ไวเบรชันนัลสเปคตราของผลึกผสม
โปตัสเซียมโครเมต/โปตัสเซียมซัลเฟต

นางสาววิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. ๒๕๒๗

VIBRATIONAL SPECTRA OF POTASSIUM CHROMATE/ POTASSIUM SULPHATE MIXED CRYSTALS

Miss Wimonrat Trakarnpruk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1984

Thesis Title	Vibrational Spectra of Potassium Chromate/ Potassium Sulphate Mixed Crystals
By	Miss Wimonrat Trakarnpruk
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Rasna Autchakit
	Professor S.F.A. Kettle , Ph. D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

S. Bunnag .....Dean of Graduate School

(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Siri Varothai ..... Chairman

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Sirirat Kokpol ..... Member

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

N Chaiyakam ..... Member

(Associate Professor Noppadon Chaiyakam, Ph.D.)

Rasna Autchakit ..... Member

(Associate Professor Rasna Autchakit)

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ไวเบรชันนัลสเปคตราของผลึกผสม โปตัสเซียมโครเมต/โปตัสเซียมซัลเฟต
ชื่อนิสิต นางสาววิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ รสนา อัชชะกิจ
Professor S.F.A. Kettle, Ph. D.
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2527

บทคัดย่อ

ในการศึกษาอินเทอนัลโหมด(internal modes) ของผลึกผสมระหว่างโปตัสเซียมโครเมตและโปตัสเซียมซัลเฟตในช่วงความเข้มข้นต่างๆกันนั้น มีวัตถุประสงค์เพื่อเปรียบเทียบสเปคตราอินฟราเรดและรามานระหว่างผลึกผสม กับสารผสมและสารประกอบของโปตัสเซียมโครเมต โปตัสเซียมซัลเฟต

ลักษณะการแตกแยกในอินเทอนัลโหมดของสเปคตราไวเบรชันนัลเป็นปรากฏการณ์ซึ่งมีผลเนื่องมาจากไซท์กรุปเอฟเฟค (site group effects) และแฟคเตอร์กรุปเอฟเฟค (factor group effects) แม้ว่าสาเหตุทั้งสองนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกัน แต่ก็มีกระบวนการทางปฏิบัติที่สามารถแยกสาเหตุทั้งสองจากกันได้อย่างชัดเจน

ในการเตรียมผลึกผสม โปตัสเซียมโครเมต/ โปตัสเซียมซัลเฟต สามารถกระทำได้ในช่วงความเข้มข้นไม่จำกัด และอินเทอนัลโหมดของทั้งสองสารประกอบจะปรากฏอยู่ในช่วงความถี่ที่ต่างกัน ดังนั้น ในผลึกผสมหน่วยไวเบรชันนัลแต่ละหน่วยจะเกิดการคับปลิงเฉพาะกับหน่วยไวเบรชันนัลของสารชนิดเดียวกันในช่วงความเข้มข้นซึ่งมีปริมาณของสารใดสารหนึ่งเพียงเล็กน้อย หน่วยไวเบรชันนัลของสารซึ่งมีปริมาณเล็กน้อยนั้นจะไม่เกิดการคับปลิงกัน ลักษณะการแตกแยกในสเปคตราที่ปรากฏจึงเนื่องมาจากไซท์กรุปเอฟเฟคเท่านั้น สิ่งที่คาดหมายก็คือการแตกแยกอันเนื่องจากแฟคเตอร์กรุปเอฟเฟคได้หายไปจากสเปคตราของผลึกผสมชนิดที่มีโปตัสเซียมโครเมตปริมาณน้อย และผลึกผสมชนิดที่มีโปตัสเซียมซัลเฟตปริมาณน้อย

ผลการทดลองได้เป็นไปตามที่คาดหมายทุกประการ การเปรียบเทียบสเปคตราระหว่างผลึกผสมกับสารประกอบแต่ละชนิด แสดงว่า การแตกแยกอันเนื่องจากแฟคเตอร์กรุปเอฟเฟคมีขนาดความถี่ประมาณ 10 ซม.$^{-1}$ ตามปกติการศึกษาสเปคตราไวเบรชันนัลของผลึกสารประกอบจะพบว่า ไซท์กรุปเอฟเฟคมีความสำคัญมากกว่าแฟคเตอร์กรุปเอฟเฟค แต่ผลการวิจัยนี้ชี้แนะว่า ข้อสรุปดังกล่าวควรใช้อย่างระมัดระวัง เพราะไซท์กรุปเอฟเฟคและแฟคเตอร์กรุปเอฟเฟคอาจมีบทบาทแอบแฝงร่วมกันอยู่ นอกจากนี้ ยังได้แสดงให้เห็นว่า สมมาตร C_{3v} ซึ่งแฝงอยู่ในโครงสร้างผลึก (C_{3v} ไม่อยู่ในสมมาตรผลึก Pnma หรือ D_{2h}^{16}) อาจมีบทบาทต่อสเปคตราไวเบรชันนัลของผลึกผสม และผลึกสารประกอบ

Thesis Title Vibrational Spectra of Potassium Chromate/Potassium Sulphate Mixed Crystals

Name Miss Wimonrat Trakarnpruk

Thesis Advisor Associate Professor Rasna Autchakit

Professor S.F.A. Kettle, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1984

ABSTRACT

The internal modes of potassium chromate and potassium sulphate were studied in a series of potassium chromate/potassium sulphate mixed crystals over the entire relative concentration range. The comparison of infrared and Raman spectra of mixed crystals with those of mixtures and pure compounds were presented and discussed.

Vibrational multiplet structure in the internal modes can be classed as originating from site group effects and correlation field or factor group effects. These two effects occur simultaneously, however, they can be investigated separately in the mixed crystals.

Potassium chromate and potassium sulphate formed a continuous concentration range of mixed crystals and the internal vibrational modes of potassium chromate and potassium sulphate falled in different frequency regions so each vibrational unit would couple only with its own kind in the mixed crystals. In the low concentration limit of one component in the mixed crystals, the

vibrational unit of that component would be vibrationally uncoupled and sensitive only to static (site group) effects. It was expected that factor group splittings would vanish in the spectra of a low concentration of potassium chromate in potassium sulphate host and in the spectra of a low concentration of potassium sulphate in potassium chromate host.

The expected pattern of behaviour was evident in this study. The spectral data from a pure crystal to dilution limit of mixed crystals showed that the magnitude of factor group splitting frequency was 10 $cm.^{-1}$ In the analysis of the vibrational spectra of crystals it was common to find that the site group effects were more important than factor group effects. The result in this study suggested that such conclusions should be treated with caution because the site group effects may contain the factor group effects. It was also demonstrated that hidden symmetry of a crystal structure C_3 not evident in the space group Pnma (D_{2h}^{16}), played a key role in the vibrational spectra of mixed crystals and pure compounds.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere appreciation to her advisor, Associate Professor Rasna Autchakit, for her guidance and suggestions throughout the course of this research. She is grateful and indebted to Professor Dr. S.F.A. Kettle, School of Chemical Sciences, University of East Anglia, for his valuable suggestions, discussions and assistance in the Raman Spectroscopy. Thanks are due to Assistant Professor Wasant Pongsapitch, Head of Geology Department, for his permission to use the X-ray Powder Diffractometer. She also thanks Mr. Uthai Tiyawisutsri, who helped her to run the Infrared spectra at the Scientific and Technological Research Equipment Centre. Appreciation is due to Archan Chai Hok Eab for his suggestions. She wishes to thank Assistant Professor Cha-on Ponchua who encouraged her throughout this work. Many thanks are due to thesis committee for their comments.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai) iv

ABSTRACT vi

ACKNOWLEDGEMENTS viii

LIST OF TABLES xii

LIST OF FIGURES xvi

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II THEORY 5

- Crystal Symmetry 5
- Crystallization 14
- Solid Solutions 18
- The Formation of Solid Solutions (Mixed Crystals) 19
- Crystal Spectra 21
  1. Potential Energy of Crystal 22
  2. Site Group Approximation and Site Symmetry .. 24
  3. Factor Group Approximation 28
  4. Classification of the Optical Modes 33
- Theory of investigation techniques 35
  1. Infrared Spectroscopy 35
  2. Raman Spectroscopy 37
  3. Diffraction of X-ray 46

X-ray Powder Diffraction Method 50

PAGE

III EXPERIMENTS 53

- Materials 53

- The Preparation of Samples 53

1. Crystals of Potassium Chromate, Potassium Sulphate ... 53

2. Potassium Chromate/Potassium Sulphate Mixed Crystals. 53

3. Mixtures of Potassium Chromate and Potassium Sulphate 53

- The Investigation of Samples 54

1. Polarizing Microscope Investigation 54

2. Vibrational Spectra Investigation 54

2.1 Infrared Spectra 54

2.2 Raman Spectra 54

3. X-ray Powder Diffraction Investigation 55

3.1 X-ray Powder Photograph Method 55

3.2 X-ray Diffractometer Method 55

- The Determination of the Composition of Mixed Crystals .. 56

1. Analysis of Chromate Ion in the Mixed Crystals 56

2. Analysis of Sulphate Ion in the Mixed Crystals 57

IV RESULTS AND DISCUSSIONS 58

- Polarizing Microscope Investigation 58

- The Composition of Mixed Crystals 59

- Vibrational Spectra of Potassium Chromate and 67
Potassium Sulphate Crystals

- Vibrational Spectra of Potassium Chromate/Potassium 94
Sulphate Mixed Crystals.

1. Infrared Spectra of Mixed Crystals 95

2. Raman Spectra of Mixed Crystals 108

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.	The crystal system, Bravais lattices and the point groups	7
2.	Space groups in orthorhombic system	9
3.	Correlation table for D_{3h}, D_3 and C_s.	28
4.	Correlation diagram of potassium chromate	30
5.	Character table for C_s	31
6.	Character table for T_d	31
7.	Character table for D_{2h}	32
8.	Vibrational frequencies of potassium chromate	32
9.	The composition of mixed crystal sample obtained from 10 samplings at random.	59
10.	The composition of the mixed crystals	60
11.	The comparison of three methods analysing the concentration of potassium chromate in the mixed crystals	61
12.	The composition of the mixed crystals which were crystallized from separate crystallising solutions of the same composition	62
13.	Spectral acitvities of ions in point group T_d	67
14.	Correlation diagram between molecular, site and factor groups of potassium chromate, potassium sulphate	68
15.	Vibrational frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium sulphate	69
16.	Vibrational frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium chromate	72

TABLE		PAGE
17.	Raman frequency data in ν_2 mode of potassium sulphate	76
18.	The site group splitting ($\Delta\nu_s$) and factor group splitting ($\Delta\nu_f$) in Raman ν_2 mode of potassium sulphate	76
19.	Raman frequency data in ν_3 mode of potassium sulphate	77
20.	The site group splitting ($\Delta\nu_s$) and factor group splitting ($\Delta\nu_f$) in Raman ν_3 mode of pctassium sulphate	77
21.	Infrared frequency data in ν_3 mode of potassium sulphate	78
22.	The site group and factor group splittings in the infrared ν_3 mode of potassium sulphate	78
23.	Raman frequency data in ν_4 mode of potassium sulphate	79
24.	The site group and factor group splittings in Raman ν_4 mode of potassium sulphate	79
25.	The site group and factor group splittings in Raman ν_3 mode of potassium chromate	81
26.	The site group and factor group splittings in the infrared ν_3 mode of potassium chromate	81
27.	The site group and factor group splittings in Raman ν_4 mode of potassium chromate	81
28.	The correlation of irreducible representations between T_d and C_{3v} point group symmetry	84
29.	The character table for T_d	84
30.	The character table for C_{3v}	84
31.	The correlation table between C_{3v} and D_{2h}	85
32.	The character table for D_{2h}	85
33.	The correlation diagram between molecular point group T_d, local C_{3v} and factor group D_{2h}	86

TABLE PAGE

34. Vibrational frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium sulphate 87

35. Vibrational frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium chromate 89

36. Infrared frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium chromate, potassium sulphate and K_2CrO_4/K_2SO_4 mixed crystals. 102

37. Raman frequencies ($cm.^{-1}$) of potassium chromate, potassium sulphate and K_2CrO_4 / K_2SO_4 mixed crystals. 114

38. Raman frequencies ($cm.^{-1}$) in the ν_3 mode of potassium chromate and of mixed crystals 118

39. The observed 2 θ of potassium chromate 119

40. The various terms in the determination of unit cell parameters of potassium chromate 122

41. The unit cell parameters of potassium chromate by least square method 123

42. The unit cell parameters of potassium chromate by the unique value method 124

43. The unit cell parameters of potassium chromate from two methods 124

44. The observed 2 θ of potassium sulphate 125

45. The unit cell parameters of potassium sulphate from two methods 127

46. The observed 2 θ angle of potassium chromate, potassium sulphate and mixed crystals 132

47. The unit cell parameters of mixed crystals by the least square method 134

48. The unit cell parameters of mixed crystals by the unique value method 134

TABLE PAGE

49. The observed 2 θ angle of the mixtures of potassium chromate and potassium sulphate 140

50. Calculation of $\chi(\mu)$ for T_d 151

51. Character table of T_d 151

52. Calculation of χ (α) for the point group T_d 154

53. Atomic positions and parameters of potassium chromate 158

54. Atomic positions and parameters of potassium sulphate 159

55. Structural data and sulphate ion sites in potassium sulphate 159

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.	Crystal growth	17
2.	a. Structureless point at the corner of a cubic lattice b. Cubic structure at the corner of a cubic lattice	24
3.	View along the body diagonal of a cube illustrating the C_{3v} site symmetry at a corner	25
4.	The three types of normal modes of vibration in KNO_3	34
5.	Normal modes of vibration in carbon dioxide	37
6.	The hydrogen molecule and its polarizability ellipsoid seen from two directions at right angles	39
7.	Energy level diagram illustrating the fundamental processes of Raman scattering	42
8.	The intensities of the Stokes, anti-Stokes and Rayleigh lines	43
9,	Polarizability changes during the vibrations of carbon dioxide	45
10.	Diffraction effects with visible light	46
11.	Scattering of light by a diffraction grating with repeating distance a.	47
12.	An X-ray beam makes angle θ with a set of planes with interplanar spacing d.	49
13.	Bragg condition for X-ray diffraction	51

FIGURE		PAGE
14.	a. The powder photograph pattern b. The proportional-counter diffractometer pattern	52
15.	Mole fraction of potassium chromate in solution and the mixed crystals	65
16.	Mole fraction of potassium sulphate in solution and the mixed crystals	66
17.	The vibrations of ions in point group T_d	67
18.	Infrared spectrum of potassium sulphate	71
19.	Raman spectrum of potassium sulphate	71
20.	Infrared spectrum of potassium chromate	74
21.	Raman spectrum of potassium chromate	74
22.	The crystal structure of potassium sulphate viewed down the c-axis.	83
23.	The Raman spectrum of potassium sulphate in the ν_3 and ν_4 regions	91
24.	The crystal structure of potassium sulphate viewed down the c-axis, showing the potassium and sulphate groups surrounding the sulphate group highlighted in Figure 22.	92
25.	Raman spectrum of potassium chromate in the ν_3 and ν_4 regions	93
26.	The infrared spectra of the mixed crystals in various concentration	96-101
27.	The infrared spectra of the mixtures in various concentration	104-106
28.	Raman spectra of the mixed crystals in various concentration	109-113

FIGURE PAGE

29. The diffractogram of potassium chromate 120

30. The diffractogram of potassium sulphate 126

31. The diffractogram of potassium sulphate taken from reference 32. 128

32. The diffractograms of the mixed crystals 129-131

33. The graphical plot between mole fraction of potassium chromate in the mixed crystals and the unit cell parameter a of the mixed crystals 135

34. The graphical plot between mole fraction of potassium chromate in the mixed crystals and the unit cell parameter b of the mixed crystals 136

35. The graphical plot between mole fraction of potassium chromate in the mixed crystals and the unit cell parameter c of the mixed crystals 137

36. The diffractograms of the mixtures of potassium chromate and potassium sulphate 141

37. Potassium-sulphur distances of potassium sulphate. 160