

thermodynamischen Funktionen eingeht. $[C_p^0]$ und $(H^0 - H_0^0)/T$ sind hier unabhängig von den Trägheitsmomenten.]

Für alle Verbindungen wurden Tetraederwinkel angenommen. Die Berechnung von C_p^0 , $(H^0 - H_0^0)/T$, S^0 und $(G^0 - H_0^0)/T$ erfolgte mit den bei PITZER⁸

angegebenen Formeln für 1 Atm. Die Symmetrienzahl ist 1. Die zahlenmäßigen Ergebnisse für die verschiedenen Verbindungen gehen aus den Tab. 2 hervor.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER danken wir sehr für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

⁸ K. S. PITZER, Quantum Chemistry, Prentice Hall Inc., New York 1954.

Faktorgruppenanalyse der optischen Schwingungen von KReO₄ im Raman-Effekt und im Infrarotspektrum^{1, 2}

ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 21 a, 433—436 [1966]; eingegangen am 9. Oktober 1965)

Es werden die Faktorgruppen-Grundschwingungen von KReO₄ im RAMAN-Effekt und im Infrarotspektrum diskutiert. Frühere Zuordnungen der inneren Schwingungen werden berichtigt und ergänzt. Weiterhin wird eine Erklärung für unterschiedliche Frequenzen, die im Rahmen einer Site-Gruppen-Behandlung gleichen Schwingungen entsprechen, im IR- und RAMAN-Spektrum gegeben. Im Infrarotspektrum von KReO₄ ($4000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 33 \text{ cm}^{-1}$) werden alle 8 IR-aktiven Phononen ungerader Parität beobachtet.

Das RAMAN-Spektrum des tetraedrischen ReO₄⁻-Ions in Lösung ist bekannt^{3, 4} und die Grundschrifungen sind nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d richtig zugeordnet. Das Spektrum weist nur 3 Linien auf, da ν_2 (E) fast mit ν_4 (F₂) zusammenfällt und wegen zu geringer Intensität nicht zu ermitteln ist. Das Festkörperspektrum (IR- und RAMAN-) von KReO₄ (Raumgruppe⁵: C_{4h}⁶ Site-Symmetrie des ReO₄⁻-Ions: S₄) im Bereich der inneren Schwingungen ist dagegen schwierig zuzuordnen. Eine vollständige Zuordnung der gemessenen RAMAN-Frequenzen konnte bisher nicht durchgeführt werden⁶.

Die inneren Schwingungen des ReO₄⁻-Ions im KReO₄

Zuerst hat FONTEYN⁷ RAMAN-Messungen im Bereich der inneren Schwingungen von KReO₄ durchgeführt und die Linien nach der Punktgruppe T_d zugeordnet (Tab. 1).

DUVAL und LECOMTE⁸ haben das IR-Spektrum von KReO₄ im Bereich der δ(OReO)-Schwingungen untersucht. Die Autoren geben nur eine Bande bei 364 cm^{-1} an, die sie ν_4 (F₂) zuordnen. BUSEY und KELLER⁶ haben das RAMAN-Spektrum von KReO₄ gemessen und geben eine teilweise Zuordnung der

¹ XIII. Mitteilung der Reihe: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper. — XII. Mitt.: A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck. — XI. Mitt.: A. FADINI, A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforschg. 20 a, 1241 [1965].

² V. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen an Rhenium-Sauerstoffverbindungen. — I. Mitt.: O. GLEMSER, A. MÜLLER u. U. STÖCKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 25 [1964]. — II. Mitt.: O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. Anorg. Allg. Chem. 334, 21 [1964]. — III. Mitt.: A. MÜLLER, B. KREBS u. O. GLEMSER, Naturwiss. 52, 55 [1965]. — IV. Mitt.: A. MÜLLER, Z. Naturforschg. 20 a, 745 [1965].

³ H. H. CLAASSEN u. A. J. ZIELEN, J. Chem. Phys. 22, 707 [1954].

⁴ L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. 52, 615 [1956].

⁵ J. BEINTEMA, Z. Krist. (A) 97, 300 [1937].

⁶ R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. 41, 215 [1964].

⁷ R. FONTEYN, Natuurw. Tijdschr. Ghent 20, 20, 112, 275 [1938]; 21, 6, 141 [1939]. — In diesen Arbeiten sind ebenfalls RAMAN-Messungen an NaReO₄ und wäßriger Perheniumsäure durchgeführt worden. Literaturstellen und Frequenzen bei K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren, Leipzig 1943.

⁸ C. DUVAL u. J. LECOMTE, C. R. Acad. Sci. Paris 239, 249 [1954]. — J. LECOMTE, Spectroscopie dans l'infrarouge im Handbuch der Physik, Bd. 26, p. 825, Verlag Springer, Berlin 1958.



	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
FONTEYNE (R) ⁷	966(6)	334(1)	926(2)	346(1)
DUVAL und LECOMTE (IR) ⁸	—	—	—	364
BUSEY und KELLER (R) ^{6, a}	966(sst) [A]	—	924(s)[B], 897(m)[E]	—
BUSEY und KELLER (IR) ^{6, a}	—	—	913[B], 898[E]	—
MÜLLER ⁹	—	361(m)	915(st), 898(st)	317(st), 304(st)

Weitere nicht zugeordnete RAMAN-Frequenzen: FONTEYNE: 897 (3), BUSEY und KELLER: 350(m), 337(m), 332(s).
a Klassifizierung der Schwingungen nach den irreduziblen Darstellungen von S_4 .

Tab. 1. Das RAMAN- und IR-Spektrum von $KReO_4$ im Bereich der inneren Schwingungen des ReO_4^- -Ions mit einer von verschiedenen Autoren angegebenen Zuordnung (Frequenzen in cm^{-1}).

Frequenzen nach den irreduziblen Darstellungen der Site-Gruppe S_4 an (Tab. 1). Ein Vergleich der RAMAN-Frequenzen bei FONTEYNE⁷ und BUSEY und KELLER⁶ zeigt (abgesehen von einer höheren Auflösung des Spektrums bei BUSEY und KELLER) gute Übereinstimmung. Die von FONTEYNE⁷ und DUVAL und LECOMTE⁸ getroffene Zuordnung (nach T_d) von ν_2 und ν_4 lässt sich nicht aufrechterhalten, wie ein Vergleich der relativen Intensitäten von $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$ im RAMAN-Spektrum und IR-Spektrum zeigt. Richtig ist die von uns früher getroffene Zuordnung mit $\nu_2(E) > \nu_4(F_2)$ (Tab. 1)⁹.

Vergleicht man die Frequenzen im RAMAN-Spektrum mit denen des IR-Spektrums, so stellt man Unterschiede bei den Schwingungen fest, die sich bei einer Klassifizierung nach den irreduziblen Darstellungen von T_d (orientiertes Gasmodell ohne Wechselwirkung) bzw. S_4 (Site-Gruppen-Näherung) entsprechen. (Die Unterschiede der Frequenzen liegen außerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.) Eine Erklärung hierfür lässt sich nur mit Hilfe einer Fak-

torguppenanalyse der inneren Schwingungen der ReO_4^- -Ionen in der Elementarzelle geben.

Nach BHAGAVANTAM und VENKATARAYUDU¹⁰ lassen sich nämlich die inneren Schwingungen von Ionen- bzw. Molekülgruppierungen mit einer Faktorgruppenanalyse getrennt von den äußeren Schwingungen behandeln. Der aus der Gruppentheorie übernommene Begriff der abstrakten Faktorgruppe entspricht hier der Faktorgruppe der Raumgruppe nach der Translationsgruppe G/T . Die Faktorgruppe enthält hiermit als Elemente die invariante Untergruppe der Raumgruppe, d. h. die Translationsgruppe (als Einheitselement) und die Nebenklassen der Translationsgruppe. Die Faktorgruppe ist immer zu einer der 32 Punktgruppen isomorph¹¹.

In Tab. 2 ist die Faktorgruppenanalyse der $\mathbf{K}=0$ -Schwingungen (Wellenzahlvektor \mathbf{K} in unmittelbarer Nähe des Zentrums der BRILLOUIN-Zone) für die primitive Einheitszelle des $KReO_4$ (diese enthält im Gegensatz zur üblichen tetragonalen Elementarzelle mit $Z=4$ nur 2 Formeleinheiten) durchgeführt.

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		N	h	T	T'	R	n_i	Aktivität
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	3	3	0	0	1	2	R
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	5	5	0	2	0	3	R
E_g	{1 1}	i -i	-1 -1	-i i	1	i -i	-1 -1	-i i	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$ (R_x, R_y) (α_{yz}, α_{zx})	5	5	0	2	1	2	R
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T_z	5	4	1	1	0	3	IR
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		3	3	0	0	1	2	—
E_u	{1 1}	i -i	-1 -1	-i i	-1	-i i	1	i -i	(T_x, T_y)	5	4	1	1	1	2	IR

N = Gesamtzahl der $\mathbf{K}=0$ -Schwingungen; h = optische Schwingungen; T = akustische Schwingungen; T' = äußere optische Schwingungen vom Translationstyp; R = äußere Schwingung vom Rotationstyp; n_i = innere Schwingungen.

Tab. 2. Charaktertafel¹² für C_{4h} und Faktorgruppenanalyse der $\mathbf{K}=0$ -Schwingungen von $KReO_4$.

⁹ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **20a**, 745 [1965].

¹⁰ S. BHAGAVANTAM u. T. VENKATARAYUDU, Proc. Indian Acad. Sci. **A 9**, 224 [1939].

¹¹ Zur Theorie der Festkörperschwingungsspektren vgl.: a) D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **16**, 1063 [1948]. — b) H. WINSTON u. R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **17**, 607 [1949]. — c) F. MATOSSI, Gruppentheorie der Eigenschwingungen

von Punktsystemen, Berlin 1961. — d) S. BHAGAVANTAM u. T. VENKATARAYUDU, Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Waltair 1962. — e) S. S. MITRA u. R. J. GIELISSE, in Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. II, p. 47, New York 1964. — f) R. LOUDON, Advan. Phys. **13**, 423 [1964].

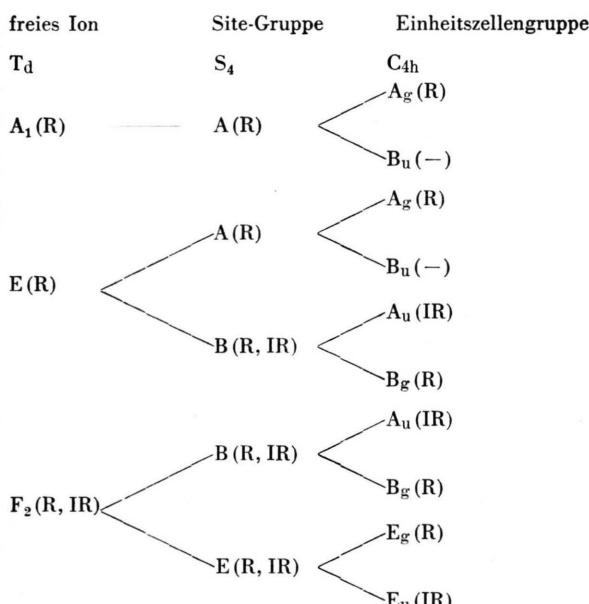
¹² Siehe S. 436.

Hierzu wurde die von BHAGAVANTAM und VENKATRAYUDU^{10, 11d} entwickelte Methode benutzt.

Die inneren Schwingungen klassifizieren sich in der Faktorgruppen-Näherung nach den irreduziblen Darstellungen von C_{4h} wie folgt:

$$\Gamma_{ni} = 2 A_g(R) + 3 B_g(R) + 2 E_g(R) + 3 A_u(IR) \\ + 2 B_u(-) + 2 E_u(IR).$$

Tab. 3 zeigt die Korrelation zwischen der Punktgruppe T_d (freies Ion), der Site-Gruppe, die zu einer Untergruppe der Faktorgruppe isomorph ist, und der Faktorgruppe.



Tab. 3. Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen von T_d, S₄ und C_{4h} (mit Auswahlregeln).

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, gilt für die Faktorgruppen-Grundschwingungen das Alternativverbot, da die Einheitszelle ein Inversionszentrum enthält.

Die Punktgruppe C_{4h} enthält nämlich gegenüber S₄ als zusätzliches Symmetrieelement ein Inversionszentrum, wodurch sich in einer Faktorgruppennäherung Phononen gerader Parität (RAMAN-aktiv) und solche ungerader Parität (IR-aktiv) ergeben. Hierdurch erklären sich die teilweise recht unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen im RAMAN-Effekt und im IR-Spektrum, die nämlich verschiedenen Phononen entsprechen. Physikalisch entspricht dies Schwingungen der 2 ReO₄⁻-Ionen, die mit verschiedener Phase miteinander gekoppelt sind. Im Grenzfall verschwindender Kopplung fallen A_u- und B_g- einerseits und E_g- und E_u-Phononen andererseits zusammen (Entartung). Ein Maß für die Stärke der Kopplung in der Elementarzelle ist nach HORNIG^{11a} die Differenz der Frequenzen im IR- und RAMAN-Spektrum.

Durch Vergleich der Intensitäten im IR-Spektrum und RAMAN-Spektrum unter Berücksichtigung des Alternativverbotes ergibt sich die in Tab. 4 getroffene Zuordnung der inneren Schwingungen in der Faktorgruppennäherung. Da die von uns⁹ und BUSEY und KELLER⁶ angegebene Aufspaltung der Bande mit einem Zentrum bei 910 cm⁻¹ (Aufspaltung 915/898⁹) nicht deutlich und nicht immer reproduzierbar ist, muß als wahrscheinlicher angenommen werden, daß die Frequenzen 930 und 910 cm⁻¹ den A_u- bzw. E_u-Phononen entsprechen (bzw. zu den irreduziblen Darstellungen B und E von S₄ in der Site-Gruppen-Näherung gehören).

Die äußeren Schwingungen des KReO₄

Die äußeren optischen Schwingungen klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{T'+R} = A_g(R) + 2 B_g(R) + 3 E_g(R) + A_u(IR) \\ + B_u(-) + 2 E_u(IR).$$

T _d	v ₁ (A ₁)	v ₂ (E)		v ₃ (F ₂)		v ₄ (F ₂)	
C _{4h}	A _g	A _g + B _g	A _u + B _u	B _g + E _g	A _u + E _u	B _g + E _g	A _u + E _u
FONTEYNE ⁷	966	346 ^a		926, 897		334 ^a	
BUSEY und KELLER ⁶	966	350 ^a		924, 897		337, 332	
BUSEY und KELLER ⁶				913 ^c , 898 ^c			
DUVAL und LECOMTE ⁸			364		930 ^b , 910 ^b		317, 304
MÜLLER ⁹			361				

^a Die nach den Auswahlregeln weiterhin erlaubte Schwingung wird nicht beobachtet.

^b Diese Zuordnung ist wahrscheinlicher als die von uns früher getroffene¹² (vgl. Tab. 1), die der von BUSEY und KELLER⁶ entspricht.

^c Wahrscheinlich entsprechen nicht diese Frequenzen den Site-Gruppen-Grundschwingungen B und E bzw. Faktorgruppen-Grundschwingungen A_u und E_u, sondern die Frequenzen 930 und 910 cm⁻¹; vgl. ^b.

Tab. 4. IR- und RAMAN-Frequenzen der inneren Schwingungen der ReO₄⁻-Ionen im KReO₄. (Die Zuordnungen von FONTEYNE⁷ und DUVAL und LECOMTE⁸ wurden korrigiert, die Zuordnung von BUSEY und KELLER⁶ ergänzt.)

Hierbei wird oft zwischen Schwingungen vom Translationstyp

$$\Gamma_{T'} = 2B_g + 2E_g + A_u + E_u$$

und solchen vom Rotationstyp

$$\Gamma_R = A_g + E_g + B_u + E_u$$

unterschieden. Das von uns jetzt gemessene ferne IR-Spektrum ($290 \text{ cm}^{-1} > \nu > 33 \text{ cm}^{-1}$)¹⁴ des KReO₄ zeigt die theoretisch zu erwartende Anzahl von IR-aktiven Phononen, nämlich die zu

$$\Gamma_{T'+R}(\text{IR}) = A_u + 2E_u$$

gehörenden (vgl. Tab. 5).

Die von BUSEY und KELLER⁶ aus IR-aktiven Phononen höherer Ordnung abgeleiteten und nicht direkt beobachteten Gitterschwingungen bei $\approx 40, 57, 67$ und 105 cm^{-1} entsprechen, wie unsere Untersuchungen zeigen, nicht optischen * $K=0$ -Phononen. Es ist jedoch möglich, daß es sich hierbei um akustische Schwingungen oder Schwingungen, bei denen die Einheitszellen nicht in Phase schwingen, handelt **. (Schwingungen dieser Art können nämlich nach MITRA¹⁵ in Kombinationsschwingungen beobachtet werden.) Von den 7 möglichen RAMAN-aktiven Phononen

$$\Gamma_{T'+R}(R) = A_g + 2B_g + 3E_g$$

sind von BUSEY und KELLER⁶ drei, und zwar bei 56, 66 und 107 cm^{-1} im RAMAN-Spektrum direkt beobachtet worden.

Eine Klassifizierung der Phononen bei 140, 126 und 86 cm^{-1} in solche vom Translationstyp und Rotationstyp ist nicht exakt möglich; wahrscheinlich handelt es sich bei allen um Bastarde dieser Typen. Würde z. B. eine der für das KReO₄ gemessene Frequenz einer reinen Rotationsschwingung der ReO₄-Einheiten entsprechen, so dürfte sich nicht für das

RbReO₄ eine so starke Frequenzerniedrigung ergeben (vgl. Tab. 5). Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen für das KReO₄ und RbReO₄ zeigt, daß bei den Schwingungen die Kationen ebenfalls entscheidend beteiligt sind.

	Frequenzen in cm^{-1}			irreduzible Darstellungen von C _{4h}
KReO ₄	140	126	86	A _u + 2 E _u
RbReO ₄	106	99	64	A _u + 2 E _u

Tab. 5. IR-Spektren von KReO₄ und RbReO₄ im Bereich der äußeren Schwingungen¹⁴ (A_u- und zwei E_u-Phononen); RbReO₄ besitzt die gleiche Raumgruppe wie KReO₄⁵.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle der 8 IR-aktiven Phononen

$$\Gamma(\text{IR}) = 4A_u + 4E_u$$

im IR-Spektrum des KReO₄ zu beobachten sind, und zwar bei 930, 910, 361, 317, 304, 140, 126 und 86 cm^{-1} .

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren wurde KReO₄ (Fa. Fluka p.a.) und aus Re₂O₇ und RbOH dargestelltes RbReO₄ benutzt. Sowohl das käufliche KReO₄ als auch das RbReO₄ wurden mehrmals umkristallisiert. Die Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Prismenspektrographen (Bereich oberhalb 290 cm^{-1}) und mit einem Gerät der Fa. Beckman (Typ IR 11) im Bereich unterhalb 290 cm^{-1} aufgenommen. Hierzu wurden Nujolsuspensionen verwandt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für sein Interesse und großzügige Unterstützung. Für die Messung der Spektren im fernen Infrarot danke ich sehr Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Priv.-Doz. Dr. K. DEHNICKE.

¹⁴ Die Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Beckman (Typ IR 11) gemessen.

* IR-aktiven.

¹⁵ S. S. MITRA, J. Chem. Phys. **39**, 3031 [1963].

** Eine falsche Zuordnung⁶ der Phononen höherer Ordnung ist auch möglich.

¹² E. B. WILSON, J. C. CROSS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

¹³ Da sich die Aufspaltung $915 - 898 \text{ cm}^{-1}$ nicht sehr deutlich abhebt, sind mit größerer Wahrscheinlichkeit die Frequenzen 930 und 910 cm^{-1} den beiden Faktorgruppen-Grundschwingungen A_u und E_u zuzuordnen.