

Kristallstruktur von Cyclododecaschwefel, S₁₂

Von Dr. A. Kutoglu und Prof. Dr. E. Hellner

Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Die S₁₂-Modifikation des Schwefels^[1] kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a_0 = 4,730 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,104 \text{ \AA}$ und $c_0 = 14,574 \text{ \AA}$. Die gemessene Dichte beträgt 2,04, die röntgenographische $2,02 \text{ g cm}^{-3}$. Aufgrund der Auslöschungsregeln ergibt sich die Raumgruppe Pnnm-D_{2h}¹².

Für die Strukturuntersuchung wurden 634 Röntgenintensitäten aus Weissenberg-Equi-Inclination-Aufnahmen durch Schätzung ermittelt. Anschließend wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese durchgeführt, durch die sämtliche Parameter der Schwefelatome ermittelt werden konnten.

Die Verfeinerung der Parameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Nach fünf Verfeinerungszyklen mit vier Atomen und isotropen individuellen Temperaturfaktoren sank der R-Faktor von 0,27 auf 0,11.

Die Cyclododecaschwefel-Elementarzelle enthält 24 Atome. Die gewinkelten Ringe aus je 12 Atomen liegen annähernd parallel (100) um den Ursprung und um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Sie sind gleichwertig, da sie durch Symmetrieeoperationen ineinander übergeführt werden. Im Ring um den Ursprung liegen zwei S-Atome exakt in $x_1 = 0,0$; vier weitere haben $x_3 = \pm 0,014$; die Bildung des gewinkelten Ringes erfolgt vorwiegend durch sechs weitere S-Atome mit $x_2 = \pm 0,238$ und $x_4 = \pm 0,230$. Der kürzeste mittlere S-S-Abstand innerhalb eines Ringes beträgt $2,055 \text{ \AA}$ und der S-S-Winkel liegt im Mittel bei $106^\circ 30'$. Der nächste Abstand zwischen den beiden Ringen beträgt $3,60 \text{ \AA}$. Damit enthält diese Modifikation Abstände und Winkel, wie sie von anderen S-Modifikationen (S₈- und S₆-Ringe) bereits bekannt sind.

Abstände (Fehler: $\pm 0,01 \text{ \AA}$) und Winkel (Fehler: $\pm 0,5^\circ$) innerhalb eines Ringes:

| | | | | | |
|--------------------------------|--------|---|--------|--|--------|
| S ₁ -S ₂ | 2,05 Å | S ₂ -S ₃ | 2,06 Å | S ₁ -S ₂ -S ₃ | 107,8° |
| S ₁ -S ₃ | 3,32 Å | S ₂ -S ₄ | 3,28 Å | S ₂ -S ₃ -S ₄ | 105,9° |
| S ₁ -S ₄ | 4,27 Å | S ₃ -S ₄ | 2,05 Å | S ₃ -S ₄ -S ₅ | 107,2° |
| | | S ₁₂ -S ₁ -S ₂ | | | 105,0° |

Abstände zwischen zwei Ringen:

| | | | | | |
|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| S ₁ -S ₁ ' | 5,17 Å | S ₂ -S ₂ ' | 4,55 Å | S ₃ -S ₃ ' | 4,79 Å |
| S ₁ -S ₂ ' | 4,09 Å | S ₂ -S ₃ ' | 3,60 Å | S ₃ -S ₄ ' | 6,03 Å |
| S ₁ -S ₃ ' | 3,68 Å | S ₂ -S ₄ ' | 5,26 Å | S ₄ -S ₄ ' | 7,78 Å |
| S ₁ -S ₄ ' | 4,34 Å | | | | |

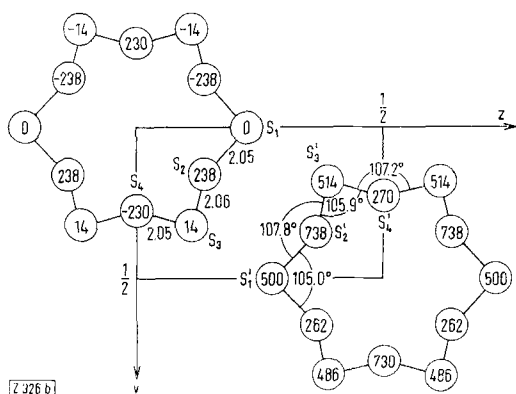


Abb. 1. Projektion der S₁₂-Modifikation auf die Ebene (100). Die Zahlen in den Kreisen geben die Lage der S-Atome in $x \cdot 10^3$ an. Außerdem sind im Molekül um den Ursprung die Abstände innerhalb des Rings in Å und im Molekül um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ Winkelwerte angegeben.

Eingegangen am 5. September 1966 [Z 326b]

[1] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 11 (1966).

Massenspektrometrische Untersuchung des Cyclododecaschwefels, S₁₂

Von Dr. J. Buchler

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

Die bislang bekannten Schwefelmodifikationen lieferten im Massenspektrometer keine schwereren Ionen als S₈⁺ (MZ = 256, und Isotopensatelliten); lediglich in einem Fall wurde S₉⁺ gefunden (0,4 %, bezogen auf S₈⁺ = 100 %)^[1].

Bringt man den kürzlich synthetisierten Cyclododecaschwefel S₁₂^[2] in die auf 90 °C vorgeheizte Ionenquelle eines Massenspektrometers, so erscheint bei weiterem Heizen auf 120 °C oberhalb eines typischen S₈-Massenspektrums das Massenspektrum des Cyclododecaschwefels mit etwa um drei Zehnerpotenzen geringerer Intensität (siehe Abb. 1). Bei der Meßtemperatur verdampft während der Umwandlung S₁₂ → S₈^[3] soviel S₁₂⁺, daß der Nachweis des S₁₂⁺-Ions (MZ = 384) gelingt, und das Isotopenmuster ausgemessen werden kann (siehe Tabelle 1). Die Massenmessung des ³²S₁₂⁺-Ions^[6] ergab $M = 383,660 \pm 0,010 \text{ u}$ (ber. 383,665 u).

Tabelle 1. Isotopenmuster des S₁₂⁺-Ions.

| MZ | Formel | rel. Intensität (%) (bezog. auf ³² S ₁₂) | |
|-----|---|---|------------|
| | | ber. [4] | gef. [5] |
| 384 | ³² S ₁₂ | 100 | 100 |
| 385 | ³² S ₁₁ ³³ S | 9,6 | 9,4 ± 0,5 |
| 386 | ³² S ₁₁ ³⁴ S | 53,6 | 54,0 ± 0,6 |
| 387 | ³² S ₁₀ ³³ S ³⁴ S | 4,7 | 5,2 ± 0,6 |
| 388 | ³² S ₁₀ ³⁴ S ₂ | 13,0 | 13,3 ± 1,1 |
| 390 | ³² S ₉ ³⁴ S ₃ | 1,9 | 2,1 ± 0,2 |

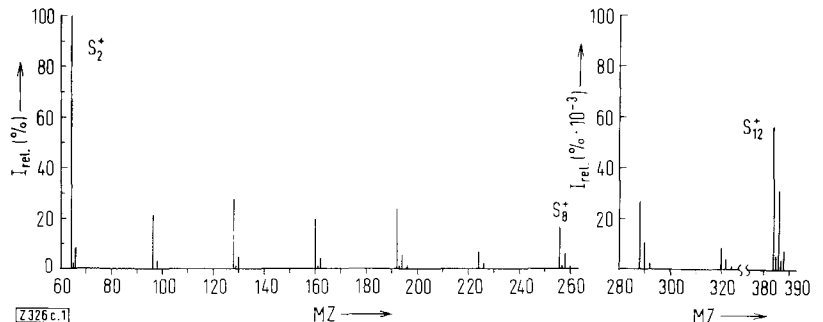


Abb. 1. Massenspektrum des Cyclododecaschwefels.

Eingegangen am 6. Oktober 1966 [Z 326c]

[1] J. Berkowitz u. J. R. Marquart, J. chem. Physics 39, 275 (1963).

[2] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 11 (1966).

[3] E. Wilhelm, Dissertation, Universität Marburg, 1966.

[4] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry. Elsevier, London 1960, S. 301.

[5] Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der erforderlichen hohen Verstärkung des Ionenstroms befriedigend. Spektrum und Isotopenmuster wurden mit einem ATLAS-Massenspektrometer CH 4 registriert (120 °C, Elektronenstrom 16 µA, Ionisierungsenergie 70 eV; Ionenstrommessung mit SEV; MZ 64 bis 260 im 10 V-Bereich, oberhalb MZ 260 im 30 mV-Bereich).

[6] Durchgeführt von Dr. F. von der Haar mit einem doppel-fokussierenden AEI-Massenspektrometer MS 9; Referenzmasse 375,9807 u (C₈F₁₄N).