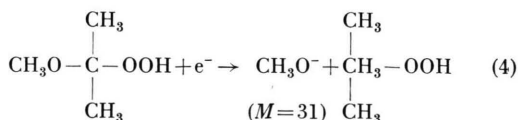


tung



herrührt. Die Elektronenaffinität des  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikals dürfte ähnlich wie die des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Radikals gleich

oder größer als 1,9 eV sein<sup>4</sup>. Mit dem Auftretspotential von 1,1 eV des  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -Ions ergibt sich, daß die in Gl. (4) zu spaltende C–O-Bindung eine Stärke von weniger als 3 eV hat.

Herrn LEHMANN danken wir für die Hilfe bei den Experimenten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verbunden.

## Bestimmung der Kraftkonstanten der Hexafluoro-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) auf der Basis der $D_{4h}$ -Symmetrie

WOLFGANG KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

und KLAUS SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 25 a, 206–210 [1970]; eingegangen am 9. Dezember 1969)

The infrared spectra of potassium and cesium hexafluorotechnetate(IV) and -rhenate(IV) show a  $D_{4h}$ -distortion of the octahedral complex ions. The splitting of degeneracies is not due to site symmetry. The linear combinations of the force constants of the irreducible representations  $A_{2u}$  and  $E_u$  are determined in the valence force field on the basis of  $D_{4h}$ -symmetry. As expected the force constants of stretching vibrations of  $[\text{TcF}_6]^{--}$  are then smaller than those of  $[\text{ReF}_6]^{--}$ .

Die IR- und Raman-Spektren der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) wurden von uns kürzlich beschrieben und die Kraftkonstanten nach dem Valenzkraftfeld sowie dem einfachen Urey-Bradley-Kraftfeld unter der Voraussetzung regulär oktaedrischer Symmetrie der Komplexionen berechnet<sup>1</sup>. Während sich die Streck-schwingungskonstanten der Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexe des Technetiums ausnahmslos kleiner als die der analogen Verbindungen des Rheniums ergaben, wurden entgegen den Erwartungen für die Fluoro-Komplexe des Technetiums um nahezu 10% höhere Kraftkonstanten als für die Fluoro-rhenate gefunden. Da die IR-Spektren der Komplexsalze auf eine von den Jodo- zu den Fluoro-Verbindungen wachsende Verzerrung der Oktaedersymmetrie hinweisen, lag die Annahme nahe, daß für Fluorotechnetate und -rhenate die Symmetriepunktgruppe  $O_h$  zur Bestimmung der Kraftkonstanten eine unzureichende Näherung ist<sup>2</sup>.

In den IR-Spektren der Kalium- und Cäsiumsalze der Fluoro-Komplexe des Tc(IV) und Re(IV) hat

nicht nur die dreifach entartete  $F_{1u}$ -Streckschwingungsbande – wie bei den Chloro- und Bromo-Komplexsalzen – eine Schulter, sondern es ist auch eine starke Aufspaltung der  $F_{1u}$ -Deformationsschwingung in zwei Komponenten zu beobachten. Außerdem tritt zwischen 200 und 210  $\text{cm}^{-1}$  eine schwache Bande auf. Fünf infrarotaktive Schwingungen sind dann zu erwarten, wenn gestauchte oder gedehnte Oktaeder der Punktgruppe  $D_{4h}$  vorliegen (Tab. 1).

| $O_h$      | $D_{4h}$           |
|------------|--------------------|
| $A_{1g}$   | $A_{1g}$           |
| $E_g$      | $A_{1g} + B_{1g}$  |
| $F_{2g}$   | $B_{2g} + E_g$     |
| $2 F_{1u}$ | $2 A_{2u} + 2 E_u$ |
| $F_{2u}$   | $B_{2u} + E_u$     |

Tab. 1.  
Korrelation der  
Symmetriepunktgruppen  
 $O_h$  und  $D_{4h}$ .

Die infrarotaktive Streckschwingung  $F_{1u}^{(1)}$  und Deformationsschwingung  $F_{1u}^{(2)}$  spalten in je zwei infrarotaktive Schwingungen der Symmetrieklasse  $A_{2u}$  und  $E_u$  auf. Darüber hinaus muß durch Aufspaltung der infrarot- und Raman-inaktiven Deformationsschwingung  $F_{2u}$  neben der ebenfalls inaktiven De-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich, Postfach 365.

<sup>1</sup> K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. 24 a, 403 [1969].

<sup>2</sup> W. KRASSER, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, JÜL-CA (im Druck).

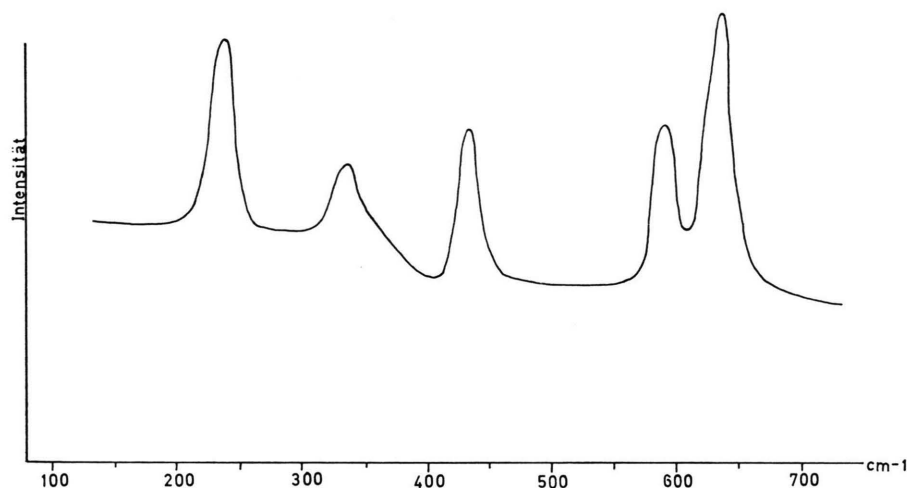
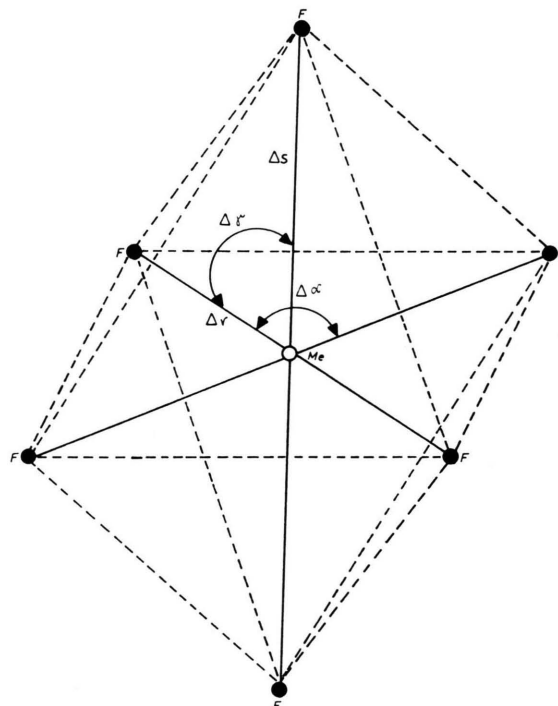


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Abb. 1. Raman-Spektrum des kristallinen  $\text{Rb}_2[\text{ReF}_6]$ .Abb. 2. Innere Koordinaten des verzerrten Oktaeders der Punktgruppe  $D_{4h}$ .  $\Delta s$  Koordinate der verzerrten Bindung,  $\Delta r$  Koordinate der unverzerrten Bindung,  $\Delta \alpha$  Winkel zwischen zwei unverzerrten Bindungen,  $\Delta \gamma$  Winkel zwischen einer verzerrten und einer unverzerrten Bindung.

formationsschwingung  $B_{2u}$  noch eine infrarotaktive Schwingung der Symmetrieklasse  $E_u$  entstehen.

Linienaufsplittings können jedoch auch ohne Änderung der Metall-Ligand-Bindungsabstände durch die lokale Symmetrie der Kationen im Kristallgitter verursacht werden<sup>3,4</sup>. Kalium- und Cäsium-fluorotechnetat(IV) und -rhenat(IV) kristallisieren in der Raumgruppe  $D_{3d}^3$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle<sup>5,6</sup>. Für die lokale Symmetrie  $D_{3d}$  gelten die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{Schwingung}} = 2 A_{1g} + A_{1u} + 2 A_{2u} + 2 E_g + 3 E_u. \quad (1)$$

Auch nach dieser Betrachtung sind fünf infrarotaktive Schwingungen zu erwarten, zwei der Symmetrieklasse  $A_{2u}$  und drei der Symmetrieklasse  $E_u$ . Prinzipiell ist also aus den Infrarotspektren allein nicht ersichtlich, ob ein verzerrtes Oktaeder der Punktgruppe  $D_{4h}$  vorliegt, oder ob die Lage der Kationen im Gitter für die Bandenaufspaltung verantwortlich ist. Jedoch sollten die vollständigen Raman-Spektren eine Entscheidung gestatten. Nach Gl. (1) sind vier Raman-Schwingungen erlaubt, zwei totalsymmetrische der Symmetrieklasse  $A_{1g}$  und zwei zweifach entartete  $E_g$ -Schwingungen. Im Falle einer  $D_{4h}$ -Verzerrung der Fluoro-Komplexionen müßten nach Tab. 1 dagegen fünf Raman-Schwingungen beobachtbar sein, nämlich  $2 A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$  und  $B_{2g}$ .

In den Raman-Spektren der untersuchten Kalium- und Cäsium-fluorotechnetate(IV) und -rhenate(IV) war eine Aufspaltung in die fünf Banden wegen des stärkeren Untergrundes der feinkristallinen Sub-

stanzen nicht eindeutig feststellbar. Jedoch konnte diese Aufspaltung der Raman-Linien beim  $\text{Rb}_2[\text{ReF}_6]$  beobachtet werden (Abb. 1). Diese Verbindung fällt in grobkristallinen Blättchen an und ist mit Kalium- und Cäsium-fluorotechnetat(IV)<sup>7</sup> und -rhenat(IV) isotyp.

Die gefundenen Banden des Spektrums erlauben nur den Schluß auf die  $D_{4h}$ -Symmetrie des Rubidium-

<sup>3</sup> R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **14**, 8 [1946].

<sup>4</sup> J. E. GRIFFITHS u. D. E. IRISH, Anorg. Chem. **3**, 1134 [1964].

<sup>5</sup> K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **19a**, 1237 [1964].

<sup>6</sup> E. WEISE, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 377 [1956].

<sup>7</sup> K. SCHWOCHAU, unveröffentlicht.

fluororhenat(IV) und legen in Übereinstimmung mit den IR-Spektren auch für die Kalium- und Cäsiumsalze der Fluorotchnetate(IV) und -rhenate(IV) eine Dehnung oder Stauchung der vierzähligen Achse der regulär oktaedrischen Konfiguration nahe. Die echte Verzerrung der Oktaedersymmetrie der Fluorokomplexe steht auch in Einklang mit ESR-spektroskopischen Messungen an  $K_2[TcF_6] - K_2[PtF_6]$ -Mischkristallen<sup>8</sup>.

### Kraftkonstanten

Die Kraftkonstanten der Hexafluoro-Komplexe wurden für die Punktgruppe  $D_{4h}$  nach dem Kopplungsstufenverfahren von FADINI<sup>9</sup> auf der Basis des Valenzkraftfeldes berechnet. Die Säkulargleichung wurde nach der FG-Matrixmethode von WILSON<sup>10</sup> aufgestellt. Die Bezeichnung der inneren Koordinaten ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Um die Säkulargleichung auf die reduzierte Form zu bringen, müssen die Symmetriekoordinaten aufgestellt werden. Sie lauten für das verzerrte Oktaeder der Punktgruppe  $D_{4h}$ :

$$\begin{aligned} A_{1g} : S_{\Delta s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta s_1 + \Delta s_2); \\ S_{\Delta r} &= \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4); \\ B_{1g} : S_{\Delta \alpha} &= \frac{1}{2} (\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 - \Delta \alpha_4); \end{aligned}$$

$$B_{2g} : S_{\Delta r} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4);$$

$$A_{2u} : S_{\Delta s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta s_1 - \Delta s_2);$$

$$S_{\Delta \gamma} = \frac{1}{2 \sqrt{2}} (\Delta \gamma_1 + \Delta \gamma_2 + \Delta \gamma_3 + \Delta \gamma_4 - \Delta \gamma_5 - \Delta \gamma_6 - \Delta \gamma_7 - \Delta \gamma_8);$$

$$B_{2u} : S_{\Delta \gamma} = \frac{1}{2 \sqrt{2}} (\Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2 + \Delta \gamma_3 - \Delta \gamma_4 - \Delta \gamma_5 + \Delta \gamma_6 - \Delta \gamma_7 + \Delta \gamma_8);$$

$$E_g : S_{\Delta \gamma} = \frac{1}{2} (\Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_3 + \Delta \gamma_7 - \Delta \gamma_8);$$

$$E_u : S_{\Delta \alpha} = \frac{1}{2} (\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_3);$$

$$S_{(\Delta r_1 + \Delta r_2)} = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4);$$

$$S_{(\Delta \gamma_1 + \Delta \gamma_2 + \Delta \gamma_5 + \Delta \gamma_6)} = \frac{1}{2 \sqrt{2}} (\Delta \gamma_1 + \Delta \gamma_2 - \Delta \gamma_3 - \Delta \gamma_4 + \Delta \gamma_5 + \Delta \gamma_6 - \Delta \gamma_7 - \Delta \gamma_8).$$

Die symmetrisierten  $F$ - und  $G$ -Matrizen sind wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} G^{(A_{1g})} &= \begin{pmatrix} \mu_B; & 0 \\ 0; & \mu_B \end{pmatrix}, F^{(A_{1g})} = \begin{pmatrix} f_r + 2f_r^1 + f_r^2; & 0 \\ 0; & f_s + f_s^1 \end{pmatrix}; \\ G^{(B_{1g})} &= 4 \mu_B \varrho^2, F^{(B_{1g})} = r^2 (f_\alpha - 2f_\alpha^1 + f_\alpha^2), \\ G^{(B_{2g})} &= \mu_B, F^{(B_{2g})} = f_r - 2f_r^1 + f_r^2, \\ G^{(B_{2u})} &= 2 \mu_B \varrho^2, F^{(B_{2u})} = r^2 (f_\gamma - 2f_\gamma^1 + f_\gamma^2 - f_\gamma^3 + 2f_\gamma^4 - f_\gamma^5); \\ G^{(A_{2u})} &= \begin{pmatrix} 2 \mu_A + \mu_B; & -4 \mu_A \varrho \\ -4 \mu_A \varrho; & 8 \mu_A \varrho^2 + 2 \mu_B \varrho^2 \end{pmatrix}; \\ F^{(A_{2u})} &= \begin{pmatrix} f_s - f_s^1; & 2r(f_{s\gamma} - f_{s\gamma}^1) \\ 2r(f_{s\gamma} - f_{s\gamma}^1); & r^2(f_\gamma + 2f_\gamma^1 + f_\gamma^2 - f_\gamma^3 - 2f_\gamma^4 - f_\gamma^5) \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

$$G^{(E_u)} = \begin{pmatrix} 2 \mu_A + \mu_B; & -\frac{4}{\sqrt{2}} \mu_A \varrho; & -\frac{2}{\sqrt{2}} \mu_A \varrho_1; \\ -\frac{4}{\sqrt{2}} \mu_A \varrho & 4 \mu_A \varrho^2 + 2 \mu_B \varrho^2; & 4 \mu_A \varrho \varrho_1 \\ -\frac{2}{\sqrt{2}} \mu_A \varrho_1 & 4 \mu_A \varrho \varrho_1 & 4 \mu_A \varrho_1^2 + 2 \mu_B \varrho_1^2 \end{pmatrix};$$

$$F^{(E_u)} = \begin{pmatrix} f_r - f_r^2 & \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot r(f_{ra} - f_{ra}^1); & \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot r(f_{r\gamma}^1 - f_{r\gamma}^2); \\ \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot r(f_{ra} - f_{ra}^1); & r^2(f_\alpha - f_\alpha^2); & 2r^2(f_{a\gamma} - f_{a\gamma}^1); \\ \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot r(f_{r\gamma}^1 - f_{r\gamma}^2) & 2r^2(f_{a\gamma} - f_{a\gamma}^1) & r^2(f_\gamma - f_\gamma^2 + f_\gamma^3 - f_\gamma^5) \end{pmatrix};$$

$$G^{(E_g)} = \mu_A \varrho_1^2 + \mu_B \varrho^2 + 2 \mu_B \varrho_1^2;$$

$$F^{(E_g)} = r^2 (f_\gamma - f_\gamma^2 - f_\gamma^4 + f_\gamma^5).$$

Hier bedeuten  $\mu_B = 1/m_B$ ,  $\mu_A = 1/m_A$ ,  $\varrho = 1/r$  und  $\varrho_1 = 1/r_1$ , wenn  $m_B$  die Masse des Liganden,  $m_A$  die

Masse des Zentralatoms,  $r$  der Abstand der unverzerrten Bindung und  $r_1$  der Abstand der verzerrten Bindung ist.

Zur Berechnung der  $F$ -Matrizen konnten nur die IR-Frequenzen (Tab. 2) herangezogen werden.

<sup>8</sup> G. RÖMELT u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **22a**, 519 [1967].

<sup>9</sup> A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].

<sup>10</sup> E. B. WILSON JR., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

| Symmetrieklasse | $K_2[\text{TcF}_6]$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\text{Cs}_2[\text{TcF}_6]$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $K_2[\text{ReF}_6]$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\text{Cs}_2[\text{ReF}_6]$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
|-----------------|--|--|--|--|
| $A_{2u}^{(1)}$  | (595)                                      | (593)  | (570)                                      | (564)  |
| $E_u^{(1)}$     | 567  | 552  | 541  | 528  |
| $E_u^{(2)}$     | 279  | 274  | 256  | 251  |
| $A_{2u}^{(2)}$  | 253  | 247  | 224  | 222  |
| $E_u^{(3)}$     | 207  | 205  | 207  | 201  |

Tab. 2. Zuordnung der IR-Schwingungen der Fluoro-Komplexsalze des Tc(IV) und Re(IV). Bandenschultern sind eingeklammert.

Von den Schwingungen der Symmetrieklasse  $A_{2u}$  und  $E_u$ , die durch Aufspaltung von  $F_{1u}$  entstehen, wird jeweils die stärkere der zweifach entarteten  $E_u$ -Schwingung zugeordnet. Die schwache Bande zwischen 210 und 200 cm<sup>-1</sup> kann durch Aufspaltung der inaktiven Schwingung  $F_{2u}$  des idealen Oktaeders erklärt werden.

Ohne Raman-Daten lassen sich nicht alle Kraftkonstanten und auch nicht die Wechselwirkungsglieder in der  $F$ -Matrix angeben, sondern lediglich Linearkombinationen bestimmen. Die Linearkombinationen der Kraftkonstanten der gestreckten oder gestauchten Bindung  $f_s - f_s^1$  ergeben sich aus der Sym-

|                             | $(f_s - f_s^1)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $r f_{sy}$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $r^2(f_\gamma + 2 f_\gamma^1 + f_\gamma^2 - f_\gamma^3)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------|--|---|---|
| $K_2[\text{TcF}_6]$         | 2,886  | 0,018                                   | 0,942   |
| $\text{Cs}_2[\text{TcF}_6]$ | 2,782  | 0,017                                   | 0,898   |
| $K_2[\text{ReF}_6]$         | 2,930  | 0,004                                   | 0,846   |
| $\text{Cs}_2[\text{ReF}_6]$ | 2,817  | 0,004                                   | 0,824   |

Tab. 3. Kraftkonstanten der Symmetrieklasse  $A_{2u}$ .

|                             | vertikale<br>Verzerrung | $f_r - f_r^2$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $\sqrt{2} r(f_{ra} - f_{ra}^1)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $\sqrt{2} r(f_{ry}^1 - f_{ry}^2)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $r^2(f_\alpha - f_\alpha^2)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $2 r^2(f_{ay} - f_{ay}^1)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] | $r^2(f_\gamma - f_\gamma^2 + f_\gamma^3 - f_\gamma^5)$<br>[mdyn · Å <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------|-------------------------|--|--|--|---|---|---|
| $K_2[\text{ReF}_6]$         | 5% gedehnt              | 2,695                                      | -0,002   | 0,001  | 1,195   | -0,013  | 0,948   |
|                             | 10% gedehnt             | 2,695                                      | -0,002   | 0,001  | 1,195   | -0,014  | 1,040   |
|                             | 5% gestaucht            | 2,723                                      | 0  | 0  | 1,149   | -0,017  | 0,772   |
|                             | 10% gestaucht           | 2,695                                      | -0,002   | 0,001  | 1,195   | -0,011  | 0,697   |
| $\text{Cs}_2[\text{ReF}_6]$ | 5% gedehnt              | 2,577                                      | -0,002   | 0,001  | 1,141   | -0,012  | 0,884   |
|                             | 10% gedehnt             | 2,577                                      | -0,002   | 0,001  | 1,141   | -0,012  | 0,970   |
|                             | 5% gestaucht            | 2,603                                      | 0  | 0  | 1,097   | -0,016  | 0,719   |
|                             | 10% gestaucht           | 2,577                                      | -0,002   | 0,001  | 1,141   | -0,010  | 0,650   |
| $K_2[\text{TcF}_6]$         | 5% gedehnt              | 2,551                                      | 0,010  | 0,004  | 1,313   | -0,018  | 0,887   |
|                             | 10% gedehnt             | 2,551                                      | 0,010  | 0,004  | 1,313   | -0,018  | 0,973   |
|                             | 5% gestaucht            | 2,551                                      | 0,010  | 0,003  | 1,313   | -0,016  | 0,726   |
|                             | 10% gestaucht           | 2,678                                      | 0  | 0  | 1,090   | -0,04   | 0,641   |
| $\text{Cs}_2[\text{TcF}_6]$ | 5% gedehnt              | 2,398                                      | 0,009  | 0,003  | 1,266   | -0,019  | 0,871   |
|                             | 10% gedehnt             | 2,398                                      | 0,009  | 0,003  | 1,266   | -0,019  | 0,956   |
|                             | 5% gestaucht            | 2,398                                      | 0,009  | 0,003  | 1,266   | -0,017  | 0,713   |
|                             | 10% gestaucht           | 2,522                                      | 0  | 0  | 1,050   | -0,041  | 0,629   |

Tab. 4. Kraftkonstanten der Symmetrieklasse  $E_u$ .

metrieklasse  $A_{2u}$  (Tab. 3). Hier kommt der Abstand der gedehnten oder gestauchten Bindung nicht vor.

Die Linearkombinationen der Kraftkonstanten der unverzerrten äquatorialen Bindung folgen aus der Symmetrieklasse  $E_u$ . In der zugehörigen Matrix erscheint jedoch noch der reziproke Abstand der verzerrten Bindung, deren Verzerrungsgrad nicht bekannt ist. Das Kraftfeld für die Symmetrieklasse  $E_u$  wurde deshalb unter der Annahme einer 5-proz. und 10-proz. Dehnung bzw. Stauchung der oktaedrischen Komplexionen berechnet (Tab. 4).

Für die Fluoro-Komplexe des Technetiums sind nach Tab. 3 die Linearkombinationen der Streck-schwingungskraftkonstanten ( $f_s - f_s^1$ ) der gedehnten oder gestauchten Bindung um 1 bis 2% kleiner als die der analogen Fluororhenate. Auch die aus der Symmetrieklasse  $E_u$  berechneten Linearkombinationen der Kraftkonstanten ( $f_r - f_r^2$ ) der unverzerrten, äquatorialen Bindung liegen nach Tab. 4 für die verschiedenen Fälle der Dehnung oder Stauchung bei den Komplexsalzen des Technetiums meistens um mehr als 5% niedriger. Die Kraftkonstanten der Kaliumsalze sind wegen der unterschiedlichen Ionen-größe und Ladungsdichte analog zu den Ergebnissen der Berechnung auf der Basis des idealen Oktaeders (s. l. c.<sup>1</sup>) auch hier etwas größer als die der entsprechenden Cäsiumsalze. Die auf der Basis der  $D_{4h}$ -Symmetrie bestimmten Kraftkonstanten der Fluoro-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV) fügen sich nunmehr ein in die bei den Chloro-, Bromo- und Jodo-Komplexen festgestellte und zu er-

wartende Regelmäßigkeit, gemäß der bei diesen Komplexen die Streckschwingungskraftkonstanten der Technetiumhalogenbindungen sich immer kleiner als die der entsprechenden Rheniumhalogenbindungen erweisen.

Herrn Prof. Dr. K. H. HANSEN, Universität Bonn, möchten wir für viele wertvolle Hinweise verbindlich danken. Herrn Prof. Dr. W. HERR, Universität Köln, und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. NÜRNBERG, Zentral-labor für Chemische Analyse der KFA Jülich GmbH, danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

## Double Shell Structure of the Periodic System of the Elements \*

D. NEUBERT

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin

(Z. Naturforsch. **25 a**, 210—217 [1970] ; received 14 March 1969)

A new periodic system of the elements (PSE) is proposed which exhibits symmetry properties not apparent in the conventional arrangement of the elements. By discussing the solutions of the non-relativistic Schrödinger equation for the Coulomb problem it is shown that the PSE might be based on the filling of only four Coulomb shells as compared to the partial filling of up to eight shells in the conventional classification. On the other hand, the multiplicity of the states in the PSE appears to be four as compared to two due to spin in the hydrogen spectrum. A transformation of the PSE-spectrum into the hydrogen spectrum is possible by a rotation in quantum number space.

### 1. Introduction

The Periodic System of the Elements (PSE) reflects the order of filling of the electron shells and subshells. It is a generally accepted rule that this order is *in principle* identical with the sequence of the electronic states in the hydrogen atom. The well known exceptions from the expected order of filling occurring in the PSE are ascribed to the modification of the unscreened Coulomb field due to the presence of other shell electrons and to the interactions among these electrons and have been justified by detailed calculations of the energies involved.

However, the exceptions from the rule in the second half of the PSE are so numerous that one might well ask: Is the sequence of the hydrogen states really the underlying principle in the build up of the PSE or is it possible to find a more adequate principle?

In pursuing this question, we concentrate on the major exceptions where complete subshells are filled against the rule, e. g. the filling of the 4s subshell before the 3d subshell. We shall neglect the minor irregularities occurring within some of the subshells; especially, with respect to the beginning of the lanthanides, La is taken to be the first element with an

electron in the 4f subshell, since here the intermediate occupancy of a 5d state can be considered as a minor exception similar to that occurring in the case of Gd at the center of the lanthanides.

It is evident that the problem of finding a simple build up principle implies a rearrangement of the conventional PSE.

After a suitable system is presented in Sect. 2, the dependence of some properties of the elements on their position in the new PSE will be discussed in Sect. 3. In Sect. 4 the solutions of the Schrödinger equation for a Coulomb potential will be discussed and it will be shown that both the PSE-spectrum and the hydrogen spectrum are solutions of the Coulomb problem. The spectra transform into each other by a rotation in quantum number space.

### 2. Formal Description of the New PSE

The new PSE is shown in Fig. 1. It is obtained by first turning the conventional system up side down in order to obtain the correlation between energy and quantum numbers in a customary way. Then the group I and group II elements are pulled one unit down and written to the right of the other elements.

Reprints request to Dr. D. NEUBERT, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, D-1000 Berlin 10, Abbestr. 2—12.

\* In part presented at the International Symposium on the "Physics of One- and Two-Electron Atoms", University of Munich, September 1968.

<sup>1</sup> E. MADELUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, Springer-Verlag, Berlin 1950, p. 611. See footnote p. 670 in <sup>2</sup> for the early reference in 1926.

<sup>2</sup> S. A. GOUDSMIT and P. I. RICHARDS, Proc. Nat. Acad. Sci. US **51**, 664 [1964].