

die bei thermischen Energien gewonnenen Ergebnisse von GOLDEN et al.⁷, FEHSENFELD et al.⁸ und WARNECK⁴ untereinander gut übereinstimmen. Es können sowohl die Messungen von GOLDEN et al.⁵ als auch die eigenen als Fortsetzung der thermischen Werte nach höheren Energien gedacht werden, untereinander stimmen sie jedoch, wie oben bereits ausgeführt, nicht gut überein. Die Werte von STEBBINGS et al.⁹ liegen zwar in der gleichen Größen-

ordnung, lassen sich jedoch über den bisher noch nicht untersuchten Geschwindigkeitsbereich nicht stetig anschließen.

Dem Leiter des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Für die Betreuung habe ich Herrn Dr. W. LEGLER sehr zu danken. — Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung gefördert.

Lichtemission im Vakuumultraviolet durch Elektronenstoßanregung in Gasen *

Teil B: Untersuchungen in Stickstoff

W. SROKA

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 24 a, 398—403 [1969]; eingegangen am 30. November 1968)

Nearly monochromatic electrons of low energy (0—200 eV) which pass through nitrogen of small pressure dissociate the N₂ molecule in a single collision into excited atoms or ions which emit a radiation in the extreme ultraviolet. The registered wavelengths can be attributed to known transitions. The excitation functions and appearance potentials of these dissociation processes are measured. In some cases the electron configuration of the second dissociation product can be determined from the appearance potentials. Furthermore it is shown that the gas-ionizing radiation of N₂ is due to these dissociation processes.

Im Teil A¹ wurde eine Stoßapparatur beschrieben, die eine Untersuchung von Anregungsprozessen im Vakuumultraviolet gestattet. Dabei wird ein Elektronenstrahl variabler Energie in eine mit dem Probegas gefüllte Stoßzelle geleitet. Die leuchtende Gassäule am Ort des Elektronenstrahles wird mit einem Vakuummonochromator untersucht. Die Stoßapparatur kann durch eine Koronaentladung als Lichtquelle ersetzt werden. Mit der so umgebauten Apparatur können die Spektren von Koronaentladungen ermittelt und außerdem die Absorptionskoeffizienten einzelner Linien gemessen werden. In dem Teil A wurden dissoziative Anregungsprozesse in Sauerstoff untersucht. Als Fortsetzung wird im Teil B über ähnliche Untersuchungen in Stickstoff berichtet.

1. Vorbemerkung

Es ist zu erwarten, daß das Stickstoffmolekül ebenso wie das O₂-Molekül in einem Einstufenprozeß

durch langsame Elektronen in angeregte Bruchstücke (N I und N II) dissoziert werden kann, und daß die Bruchstücke im Bereich des Vakuumultravioletts eine Strahlung emittieren. Dies wird durch die Untersuchungen von PRZYBYLSKI² nahegelegt, der zeigen konnte, daß es in Stickstoff eine gasionisierende Strahlung gibt. Im Spektrum von Stickstoff werden im fernen UV neben Linien von N I und N II auch Strahlungskomponenten des Moleküls auftreten³. Die Ionisierungswellenlänge von N₂ liegt bei 796 Å, die von N I bei 853 Å. Deshalb werden unter 796 Å nur N II-Linien auftreten. Zwischen 796 Å und 853 Å können Strahlungskomponenten von N₂ und N II liegen, während oberhalb von 853 Å Anteile von N I, N II und N₂ zu erwarten sind. Damit die Strahlung in einem Einstufenprozeß angeregt werden kann, muß für die N I-Linien neben der Anregungsenergie noch die Dissoziationsenergie (9,76 eV) und für die N II-Linien noch zusätzlich die Ionisationsenergie (14,54 eV) von N I aufgebracht werden.

² A. PRZYBYLSKI, Z. Naturforsch. 16 a, 1232 [1961].

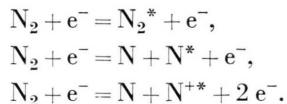
³ W. W. WATSON u. P. G. KOONTZ, Phys. Rev. 46, 32 [1934].

* Gekürzte Fassung einer Dissertation, Universität Hamburg 1968.

¹ W. SROKA, Z. Naturforsch. 23 a, 2004 [1968] (im folgenden als Teil A zitiert) und Physics Letters 25 A, 770 [1967].



Es werden also folgende Prozesse untersucht:



2. Das Spektrum von Stickstoff

Regt man Stickstoff durch annähernd monoenergetische Elektronen in der Stoßapparatur an (siehe A 1.3), so erhält man das in den Abb. 1 und 2 dargestellte Spektrum. Die Energie der stoßenden Elektronen betrug 100 eV. In der Stoßzelle wurde ein Strom von $50 \mu\text{A}$ eingestellt. Der Druck betrug ca. 10^{-3} Torr. Doch können die Linien auch noch bei Drucken von etwa 10^{-5} Torr registriert werden. In Tab. 1 sind die gemessenen Wellenlängen in numerierter Reihenfolge aufgeführt worden.

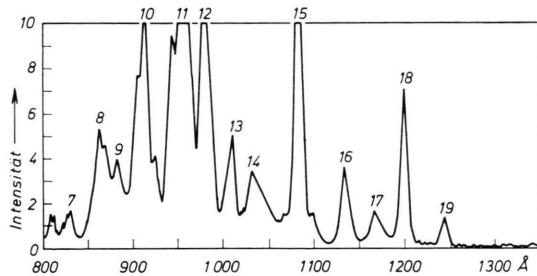


Abb. 1. Spektrum von Stickstoff bei Anregung durch annähernd monoenergetische Elektronen der Energie 100 eV.

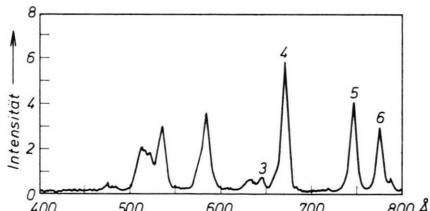


Abb. 2. Fortsetzung des Spektrums von Abb. 1 zu kürzeren Wellenlängen hin. Die He-Linien zwischen 500 Å und 600 Å überdecken eine weitere N II-Komponente bei 533 Å.

Für Eichzwecke wurden dem Stickstoff 17% He zugesetzt. Die Strahlungskomponenten zwischen 500 Å und 600 Å in Abb. 2 sind He-Linien. Diese Linien überdecken eine N II-Komponente bei $\lambda = 533$ Å. Bei einem Experiment ohne He-Zusatz konnte diese Linie mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Mit den Daten aus 4–8 lassen sich die Linien klassifizieren. Die zugehörigen Übergänge sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Strahlungskomponente 5 (746 Å) ist eine Überlagerung von Strahlung aus den Übergängen $2p' ^1P \rightarrow 2p ^1S$ und $3s ^1P \rightarrow 2p ^1D$ des N II. Die Komponenten 7 (833 Å) und 9 (886 Å) konnten nicht identifiziert werden. Die Bestimmung der Wellenlänge ist ungenau, weil sich in diesem Bereich die Linien teilweise überlappen. Da die gemessenen Einsatzpotentiale von 7 und 8 jedoch gleich den Anregungsenergien sind (innerhalb des Meßfehlers $\pm 0,8$ eV), handelt es sich um Emissionslinien von N_2 , keinesfalls jedoch um Emissionslinien von N I oder N II.

Die Komponente 10 ist eine Überlagerung von Molekül- und Atomstrahlung. Es handelt sich hierbei um die Übergänge $g \rightarrow X ^1\Sigma_g^+(0)$ des N_2 und $2p' ^3P \rightarrow 2p ^3P$ des N II. Dieser Sachverhalt wird deutlich, wenn man die Anregungsfunktion dieser Komponente (vergl. Abb. 4) betrachtet. Dort setzt bei $E \approx 40,8$ eV die N II-Strahlung ein (s. u.).

3. Der Anregungsprozeß in Stickstoff

Die Anregungsfunktionen und die Einsatzpotentiale in Stickstoff werden nach dem Verfahren A 1.3 gemessen. Zur Ermittlung der Absolutwerte der Anregungsquerschnitte wurde die in A 1.4 erläuterte Methode benutzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt worden.

In Abb. 3 sind die Anregungsfunktionen der Strahlungskomponenten mit $\lambda < 796$ Å von Stickstoff (Nr. 1, 4, 5, 6) dargestellt worden. Es handelt sich

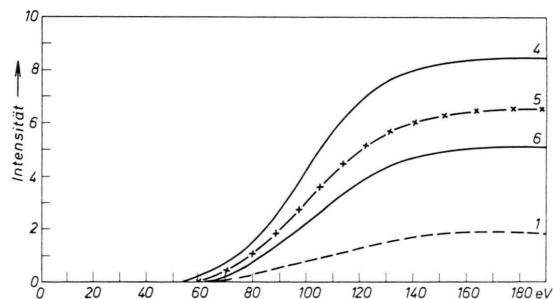


Abb. 3. Anregungsfunktionen der N II-Linien 1 (533 Å), 4 (671 Å), 5 (746 Å) und 6 (775 Å).

⁴ R. L. KELLY, A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet for all Elements, Stanford Research Institute, Menlo Park, California.

⁵ CH. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. 1, Nat. Bur. Stand. Circ. 467, Washington.

⁶ B. EDLÉN, Nova Acta Reg. Sc. Uppsala, Ser. 4, Vol. 9, No. 6.

⁷ H. E. WHITE, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, New York 1934.

⁸ P. W. MERRIL, Carnegie Institution of Washington, Publication 610.

hierbei ausschließlich um N II-Linien. Die Anregungsfunktionen setzen mit positiver Krümmung ein. Wie in 1 erwähnt wurde, muß für die Anregung einer Strahlungskomponente eine Mindestenergie aufgebracht werden, die wesentlich größer als $h \cdot \nu$ ist. Aus Abb. 3 geht hervor, daß zur Anregung der Linien 1, 4, 5 und 6 Überschußenergien von 10 eV und mehr benötigt werden. Es wäre möglich, daß bei dem Dissoziationsprozeß hier zunächst höher angeregte N II-Ionen gebildet werden. Das Elektron springt dann in einem Kaskadenprozeß in den Grundzustand. Dabei müßte in einigen Fällen neben der Strahlung im fernen Ultravioletten auch sichtbares Licht emittiert werden (siehe Grotian-Diagramm in ⁸). Außerdem könnte die Überschußenergie als Anregungsenergie an das zweite Dissoziationsprodukt abgegeben werden und/oder als kinetische Energie der Bruchstücke verbraucht werden⁹. Bei

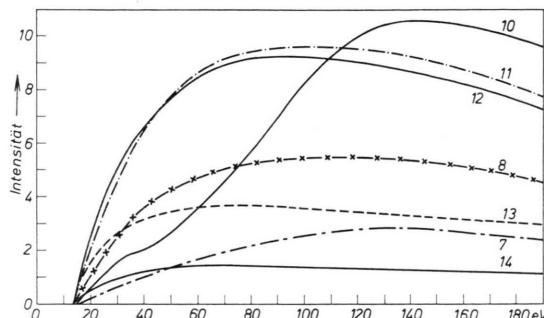


Abb. 4. Anregungsfunktionen von Molekülstrahlung. 7 (833 Å), 8 (866 Å), 10 (918 Å), 11 (959 Å), 12 (980 Å), 13 (1012 Å), 14 (1036 Å). Bei der Komponente 10 ist zu beachten, daß hier der schwache Molekülstrahlung eine intensive N II-Linie überlagert ist.

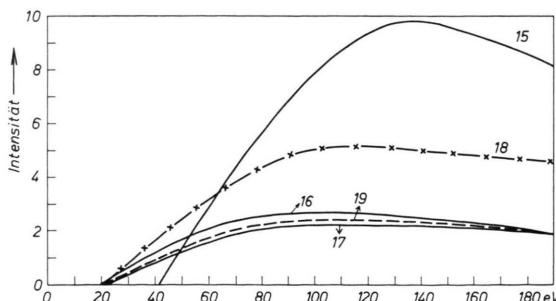


Abb. 5. Die Kurven 16 (1134 Å), 17 (1167 Å), 18 (1200 Å) und 19 (1244 Å) stellen Anregungsfunktionen für N I-Linien dar. Lediglich bei der Nr. 15 (1084 Å) handelt es sich um einen N II-Übergang.

dem zur Anregung der Komponente 1 führenden Prozeß könnte aus energetischen Gründen das zweite Dissoziationsprodukt sogar ein N II-Ion sein.

In den Abb. 4 und 5 sind die Anregungsfunktionen für die Strahlungskomponenten dargestellt worden, deren Wellenlängen größer als 796 Å sind. Der Verlauf der Strahlungskomponente 10 (918 Å) erklärt sich zwangsläufig aus der Annahme, daß es sich hierbei um eine Überlagerung von Molekül- und Atomstrahlung handelt (siehe 2). Bei kleinen Elektronenenergien tritt nur die Molekülstrahlung auf. Die Intensität der N II-Linie setzt erst bei ca. 40,8 eV mit positiver Krümmung ein. Als mögliche Zustände des zweiten N-Atoms kommen nur 2p ⁴S, 2p ²D und 2p ²P in Betracht.

Bei den Strahlungskomponenten 10 b bis 14 handelt es sich um Molekülstrahlung aus den WATSON-KOONTZ-Banden³. Aus dem Verlauf der Strahlungsintensität für höhere Energie ($E > 120$ eV) lassen sich die Oszillatorenstärken für die Komponenten 11 und 12 abschätzen¹⁰. Man erhält $f \approx 0,3$ für den Übergang $g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 2$) und $f \approx 0,2$ für $g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 3$). In 11 wurde für den Energieverlust um 14 eV der Wert $f = 0,6$ ermittelt, was etwa der Summe aus den hier gemessenen f -Werten entspricht. Für eine genauere Ermittlung der Oszillatorenstärken müßte die Kalibrierung der Intensitätsskala verbessert werden. Da bei der Ermittlung der f -Werte die Gültigkeit der Bornschen Näherung vorausgesetzt wird, sollten die Messungen auf höhere Energien ausgedehnt werden.

Die Strahlungskomponente 15 stammt aus einem N II-Übergang. Das zweite Dissoziationsprodukt kann aus energetischen Gründen nur ein N-Atom in einem der drei tiefsten Energiezustände sein. Abweichend von den anderen N II-Übergängen erfolgt der Einsatz der Anregungsfunktion linear.

Die Linien 16 (1134 Å), 17 (1167 Å), 18 (1200 Å) und 19 (1244 Å) werden von Stickstoffatomen emittiert. Da die errechnete Minimalenergie für den jeweiligen Prozeß kaum von der gemessenen Einsatzspannung abweicht, wird hier das zweite Dissoziationsprodukt ein N-Atom im Grundzustand $2p^3\text{ }^4S$ sein. Lediglich bei der Strahlungskomponente 18 könnte – bei Berücksichtigung der Meßgenauigkeit

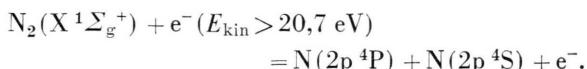
⁹ D. RAPP, P. ENGLANDER u. D. D. BRIGLIA, J. Chem. Phys. **42**, 4081 [1965].

¹⁰ W. F. MILLER u. R. L. PLATZMANN, Proc. Phys. Soc. London **70 A**, 299 [1957].

¹¹ S. M. SILVERMANN u. E. N. LASSETTRE, J. Chem. Phys. **42**, 3420 [1964].

($E = \pm 0,8$ eV) — das zweite Dissoziationsprodukt eventuell im $2p^3\ ^2D$ -Zustand sein.

Der Anregungsprozeß für die Linie 16 kann z. B. wie folgt geschrieben werden:



Der Übergang $\text{N}(2p\ ^4P) \rightarrow \text{N}(2p\ ^4S)$ ergibt eine Strahlung der Wellenlänge 1134 Å. Das zweite Dissoziationsprodukt befindet sich hier aus energetischen Gründen im Grundzustand $2p\ ^4S$.

4. Die Untersuchung der gasionisierenden Strahlung in Stickstoff

Wie Abb. 6 zeigt, entstehen in Stickstoff durch einen dissoziativen Anregungsprozeß u. a. N II-Linien mit $\lambda < 796$ Å, die also das N_2 -Molekül ionisieren können. Aus Abb. 6 folgt, daß die Linien auch in einer Koronaentladung angeregt werden. Die In-

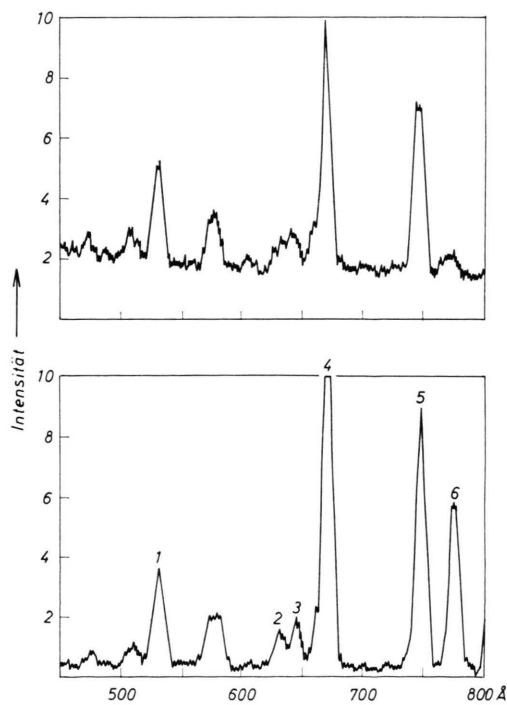


Abb. 6. Es wird das Spektrum einer Koronaentladung in Stickstoff (oben) mit dem durch Elektronenstoß erhaltenen Spektrum (unten) verglichen. Die Wellenlängen dieser Strahlungskomponenten liegen unter der Ionisierungswellenlänge von N_2 (796 Å). Bei beiden Spektren wurden auf der Ordinate willkürliche, voneinander unabhängige Einheiten gewählt.

¹² G. L. WEISSLER, PO LEE u. E. J. MOHR, J. Opt. Soc. Am. **42**, 84 [1952].

tensität der gasionisierenden Strahlung ist außerordentlich gering (max. 50 Imp./sec am Multipliervorrichtungsausgang). Im Spektrum der Koronaentladung (Abb. 6) ist die Komponente 6 (775 Å) nur sehr schwach vertreten. Nach ¹² hat der Absorptionskoeffizient von N_2 bei 775 Å den Wert $\mu = 2500 \text{ cm}^{-1}$. Durchläuft die Strahlung bei einem Druck von 0,5 Torr den Entladungsraum ($s = 1 \text{ cm}$), so wird die Intensität bereits um einen Faktor 1/5 geschräkt. Beachtet man außerdem, daß die Absorptionskoeffizienten der übrigen Linien wesentlich kleiner sind (Faktor 1/4), so läßt sich die geringe Intensität der Linie 6 im Spektrum der Koronaentladung verstehen. Wie aus Abb. 3 zu entnehmen ist, liegen die Einsatzpotentiale für die gasionisierende Strahlung sehr hoch (N II-Strahlung!). Nur ein kleiner Anteil der in der Entladung vorhandenen Elektronen besitzt die zur Anregung erforderliche Mindestenergie. Deshalb ist die Intensität der gasionisierenden Strahlung in Stickstoff stets sehr klein.

Zur Ermittlung der Absorptionskoeffizienten der gasionisierenden Strahlung wurde die Intensität der Linien 4 bei 671 Å und 5 bei 746 Å in Abhängigkeit vom Druck im Monochromator aufgenommen (vgl. A 1.6). Trägt man die Intensität halblogarithmisch gegen den Druck auf, so ergeben sich die in Abb. 7 dargestellten Geraden. Es wurden für jede Linie jeweils mehrere solcher Geraden aufgenommen und daraus die mittleren Absorptionskoeffizienten errechnet. Man erhält die Werte $\mu = 610$

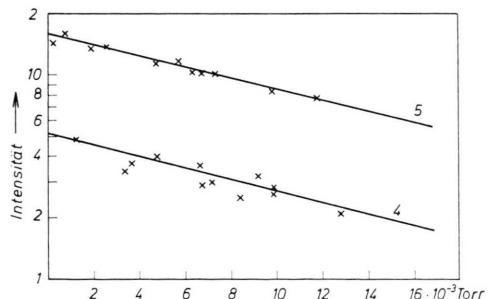


Abb. 7. Die Intensität der Stickstofflinien 4 (671 Å) und 5 (746 Å) als Funktion des Drucks im Absorptionsraum. Aus den Steigungen der Geraden können die Absorptionskoeffizienten ermittelt werden (siehe Tab. 1).

cm^{-1} für die Komponente 4 und $\mu = 640 \text{ cm}^{-1}$ für die Linie 5. Eine Abschätzung zeigt, daß die Absorptionskoeffizienten der übrigen Strahlungsanteile größer als 700 cm^{-1} sind. Die Untersuchungen bestätigen die Angaben aus ², wo für die gasionisierende Strahlung in Stickstoff ($\lambda < 796$ Å) der Wert

Lfd. Nr. der Linie	1	2	3	4	5a	5b	6
Gemessene Wellenlänge Å	533	623,9	645,6	671,4	746,4	746,4	775,1
Literaturwert der Wellenlänge Å		629,2	645,2	671,0	747,0	745,8	776,0
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	—	—	—	610	640	640	—
Klassifizierung des Überganges	$3d^3D$ $2p^3P$ N II	$3s'5P$ $2p'5S$ N II	$2p'3S$ $2p^3P$ N II	$3s^3P$ $2p^3P$ N II	$3s^1P$ $2p^1D$ N II	$2p^1P$ $2p^1S$ N II	$2p'1D$ $2p^1D$ N II
Einsatzpot. (eV)	65	—	—	53	55	55	55
Errechnete Minimalener- gie (eV)	47,5	49,8	43,6	42,7	42,7	45	42,2
Absolutwert der An- regungsfunkt. bei 100 eV $\sigma \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$	—	0,23	0,25	4,5	3,2	3,2	2,3
Zustand des 2. Disso- ziationsproduktes	N II oder angeregt. NI kinet. Energ.	—	—	angeregt. NI und/oder kinet. Energ.	wie 4	wie 4	wie 4
ΔE (eV)	17,5	—	—	10,3	12,3	10	12,8
Lfd. Nr. der Linie	7	8	9	10a	10b	11	12
Gemessene Wellenlänge Å	833,2	865,9	885,7	918	918	959,3	980,3
Literaturwert der Wellenlänge Å	—	—	—	916,7	917	959	980
Klassifizierung des Überganges	—	—	—	$2p'3P$ $2p^3P$ N II	$X^g 1\sum_g^+(0)$ N_2	$X^g 1\sum_g^+(2)$ N_2	$X^g 1\sum_g^+(3)$ N_2
Einsatzpotential (eV)	14,5	14,1	—	40,8	13,8	13,5	13,3
Errechnete Minimalenergie (eV)			—	37,7	13,5	13,5	13,5
Absolutwert der Anregungs- funktion bei 100 eV $\sigma \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$	1,4	4,8	3,7	11,9	—	15,9	16,2
Zustand des 2. Dissoziationsproduktes	—	—	—	metastab. NI und/ oder kin. Energie	—	—	—
ΔE (eV)	—			3,1	—	—	—
Lfd. Nr. der Linie	13	14	15	16	17	18	19
Gemessene Wellenlänge Å	1011,6	1036,4	1084,4	1134,0	1167,0	1200,2	1244,4
Literaturwert d. Wellenlänge Å	1012	1035	1084,6	1135,0	1167,5	1199,5	1243,3
			1084	1134,4	1168,5	1200,2	1243,2
Klassifizierung des Überganges	$X^f 1\sum_g^+(5)$ N_2	$X^f 1\sum_g^+(6)$ N_2	$2p'3D$ $2p^3P$ N II	$2p^4P$ $2p^4S$ NI	$3d^2F$ $2p^32D$ NI	$3s^4P$ $2p^34S$ NI	$3s'2D$ $2p^32D$ NI
Einsatzpotential (eV)	13,8	13,8	40,8	20,7	23,2	21,5	21,7
Errechnete Minimalenergie	13,7	13,7	35,7	20,6	22,8	20,1	22,2
Absolutwert der Anregungsfunkt. bei 100 eV $\sigma \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$	6,8	5,0	20,4	18,9	5,5	38,5	10,9
Zustand des 2. Dissoziations- produktes	—	—	wie 10a	$2p^34S$ NI	$2p^34S$ NI	$2p^34S$ NI	$2p^34S$ NI
ΔE (eV)	—.	—	5,1	0,1	0,4	1,4	— 0,5

Tab. 1. In dieser Tabelle sind die Daten über Stickstoff zusammengefaßt worden. Mit ΔE wird die Differenz zwischen der errechneten Minimalenergie und dem gemessenen Einsatzpotential bezeichnet. Bei Linien, deren Klassifizierungen nicht eindeutig sind, werden die Übergangsmöglichkeiten durch a, b etc. bezeichnet, z. B. 10 a und 10 b. Die Absolutwerte der Anregungsfunktionen stellen nur Näherungswerte dar (vergl. A 1.4).

$\mu = 750 \text{ cm}^{-1}$ angegeben wurde. In² wurde außerdem gezeigt, daß die Stickstoffstrahlung Beimischungen von O₂ mit großer Ausbeute ionisieren kann. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man beachtet, daß im Stickstoffspektrum (Abb. 1) im Bereich zwischen 800 Å und 1000 Å viele Linien auftreten, die O₂ ($\lambda_i \approx 1027 \text{ Å}$), H₂O ($\lambda_i \approx 980 \text{ Å}$) etc. ionisieren können. Die Intensität dieser Komponenten ist wegen der niedrigen Einsatzpotentiale (siehe

Abb. 4 und 5 sowie Tab. 1) in stromschwachen Gasentladungen wesentlich größer als die der gasionisierenden Strahlung.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER möchte ich für die Themenstellung und die ständige Förderung der Arbeit herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. W. LEGLER für viele wertvolle Diskussionsbeiträge. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV)*

KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

und WOLFGANG KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **24 a**, 403—407 [1969]; eingegangen am 28. November 1968)

The Raman and infrared spectra of the potassium and caesium salts of [TcX₆]⁴⁻ and [ReX₆]⁴⁻ (X=F, Cl, Br, I) have been measured in the range from 1000 to 45 cm⁻¹. The force constants are determined in the valence force field and in the standard Urey-Bradley field on the basis of the O_h-symmetry. The fundamental vibration v_6 is calculated from the force constants. Apart from the fluoro-compounds the bond-stretching force constants of the technetium complexes are shown to be smaller than those of the analogous rhenium complexes. Except for the iodo-compounds a distortion of the octahedral structure progressive in degree towards X=F can be concluded from the splitting of degeneracies.

Die Hexahalogeno-Komplexe des Radioelements Technetium mit der Elektronenkonfiguration d_{ϵ}^3 zeichnen sich durch Beständigkeit und gutes Kristallisationsvermögen aus und eignen sich vorzüglich für vergleichende koordinationschemische Untersuchungen mit den analogen Verbindungen des Rheniums. Nach Stabilitätskonstantenbestimmungen und Ligandenaustrauschmessungen an Hexachloro- und Hexabromotechnetaten(IV) und -rhenaten(IV) sind die Komplexe des Technetiums thermodynamisch und kinetisch labiler als die des Rheniums¹. Die Interpretation der Absorptionspektren² ergab u. a. für [TcX₆]⁴⁻ eine etwas größere Tendenz zur kovalenten Bindung als für [ReX₆]⁴⁻ sowie eine mögliche Verzerrung der Oktaedersymmetrie, die auch Suszeptibilitätsmessungen³ und EPR-Spektren⁴ nahelegen.

Symmetrieverzerrungen sollten sich in den Schwingungsspektren durch Bandenaufspaltungen bemerkbar machen. Insbesondere war jedoch festzustellen, ob die unterschiedliche Stabilität der Technetium- und Rhenium-Komplexe in den Valenzkraftkonstanten zum Ausdruck kommt.

Unter Annahme der Oktaederstruktur der Punktgruppe O_h für die Komplexionen werden die Grundschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u}$$

klassifiziert, von denen A_{1g}, E_g und F_{2g} zu den ramanaktiven, 2F_{1u} zu den infrarotaktiven Schwingungen gehören. Die Grundschwingung der Symmetrieklasse F_{2u} ist raman- und infrarotverboten. A_{1g}, E_g und F_{1u}⁽¹⁾ sind Stretschwingungen, F_{2g} und F_{1u}⁽²⁾ Deformationsschwingungen zuzuordnen.

* Auszugsweise vorgetragen von W. KRASSER auf der Tagung des Deutschen Arbeitskreises für Spektroskopie am 26. 9. 1968 in Wiesbaden.

¹ K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **20 a**, 1286 [1965].
² C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **20 a**, 65 [1965].

³ K. SCHWOCHAU, A. KNAPPWOST, E. BURKARD u. T. S. B. NARASA RAJU, Z. Naturforsch. **19 a**, 1128 [1964].

⁴ G. RÖMELT u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **22 a**, 519 [1967].