$ H_2O bevat.

hoort die $2\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -bande 'n klein bydrae tot die intense bande in die gebied tussen 3350 en 3230 cm^{-1} en 2480 en 2400 cm^{-1} te lewer. Die twee bande wat in elk van die gebiede voorkom, word dus tentatief aan ν_1 - en/of ν_3 -vibrasies toegeken. Al ses die bande wat in die gebiede tussen 3500 en 2900 cm^{-1} Fig. 6.20(b) en tussen 2600 en 2200 cm^{-1} in die ongekoppelde $\text{CoF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ spektra voorkom, Tabel 6.32 kan dus aan ν_1 en/of ν_3 -vibrasies toegeken word. Die ongekoppelde waardes stem goed ooreen met die gekoppelde waardes, Tabel 6.7 en daarom gaan die spektra van die gekoppelde Fe-, Ni- en Zn-verbindinge, Fig. 6.21 en Tabel 6.32 gebruik word om die



FIGUUR 6.21 : IR-spektra tussen 3500 en 2900 cm^{-1} by ~ 100 K van

- a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ν_1 - en ν_3 -vibrasies van H_2O toe te ken. Vir die verbindings kan die ν_1 - en ν_3 -vibrasies van die D_2O -spesies egter nie eenduidig toegeken word nie, aangesien die HDO-reekvibrasies in dieselfde gebied voorkom. Die $\nu_{1,3}(\text{D}_2\text{O})$ -vibrasies van die Fe- en Zn-verbindings is dus uit Fig. 6.7(a,c) verkry deur die $\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O})/\nu_{1,3}(\text{D}_2\text{O})$ -verhouding van die ongekoppelde $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as 'n riglyn te gebruik. Die $\nu_{1,3}(\text{D}_2\text{O})$ -waardes word saam met die isotoopverhouding in Tabel 6.32 weergegee. Die isotoop-

TABEL 6.32 : Ongekoppelde en gekoppelde $\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -vibrasies in cm^{-1} sowel as die $\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O})/\nu_{1,3}(\text{D}_2\text{O})$ -verhouding van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by $\sim 100 \text{ K}$. $\Delta\nu(\text{H}_2\text{O})$ is as volg bereken:
 $\Delta\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2\text{O} \text{ gekoppel}) - \nu(\text{H}_2\text{O} \text{ ongekoppel})$.

Spesie	Ongekoppel			Gekoppel				Toekenning
	H_2O	D_2O	$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{D}_2\text{O})$	H_2O	D_2O	$\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{D}_2\text{O})$	$\Delta\nu(\text{H}_2\text{O})$	
Co	3419	2543	1,344	3422	2541	1,347	3	$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (2,3)$
	3311	2477	1,337	3337	2474	1,349	26	$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (3)$
	3280	2413	1,359	3276	2412	1,354	-13	$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (2)$
	3174	2370	1,339	3169	2373	1,335	-5	$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (1,4)$
	3077	2290	1,338	3075	2297	1,339	-2	$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (4)$
	3037	2264	1,341	3031	2258	1,342	-5	$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (1)$
Fe				3434	2545	1,349		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (2,3)$
				3371	2510	1,343		$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (3)$
				3303	2427	1,361		$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (2)$
				3219	2405	1,338		$\nu_2(\text{H}_2\text{O}) (1,4)$
				3138	2337	1,343		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (4)$
				3099	2303	1,346		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (1)$
Ni				3411				$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (2,3)$
				3323				$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (3)$
				3268				$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (2)$
				3158				$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (1,4)$
				3051				$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (4)$
				3011				$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (1)$
Zn				3419	2536	1,348		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (2,3)$
				3333	2466	1,352		$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (3)$
				3256	2445	1,332		$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (2)$
				3154	2359	1,337		$\nu_1(\text{H}_2\text{O}) (1,4)$
				3052	2286	1,335		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (4)$
				2993	2243	1,334		$\nu_3(\text{H}_2\text{O}) (1)$

verhouding varieer tussen 1,33 en 1,36. Hierdie groot ooreenkoms in die isotoopverhoudings ondersteun die toekenning van al ses die bande aan ν_1 - en ν_3 -vibrasies.

Volgens Schiffer *et al.* [35] kom die ν_1 - en ν_3 -frekwensies aan weerskante van die $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies voor. Die hoër frekwensie $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies is voorheen aan die $(H_2O)_{(2,3)}$ -watermolekules toegeken (6.4.2.1). Die drie hoogste $\nu_{3,1}$ -vibrasies word dus aan die $(H_2O)_{(2,3)}$ - en die drie laagste $\nu_{3,1}$ aan die $(H_2O)_{(1,4)}$ -molekules toegeken. By beide die groepe bande word 'n hoër intensiteit by die hoogste frekwensieband waargeneem. Die intensiteit van die band is 'n aanduiding dat die band moontlik uit twee vibrasies bestaan. Schiffer *et al.* [35] het gevind dat die splitsing tussen ν_3 en ν_1 as volg met ν_{OH} korreleer:

$$\Delta\nu_{3,1}(H_2O) = 0,2075 \nu_{OH} - 669,2 \dots\dots\dots [6.1]$$

Uit die vergelyking kan bereken word dat $\nu_3 > \nu_1$ wanneer $\nu_{OH} > 3225 \text{ cm}^{-1}$ en dat $\nu_3 < \nu_1$ wanneer $\nu_{OH} < 3225 \text{ cm}^{-1}$. Die drie hoogste $\nu_{1,3}$ -bande van al die verbindings word in die gebied bokant 3225 cm^{-1} aangetref. Die intense hoër band in die groep bestaan dus uit twee ν_3 -vibrasies. Die orige twee bande word aan ν_1 -vibrasies gekoppel. Die drie laer $\nu_{1,3}$ -bande word in die gebied onderkant 3225 cm^{-1} aangetref. In die geval word die hoër intensiteit hoër frekwensie-band aan twee ν_1 -vibrasies toegeken, terwyl die res aan die twee ν_3 -vibrasies toegeken word. Op die stadium kan daar geen onderskeid tussen die $\nu_{1,3}$ -bande van die $H_2O_{(1,4)}$ - en van die $H_2O_{(2,3)}$ -molekules gemaak word nie. Indien die $\nu_{1,3}$ -waardes egter met die ν_{OH} -waardes vergelyk word, Tabel 6.33, word 'n redelike ooreenkoms verkry. In die gebied bokant 3225 cm^{-1} word die grootste verskil tussen die ν_{OH} -waardes van een watermolekule vir $H_2O_{(2)}$ waargeneem. In die gebied laer as

TABEL 6.33 : Gekoppelde $\nu_{1,3}(H_2O, D_2O)$ sowel as die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies in cm^{-1} van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ by ~ 100 K. $\Delta\nu_{3,1}$ en $\Delta\nu_{OX}$ ($X = H, D$) is as volg bereken:
 $\Delta\nu_{3,1} = \nu_3 - \nu_1$; $\Delta\nu_{OX} = \nu_{1,3} - \nu_{OX}$.

Spesie M	$\nu(H_2O)$	ν_{OH}	$\nu(D_2O)$	ν_{OD}	$\Delta\nu_{OH}$	$\Delta\nu_{OD}$	$\Delta\nu_{3,1}$		Toekenning
							H_2O	D_2O	
Fe	3434	3418	2545	2526	16	19	131	118	$\nu_3(2)$
	3434	3389	2545	2503	45	42	63	35	$\nu_3(3)$
	3371	3363	2510	2489	8	21			$\nu_1(3)$
	3303	3341	2427	2473	-38	-46			$\nu_1(2)$
	3219	3244	2405	2412	-25	-7			$\nu_1(1)$
	3219	3221	2405	2397	-2	8			$\nu_1(4)$
	3138	3149	2337	2364	-11	-27	-81	-68	$\nu_3(4)$
	3099	3149	2303	2341	-50	-38	-120	-102	$\nu_3(1)$
Co	3422	3413	2541	2517	-9	24	155	129	$\nu_3(2)$
	3422	3392	2541	2506	30	35	85	67	$\nu_3(3)$
	3337	3314	2474	2455	23	19			$\nu_1(3)$
	3267	3289	2412	2435	-22	-23			$\nu_1(2)$
	3169	3186	2373	2377	-17	-4			$\nu_1(1,4)$
	3075	3087	2297	2322	-12	-25	-94	-76	$\nu_3(4)$
	3031	3044	2258	2300	-13	-42	-138	-115	$\nu_3(1)$
Ni	3411						143		$\nu_3(2)$
	3411						88		$\nu_3(3)$
	3323								$\nu_1(3)$
	3268								$\nu_1(2)$
	3158								$\nu_1(1,4)$
	3051						-107		$\nu_3(4)$
	3011						-147		$\nu_3(1)$

TABEL 6.33 : Vervolg

Spesie M	$\nu(H_2O)$	ν_{OH}	$\nu(D_2O)$	ν_{OD}	$\Delta\nu_{OH}$	$\Delta\nu_{OD}$	$\Delta\nu_{3,1}$		Toekenning
							H_2O	D_2O	
Zn	3419	3410	2536	2516	9	20	163	91	$\nu_3(2)$
	3419	3388	2536	2504	31	32	86	70	$\nu_3(3)$
	3333	3298	2466	2444	35	22			$\nu_1(3)$
	3256	3279	2445	2431	-23	14			$\nu_1(2)$
	3154	3167	2359	2367	-13	-8			$\nu_1(1,4)$
	3052	3063	2286	2308	-11	-22	-102	-73	$\nu_3(4)$
	2993	3000	2243	2288	-7	-45	-161	-116	$\nu_3(1)$

3225 cm^{-1} word die grootste splitsing in ν_{OH} vir $H_2O(1)$ verkry. Indien die splitsing van die ν_{OH} -waardes as 'n riglyn gebruik word, word die laer frekwensieband bokant 3225 cm^{-1} aan die $\nu_1(H_2O)(2)$ toegeken. Net so word die laagste frekwensieband onder 3225 cm^{-1} aan die $\nu_3(H_2O)(1)$ -vibrasie toegeken.

Uit vergelyking 6.1 kan verder bereken word dat $\Delta\nu_{3,1} = 40 \text{ cm}^{-1}$ by $\nu_{OH} = 3400 \text{ cm}^{-1}$. In Tabel 6.33 word waardes van tussen 130 en 160 cm^{-1} egter vir $\Delta\nu_{3,1}$ verkry. By $\Delta\nu_{OH} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ word 'n waarde van -26 cm^{-1} vir $\Delta\nu_{3,1}$ uit vergelyking 6.1 verkry, terwyl die waardes tussen -120 en -160 cm^{-1} vir die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ in dieselfde gebied varieer. In die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ word dieselfde tendens as wat deur vergelyking 6.1 beskryf word, waargeneem. Baie groter veranderinge in $\Delta\nu_{3,1}$ met ν_{OH} word egter waargeneem. Hierdie tendens is verder ondersoek deur $\Delta\nu_{3,1}$ teen die $\nu_{OH,OD}$ -waardes te stip, Fig. 6.22. In die afleiding van vergelyking 6.1, gebruik die outeurs [35] slegs simmetriese watermolekules. Slegs een $\nu_{OH,OD}$ -vibrasie word dan verkry. In die geval van

asimetrisiese watermolekules soos in $MF_2 \cdot 4H_2O$, word twee ν_{OH} -frekwensies egter waargeneem. Die $\nu_{OH,OD}$ -frekwensie wat die naaste aan die ν_3 -frekwensie voorkom, is arbitrêr gekies om die verband te ondersoek. Waardes wat voorheen as nie baie betroubaar geïdentifiseer is, soos $\nu_{OH(1,4)}$ van Fe en $\nu_{OH(1)}$ van Zn, word nie in die stipping, Fig. 6.22, gebruik nie. Reguitlyne is op die data gepas en vir ν_{OH} is die verband

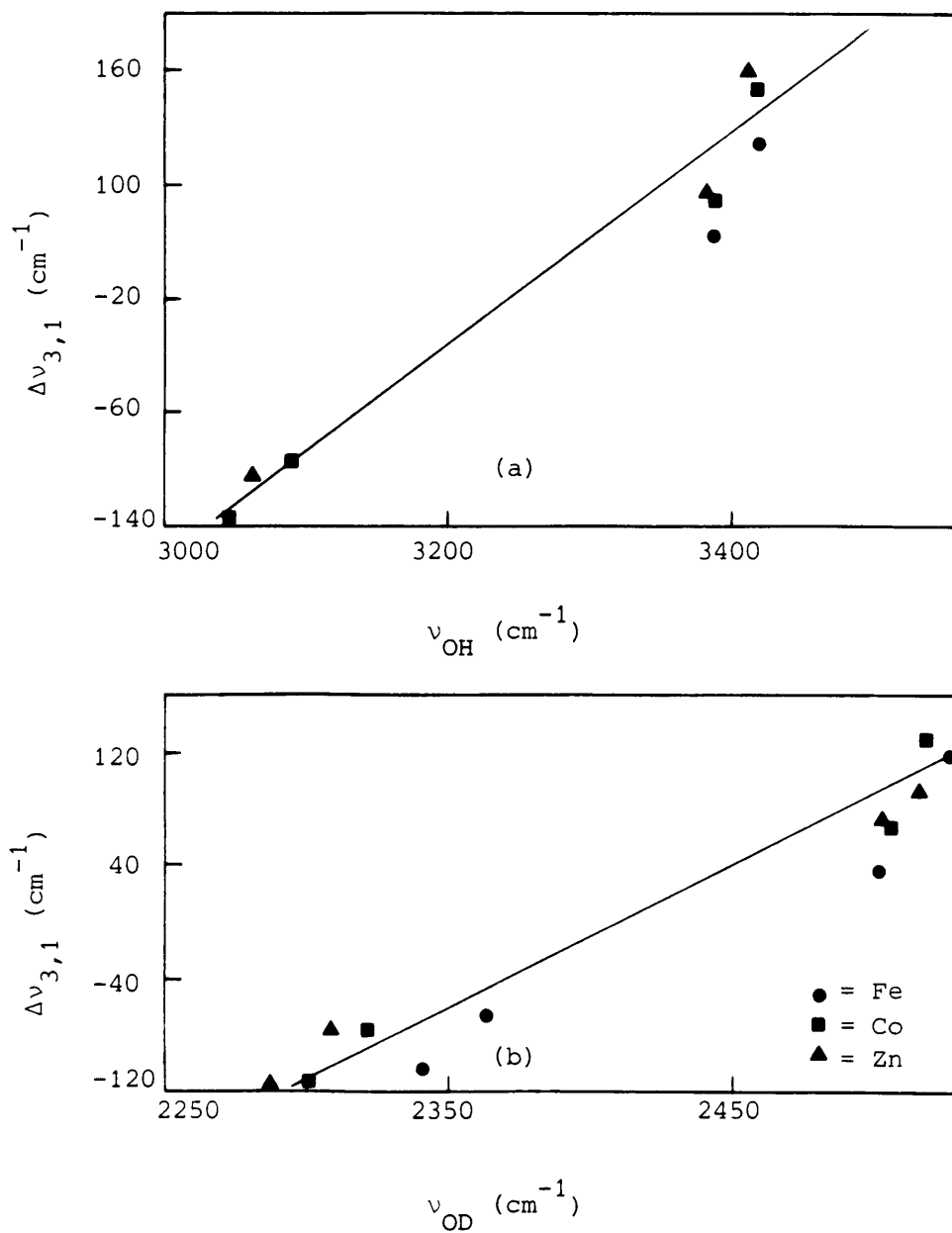
$$\Delta\nu_{3,1} = 0,678 \nu_{OH} - 2190 \dots\dots\dots [6.2]$$

en vir ν_{OD} is die verband

$$\Delta\nu_{3,1} = 0,916 \nu_{OD} - 2220 \dots\dots\dots [6.3]$$

verkry. In die geval van $MF_2 \cdot 4H_2O$ is die hellings van die lyne wat deur vergelykings 6.2,3 beskryf word, baie groter as die wat deur Schiffer *et al.* [35] vir swak waterstofgebonde simmetrisiese watermolekules gerapporteer is, vergelyking 6.1. Uit vergelyking 6.2 is bereken dat geen splittings tussen ν_3 en ν_1 voorkom wanneer $\nu_{OH} = 3230 \text{ cm}^{-1}$ nie. Dit stem goed ooreen met 'n ν_{OH} -waarde van 3225 cm^{-1} wat met vergelyking 6.1 bereken is. Die ooreenkoms bevestig dus weer eens die toekenning van die $\nu_{1,3}$ -vibrasies aan die bande tussen 3500 en 2900 cm^{-1} .

In die vorige paragrawe is al die fundamentele vibrasies bespreek en toegeken. In die gebied rondom 2350 cm^{-1} word egter 'n sterk band in die IR-spektra van $MF_2 \cdot 4H_2O$, Fig. 6.5, waargeneem. In die gedeutereerde spektra Fig. 6.6,7 word ook 'n band by $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ waargeneem. Die twee bande word gewoonlik in die literatuur [41,71] as 'n kombinasie tussen



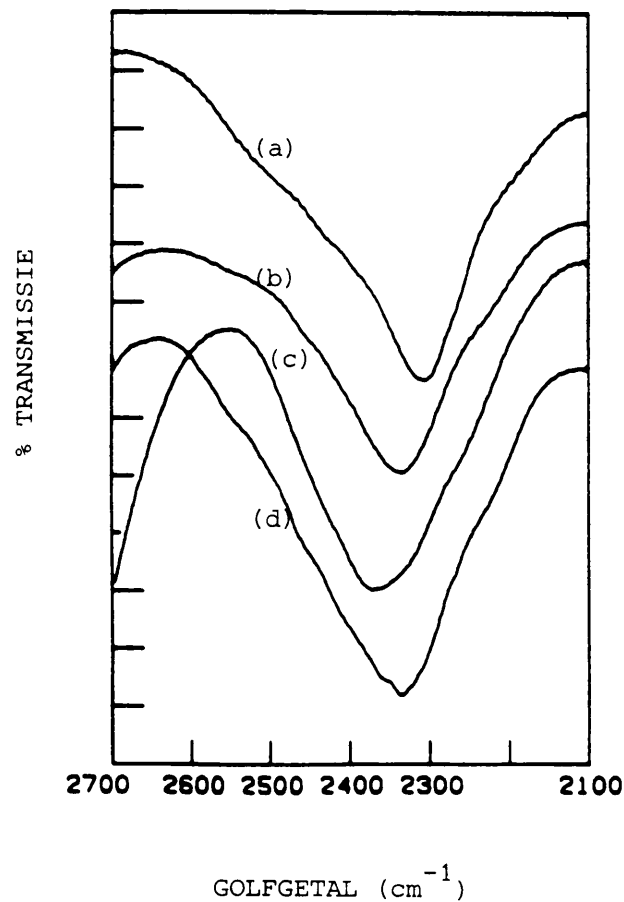
FIGUUR 6.22 : Stippings van
 a) $\Delta\nu_{3,1}$ teen ν_{OH} en
 b) $\Delta\nu_{3,1}$ teen ν_{OD} .

$\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{HDO})$ en $\nu_{L\rho}$ toegeken. In die nabye infrarooi gebied kom daar ook vier bande by onderskeidelik 6690, 5990, 5100 en 4800 cm^{-1} voor. Die bande is voorheen (4.2.5) aan botone en kombinasies van $\nu_{1,3}$ en ν_2 toegeken. Die botone en kombinasies word vervolgens meer breedvoerig bespreek.

6.4.2.8 Die kombinasies tussen ν_2 en ν_L en tussen ν_2 en $\nu_{1,3}$, asook die botone van $\nu_{1,3}$

Volgens Lutz en Christian [37] word daar slegs koppeling tussen die "rocking"-librasie en die interne vibrasie van watermolekules verkry. Voorheen (5.3.6) is egter bereken dat in die geval van Fe die "twisting"-librasie die sterkste met ν_2 kan koppel. Alle moontlike kombinasies wat tussen ν_2 en ν_L kan voorkom, is dus bereken deur die waardes van ν_2 en ν_L bymekaar te tel, Tabel 6.34. In die tabel is slegs kombinasies tussen ν_2 en ν_L van 'n spesifieke tipe watermolekule bereken.

Die $(\nu_2 + \nu_L)$ -kombinasieband in die gekoppelde IR-spektra by $\sim 100 \text{ K}$ is redelik intens. Die bande van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ word vergelykend in Fig. 6.23 weergegee en die frekwensies word in Tabel 6.34 opgesom. Indien aangeneem word dat slegs koppeling tussen die "rocking"-librasie en ν_2 kan plaasvind, kan die piek van die breë band slegs aan $\nu_2(\text{H}_2\text{O})_{(2)} + \nu_{L\rho}(2,3)$ toegeken word. Sommige skouers kan ook aan $(\nu_2 + \nu_{L\rho})$ -kombinasies toegeken word, Tabel 6.34. In enkele gevalle is die skouers aan die kombinasies tussen ν_2 en ander librasies toegeken. Die skouers is egter baie breed en die toekennings moet dus net as tentatief beskou word. Die grootste bydrae tot die relatief intense kombinasieband word dus vanaf die H_2O -molekule met die laagste simmetrie ($\text{H}_2\text{O}_{(2)}$), verkry. In die molekule varieer $r(\text{O-H})$ tussen 1,004 en 0,876 Å vir die Fe-, 1,001 en 0,930 Å vir die Co- en tussen 1,001 en 0,936 Å vir die Zn-verbinding, Tabel 6.11. In meer simmetriese molekules is die $(\nu_2 + \nu_L)$ -kombinasie gewoonlik baie swak [26,27,72]. Die toekenning van die intense $(\nu_2 + \nu_L)$ -band aan



FIGUUR 6.23 : $(\nu_2 + \nu_L)$ -kombinasiebande van $(M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})$ by $\sim 100 \text{ K}$

- a) $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

die lae simmetrie H_2O -molekule is dus verenigbaar met data wat in die literatuur voorkom.

Die $(\nu_2 + \nu_L)$ -band van die HDO -spesies is uit Fig. 6.6 en Tabel 6.8 verkry en word ook in Tabel 6.34 weergegee. Indien die band ook aan die $(\nu_2(\text{HDO})_{(2)} + \nu_{L\rho}(\text{HDO})_{(2,3)})$ -band toegeken word, kan die $\nu_{L\rho}(\text{HDO})_{(2,3)}$ -band as 576 cm^{-1} vir die Fe- en 593 cm^{-1} vir Co-verbinding bereken word. Indien die

TABEL 6.34 : Berekende en eksperimentele ($\nu_2 + \nu_L$)-kombinasies in cm^{-1} van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}, \text{HDO}, \text{D}_2\text{O})$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by ~ 100 K. Ongekoppelde ν_2 -waardes is in die tabel gebruik.

M	H_2O				HDO				D_2O				Toekenning $\nu_2 + \nu_L$
	ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		
			Bere- ken	Eksp			Bere- ken	Eksp			Bere- ken	Eksp	
Fe	1785	709	2494	2538	1530	448	1978		1319	522	1841		$\nu_2(3) + \nu_{L\rho}(2,3)$
		645	2430							456	1775		$\nu_2(3) + \nu_{L\tau}(2,3)$
		509	2294										$\nu_2(3) + \nu_{Lw}(2,3)$
	1681	748	2429	2434	1494				1243	556	1799		$\nu_2(4) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		682	2363							494	1737		$\nu_2(4) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		539	2220										$\nu_2(4) + \nu_{Lw}(1,4)$
	1674	748	2422		1474				1219	556	1775		$\nu_2(1) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		682	2356							494	1713		$\nu_2(1) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		539	2213	2194									$\nu_2(1) + \nu_{Lw}(1,4)$
	1615	709	2324	2309	1438	576 ^a	2014		1192	522	1714		$\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$
645		2260		456						1648	$\nu_2(2) + \nu_{L\tau}(2,3)$		
509		2124		448						1886	$\nu_2(2) + \nu_{Lw}(2,3)$		
Co	1733	720	2453	2551	1578	460	2038		1268	537	1805		$\nu_2(3) + \nu_{L\rho}(2,3)$
		674	2453							472	1740		$\nu_2(3) + \nu_{L\tau}(2,3)$
		510	2243										$\nu_2(3) + \nu_{Lw}(2,3)$
	1679	771	2450	2459	1494				1243	572	1815		$\nu_2(4) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		703	2382							518	1761		$\nu_2(4) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		542	2221	2218									$\nu_2(4) + \nu_{Lw}(1,4)$
	1672	771	2443		1474				1221	572	1793		$\nu_2(1) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		703	2375							518	1739		$\nu_2(1) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		542	2214									$\nu_2(1) + \nu_{Lw}(1,4)$	

TABEL 6.34 : Vervolg

M	H_2O				HDO				D_2O				Toekenning $\nu_2 + \nu_L$
	ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		
			Bere- ken	Eksp.			Bere- ken	Eksp.			Bere- ken	Eksp.	
Co	1620	720 674 510	2340 2294 2130	2336	1432	593 ^a 460	2025 1892		1188	537	1725 1733	1733	$\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$ $\nu_2(2) + \nu_{L\tau}(2,3)$ $\nu_2(2) + \nu_{Lw}(2,3)$
Ni	1725 1682 1672 1633	781 693 514 816 710 567 816 710 567 781 693 514	2506 2418 2239 2498 2392 2249 2488 2382 2239 2414 2326 2147	2457 2249 2372 2328									$\nu_2(3) + \nu_{L\rho}(2,3)$ $\nu_2(3) + \nu_{L\tau}(2,3)$ $\nu_2(3) + \nu_{Lw}(2,3)$ $\nu_2(4) + \nu_{L\rho}(1,4)$ $\nu_2(4) + \nu_{L\tau}(1,4)$ $\nu_2(4) + \nu_{Lw}(1,4)$ $\nu_2(1) + \nu_{L\rho}(1,4)$ $\nu_2(1) + \nu_{L\tau}(1,4)$ $\nu_2(1) + \nu_{Lw}(1,4)$ $\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$ $\nu_2(2) + \nu_{L\tau}(2,3)$ $\nu_2(2) + \nu_{Lw}(2,3)$

TABEL 6.34 : Vervolg

M	H_2O				HDO				D_2O				Toekenning $\nu_2 + \nu_L$
	ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		ν_2	ν_L	$\nu_2 + \nu_L$		
			Bere- ken	Eksp.			Bere- ken	Eksp.			Bere- ken	Eksp.	
Zn	1710	720	2430		1580				1270	535	1805		$\nu_2(3) + \nu_{L\rho}(2,3)$
		670	2380							469	1739		$\nu_2(3) + \nu_{L\tau}(2,3)$
		504	2214			455	2035						$\nu_2(3) + \nu_{Lw}(2,3)$
	1676	769	2445	2457					1240	572	1812		$\nu_2(4) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		703	2379							500	1740		$\nu_2(4) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		537	2213										$\nu_2(4) + \nu_{Lw}(1,4)$
	1666	769	2435	2409					1219	572	1791		$\nu_2(1) + \nu_{L\rho}(1,4)$
		703	2369	230 ₂						500	1719		$\nu_2(1) + \nu_{L\tau}(1,4)$
		537	2203										$\nu_2(1) + \nu_{Lw}(1,4)$
	1616	720	2336	2337				2027	1172	535	1707	1710	$\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$
		670	2286	2215						469	1641		$\nu_2(2) + \nu_{L\tau}(2,3)$
		504	2120										$\nu_2(2) + \nu_{Lw}(2,3)$

$\nu_L(H_2O)/\nu_L(HDO)$ -verhouding van die twee berekende bande bereken word, word waardes van 1,23 en 1,21 vir die Fe- en Co-verbindinge onderskeidelik verkry. Dit stem redelik goed ooreen met die $\nu_{L\rho}(H_2O)/\nu_{L\rho}(HDO) \sim 1,20$ wat deur Ichida *et al.* [36] vir die reeks $MCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Fe, Mn$) gerapporteer is. Hierdie goeie ooreenkoms is dus 'n verdere bevestiging dat die toekenning korrek is.

Die $(\nu_2 + \nu_L)$ -bande van D_2O kan nie eenduidig toegeken word nie, aangesien dit in die omgewing van die $\nu_2(H_2O)$ -bande voorkom. Indien die $\nu_2(2) + \nu_{L\rho}(2,3)$ as die skerpste band aanvaar word, word

die D_2O -kombinasieband as 1725 en 1707 cm^{-1} vir die Co- en Zn-verbindings onderskeidelik bereken, Tabel 6.34. In die spektra van die verbinding wat baie D_2O bevat, Fig. 6.7 (b,c) word 'n skerp band by 1733 en 1710 cm^{-1} onderskeidelik aangetref. Die bande is egter voorheen aan die $\nu_2(H_2O)_3$ -vibrasies toegeken. Dit is egter moontlik dat die $\nu_2(H_2O)_3$ -band onder die kombinasiebande versteek kan wees, aangesien $\nu_2(H_2O)_3$ in die gekoppelde spektra baie breed is.

Die toekenning van die bande tussen 6690 en 4800 cm^{-1} in die nabye infrarooispektra van $FeF_2 \cdot 4H_2O$ by 296 K (4.2.5) is verder ondersoek deur die kombinasies en botone van $\nu_{1,3}$ en ν_2 te bereken. Botone is bereken deur $\nu_{1,3}$ te verdubbel en kombinasies is as die som van $\nu_1 + \nu_2$ (van dieselfde tipe watermolekule), bereken, Tabel 6.35. Slegs ν_1 en ν_2 kan met mekaar koppel aangesien die twee spesies beide dieselfde simmetrie, naamlik A_1 , besit. Die $\nu_{1,3}$ -bande by 296 K , Fig. 6.3 en Tabel 6.6 is nie so goed gedefinieer as die bande by $\sim 100\text{ K}$ nie. Die ses hoogste bande is egter analoog aan die toekenning van die afgekoelde spektra aan $\nu_{1,3}$ -bande toegeken. Die berekening van $2\nu_{1,3}$ sowel as $\nu_1 + \nu_2$ word saam met die eksperimentele waardes in Tabel 6.35 weergegee. Die band by 6690 cm^{-1} kan slegs aan die eerste botoon van $\nu_{1,3}$ van die lae simmetrie $H_2O(2,3)$ -molekules toegeken word, aangesien die afgeskatte $2\nu_{1,3}(H_2O)(1,4)$ -waardes baie laer as 6600 cm^{-1} voorkom. Die band by 5990 cm^{-1} kan heel moontlik aan die $2\nu_3(1,4)$ toegeken word. Die band by 5100 cm^{-1} kan aan slegs die $(\nu_1(H_2O)_3 + \nu_2(H_2O)_3)$ -kombinasie toegeken word. Dit is die enigste berekende kombinasies wat hoër as 5100 cm^{-1} voorkom. Die berekende $(\nu_1 + \nu_2)$ -waarde wat die naaste aan die 4800 cm^{-1} band voorkom, is vir die $H_2O(2)$ -molekules bereken. Uit bogenoemde bespreking volg dit dus dat die botone aan $2\nu_{1,3}$ van $H_2O(1,4)$ en $H_2O(2,3)$ behoort en terwyl al die kombinasies van $\nu_{1,3}$ en ν_2 aan die lae simmetrie $H_2O(2,3)$ -molekules toegeken kan word. Die toekenning van die kombinasies aan die $H_2O(2,3)$ -molekules is in ooreenstemming met die resultaat wat vir die $(\nu_2 + \nu_L)$ -kombinasieband verkry is.

TABEL 6.35 : Berekenede en eksperimentele $2\nu_{1,3}$ - en $(\nu_1 + \nu_2)$ -bande in cm^{-1} van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) by 296 K.

M	ν_1	ν_3	ν_2	$2\nu_1$		$2\nu_3$		$\nu_1 + \nu_2$		Toekenning
				Bereken	Eksperimenteel	Bereken	Eksperimenteel	Bereken	Eksperimenteel	
Fe	3366	3448	1782	6732	6690	6896		5148	5100	H_2O (₃)
	3310	3448	1581	6620		6869		4891	4800	H_2O (₂)
	3236	3155	1689	6472		6310		4925		H_2O (₄)
	3236	3115	1659	6472	5990	6230		4895		H_2O (₁)
Co	3350	3440	1795	6700		6880		5145		H_2O (₃)
	3260	3440	1602	6520		6880		4862		H_2O (₂)
	3177	3089	1688	6354		6178		4865		H_2O (₄)
	3177	3047	1659	6354		6094		4836		H_2O (₁)
Ni	3343	3425	1762	6686		6850		5105		H_2O (₃)
	-	3425	1618			6850				H_2O (₂)
	3172	3054	1692	6344		6108		4864		H_2O (₄)
	3172	3016	1659	6344		6032		4831		H_2O (₁)
Zn	3340	3440	1778	6680		6880		5118		H_2O (₃)
	3257	3440	1592	6514		6880		4849		H_2O (₂)
	3156	3026	1684	6312		6052		4840		H_2O (₄)
	3156	2961	1655	6312		5922		4811		H_2O (₁)

HOOFSTUK 7SAMEVATTENDE BESPREKINGS EN GEVOLGTREKKINGS7.1 KARAKTERISERING VAN $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ behoort tot die ortorombiese sisteem met die ruimtegroep $\text{Pca}2_1$ en besit een molekule per ekwivalente posisie. Die ysterioon word deur twee trans-fluorione en vier watermolekules met verskillende (Fe-O)-lengtes gekoördineer. Die fluoorione en watermolekules vorm 'n oktaëder wat lae simmetrie besit. Deur gebruik te maak van ES is die gevolgtrekking gemaak dat die oktaëder D_{4h} of laer simmetrie besit.

Verskillende bereidingsmetodes veroorsaak dat die eksperimentele data soms verskil. Hierdie verskil kan toegeskryf word aan die hoeveelheid defekte wat die kristal bevat. Die hoeveelheid defekte kan verminder word deur die verbinding oor langer tye te laat uitkristalliseer. Die anomalieë wat in die XD-waardes gerapporteer is [6,54], kan as gevolg van die defekstruktuur ontstaan. Die ander teenstellings [5,23] kan moontlik aan die oksidasie van Fe(II) of die teenwoordigheid van $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ toegeskryf word [55]. Een van die gepubliseerde IR-spektra kan aan $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ toegeken word [56].

7.2 DIE IR-SPEKTRA VAN $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Alle FeF_2 - en H_2O -molekules wat in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ voorkom, word op roosterpunte wat geen simmetrie bevat nie, aangetref. Beide die molekules sal volgens die berekende faktorgroepsplitsing drie IR-aktiewe vibrasies en drie IR-aktiewe librasies besit. Die vibrasies en librasies sal onder 'n sterk dinamiese koppeling splits. Indien die akoestiese vibrasies buite reke-

ning gelaat word, word 133 IR-aktiewe vibrasies uit die faktorgroepsplitsing verwag. Eksperimenteel word daar by ~ 100 K egter geen splitsing as gevolg van dinamiese koppeling waargeneem nie.

Uit die twee D_2O - en vier HDO -buigvibrasies kan die gevolgtrekking gemaak word dat twee tipes kristallografies verskillende watermolekules, wat elk twee OH -lengtes besit, in die $FeF_2 \cdot 4H_2O$ -kristal voorkom. Die twee tipes watermolekules verskil deurdat die een tipe goed georden en die ander tipe ongeorden is. Die ongeordende tipe besit die OH -lengtes wat die meeste van mekaar verskil. Die OH -lengtes is teoreties uit die rekvibrasies van ongekoppelde HDO bereken en wissel tussen 0,995 en 1,005 Å. Die afstand tussen naburige suurstof- en fluooratome is ook uit die ongekoppelde HDO -rekvibrasies bereken en wissel tussen 2,79 en 2,82 Å. Uit die waardes en die OH -lengtes is die gevolgtrekking gemaak dat waterstofbinding wel kan voorkom. Uit 'n lineêre verwantskap tussen ongekoppelde HDO -rekvibrasies en die waterstofbindingsterkte is die waterstofbindingsterkte bereken as tussen 20,1 en 25,6 $kJ \cdot mol^{-1}$. Sterk waterstofbindings kom dus in die $FeF_2 \cdot 4H_2O$ -kristal voor. Die groot waardes van die anharmoniese konstantes van die H_2O -buigvibrasies relatief tot ander hidrate bevestig die groot distorsie wat in die H_2O -molekules voorkom.

Al drie waterlibrasies word in die verbinding waargeneem en die frekwensies neem af in die volgende reeks $\nu_{L\rho} > \nu_{L\tau} > \nu_{L\omega}$. Die librasies splits in twee bande en is weer eens 'n aanduiding van die twee tipes watermolekules wat in $FeF_2 \cdot 4H_2O$ voorkom. Die buigvibrasie en die "twisting"-librasie koppel sterk met mekaar om 'n intense kombinasieband te lewer. Die intensiteit van die band word verder deur die groot anharmoniese konstante van die buigvibrasie verhoog. Die FeF_2 -bande in $FeF_2 \cdot 4H_2O$ is geïdentifiseer deurdat dit nie tydens deute-

rering verdwyn nie. Uit die verhoudings van die rekvibrasies, sowel as die hoë vibrasiefrekwensies, is gevind dat FeF_2 in $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sterker (FeF)-bindings as matriksgeïsoleerde FeF_2 besit.

Twee bande kom in die $\nu_3(\text{FeF}_2)$ -gebied voor. Een van die bande (859 cm^{-1}) is aan $\nu_3(\text{FeF}_2)$ toegeken. Die ander bande (~ 865 en 833 cm^{-1}) kan moontlik aan elektroniese oorgange toegeskryf word, of kan as gevolg van dinamiese koppeling ontstaan.

7.3 DIE IR-SPEKTRA VAN DIE REEKS $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)

In die ortorombiese $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ruimtegroep = $\text{Pca}2_1$) struktuur kom daar twee kristallografies verskillende tipes watermolekules voor. In die eerste tipe, naamlik $\text{H}_2\text{O}(1,4)$, is beide die waterstofatome deur middel van sterk waterstofbindings aan fluooratome gebind. In die tweede tipe, naamlik $\text{H}_2\text{O}(2,3)$, is die waterstofatome deur middel van swakker waterstofbindings aan fluoor- en suurstofatome verbind. Die $\text{H}_2\text{O}(2,3)$ -molekules besit 'n laer simmetrie as die $\text{H}_2\text{O}(1,4)$ -molekules. Verder verskil die $\text{H}_2\text{O}(1,4)$ - en $\text{H}_2\text{O}(2,3)$ -molekules ook ten opsigte van die waterstofbindingsterkte. In die struktuur korreleer sterk waterstofbindings (dit wil sê kort (H...Y)-lengtes) nie noodwendig met langer (OH)-lengtes nie. Twee verbande is tussen die (H...Y)- en (O-H)-lengtes verkry. In die een geval word 'n lineêre verband met 'n positiewe helling en in die ander geval 'n lineêre verband met 'n negatiewe helling verkry. Uit 'n vergelyking van die eenheidselparameters van die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) word groot verskille tussen die data van verskillende outeurs vir dieselfde verbinding waargeneem. Die struktuur is dus afhanklik van die kristallisasiekondisies.

Volgens die faktorgroepsplitsing word daar 133 IR-aktiewe vibrasies verwag. Indien dinamiese koppeling tussen die vier

verskillende (H_2O)-molekules aanvaar word, word twaalf IR-aktiewe vibrasies en twaalf IR-aktiewe librasies in die middel-infrarooigebied verwag.

Die groot ooreenkoms tussen die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$), bevestig dat die reeks isomorf is. In die IR-spektra van die verbinding wat 'n klein hoeveelheid HDO bevat, word vier skerp hoë frekwensies en vier breë lae frekwensies, $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies waargeneem. Die voorkoms van agt $\nu_{OH,OD}$ word aan vier tipe verwronge watermolekules toegeken. Uit twee reglynige passings op die verskillende gebiede is die gevolgtrekking gemaak dat die waterstofbindingsterkte die grootste invloed op die $\nu_{OH,OD}$ -frekwensie uitoefen. Uit die hellings van die lyne kan verder gesien word dat die sterk waterstofgebinde $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies minder afhanklik van die waterstofbindingsterkte as die swak waterstofgebonde $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies is. Die goeie reglynige verbande is gebruik om die waterstofbindingslengtes, $R(H...Y)$, van die Zn-verbinding te verfyn en om die lengtes van die Fe- en Co-verbinding te bereken. Uit die berekende waardes word 'n toename in die waterstofbindingsterktes in die volgende reeks, naamlik $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe < Co < Zn$), verkry. Uit die twee verbande wat tussen $R(H...Y)$ en $r(O-H)$ verkry is, is die $(O-H)$ -lengtes bereken. Die sterk waterstofgebonde watermolekules $H_2O(1,4)$ van die Fe-verbinding is minder verwronge as die van die Co- en Zn-verbinding. In die swak waterstofgebonde watermolekules $H_2O(2,3)$ word daar egter baie groter verskille vir die Fe-geval voorspel. Die groot ooreenkoms tussen die som $R(H...Y) + r(O-H)$ en die $R(O...Y)$ -afstand van die Zn-verbinding, dui op baie reglynige waterstofbindings. Die som kan dus as 'n maatstaf van $R(O...Y)$ gebruik word. $R(O...Y)$ oefen 'n direkte invloed uit op die eenheidselvolume en uit 'n stippling van $R(O...Y)$ teen die eenheidselvolume is reglynige verbande verkry. Die reglynige verbande is gebruik om al die $R(O...Y)$ van die Ni-verbinding te bereken. Die $R(O...Y)$'s neem af in die reeks $M = Fe > Co > Zn$. Die lyn met die groot-

ste helling word vir die $O(3)-H(3)\dots F(2)$ -binding verkry. Die groot verskil in die a -aslengtes tussen die verskillende verbindings in die reeks, word aan die binding toegeskryf.

Tydens deuterering neem sommige van die $R(O\dots Y)$ toe. Aangesien die Ni-verbinding die kleinste $R(O\dots Y)$ besit, kan die toename veroorsaak dat die toleransiegrense van die kristalstruktuur oorskry word. Van die reeks verbindings behoort die Ni-verbinding dus die moeilikste 'n D_2O -molekule te kan akkomodeer. Eksperimenteel is ook gevind dat geen D_2O in die Ni-kristal ingebou kon word nie. Die toename van $R(O\dots Y)$ tydens deuterering is met behulp van die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding ondersoek. Twee gebiede is weer eens onderskei. In die hoë $\nu_{OH,OD}$ -frekwensie gebied dui ν_{OH}/ν_{OD} -waardes tussen 1,353 en 1,356 op geen of min verandering in $R(O\dots Y)$ tydens deuterering. Die ν_{OH}/ν_{OD} -waardes verskil ook min van die ongebonde OH-waarde. Swak waterstofbindings met 'n enkele potensiaalminimum word dus vir groepe van die hoër $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies voorspel. In die laer $\nu_{OH,OD}$ -frekwensie gebied word kleiner ν_{OH}/ν_{OD} -waardes en 'n aansienlike toename in $R(O\dots Y)$, (tussen 0,002 en 0,006 Å) verkry. In die geval word sterk waterstofbindings met twee potensiaalminima dus voorspel. Die vorige aanname dat die laer $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies aan sterker en die hoër frekwensies aan swakker waterstofbindings toegeken kan word, is dus hiermee op 'n onafhanklike wyse bevestig. Die toename in die $(O\dots Y)$ -afstand is ook met XD ondersoek deur die eenheidselparameters van die gedeutereerde Co- en Zn-verbindings te bereken. In beide die verbindings is 'n toename in die eenheidselvolumen verkry. Die toekenning van die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies ondersteun dus 'n kristalstruktuur met twee tipes watermolekules waarvan een tipe sterk en die ander swak waterstofbindings bevat. Volgens die toekennings moet al die watermolekules lae simmetrie (C_1) bevat en word agt verskillende watermolekules voorspel. Die toekenning van $\nu_{OH,OD}$ is dus in ooreenstemming met die ortorombiese $Pca2_1$ -struktuur.

In die literatuur is gevind dat die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies van swak waterstofgebinde watermolekules hoofsaaklik van die (M-O)-afstand afhanklik is [38]. In die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$, waar sterk waterstofbindings voorkom, is in die huidige studie gevind dat die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies hoofsaaklik van die waterstofbindingslengtes afhanklik is. Die $\nu_{OH,OD}$ -vibrasies word verder in die literatuur teen verskeie parameters soos $R(O...Y)$, $R(M-O)$, $R(H...Y)$ en $\nu_2(H_2O, D_2O)$ gestip en vir korrelasies ondersoek [28,29,30]. Uit die reglynige passings van die ν_{OH}/ν_{OD} -verhouding teen verskeie parameters kan ν_{OH}/ν_{OD} ook goed gebruik word om dieselfde tipe verbande te ondersoek en afskattings te maak. Daar is verder vasgestel dat die sogenaamde "Badger se reël" nie in die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ gebruik kan word om $r(O-H)$ -lengtes af te skat nie.

Die vier bande tussen 400 en 200 cm^{-1} in die IR-spektra van die reeks by 296 K is aan die (M-O)-roostervibrasies toegeken. Die bande van die Zn-verbinding is teen die (M-O)-lengtes van die verbinding gestip en 'n goeie reglynige verband is verkry. Die lyn is gebruik om (M-O) van die reeks te bereken. Hieruit is gevind dat die $R(M-O)$ -afstande van die Ni-verbinding korter as die res is. Die afstande varieer egter in die Fe-, Co- en Zn-gevalle.

Die MF_2 -bande is geïdentifiseer deurdat die bande nie tydens deuterering verskuif nie. Die $\nu_3(MF_2)$ -vibrasie word tussen 888 en 833 cm^{-1} en die $\nu_1(MF_2)$ -vibrasie tussen 654 en 633 cm^{-1} vir $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Zn$) by ~ 100 K, waargeneem. In die geval van Ni kon die bande nie eenduidig met deutereringswerk bepaal word nie, en is dit tentatief aan bande by 907 en 635 cm^{-1} onderskeidelik toegeken. Die vibrasies is van die mate van deuterering afhanklik en daarom moet die ongedeuteerde waardes gebruik word om enige struktuurverwante korrelasies te ondersoek. Die (M-F)-afstande en die (F-M-F)-hoeke van die Zn-verbinding toon groot ooreenkomste met die waardes van ZnF_2 , wat met XD - [82] en matriksisolasiestudies [76] verkry is.

Uit die groot ooreenkomste in die $\nu_{1,3}(MF_2)$ -bande in die IR-spektra van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$), met die van MF_2 , is die gevolgtrekking dus gemaak dat die (M-F)-lengtes en die (F-M-F)-bindingshoeke van die MF_2 -groepe in $MF_2 \cdot 4H_2O$, baie na aan die waardes van MF_2 behoort te wees.

In teenstelling met die twaalf librasiebande wat vir vier verwronge H_2O molekules verwag word, is slegs ses bande wat in drie groepe van twee voorkom, waargeneem. Die ses librasies is verklaar deur aan te neem dat daar twee kristallografies verskillende tipes watermolekules met lae simmetrie in die $MF_2 \cdot 4H_2O$ struktuur voorkom. Die verskil tussen die twee tipes watermolekules is voorheen aan die verskil in waterstofbindingsterkte toegeken. Die verskille in die librasiefrekwensies word dus ook aan die sterkte van die waterstofbinding gekoppel. Die stel van drie hoë librasiefrekwensies is dus aan die sterk waterstofgebonde $H_2O(1,4)$ -molekules toegeken, terwyl die laer frekwensie librasies aan die $H_2O(2,3)$ molekules toegeken. Deur gebruik te maak van die $\nu_L(H_2O)/\nu_L(HDO)$ - en $\nu_L(H_2O)/\nu_L(D_2O)$ -verhoudings is gevind dat die frekwensies van die twee stelle librasiefrekwensies as volg varieer:

$$\nu_{L\rho} > \nu_{L\tau} \gg \nu_{Lw}$$

Die volgorde is teoreties voorspel [44] vir H_2O -molekules met trigonale simmetrie. Die resultaat is dus goed verenigbaar met die hoofsaaklik trigonaal gekoördineerde H_2O -molekules in die $MF_2 \cdot 4H_2O$ -struktuur. Uit die reglynige verband tussen $\nu_{OH,OD}$ en $\nu_{L\tau}$, sowel as geen korrelasie tussen $R(M-O)$ en $\nu_{L\tau}$, is die gevolgtrekking gemaak dat die (M-O)-afstand nie die librasiefrekwensie bepaal nie, maar wel die waterstofbinding.

In die gebied tussen 1170 en 890 cm^{-1} word swak bande verkry en die intensiteit daarvan neem toe in die reeks $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Ni}$). Die bande is aan die kombinasie tussen die librasies van die lae simmetrie $\text{H}_2\text{O}(\nu_{2,3})$ -molekules en die $(\text{M-O})_3$ -vibrasie toegeken. Die toename van die bande in die reeks stem ooreen met 'n afname in eenheidselvolum, kleiner tussenatoomafstande en dus groter koppeling.

Die vier bande in die gebied tussen 1900 en 1500 cm^{-1} is aan die buigvibrasies van watermolekules ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) toegeken. Uit 'n stipping van $R(\text{M-O})$ en $\nu_{\text{M-O}}$ teen $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ word 'n redelike verband verkry. Die variasie in die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande word dus grootliks deur die (M-O) -afstand bepaal. Die afwyking van lineariteit is tentatief aan die invloed van die waterstofbindingsterkte toegeken. Die toekenning van die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -bande is bevestig deur die goeie ooreenkoms tussen die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})/\nu_2(\text{D}_2\text{O})$ -verhoudings wat tussen 1,346 en 1,379 varieer en die literatuurwaardes van $\sim 1,36$ [8,88]. Uit 'n vergelyking van die (M-O) -afstande en die $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies van die reeks, word goeie ooreenkomste vir die twee laer energie $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ -vibrasies, naamlik $\nu_2(\text{H}_2\text{O}(\nu_{1,2}))$, verkry. Hieruit is die gevolgtrekking gemaak dat $\nu_2(\text{H}_2\text{O}(\nu_{1,2}))$ hoofsaaklik deur die (M-O) -afstande beïnvloed word.

Die eerste botone van die $\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -vibrasies is uit die eksperimentele eerste botoon van die $\nu_2(\text{HDO})$ - en die $\nu(\text{HDO})$ -vibrasie van die Fe- en Co-verbinding bereken. Slegs die hoër intensiteit $2\nu_2(\text{H}_2\text{O})(\nu_{1,4})$ -vibrasies is egter bereken, aangesien slegs die $2\nu_2(\text{HDO})(\nu_{1,4})$ -bande onderskei kan word. Die anharmonisiteitskonstantes van die $\nu_2(\text{HDO})$ -vibrasie stem redelik goed ooreen met die wat in die literatuur bereken is. Die berekende botone van die $\nu_2(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -vibrasies kom in die $\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$ -gebied voor.

'n HDO-vrye Co-verbinding wat $\sim 40\%$ H_2O en $\sim 60\%$ D_2O bevat, is berei en is gebruik om die $\nu_{1,3}$ - en $2\nu_2$ -vibrasies te identifiseer. Hieruit is gevind dat die $2\nu_2$ -vibrasies 'n klein

bydrae tot die intense bande in die $\nu_{1,3}$ gebied lewer en dat al ses die bande in die $\nu_{1,3}$ -gebied aan ν_1 - en ν_3 -vibrasies toegeken kan word. Deur die bande in die gebied met die ν_{OH} -bande te vergelyk, is die drie hoër frekwensie bande aan twee ν_3 en twee ν_1 -vibrasies van die swak waterstofgebinde $H_2O(2,3)$ -watermolekules toegeken. In die geval is die twee ν_3 -vibrasies aan die intense hoogste frekwensie band toegeken. Die laagste ν_1 -vibrasie is aan die $H_2O(2)$ -molekule met die laagste simmetrie toegeken. Die drie laer frekwensie bande ($< 3225 \text{ cm}^{-1}$) is aan die sterk waterstofgebonde $H_2O(1,4)$ -molekules toegeken. In die geval is die hoër intensiteit hoër frekwensie band aan twee ν_1 -vibrasies toegeken. Die laagste frekwensie band is aan die $(H_2O)_1$ -molekule toegeken. In die literatuur [35] word 'n reglynige verband tussen die splitsing tussen ν_3 en ν_1 ($= \Delta\nu_{3,1}$) en die $\nu_{OH,OD}$ -frekwensies verkry. Vir dié lyn is slegs swak waterstofgebinde molekules in ag geneem en is $\nu_{OH} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ wanneer $\Delta\nu_{3,1} = 0$. Uit die verband tussen $\Delta\nu_{3,1}$ en die ν_{OH} -waarde wat met die ν_3 -vibrasie ooreenstem, is vir die $MF_2 \cdot 4H_2O$ -reeks ook 'n soortgelyke verband verkry. In die geval word 'n baie groter helling verkry. Uit die lyn kan egter bereken word dat $\nu_{OH} = 3230 \text{ cm}^{-1}$ by $\Delta\nu_{3,1} = 0$, wat goed ooreenstem met die gepubliseerde waardes.

Die relatief intense kombinasieband by $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ is as 'n kombinasie tussen die ν_2 - en $\nu_{L\rho}$ -vibrasies van die lae simmetrie $H_2O(2)$ -molekule toegeken. Hierdie toekenning is bevestig deur die $\nu_{L\rho}^{HDO(2)}$ -vibrasie uit die $\nu_2^{HDO(2)}$ en die HDO-kombinasieband te bereken. Die $\nu_L(H_2O)/\nu_L(HDO)$ -waardes van die berekende "rocking"-librasie van $HDO(2,3)$, naamlik 1,23 en 1,21, stem redelik goed ooreen met wat in die literatuur (1,19 tot 1,21) [36] gerapporteer word. Die bande by 6690 en 5990 cm^{-1} in die nabye infrarooi is aan die botone $2\nu_1(H_2O)(2,3)$ en $2\nu_3(H_2O)(1,4)$ onderskeidelik toegeken. Die bande by 5100 en 4800 cm^{-1} is aan die $(\nu_1 + \nu_2(H_2O))$ -kombina-

sies van die lae simmetrie $(H_2O)_{(2,3)}$ -molekules toegeken. Die meeste kombinasies is aan dié watermolekules toegeken en die hoë intensiteit van die bande word aan die lae simmetrie toegeskryf.

Die spektroskopiese data wat in die studie verkry is, bevestig dus dat die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) tot die ortorombiese stelsel met 'n $Pca2_1$ -ruimtegroep behoort. Die data bevestig ook die hoogs verwronge molekulêre struktuur wat deur Bukvetskii *et al.* [10] gepubliseer is.

7.4

ONDERSOEKE VOORTVLOEIEND UIT DIE STUDIE

1. Bereiding van $MF_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Co, Ni, Zn$)-enkelkristalle en karakterisering daarvan met X-straal- en neutronetegnieke. Die bindingsafstande wat in die studie bereken is, kan sodoende bevestig of verfyn word.
2. 'n Raman-studie van die reeks $MF_2 \cdot 4H_2O$ kan help om sekere IR-toekennings te bevestig.
3. Lange en Haendler [92] gebruik termochemiese metodes om die isomorfisme tussen die Ni- en Zn-verbindings te bevraagteken. Dit is dus nodig om 'n termochemiese studie op die reeks uit te voer.
4. Uit 'n elektroniese spektroskopiese studie van die reeks, kan die toegekende H_2O -botone en kombinasie bevestig word.
5. Bereiding van 'n lagie $FeF_2 \cdot 4H_2O$ op ystermetaal en die karakterisering daarvan met XD en polarisasie refleksie infrarooispektroskopie. Hieruit kan die oriëntasie van die $FeF_2 \cdot 4H_2O$ op 'n oppervlak moontlik bepaal word.

VERWYSINGS

1. Du Preez D.J., ChemSA, 14(8), 241 (1988).
2. Swanepoel S., Stander C.M., J. Phys. Chem. Solids, 48(3), 275 (1987).
3. Crouse P.L., Stander C.M., J. Phys. Chem. Solids, 49(10), 1145 (1988).
4. Stander C.M., Ph.D.-thesis, Unisa, Pretoria (1977).
5. Penfold B.R., Taylor M.R., Acta Cryst., 13, 953 (1960).
6. Nierlich M., Charpin P., Herpin P., C.R. Acad. Sci. Paris, B, 272, 948 (1971).
7. Poulenc M. C., Ann. Chim. Phys., 2(7), 5 (1894).
8. Falk M., Knop O., Water - A Comprehensive Treatise, Volume 2, Chapter 2, (Geredigeer deur F. Franks) Plenum Press, New York (1973).
9. Van der Elsken J., Robinson D.W., Spektrochim. Acta, 17, 1249 (1961).
10. Bukvetskii B.V., Nozik Yu. Z., Fykin L.E., Polishchuk S.A., Laptash N.M., Koord. Khim. (Engelse vertaling), 3(10), 1594 (1977).
11. Greenwood N.N., Gibb T.G., Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London (1971).
12. Vértes A., Korecz L., Burger K., Mössbauer Spectroscopy, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1979).

13. Kolk B., Studies of Dynamical Properties of Solids with the Mössbauer Effect, (Geredigeer deur G.K. Horton en A.A. Maradudin), Elsevier Science Publishers, B.V. (1984).
14. Wheatley P.J., The Determination of Molecular Structure, 2 ed., Oxford University Press, London (1969).
15. Atkins P.W., Physical Chemistry, Chapter 22, Oxford University Press, Oxford (1978).
16. Figgis B.N., Introduction to Ligand Fields, John Wiley & Sons, Inc., New York (1966).
17. Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publishers, New York (1963).
18. Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced inorganic Chemistry, 4 ed. John Wiley & Sons, New York (1980).
19. Orchin M., Jaffé H.H., Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S.) John Wiley & Sons, Inc., New York (1971).
20. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra, D Van Nostrand Co., Inc., New York (1954).
21. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3 ed. John Wiley and Sons Inc., New York (1978).
22. Bancroft G.M., Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemist and Geochemists, McGraw-Hill Book Co., New York (1973).
23. Burbridge C.D., Goodgame D.M.L., J. Chem. Soc. 6, 1410 (1968).

24. Omar M.A., Elementary Solid State Physics, Chapter 3, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London (1975).
25. Fateley W.G., McDevitt N.T., Bentley F.F., Infrared and Raman Selection rules for Molecular and Lattice Vibrations - The Correlation Method, Wiley Interscience, New York (1972).
26. Bertie J.E., Heyns A.M., Oehler O., Can. J. Chem., **51**, 2275 (1973).
27. Henning J., Dissertation Doktors der Naturwissenschaften, Siegen (1988).
28. Tayal V.P., Srivastava B.K., Khandelwal D.P., Bist H.D., Appl. Spectr. Rev., **16**(1), 43 (1980).
29. Novak A., Struct. Bond., **18**, 177 (1974).
30. Falk M., Spectrochim. Acta, **40A**(1), 43 (1984).
31. Massa W., Babel D., Chem. Rev., **88**, 275 (1988).
32. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, (Geredigeer deur N.F.M. Henry en K. Lonsdale), 2 ed., Kynoch, Burningham, England (1965).
33. Lutz H.D., Christian H., Eckers W., Spectrochim. Acta, **41A**(4), 637 (1985).
34. Savage H.F.G., Finney J.L., Nature, **322**, 717 (1986).
35. Schiffer J., Intenzo M., Hayward, P., Calabrese C., J. Chem. Phys., **64**(7), 3014 (1976).
36. Ichida K., Kuroda Y., Nakamura D., Kubo M., Spectrochim. Acta., **28A**, 2433 (1972).

37. Lutz H.D., Christian H., J. Mol. Struct., 101, 199 (1983).
38. Amalvy J.I., Aymonino P.J., Z. Phys. Chem., 268, 15 (1987).
39. Lutz H.D., Christian H., J. Mol. Struct., 96, 67 (1982).
40. Sartori G., Furlani C., Damiani A., J. Inorg. nucl. Chem., 8, 119 (1958).
41. Gamo I., Bull. Chem. Soc. Japan, 34(6), 760 (1961).
42. Lutz H.D., Kuske P., Henning J., J. Mol. Struct., 176, 149 (1988).
43. Ferraris G., Franchini-Angela M., Acta Cryst., B28, 357 (1972).
44. Eriksson A., Lindgren J., J. Mol. Struct., 48, 417 (1978).
45. Diatto P., Martini M., Spinolo G., J. Phys. Chem. Solids, 49(10), 1139 (1988).
46. Heyns A.M., J. Mol. Struct., 127, 217 (1985).
47. Vogel A.I., A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3 ed., Longmans, Green and Co., Ltd., London (1968).
48. Yamamura S.S., Wade M.A., Sikes J.H., Anal. Chem., 34(10), 1308 (1962).
49. Cole A.R.H., Spectrochim. Acta, 41A(1/2), 9 (1985).

50. Lutz H.D., Klüppel H.J., Kesterke H.J., Z. Anorg. Allg. Chem., 423, 83 (1976).
51. Visser J.W., J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969).
52. Carstens P.A.B., Knoetze T.P., Van Vuuren C.P.J., Thermochim. Acta, 128, 237 (1988).
53. Blitz W., Rahlfs E., Z. Anorg. Chem., 166, 351 (1927).
54. Ostrovskaya T.V., Amirova S.A., Russ. J. Inorg. Chem., 14(6), 755 (1969).
55. Imbert P., Macheteau Y., Varret F., J. de Phys., 34, 49 (1973).
56. Nyquist R.A., Kagel R.O., Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 - 45 cm⁻¹), p. 358 - 359. Academic Press, New York (1971).
57. Patil K.C., Secco E.A., Can. J. Chem., 50, 567 (1972).
58. Le van My M., C.R. Acad. Sci. Paris, C. 272, 125 (1971).
59. Comprehensive Chemical Kinetics (Geredigeer deur C.H. Bamford en D.F.H. Tipper), Vol. 22, p. 124., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980).
60. CRC Handbook of Chemistry and Physics (Geredigeer deur R.C. Weast) 61 ed., CRC Press Inc., Boca Ration, Florida (1981).
61. Brown D.B., Walton E.G., Dilts J.A., J. Chem. Soc. Dalton; (6), 845 (1980).
62. Grant R.W., Wiedersich H., Muir A.H. Jr., Gonser U., Delgass W.N., J. Chem. Phys. 45(3), 1015 (1966).

63. Adams D.M., Lock P.J., J. Chem. Soc. A., 2801 (1971).
64. Hamilton W.C., Acta Cryst., 15, 353 (1962).
65. Penfold B.R., Grigor J.A., Acta Cryst., 12, 850 (1959).
66. Miyazawa T., J Chem. Soc. Japan, 34(2), 202 (1961).
67. Nakagawa I., Shimanouchi T., Spectrochim. Acta, 20, 429 (1964).
68. Nicholls D., Complexes and First-Row transition Elements, The Macmillan Press. Ltd., London (1979).
69. Ingalls R., Phys. Rev., 133(3A), 787 (1964).
70. Ingalls R., Ono K., Chandler L., Phys. Rev., 172(2), 295 (1968).
71. Heyns A.M., Spectrochim. Acta, 33A, 315 (1977).
72. Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K., J. Chem. Phys., 24 (6), 1139 (1956).
73. Joesten M.D., Drago R.S., J. Am. Chem. Soc., 84, 3817 (1962).
74. Othen D.A., Knop O., Falk M., Can. J. Chem., 53, 3837 (1975).
75. Tanaka H., Henning J., Lutz H.D., Kliche G., Spectrochim. Acta, 43A(3), 395 (1987).
76. Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.C., Chem. Commun., 1452 (1969).

77. Calder V., Mann D.E., Seshadri K.S., Allavena M., White D., J. Chem. Phys., 51(5), 2093 (1969).
78. Loewenschuss A., Ron A., Schnepf O., J. Chem. Phys., 49 (1), 272 (1968).
79. Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.C., High Temp. Sci. 1, 76 (1969).
80. Bukvetskii B.V., Polishchuk S.A., Simonov V.I., Kristallogr. (Engelse vertaling), 18(5), 956 (1973).
81. Roa K.V.K., Naidu S.V.N., Roa P.V., Indian J. Pure Appl. Phys., 3, 68 (1965).
82. Baur von W.H., Acta Cryst., 11, 488 (1958).
83. NBS Monograph, United States Dept. of Commerce, 25 (Sec. 11), 24 (1974).
84. NBS Monograph, United States, Dept. of Commerce, 25 (Sec. 11), 43 (1974).
85. NBS Monograph, United States. Dept. of Commerce, 25 (Sec. 11), 69 (1974).
86. Sinha A.P., Struct. Bond., 25, 69 (1976).
87. Singh T.R., Wood J.L., J. Chem. Phys., 50, 3572 (1969).
88. Oswald H.R., Helv. Chim. Acta, 48(65), 600 (1965).

89. Falk M., Huang C., Knop O., Can. J. Chem., 52, 2380 (1974).
90. Tewari G.D., Khandelwal D.P., Bist H.D., Tayal V.P., Can. J. Chem., 61 2745 (1983).
91. Evans J.C., Spectrochim. Acta, 16, 994 (1960).
92. Lange B.A., Haendler H.M., J. Inorg. nucl. Chem. 35, 3129 (1973).

JS/lj