

## Strukturbestimmung des N-Chlor-Sulfinylamins mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

HEINZ OBERHAMMER

Zentrum Chemie—Physik—Mathematik, Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 25 a, 1497—1501 [1970]; eingegangen am 12. Juni 1970)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde die Molekülstruktur des N-Chlor-Sulfinylamins in der Gasphase bestimmt. Folgende Werte für die geometrischen Parameter wurden erhalten:  
 $N-Cl = 1,696 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $S-N = 1,559 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $S-O = 1,445 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  
 $\angle CINS = 116,3 \pm 0,4^\circ$ ,  $\angle NSO = 116,0 \pm 0,6^\circ$ .

Das Chloratom steht in *cis*-Stellung und ist um einen Diederwinkel von  $\vartheta = 35,5 \pm 3,6^\circ$  aus der NSO-Ebene herausgedreht. Die Schwingungsamplituden wurden aus spektroskopischen Daten berechnet und werden mit den experimentell bestimmten Werten verglichen.

Die Substanz wurde erstmals von VERBEEK und SUNDERMEYER<sup>1</sup> dargestellt und uns zur Strukturbestimmung zur Verfügung gestellt. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken. Die Frage, die bei der Strukturaufklärung dieses Moleküls in erster Linie interessierte, war, ob das Chloratom in *cis*- oder *trans*-Stellung steht.

### Experimentelles

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>2</sup> bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV und zwei verschiedenen Kameraabständen (Abstand der photographischen Platte von der Gaseinlaßdüse), nämlich 500 mm und 250 mm, durchgeführt.

Die Temperatur der Substanz, deren Siedepunkt bei  $-65,5^\circ\text{C}$  und deren Schmelzpunkt bei  $-80^\circ\text{C}$  liegt, betrug während des Experiments ca.  $-70^\circ\text{C}$ , um den für die Beugungsaufnahmen erwünschten Dampfdruck von ca. 10 mm Hg zu erhalten. Zur Bestimmung der  $s$ -Skala [ $s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$ ] wurde die Wellenlänge  $\lambda$  der gestreuten Elektronen mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt. Sie ergab sich zu  $\lambda = 0,04908 \pm 0,00001 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 0,04909 \pm 0,00002 \text{ \AA}$  für die beiden Kameraabstände. Die Konstanz der Beschleunigungsspannung wurde während des Experiments mit einem Digitalvoltmeter kontrolliert und war in jedem Falle besser als 0,02%.

Für jeden Kameraabstand wurden je zwei Platten mit verschiedener Belichtungszeit zur weiteren Auswertung ausgewählt. Die Lichtdurchlässigkeitswerte der Platten wurden mit einem automatischen Mikrophotometer in Schrittweiten von 0,1 mm bestimmt. Dabei wurde die photographische Platte langsam rotiert, die

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. OBERHAMMER, Abteilung für Physikalische Chemie, Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 I.O.G.

Registrierung erfolgte jedoch nur in einem Drehbereich von ca.  $120^\circ$ , um einen größeren Bereich der rechtwinkligen Platten auszunützen zu können.

Die Gesamtstreuintensität  $I_{\text{tot}}(s)$  wurde aus den so bestimmten Lichtdurchlässigkeitswerten unter Verwendung einer Intensitätskorrektur berechnet. Nach vorläufiger Festlegung der atomaren Untergrundstreuung  $I_u(s)$  wurde für beide Kameraabstände die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

$$M^{\text{expt}}(s) = \frac{I_{\text{tot}}(s) - I_u(s)}{I_u(s)} \quad (1)$$

bestimmt. Diese Intensitätsfunktionen wurden nach Bestimmung des relativen Skalenfaktors im Überlappungsbereich zu einer einzigen Funktion für den gesamten  $s$ -Bereich ( $s = 2 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 30 \text{ \AA}^{-1}$ ) vereinigt. Diese ist zusammen mit der theoretischen Intensitätsfunktion, die für das endgültige Molekülmodell berechnet wurde, in Abb. 1 (Kurven A und B) gezeigt.

### Strukturbestimmung

Aus der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion wurde durch Fourier-Sinus-Transformation die Radialverteilungsfunktion  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  bestimmt:

$$\text{RVF}^{\text{expt}}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s M^{\text{theo}}(s) \sin s r \exp\{-\gamma s^2\} ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s M^{\text{expt}}(s) \sin s r \exp\{-\gamma s^2\} ds. \quad (2)$$

<sup>1</sup> W. VERBEEK u. W. SUNDERMEYER, Z. Angew. Chem. 81, 331 [1969].

<sup>2</sup> Beschreibung der Apparatur siehe: W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].



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 digitized 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.

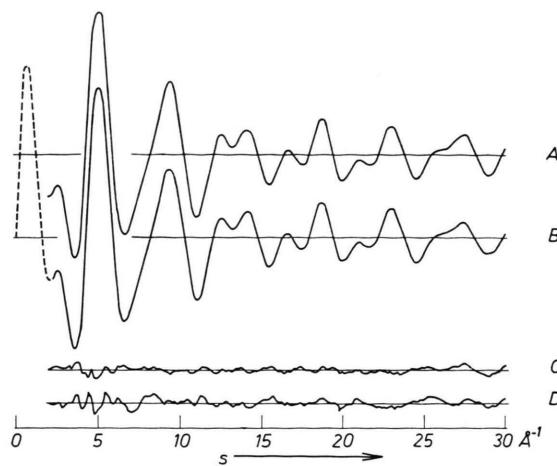


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für C1NSO.  
 A  $s M^{\text{expt}}(s)$ , B  $s M^{\text{theo}}(s)$ , C Differenzkurve  $s M^{\text{expt}}(s) - s M^{\text{theo}}(s)$  für den Fall des nicht ebenen Molekülmodells,  
 D Differenzkurve für den Fall des ebenen Molekülmodells.

$s_{\min}$  und  $s_{\max}$  geben den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich an,  $\gamma$  ist eine künstliche Dämpfungskonstante, die aus der Bedingung

$$\exp\{-\gamma s_{\max}^2\} = 0,1$$

bestimmt wurde. Im Bereich  $0 \leq s \leq s_{\min}$  wurde die experimentelle Streuintensität durch die theoretische Streuintensität ersetzt:

$$M^{\text{theo}}(s) = \frac{\sum_{i \neq j} f_i(s) f_j(s) \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \left[ (\sin s r_{ij}) / (s r_{ij}) \right] \exp\{-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2\}}{\sum_i [f_i^2 + S_i(s)/s^4]} \quad (3)$$

Die einzelnen Größen haben die übliche Bedeutung:

$f_i(s)$  Streuamplitude für Atom  $i$ ,  
 $\eta_i(s)$  Streuphase für Atom  $i$ ,  
 $r_{ij}$  Abstand zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ ,  
 $l_{ij}$  Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude für den Abstand  $r_{ij}$ ,  
 $S_i(s)$  inelastischer Streuquerschnitt für Atom  $i$ .

Die Summation in Gl. (3) läuft über sämtliche Atome im Molekül. Für  $f_i(s)$  und  $\eta_i(s)$  wurden die von HAASE<sup>3</sup> berechneten Werte in analytischer Approximation verwendet.

Da in den Bereichen  $0 < r < 1 \text{ \AA}$  und  $r > 5 \text{ \AA}$  in diesem Molekül keine interatomaren Abstände auftreten, können Abweichungen der  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  von  $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$  in diesen Bereichen hauptsächlich nur durch eine fehlerhaft angenommene Untergrundstreuung verursacht werden. Diese Abweichungen wurden durch Umkehrung der Fourier-Sinus-Transformation zur Verbesserung des Untergrundes benutzt. Gleichzeitig wurden die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden des Molekülmodells solange geändert, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen  $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$  und  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  erreicht war. Beide Radialverteilungsfunktionen sind in Abb. 2 (Kurven A und B) gezeigt.

Aus  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  wird sofort klar, daß das Chloratom nicht in trans-Stellung stehen kann, da in die-

sem Falle der ungebundene Cl...O-Abstand ca.  $4 \text{ \AA}$  betragen würde, in diesem Bereich aber in der Radialverteilungsfunktion kein Peak auftritt. Auf

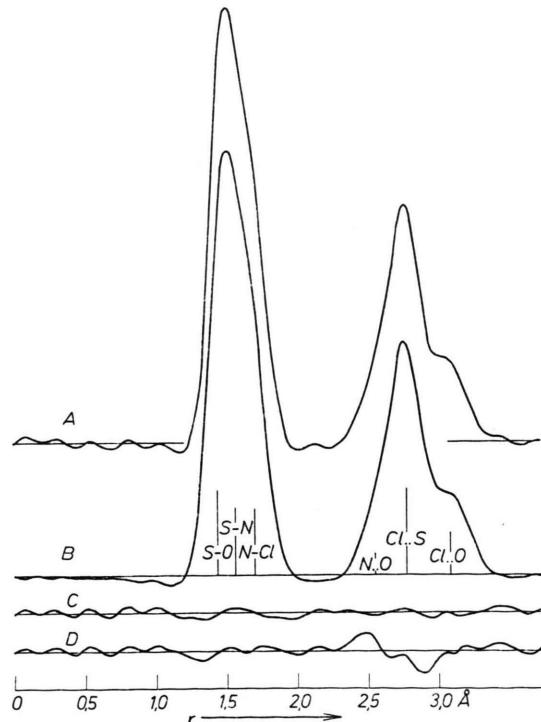


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion für C1NSO. A  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$ , B  $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$ , C Differenzkurve  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r) - \text{RVF}^{\text{theo}}(r)$  für den Fall des nicht ebenen Molekülmodells, D Differenzkurve für den Fall des ebenen Molekülmodells.

<sup>3</sup> J. HAASE, Z. Naturforsch. **23a**, 1000 [1968].

Grund der experimentellen Unsicherheiten kann die trans-Konfiguration nicht völlig ausgeschlossen werden, ihr Anteil muß aber sehr gering (<2%) sein.

Die durch Anpassung der theoretischen an die experimentelle RVF abgeleiteten Strukturparameter (geometrische Parameter und Schwingungsamplituden) wurden anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF), die auf die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion angewendet wurde, verfeinert. Die dabei verwendete Gewichtsmatrix war diagonal, d. h. es wurde angenommen, daß keine Korrelationen zwischen den einzelnen Intensitätswerten bestehen. (Die Schrittweite  $s_{i+1} - s_i$  wurde  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt.) Die Diagonalelemente der Gewichtsmatrix hatten folgende Werte:

$$W_i = \exp\{-a(6 - s_i)\} \quad \text{für } 2 \leq s_i \leq 6,$$

$$W_i = 1 \quad \text{für } 6 < s_i < 25$$

und  $W_i = \exp\{-b(s_i - 25)\} \quad \text{für } 25 \leq s_i \leq 30.$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  wurden so gewählt, daß  $W(s_{\min}) = 0,25$  und  $W(s_{\max}) = 0,1$  war.

Gibt man im MkF-Verfahren sämtliche Strukturparameter (auch den Dieder-Winkel  $\varrho$ ) zur Variation frei, so zeigt sich, daß die Schwingungsamplituden für die gebundenen Abstände große Korrelationen (nahe bei 1) zwischen einzelnen Parametern verursachen. Dadurch wird eine einwandfreie Konvergenz des MkF-Verfahrens verhindert. Es wurden deshalb im ersten Rechengang die Werte für die S–N- und S–O-Schwingungsamplituden festgehalten und die übrigen Parameter zur Variation freigegeben. Anschließend wurden die im ersten Rechen-

gang erhaltenen Werte für die S–N- und S–O-Abstände eingesetzt und festgehalten, während die restlichen Parameter (also auch  $l_{S-N}$  und  $l_{S-O}$ ) variiert wurden. Die so gewonnenen Ergebnisse für die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden sind in Spalte A der Tab. 1 angegeben. Es muß darauf hingewiesen werden, daß das Festhalten von Parametern in einem MkF-Verfahren zu kleinen Standardabweichungen für die zur Variation freigegebenen Parameter liefert. In den Spalten A, B und C der Tab. 1 sind deshalb die dreifachen Werte der entsprechenden Standardabweichungen als Fehlergrenzen angegeben. Außerdem ergibt sich durch die Wahl der im ersten Rechengang festgehaltenen Parameter ein gewisse Willkür (diese wurden aus der Analyse der Radialverteilungsfunktion übernommen). Es soll später untersucht werden, wie stark die geometrischen Parameter dadurch beeinflußt werden.

Es wurde auch versucht, die experimentelle Intensitätsfunktion durch ein ebenes Molekülmodell (Dieder-Winkel  $\varrho = 0^\circ$ ) zu beschreiben. In diesem Falle mußte im MkF-Verfahren kein weiterer Strukturparameter festgehalten werden. Die dabei erhaltenen Werte für die einzelnen Parameter sind in Spalte C der Tab. 1 angegeben. Während die Werte für die gebundenen Abstände mit den Werten in Spalte A innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, ergeben sich für die Bindungswinkel größere Unterschiede. Die Summe der Fehlerquadrate

$$\sigma = \sum_i \{W_i[s_i M^{\text{theo}}(s_i) - s_i M^{\text{expt}}(s_i)]^2\} \quad (4)$$

	CINSO			HNSO	
	A	B	C	D	
N–Cl	$1,696 \pm 0,003$	$1,695 \pm 0,002$	$1,690 \pm 0,007$	—	—
S–N	$1,559 \pm 0,004$	$1,561 \pm 0,002$	$1,556 \pm 0,007$	—	$1,511 \pm 0,009$
S–O	$1,445 \pm 0,004$	$1,445 \pm 0,001$	$1,444 \pm 0,006$	—	$1,456 \pm 0,011$
$\not\propto$ CINS	$116,3 \pm 0,4^\circ$	$116,2 \pm 0,2^\circ$	$117,5 \pm 1,2^\circ$	—	$117,2 \pm 0,7^\circ$
$\not\propto$ NSO	$116,0 \pm 0,6^\circ$	$116,0 \pm 0,4^\circ$	$120,0 \pm 1,6^\circ$	—	$120,3 \pm 0,7^\circ$
$\varrho^+$	$35,5 \pm 3,6^\circ$	$35,4 \pm 3,4^\circ$	$0,0^\circ$	—	$0,0^\circ$
$l_{\text{Cl}-\text{N}}$	$0,057 \pm 0,012$	$0,051$	$0,054 \pm 0,014$	$0,051$	—
$l_{\text{S}-\text{N}}$	$0,052 \pm 0,013$	$0,043$	$0,051 \pm 0,015$	$0,043$	—
$l_{\text{S}-\text{O}}$	$0,046 \pm 0,008$	$0,036$	$0,046 \pm 0,009$	$0,036$	—
$l_{\text{Cl}...-\text{S}}$	$0,077 \pm 0,008$	$0,076 \pm 0,004$	$0,078 \pm 0,006$	$0,079$	—
$l_{\text{N}...-\text{O}}$	$0,073 \pm 0,017$	$0,071 \pm 0,012$	$0,077 \pm 0,016$	$0,064$	—
$l_{\text{Cl}...-\text{O}}$	$0,112 \pm 0,014$	$0,110 \pm 0,012$	$0,113 \pm 0,015$	$0,121$	—
$\sigma^{++}$	$0,048$	$0,048$	$0,079$	—	—

Tab. 1. Geometrische Parameter und Schwingungsamplituden für CINSO und HNSO (Abstände und Schwingungsamplituden in Å). A nicht ebenes Molekülmodell, B nicht ebenes Molekülmodell mit spektroskopischen Schwingungsamplituden für gebundene Abstände, C ebenes Molekülmodell, D spektroskopische Schwingungsamplituden, <sup>+</sup> Dieder-Winkel, <sup>++</sup> Summe der Fehlerquadrate.

ist in diesem Falle fast doppelt so groß wie für das nicht ebene Molekülmodell. In Abb. 1 und Abb. 2 sind außer den Differenzkurven im Falle des nicht ebenen Molekülmodells (Kurven C) auch die Differenzkurven für den Fall des ebenen Molekülmodells (Kurven D) gezeigt.

Treten in einem Molekül interatomare Abstände mit untereinander sehr ähnlichen Bindungslängen auf, d. h. fallen diese in der  $RVF(r)$  unter einem einzigen Peak zusammen, so werden die Korrelationen zwischen diesen Abständen und den dazugehörigen Schwingungsamplituden sehr groß. Im N-Chlor-Sulfinylamin liegen alle gebundenen Abstände innerhalb eines Bereiches von  $0,25 \text{ \AA}$ , wobei die Streuintensität, die jeder einzelne Abstand zur Gesamtintensitätsfunktion bzw. Radialverteilungsfunktion beiträgt, ungefähr gleich groß ist. Da, wie bereits oben erwähnt, diese gebundenen Abstände und die dazugehörigen Schwingungsamplituden im MkF-Verfahren nicht gleichzeitig verbessert werden konnten, mußten zunächst Werte für zwei Schwingungsamplituden ( $l_{S-N}$  und  $l_{S-O}$ ) angenommen werden, die im ersten Rechengang konstant gehalten werden mußten. Um festzustellen, wie stark die Ergebnisse für die geometrischen Parameter durch diese Annahmen beeinflußt werden, wurden die Schwingungsamplituden für dieses Molekül aus spektroskopischen Daten berechnet.

FOGARASI hat mit seinem Programm nach dem Verfahren von TÖRÖK und HUN<sup>4</sup> diese Berechnungen durchgeführt. Es wurden dazu die von EYSEL<sup>5</sup> angegebenen Frequenzen und Diagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix verwendet. Erfahrungsgemäß sind die Schwingungsamplituden nicht sehr stark von den verwendeten Kraftkonstanten abhängig<sup>6</sup>. Da der von Eysel angegebene Wert für die Torsionskraftkonstante von  $1,52 \text{ mdyn \AA}^{-1}$  zu groß erschien, wurde diese unter Annahme vollständiger Entkopplung neu berechnet. Dabei ergab sich ein Wert von  $0,15 \text{ mdyn \AA}^{-1}$  (vgl. <sup>6a</sup>). Die berechneten Schwingungsamplituden sind in Spalte D der Tab. 1 angegeben.

In einer weiteren MkF-Analyse wurden die theoretisch berechneten Schwingungsamplituden für die gebundenen Abstände eingesetzt, wobei diese kon-

stant gehalten wurden. Die Ergebnisse für die zur Variation freigegebenen Parameter sind in Spalte B der Tab. 1 wiedergegeben. Für die Summe der Fehlerquadrate erhält man denselben Wert wie in Spalte A. Daraus kann man schließen, daß das im MkF-Verfahren gesuchte Minimum für  $\sigma$  sehr flach ist und die Schwingungsamplituden für die gebundenen Abstände in diesem Falle nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden können. Bei den geometrischen Parametern sind die Abweichungen gering. Die größte Abweichung ( $0,002 \text{ \AA}$ ) ergibt sich für den S–N-Abstand, der in der Radialverteilungsfunktion zwischen den beiden anderen Bindungslängen liegt. Man kann also feststellen, daß beim Auftreten untereinander sehr ähnlicher interatomarer Abstände zwar Annahmen über einen Teil der Schwingungsamplituden gemacht werden müssen, dadurch aber die Werte für die geometrischen Parameter kaum beeinflußt werden.

### Diskussion der Ergebnisse

In der letzten Spalte der Tab. 1 sind die geometrischen Parameter für das Sulfinimid angegeben. Dabei handelt es sich um Ergebnisse einer mikrowellenspektroskopischen Untersuchung von KIRCHHOFF<sup>7</sup>. Aus der Größe des Trägheitsdefektes ( $0,138$

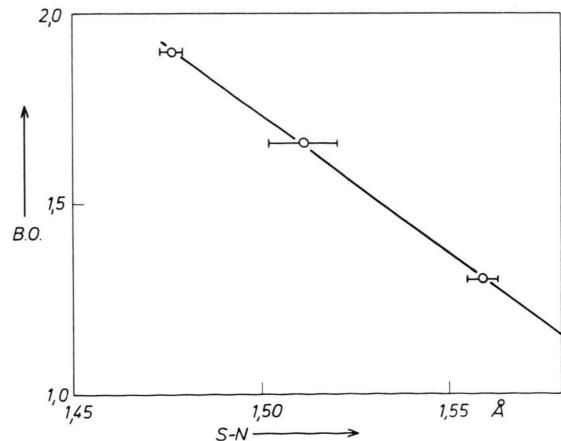


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den aus den Kraftkonstanten bestimmten Bindungsordnungen (B.O.) und den S–N-Bindungslängen für die in Tab. 2 angegebenen Moleküle.

<sup>4</sup> F. TÖRÖK u. Gy. B. HUN, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **59**, 303 [1969].

<sup>5</sup> H. H. EYSEL, J. Mol. Struct. **5**, 275 [1970].

<sup>6</sup> G. FOGARASI u. P. MEZEY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **63**, 167 [1970].

<sup>6a</sup> Herr Eysel hat inzwischen festgestellt, daß die von ihm angegebenen Werte für die Torsionskraftkonstanten durch den Faktor 10 dividiert werden müssen.

<sup>7</sup> W. H. KIRCHHOFF, Dissertation, Harvard Univ. 1964.

Amu  $\text{\AA}^2$ ) wurde geschlossen, daß dieses Molekül eben ist. Diese Annahme wurde bei der Berechnung der angegebenen Parameter benutzt. Bei Vergleich der beiden Moleküle fällt der große Unterschied in den S—N-Bindungslängen auf. Dieser starke Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf die S—N-Bindungslänge (0,05  $\text{\AA}$ ) wurde auch von EYSEL<sup>5</sup> festgestellt, der aus den Kraftkonstanten dieser beiden Moleküle nach der Siebertschen Regel die Bindungsordnungen für die S—N- und S—O-Bindungen bestimmte. Dabei ergibt sich für die S—N-Bindung ein Wert von 1,30 im Falle des CINSO und 1,66 für HNSO. (Der hier angegebene Wert für CINSO weicht geringfügig von dem von Eysel bestimmten Wert ab, da dort für den S—N-Abstand

ein Wert von 1,58  $\text{\AA}$  angenommen wurde.) Für den extrem kurzen Doppelbindungsabstand in N-Chlor-Schwefeldifluoridimid<sup>8</sup> ergibt sich aus der dazugehörigen Kraftkonstante<sup>9</sup> eine Bindungsordnung von 1,90. Wie Abb. 3 zeigt, ist der Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge für diese drei Moleküle innerhalb der Fehlergrenzen für die Bindungslängen linear. (Es ist nicht möglich, Fehlergrenzen für die Bindungsordnungen anzugeben.) Auch der geringe Unterschied von ca. 0,01  $\text{\AA}$  in den S—O-Bindungslängen zwischen N-Chlor-Sulfinylamin und Sulfinimid (diese Differenz liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen der mikrowellenspektroskopischen Untersuchung) spiegelt sich rein qualitativ in den aus Kraftkonstanten bestimmten Bindungsordnungen wider. Die Bindungsordnungen und die dazugehörigen Bindungslängen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

	S—N-Bindung			S—O-Bindung		
	Bindungs- länge	Kraft- kon- stante	Bindungs- ordnung	Bindungs- länge	Kraft- kon- stante	Bindungs- ordnung
CINSO	1,559	5,37	1,30	1,445	9,40	1,79
HNSO	1,511	7,08	1,66	1,456	9,23	1,76
CINSF <sub>2</sub>	1,476	8,27	1,90	—	—	—

Tab. 2. Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ), Kraftkonstanten (in mdyn  $\text{\AA}^{-1}$ ) und nach Siebertscher Regel bestimmte Bindungsordnungen.

<sup>8</sup> J. HAASE, H. OBERHAMMER, W. ZEIL, O. GLEMSER u. R. Mews, Z. Naturforsch. **25a**, 153 [1970].

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. ZEIL als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, Herrn Dr. G. FOGARASI für die Berechnung der Schwingungsamplituden und Herrn Prof. W. ZEIL für Unterstützung der Arbeit und anregende Diskussionen.

<sup>9</sup> A. FADINI, private Mitteilung.