

Elektronenbeugungsmessungen zur Struktur des gasförmigen Disulfans*

MANFRED WINNEWISSEr

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

und JOACHIM HAASE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie** der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 23 a, 56—60 [1968]; eingegangen am 7. August 1967)

An electron diffraction investigation of unstable gaseous disulfane using the sector-microphotometer method has been carried out. The results of these measurements and the available microwave data together yield the following molecular parameters for H_2S_2 :

$$\begin{aligned} d(\text{S}-\text{H}) &= 1.352 \pm 0.015 \text{ \AA}, & \text{angle (HSS)} &= 91^\circ 57', \\ d(\text{S}-\text{S}) &= 2.055 \pm 0.001 \text{ \AA}, & \text{dihedral angle} &= 90^\circ 37' \pm 3'. \end{aligned}$$

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Disulfans wurden erstmals durch die Arbeiten von BLOCH und HÖHN¹ sowie BUTLER und MAASS² erarbeitet. In den vergangenen 30 Jahren haben dann FEHÉR und Mitarbeiter³ in einer Reihe von Beiträgen zur Chemie des Schwefels die Reinstdarstellung des Disulfans erreicht. Auf Grund des Raman-Spektrums des Disulfans, das dem des H_2O_2 vollkommen entspricht, vermuteten FEHÉR und BAUDLER⁴, daß die Konstitution des H_2S_2 wahrscheinlich dieselbe ist wie die des Wasserstoffperoxids, das heißt, die beiden SH-Gruppen sind gegeneinander um die S-S-Bindung um ungefähr 90° verdreht. Diese Vermutung konnte durch die IR-Arbeiten von WILSON und BADGER⁵, REDINGTON⁶ und B. P. WINNEWISSEr et al.⁷ bestätigt werden. Trotz der Fülle des experimentellen Materials, das in diesen Arbeiten zusammengetragen wurde, blieb die eigentliche geometrische Struktur des Disulfanmoleküls unbekannt. Der erste Versuch einer Strukturbestimmung dieses Moleküls von STEVENSON und BEACH⁸, die die Methode der Elektronenbeugung an Gasen verwendet haben, erlaubte nur die Ermittlung des Schwefel-Schwefel-Abstandes zu $2,05$

$\pm 0,02 \text{ \AA}$. Die übrigen Strukturparameter und der Winkel HSS wurden angenommen. Der Diederwinkel η , der die Verdrehung der beiden SH-Gruppen gegeneinander beschreibt, konnte überhaupt nicht bestimmt werden.

Neuerdings gelang es G. WINNEWISSEr, M. WINNEWISSEr und W. GORDY⁹, das Millimeterspektrum des unbeständigen gasförmigen Disulfans zu vermessen und zuzuordnen. Das äußerst linienreiche Rotationsspektrum, das sich aus der Lage des Dipolmomentes senkrecht zur Symmetrieachse des Trägheitstensors ergibt, erlaubte bis jetzt jedoch nur die exakte Bestimmung der Rotationskonstanten für das $\text{H}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ -Molekül, jedoch nicht für die Isotopenspezies $\text{H}^{34}\text{S}^{32}\text{SH}$, $\text{D}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ und $\text{D}^{32}\text{S}^{32}\text{SD}$. Für diese sind zum Teil nur die Differenzen der Rotationskonstanten bekannt. Damit konnten die Strukturparameter für das Disulfan noch nicht aus den Mikrowellendaten allein bestimmt werden. Andererseits benötigt man aber für die Zuordnung des komplexen \perp -Typ-Spektrums Modellrechnungen, die die Kenntnis genauer Strukturdaten voraussetzen. Es war deshalb notwendig, die geometrische Struktur des Disulfans erneut durch Anwendung

*Im Auszug vorgetragen vor dem GDCh-Ortsverband Kiel am 20. Februar 1967.

**Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35.

¹ I. BLOCH u. F. HÖHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1961 [1908].

² K. H. BUTLER u. O. MAASS, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2184 [1930].

³ a) F. FEHÉR u. M. BAUDLER, Z. Elektrochem. **47**, 844 [1941]. — b) F. FEHÉR u. M. BAUDLER, Z. Anorg. Chem. **253**, 170 [1947]. — c) F. FEHÉR u. W. LAUE, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 103 [1956]. — d) F. FEHÉR, W. LAUE u. G. WINKHAUS, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 113 [1956].

⁴ F. FEHÉR u. M. BAUDLER, Z. Elektrochem. **47**, 844 [1941].

⁵ M. K. WILSON u. R. M. BADGER, J. Chem. Phys. **17**, 1232 [1949].

⁶ R. L. REDINGTON, J. Mol. Spectr. **9**, 469 [1962].

⁷ B. P. WINNEWISSEr u. M. WINNEWISSEr, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁸ D. P. STEVENSON u. J. Y. BEACH, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2872 [1938].

⁹ a) G. WINNEWISSEr, M. WINNEWISSEr u. W. GORDY, Bull. Amer. Phys. Soc. Vol. II, No. 3, 312 [1966]. — b) G. WINNEWISSEr, M. WINNEWISSEr u. W. GORDY, Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy Columbus, Ohio 1966. — c) G. WINNEWISSEr, M. WINNEWISSEr u. W. GORDY, Veröffentlichung in Vorbereitung.



der Methode der Elektronenbeugung in Verbindung mit den bereits vorhandenen Mikrowellendaten zu bestimmen.

I. Experimentelles

Die chemische Darstellung des Disulfans erfolgte nach den Angaben von FEHÉR, LAUE und WINKHAUS^{10,11} und zerfällt in drei Hauptstufen:

1. Darstellung des Dinatriumpolysulfids Na_2S_x ($x \geq 2$),
2. Darstellung der Rohsulfane durch Säurezersetzung der höheren Dinatriumpolysulfide,
3. Gewinnung des Disulfans durch Krackung des Rohöls (Mischung verschiedener Rohsulfane) mit anschließender Rektifizierung des Disulfans bei -15°C und 15 mm Hg Druck.

Das durch Tieftemperaturdestillation erhaltene Reinst-Disulfan wurde innerhalb von 20 min zur Aufnahme der Elektronenbeugungsdiagramme benutzt. Dies erwies sich als notwendig, da geringste Spuren von Alkali an den Oberflächen des Pyrexglaskolbens eine Zersetzung der Substanz einleiten. Alle Glasgeräte mußten deshalb mit großer Sorgfalt mit trockenem HCl-Gas azidifiziert werden. Ein weiteres Problem war die äußerst rasche Zersetzung der Substanz an der Gaseinlaßdüse der Elektronenbeugungsapparatur. Die Aufnahmen mußten mehrere Male wiederholt werden, um sicherzustellen, daß Elektronen nicht an den Zersetzungsprodukten des Disulfans, d.h. höheren Sulfanen, H_2S und elementarem Schwefel gestreut wurden.

Die Elektronenbeugungsapparatur wurde von der Firma Trüb Täuber A.G. Zürich (jetzt Balzers A.G.) entwickelt¹². Die Beugungsaufnahmen am H_2S_2 wurden bei einer Kameralänge $D = 250$ mm unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Beschleunigungsspannung: $U_B = 45$ kV;

Druck in der Beugungslage bei geschlossenem Düsen-system: $p_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg;

Druck in der Beugungsanlage während des Experimentes: $p_e = 10^{-5}$ mm Hg;

Photoplatten: Perutz Dia Repro Hart.

Die Abschirmung des mit zunehmendem Beugungswinkel steil abfallenden Untergrundes der Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen wurde durch einen rotierenden Sektor erreicht, dessen Öffnung zu s^3 proportional ist. Für die Auswertung wurden vier Aufnahmen von Beugungsdiagrammen aus insgesamt 10 Aufnahmen ausgesucht, deren Belichtungszeit zwischen 8 sec und 20 sec variierte. Die Ermittlung der Wellenlänge des Elektronenstrahls erfolgte mit Hilfe von zwei Eichbeugungen an ZnO.

II. Auswertung der Beugungsaufnahmen

Die Auswertung der ausgewählten Beugungsaufnahmen erfolgte über ein Mikrophotometer der Firma Kipp & Zonen, Delft, dessen Ausgangsspannung einem Digitalvoltmeter zugeführt wird. Die auf diese Weise erhaltenen Daten für die Lichtdurchlässigkeit werden gemäß dem von KARLE und KARLE¹³ beschriebenen Verfahren über die Schwärzung in die relativen Streuintensitäten umgesetzt. Dabei ergibt sich für die molekulare experimentelle Intensitätsfunktion $I_m^{(\text{exp})}(s)$

$$I_m^{(\text{exp})}(s) = \left[\frac{I_T(s)}{I_U(s)} - 1 \right], \quad (1)$$

wobei

$I_T(s)$ = die beobachtete Gesamtintensitätsfunktion und

$I_U(s)$ = die Intensitätsfunktion des atomaren Streuuntergrundes

bedeuten.

Unter der Annahme eines harmonischen zwischenatomaren Potentials kann die Gesamtintensitätsfunktion durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$I_T(s) = I_U(s) + I_m(s) \quad (2)$$

$$= k \left\{ \sum_i \left(f_i^2 + \frac{S_i}{s^4} \right) + \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(-l_{ij}^2 s^2 / 2) \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} \right\}.$$

Dabei bedeuten:

f_i = Formfaktor des i -ten Atoms,

S_i = inkohärenter Formfaktor des i -ten Atoms,

r_{ij} = Abstand der Atome i und j ,

l_{ij} = Schwingungsamplitude des Atompaars (i, j),

$s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$

λ = Wellenlänge der Elektronen.

Die Eliminierung des atomaren Streuanteils $I_U(s)$ ergibt den molekularen Streuanteil $I_m(s)$, der allein die Information über die geometrische Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls enthält und gleichgesetzt wird dem nach Subtraktion des Restuntergrundes experimentell erhaltenen Streuanteil $I_m^{(\text{exp})}(s)$. Die Strukturparameter des Moleküls werden durch eine Fourier-sin-Transformation der nach Gl. (1) erhaltenen $I_m^{(\text{exp})}(s)$ gewonnen. Die sich ergebende Funktion ist die Radialverteilungsfunktion

¹⁰ F. FEHÉR u. W. LAUE, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 103 [1956].

¹¹ F. FEHÉR, W. LAUE u. G. WINKHAUS, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 113 [1956].

¹² W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrum. **74**, 84 [1966].

¹³ I. L. KARLE u. J. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 957 [1950].

des Moleküls:

$$f(r) = \sum_{s=1}^{s=\max} [I_m^{(0)}(s < s_{\min}) + I_m^{(0,\text{exp})}(s \geq s_{\min})] \exp(-bs^2) \sin sr, \quad (3)$$

wobei $I_m^{(0)}$ die theoretische Ergänzung der Intensitätsfunktion für den experimentell nicht erfaßbaren s -Wertebereich $s \leq s_{\min}$, $I_m^{(0,\text{exp})}$ die angepaßte experimentelle Intensitätsfunktion im beobachteten s -Wertebereich ist. s_{\min} und s_{\max} bedeuten die Grenzwerte des beobachteten Streuwinkels, b ist die Dämpfungskonstante, die sich aus $\exp(-bs_{\max}^2) = 0,1$ berechnen läßt. Im idealen Grenzfall, d. h. $s_{\min} = 0$ und $s_{\max} = \infty$, würde sich $f(r)$ exakt als die Superposition von Gauß-Kurven darstellen lassen, deren Halbwertsbreiten ein Maß für die Schwingungsamplituden l_{ij} sind. Die Maxima der Gauß-Kurven ergeben die Atomabstände. Auf Grund des nur beschränkt meßbaren s -Wertebereiches und der daraus resultierenden Verwendung des Dämpfungsfaktors b erfahren diese eine Verbreiterung, die bei der Berechnung der l_{ij} berücksichtigt werden muß.

Die aufbereitete experimentelle reduzierte molekulare Intensitätsfunktion $I_m^{(0,\text{exp})}(s)$ für das Disulfan ist in Abb. 1 dargestellt, zusammen mit der theoretischen Funktion $I_m^{(0)}(s)$ für das beste Modell. Die Differenzkurve beider Funktionen ist ebenfalls in Abb. 1 gegeben. Abb. 2 zeigt die endgültige Radialverteilungskurve wie sie nach Gl. (3) berechnet wurde. Weiterhin findet sich in Abb. 2 die theoretisch errechnete Radialverteilungsfunktion, die sich aus dem besten Modell ergibt, sowie ebenfalls die Differenzkurven beider Funktionen.

Der Radialverteilungsfunktion kann man drei der insgesamt vier verschiedenen Atomabstände des H_2S_2 , sowie die zugehörigen Schwingungsamplituden

entnehmen:

$$\begin{aligned} d(\text{S}-\text{S}) &= 2,055 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad l_{\text{SS}} = 0,067 \text{ \AA}, \\ d(\text{S}-\text{H}) &= 1,352 \pm 0,010 \text{ \AA}, \quad l_{\text{SH}} = 0,077 \text{ \AA}, \\ d(\text{S} \dots \text{H}) &= 2,498 \pm 0,010 \text{ \AA}, \quad l_{\text{SH}} = 0,079 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

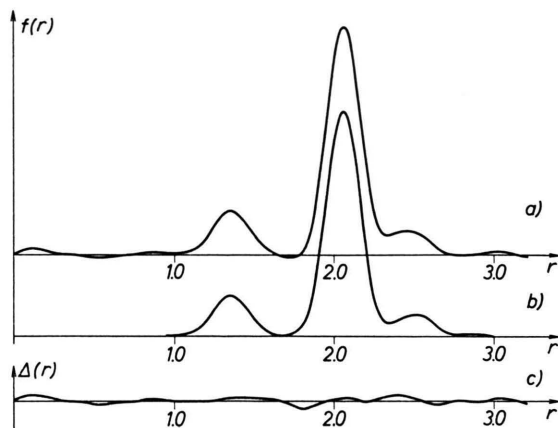


Abb. 2. Darstellung der Radialverteilungsfunktion des Disulfans. a) experimentelle Radialverteilungsfunktion, b) theoretische Radialverteilungsfunktion, c) Differenzfunktion $a - b$. [$f(r)$ in beliebigen Einheiten, r in Å.]

Die angegebenen Fehlergrenzen ergaben sich aus Unsicherheiten im Ziehen der Untergrundlinie, was sich speziell bei den intensitätsmäßig schwachen Abständen $d(\text{S}-\text{H})$ und $d(\text{S} \dots \text{H})$ bemerkbar machte. Die beiden erhaltenen SH-Abstände ermöglichen die Berechnung des SSH-Winkels, der sich zu

$$\alpha = 91^\circ 57' \pm 30'$$

ergibt. Der noch fehlende H..H-Abstand, der ungefähr bei 2,90 Å in der Radialverteilungsfunktion erscheinen sollte, ist wegen der schwachen Beugungsintensitäten des H-Atoms nicht nachweisbar. Damit kann der wichtige Dieder-Winkel η aus den Elektronenbeugungsdaten nicht erhalten werden.

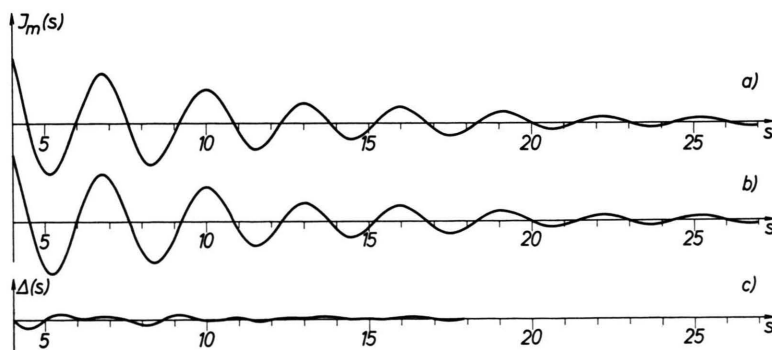


Abb. 1. Darstellung der Intensitätsfunktion des Disulfans: a) experimentelle Intensitätsfunktion, b) theoretische Intensitätsfunktion, c) Differenzfunktion $a - b$. [$I_m(s)$ in beliebigen Einheiten, s in Å⁻¹].

Die Bestimmung des Dieder-Winkels kann nun mit Hilfe des aus dem Millimeterspektrum von WINNEISSER et al.⁹ gewonnenen Wertes $C - B = -3,12$ MHz (Differenz der Rotationskonstanten C und B) durchgeführt werden. In Abb. 3 ist die

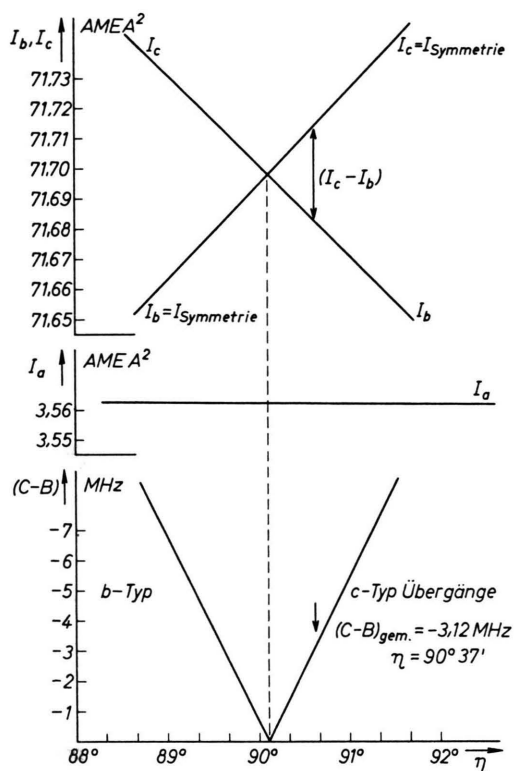


Abb. 3. Abhängigkeit der Trägheitsmomente I_c , I_b , I_a und der Differenz der Rotationskonstanten $(C - B)$ vom Dieder-Winkel η .

Abhängigkeit der drei Hauptträgheitsmomente des leicht asymmetrischen Kreisels H_2S_2 als Funktion des Dieder-Winkels aufgetragen. Während das Trägheitsmoment um die a -Achse (I_a) praktisch im betrachteten Wertebereich von η konstant bleibt, überschneiden sich die Trägheitsmomente I_b und I_c bei $\eta = 90^\circ 5'$, wobei $I_b = I_c$ den Fall eines zufällig symmetrischen Kreisels bedeutet. Im unteren Teil der Abb. 3 ist die Differenz der Rotationskonstanten $(C - B) = f(\eta)$ als Funktion von η aufgetragen. Aus der Art des Millimeterspektrums folgt zwingend⁹, daß das Dipolmoment des Moleküls parallel zur zweizähligen Symmetrieachse liegt, die gleichzeitig die c -Achse des Trägheitstensors ist. Damit kann der Dieder-Winkel unter Verwendung obiger Struk-

turparameter zu

$$\eta = 90^\circ 37' \pm 3'$$

bestimmt werden.

Die nach diesem Verfahren ermittelte Struktur des Disulfans ist in Abb. 4 wiedergegeben. Auf Grund der Unempfindlichkeit des Dieder-Winkels η gegenüber Unsicherheiten des Winkels SSH resultiert der kleine Fehler von $\pm 3'$ dieses Winkels.

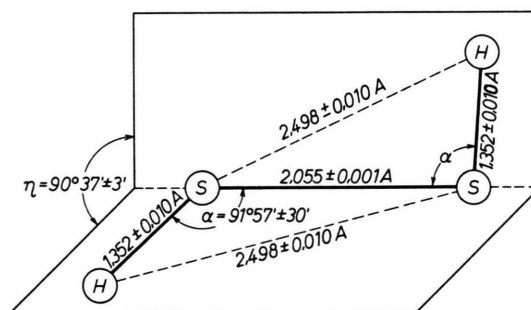


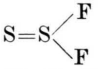
Abb. 4. Struktur des Disulfans aus Elektronenbeugungs- und Mikrowellendaten⁹.

III. Diskussion

Die nach diesem Modell (Abb. 4) berechneten Rotationskonstanten B und C stimmen befriedigend mit den aus dem Millimeterspektrum experimentell gefundenen überein, besonders wenn man berücksichtigt, daß die aus Elektronenbeugungsmessungen bestimmten Strukturparameter Mittelwerte über alle im Molekül vorliegenden Schwingungszustände sind.

	Ber. Rotationskonst.	Gem. Rotationskonst. ⁹	Abweichung	%
$A = 141\,917,64$ MHz		$146\,875,52$ MHz	$4957,88$	$3,4$
$B = 7\,052,29$ MHz		$6\,990,43$ MHz	$61,86$	$0,9$
$C = 7\,049,17$ MHz		$6\,987,31$ MHz	$61,86$	$0,9$

Die relativ große Abweichung in der Rotationskonstanten A mit $3,4\%$ erklärt sich einmal durch die große Empfindlichkeit des Trägheitsmomentes um die a -Achse vom S-H-Abstand, der ja seinerseits mit einer großen experimentellen Unsicherheit behaftet ist, zum anderen durch die Unsicherheit im Winkel SSH. Zudem dürfte die SH-Schwingung die größte Anharmonizität des Schwingungspotentials aufweisen, und damit einigen Einfluß auf den S-H-Bindungsabstand von $1,352$ Å haben. Denn stellt man vergleichende Betrachtungen der S-H-Bin-

Molekül	Symmetrie	$d(\text{S}-\text{X})$ [Å]	$d(\text{S}-\text{S})$ [Å]	Winkel SSX	Dieder-Winkel η	Methode*	Ref.
H-S-S-H	C ₂	1,352 ± 0,010	2,055 ± 0,001	91° 57' ± 30'	90° 37' ± 3'	EB, M	a
CH ₃ -S-S-CH ₃	C ₂	1,810	2,038	102,8°	84,7°	M	b
F-S-S-F	C ₂	1,635 ± 0,012	1,888 ± 0,010	108,3° ± 0,5°	87,9° ± 1,5°	M	c
	C _s	1,598 ± 0,012	1,860 ± 0,015	107,5 ± 1°	$\angle \text{FSF} = 92,5 \pm 1^\circ$	M	c
Cl-S-S-Cl	C ₂	2,07 ± 0,01	1,97 ± 0,03	107° ± 2,5°	82,5° ± 12°	EB	d
Br-S-S-Br	C ₂	2,24 ± 0,02	1,98 ± 0,04	105° ± 3,0	83,5 ± 11°	EB	d
-S-S-S-S-	schraubenförmig	2,04	2,04	107°	87°	R	e

* EB = Elektronenbeugung, M = Mikrowellenspektroskopie, R = Röntgenstrukturanalyse.

a diese Arbeit.

b D. SUTTER, H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **20a**, 1676 [1965].

c R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **86** 3617 [1964].

d E. HIROTA, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 130 [1958].

e J. A. PRINS, J. SCHENK u. L. H. J. WACHTERS, Physica **23**, 746 [1957].

Tab. 1. Strukturparameter von Molekülen des Typs X-S-S-X, mit X = H, C, F, Cl, Br und S.

lungslänge des Disulfans mit Bindungsabständen der Schwefelwasserstoffgrundkörper (SH-Radikal und HSH) an, so findet man, daß der SH-Gleichgewichtsabstand im SH-Radikal¹⁴, das einen $^2\Pi$ -elektronischen Grundzustand besitzt, 1,350 Å ist. Im HSH, das wie das HSSH einen $^1\Sigma$ -elektronischen Grundzustand besitzt, findet man etwas widersprechende Angaben bezüglich der SH-Bindungslänge¹⁵. Sie variieren von 1,3455 Å¹⁶ bis 1,3226 Å¹⁷, was einem Mittelwert von 1,334 Å entspricht. Damit ist der S-H-Abstand im HSSH 0,018 Å über diesem Mittelwert und dürfte selbst ohne Berücksichtigung der oben erwähnten Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Rotationskonstanten etwas zu lang sein. Genauere Aussagen sind jedoch erst dann möglich, wenn die vollständige r_s -Struktur des Disulfans aus Mikrowellendaten vorliegt.

Bei den reinen Schwefelgrundkörpern (S₆, S₈ usw.) ist die Angabe einer Standard-Bindungslänge für Einfachbindungen durch die Vielzahl der allotropen Schwefelmodifikationen erschwert, denn für jede Modifikation wurde eine typische Durchschnittsbindungslänge¹⁸ gefunden. Den Sulfanen am nächsten steht als Schwefelgrundkörper der faserförmige Schwefel für den PRINS, SCHWENK und WACHTERS¹⁹ einen Dieder-Winkel von 87° und eine S-S-Bindungslänge von 2,04 Å angeben. Der S-S-Abstand im Disul-

fan mit 2,055 Å kann deshalb wohl einer rein kovalenten Schwefel-Schwefel-Einfachbindung zugeordnet werden, denn eine partielle Doppelbindung würde sich in einer Verkürzung dieses Abstandes dokumentieren. Der S-S-Doppelbindungsabstand findet sich im S₂²⁰ und wird mit 1,887 Å angegeben. KUCZKOWSKI²¹ fand nun für das F-S-S-F einen ähnlichen Wert (vgl. Tab. 1), was bedeutet, daß Substituenten großer Elektronegativität, wie z. B. Fluor, in den Molekülen des Typs X-S-S-X die S-S-Bindung verkürzen. Einen Vergleich mit weiteren Molekülen dieses Typs ist in Tab. 1 gegeben, der man ferner entnehmen kann, daß eine Aufweitung des Winkels SSX durch elektronegative Substituenten erfolgt, während der Dieder-Winkel eine Verkleinerung erfährt.

Diese Feststellung gilt jedoch nicht innerhalb der Reihe der Dihalogenendisulfide, denn für diese Moleküle kann kein systematischer Zusammenhang zwischen Änderungen in der S-S-Bindungslänge, dem SSX-Valenzwinkel und dem Dieder-Winkel aus den vorliegenden Strukturdaten abgeleitet werden.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. WERNER ZEIL für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit. Besonders haben wir zu danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch großzügige Gewährung von Sachmitteln unterstützte. Ferner möchten wir dem DRZ danken.

¹⁴ D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **20**, 1920 [1952].

¹⁵ a) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society London, Burlington House, W. 1, 1958. — b) Interatomic Distances Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society London, Burlington House, W. 1, 1965.

¹⁶ G. R. BIRD u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **94**, 1203 [1954].

¹⁷ C. A. BURRUS u. W. GORDY, Phys. Rev. **92**, 274 [1953].

¹⁸ J. DONOHUE, "The Structures of the Allotropes of the Solid Sulfur" in Elemental Sulfur, edited by B. MEYER, Interscience Publishers, Division of John Wiley & Sons, New York 1965.

¹⁹ J. A. PRINS, J. SCHENK u. L. H. J. WACHTERS, Physica **23**, 746 [1957].

²⁰ K. IKONENE, J. Phys. Soc. Japan **8**, 646 [1953].

²¹ R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3617 [1964].