

**166. Isolierung und Charakterisierung von S₂
in gefärbten Schwefelkondensaten bei tiefen Temperaturen**
von Beat Meyer und Ernst Schumacher

(4. VI. 60)

1. Einleitung

STAUDINGER versuchte 1924 S₂-Dampf in einem heisskalten Quarzrohr auszufrieren¹⁾. Die in Analogie zu O₂ und zu F₂, Cl₂, Br₂ erwarteten violetten Kondensate liessen sich unter den angewendeten Bedingungen jedoch nicht erzeugen. 1953 beschrieb RICE von gelb abweichend gefärbte Kondensate, die sich bilden, wenn erhitzter S-Dampf unter verminderter Druck auf die Temperatur der flüssigen Luft abgeschreckt wird²⁾. Seine Versuche wurden von anderen Autoren wiederholt³⁾, die grüne, purpurne, violette und schwarze Schwefelschichten nach der gleichen Methode herstellten.

Die gefärbten S-Kondensate enthalten abgeschreckte Produkte aus einem Hochtemperaturdampf und sind daher nicht in thermodynamischem Gleichgewicht. Unterhalb –100° C sind sie längere Zeit bestandsfähig, darüber wandeln sie sich rasch in plastischen und schliesslich in rhombischen Schwefel um.

In dieser Arbeit teilen wir eine grosse Zahl von Beobachtungen an derartigen Schwefelkondensaten mit. Sie führen zum Nachweis von ausgefrorenem S₂ und dienen gleichzeitig als Modell der Versuchsmethodik bei der Erforschung nur bei tiefen Temperaturen existenzfähiger Systeme im Hinblick auf andere Probleme⁴⁾.

Die Interpretation der Phänomene bei der Kondensation von «festem» Schwefel aus der Dampfphase wird erschwert durch die nur indirekte Kenntnis der molekularen Dampfzusammensetzung. Erst kürzlich ist eine noch kaum vollständige Studie des Massenspektrums von Schwefeldampf erschienen⁵⁾, die zeigt, dass die bisher als einzige Informationsquelle vorliegenden Messungen des Dampfdrucks und der Dichte⁶⁾ dem komplizierten S-System wahrscheinlich nicht gerecht werden. Die Gleichgewichte zwischen S, S₂, S₄, S₆, S₈ erlauben wohl, die Messungen darzustellen, haben aber nicht zur Voraussage von S₃, S₅, S₇, S₉ geführt, die ebenfalls als Dampfbestandteile im Massenspektrum, wenn auch mit etwas kleinerer Häufigkeit als die geradzahligen Molekülen, gefunden werden.

Es ist deshalb wesentlich, die apparativen Voraussetzungen unserer Versuche so zu wählen, dass sich der auszukondensierende S-Dampf angenähert im thermischen

¹⁾ H. STAUDINGER & W. KREIS, Helv. 8, 71 (1925).

²⁾ F. O. RICE & C. SPARROW, J. Amer. chem. Soc. 75, 848, 6066 (1953).

³⁾ P. W. SCHENK, Angew. Chem. 65, 325 (1953); T. FREUND, J. chem. Physics. 21, 180 (1953).

⁴⁾ Kurze Mitteilung einiger Ergebnisse: B. MEYER & E. SCHUMACHER, Nature (London) 186, 801 (1960); ausführliche Beschreibung: B. MEYER, Diss. Univ. Zürich 1960.

⁵⁾ P. BRADT, F. L. MOHLER & V. H. DIBELER, J. Res. nat. Bur. Standards. 57, 223 (1956); P. GOLDFINGER & M. JEUNEHOMME in J. D. WALDRON (ed.) Adv. in Mass Spectrometry, Pergamon Press, 1959, p. 534.

⁶⁾ H. BRAUNE, S. PETERS & V. NEVELING, Z. Naturforsch. 6a, 32 (1951), daselbst ältere Literatur.

Gleichgewicht befindet, bevor er als Molekularstrahl zur Abschreckung gelangt. RICE und Mitarbeiter haben unter extremen Ungleichgewichtsbedingungen gearbeitet. Dies entwertet die von ihnen²⁾ angegebenen Korrelationen zwischen Dampfzusammensetzung und beobachteten Phänomenen, da unüberblickbare kinetische Faktoren eine wichtige Rolle spielen.

Zur Untersuchung der Kondensate bieten sich qualitative Farbbeobachtungen und paramagnetische Suszeptibilitätsmessungen an (RICE u. Mitarbeiter). Wir verwenden UV.- und IR.-Spektren, Messung ihrer Temperatur- und Zeit-Abhängigkeit, chemische Reaktivität, elektrische Leitfähigkeit und paramagnetische Resonanz. Ausserdem ist eine umfangreiche Kontrolle aller Störfaktoren, Verunreinigungen, Restgase usw. wichtig.

Die Diskussion unserer Resultate und derjenigen der früheren Autoren erfolgt nach der Beschreibung der Experimente, S. 1343.

2. Ausgangsmaterial, Apparaturen, Arbeitsmethodik

21) *Ausgangsmaterial:* Die Reinigung der Schwefelpräparate geschieht a) nach v. WARTENBERG⁷⁾: Schwefel (*purum* MERCK) wird bis auf 400°C aufgeheizt und dann mehrere Tage durch einen eingetauchten, rotglühenden Quarzfinger weiter erhitzt (organische S-Verbindungen werden zerstört, CS₂ entweicht) bis keine Kohlenstoffabscheidungen mehr auftreten. Der hellgelb gewordene Schwefel wird im Hochvakuum in Ampullen destilliert, die abgeschmolzen aufbewahrt werden; b) *Sulfur praecip. purissimum* wird längere Zeit unter N₂ rückfliessend gekocht und dann langsam durch eine Kolonne abdestilliert. Nach zweimaliger Hochvakuum-Destillation wird in Ampullen destilliert und abgeschmolzen.

22) *Apparaturen:* Die Herstellung der S-Kondensate aus einem Dampf definierter Zusammensetzung setzt voraus, dass sich das thermische Gleichgewicht zwischen verschiedenen S-Polymeren einstellen kann. Zunächst wird ein Gleichgewichtsdampf über einer möglichst grossen Oberfläche von flüssigem Schwefel bestimmter Temperatur erzeugt, der dann in einem Ofen auf

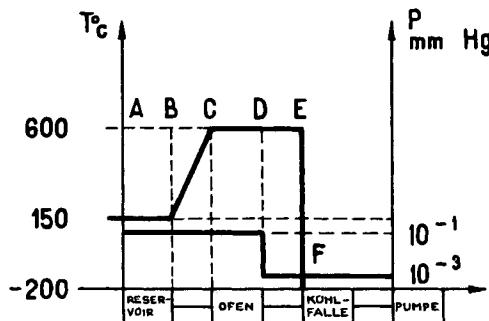


Fig. 1. Schema des Gradientenverlaufes

die gewünschte Temperatur überhitzt wird, wobei durch die Ofengeometrie jedem Teilchen möglichst viele Wandstöße aufgezwungen werden, bevor es durch die Molekularstrahldüse entweichen kann. Der Strahl wird dann auf einer kalten Fläche im Hochvakuum auskondensiert. Das Schema Fig. 1 gibt den angestrebten Verlauf der das System charakterisierenden Temperatur- und Druck-Verhältnisse wieder. Im Schwefelreservoir ist der Druck innerhalb AB konstant und durch die Temperatur des flüssigen S festgelegt, sofern das Verdampfungsgleichgewicht eingestellt ist. Dies trifft bei kleinerer Absauggeschwindigkeit < 1 mg/min, grosser Flüssigkeitsoberfläche von > 10 cm² und gutem Wärmeübergang von Ofenheizung zum Reservoir zu. Der

²⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 286, 243 (1956); 297, 226 (1958).

Verlauf BC von Reservoir- zu Ofen-Temperatur ist unkritisch, sofern lediglich ein positiver Temperaturgradient vorliegt. CD liegt im Überhitzungsofen, dessen Form, Grösse (ca. 10 cm lang, 40 ml Inhalt) und Anordnung, siehe Fig. 2, zu einem intensiven Kontakt des S-Gases mit der Wand führt. Nach der Molekularstrahldüse zwischen DE bleibt die Temperatur konstant; denn bei einem Druck im Kühltopf von $< 10^{-3}$ Torr erreichen die Teilchen die Kühlfläche stossfrei. Da der Akkommodationskoeffizient bei derartigen Experimenten erfahrungsgemäss nicht wesentlich unter 1 liegt, erfolgt ein rasches Einfrieren der Teilchen auf der Kühlfläche. Der Wärmetransport durch den Strahl beträgt bei einem durchschnittlichen Versuch (siehe Abschnitt 3) weniger als 10^{-2} cal/cm² · min thermischer Energie und maximal 0,1 cal/cm² · min chemischer Rekombinationswärme. Diese Wärmeflüsse können ohne Schwierigkeiten durch Leitung im Kühlsystem entfernt werden, wie die fehlende Abhängigkeit der Beobachtungen von der Kühlflächentemperatur $< -100^{\circ}\text{C}$ beweist.

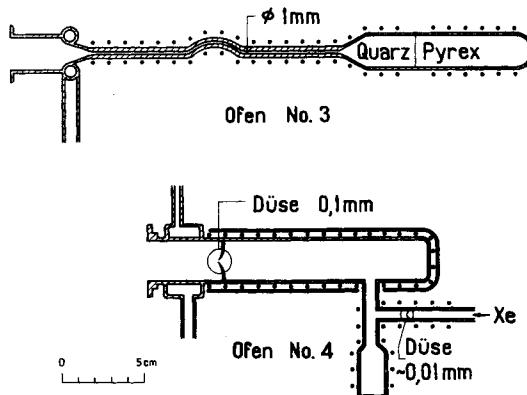


Fig. 2. *Molekularstrahlöfen, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden:*

Nr. 3. Quarzofen mit Pyrexreservoir.

Nr. 4. Quarzofen mit Reservoir, Zumischdüse für Fremdgase, Ofenraum mit Quarzabschirmung mit Al-Folie und Asbestschutz.

Die Apparaturteile sind in Fig. 2 und 3 schematisch dargestellt. Es handelt sich dabei um Einrichtungen, wie sie für ähnliche Untersuchungen auch von anderen Autoren verwendet worden sind⁸⁾. Die Quarzöfen, Fig. 2, für die Überhitzung des S-Dampfes, werden von aussen mit Kanthal-Drahtwicklungen elektrisch geheizt bis über die Molekularstrahldüse hinaus. Ein Cu/Konstantan-Thermoelement liegt der Ofenwand an. Die Isolierung und Reflexionsfolie um die Öfen sind nicht eingezeichnet. Als Molekularstrahldüsen werden verschiedene Ausführungen verwendet: Kapillaren von 15 cm Länge/1 mm Durchmesser oder kreisförmige Löcher in einem konischen Quarzglasabschluss von 0,1 mm Durchmesser. Nach der Düse wird mit Wasser gekühlt. Die Öfen sind mit Flanschen oder Planschliffen an den Kühltopf mit Araldit-Bindemittel bzw. Apiezon-Kitt vakuumdicht angekittet. Sie sind um 90° gegen den Strahldurchgang verschoben am Kühltopf angebracht.

Bei der *Glasapparatur*, Fig. 3a, befindet sich die Kühlflüssigkeit in einem zentralen Glasrohr, an das mit Hilfe einer HAUSMACHER-Einschmelzung H ein Kupferblock K in guter thermischer Verbindung angesetzt ist, welcher die optisch durchlässige Kühlfläche F trägt. Der ganze Kühlfinger ist an einem Schliff drehbar; somit kann die Kühlfläche wahlweise in den optischen Strahlengang oder in den S-Molekularstrahl hineingedreht werden. Die Zielscheiben-Kühlfläche besteht je nach Versuch aus Steinsalz, Kaliumbromid, Quarz u. a. und ist mit möglichst gutem Wärme-Kontakt am Kühlblock befestigt. Letzterer trägt ein Cu/Konstantan-Thermoelement.

⁸⁾ Vgl. Übersicht in A. M. BASS & H. P. BROIDA, Formation and Trapping of Free Radicals, Academic Press, 1960.

Die Fenster am Kühltopf bestehen aus KBr, NaCl oder Quarz und sind mit Araldit-Bindemittel 101⁹⁾ dauerhaft und vakuumdicht befestigt.

Die *Metallapparatur*, Fig. 3b, ist ähnlich aufgebaut wie die *Glasapparatur*. Sie besitzt zusätzlich ein Ringgefäß R um den eigentlichen Kühltopf I, das bei Versuchen mit flüssigem H₂ und He mit flüssigem N₂ gefüllt wird und die thermische Strahlung wegfängt. Für denselben Zweck sind auch um die Zielscheiben-Kühlfläche metallische Verlängerungen der Kühlgefäße Bi und Ba (vom inneren und äusseren Kühlgefäß) mit geeigneten für den optischen und molekularen Strahlengang versehenen Blenden angebracht. Der eigentliche Zielscheiben-Block K enthält einen Stahlstab, so dass der Block von aussen mit einem Permanentmagneten gedreht

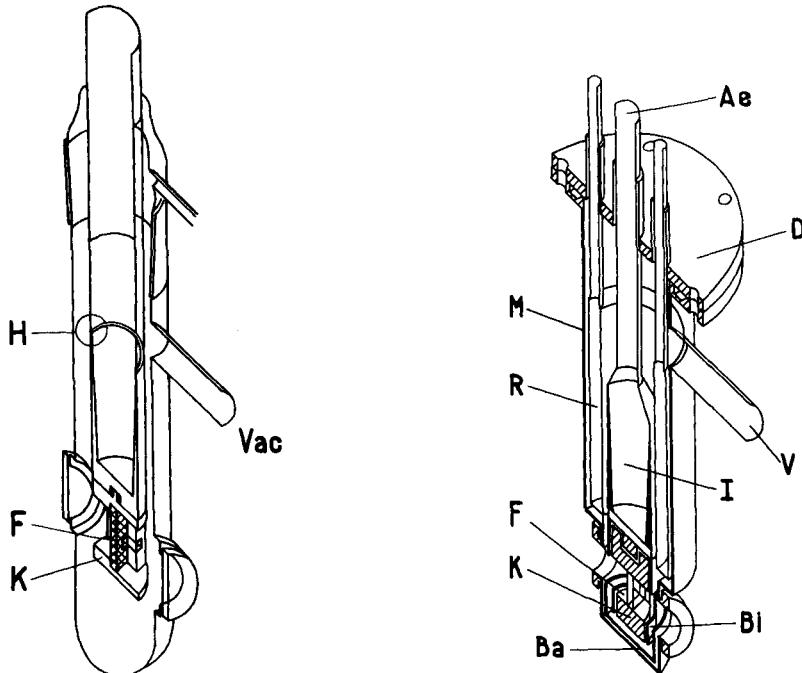


Fig. 3

a) *Glasapparatur*

H = HAUSMACHER-Verbindung, Vac = Ab-saugstutzen, F = Steinsalzfenster als Ziel-scheibe, K = Kühlblock

b) *Metallapparatur*

Sie ist vernickelt und hochglanzpoliert.
 Ae = Einfüllstutzen zu I = Kühlmittelreservoir für Kühlblock K mit Steinsalz-Zielscheibe F. Zum Strahlungsschutz dient das Ringkühlgefäß R mit Schutzblende Bi. Der ganze Innenteil kann am Deckflansch D vom Mantel M mit Vakuumstutzen V gelöst und abgehoben werden.

werden kann. Die Metallapparatur besteht aus Messing, das poliert und innen und aussen vernickelt ist. Der ganze Kryostatenteil ist an dünnen Neusilberrohren am Deckflansch D aufgehängt und verlötet, und kann damit herausgehoben werden. Die Flansche sind mit O-Ringen abgedichtet, die NaCl- u. a. Fenster werden zwischen zwei O-Ringen vakuumdicht eingeklemmt. Der Topf wird, siehe oberer Teil der Fig. 4, über eine Kühlfaile K¹⁰⁾ in flüssiger Luft durch eine EDWARDS-Silikон-Öldiffusionspumpe mit Ventil und einer 2-stufigen Rotationsvorpumpe

⁹⁾ Von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, freundlicherweise erhalten.

¹⁰⁾ D. ALPERT, Rev. sci. Instruments 24, 1004 (1953).

durch zweckmäßig gewählte Pumpquerschnitte evakuiert. Selbst bei flüssigem H₂ im Kühlzylinder ist am Flansch keine merkliche Abkühlung festzustellen. Die NaCl-Fenster besitzen natürliche Spaltflächen, die viel länger klar bleiben als polierte Kristalle. Für elektrische Leitfähigkeitsmessungen werden als Zielscheibe in Araldit eingegossene oder auf Quarz geklebte Aluminium-Folien oder -Bleche verwendet.

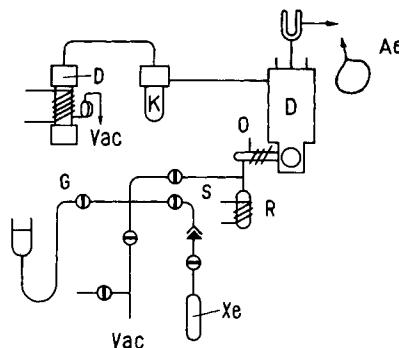


Fig. 4. Gasapparatur mit Einlassteil für Fremdgase

Vac = Vorvakuum, D = Öl- oder Hg-Diffusionspumpe, K = ALPERT-Kühlfalle, D = Destillationsgefäß (Fig. 3) mit Rückflusskühler für Kühlmittel und Druckausgleichsballon Ae, O = Ofen, R = Schwefelreservoir, S = Gaseinlass mit geheizter Zumischdüse, G = Quecksilberheber, Xe = Reservoir für Matrixgas.

Als Kühlmittel dienen festes CO₂ (-80°C) und die verflüssigten Gase Äthylen (-104°C), Luft (-188°C), Stickstoff (-196°C), Wasserstoff ($+20^{\circ}\text{K}$) und Helium ($+4,2^{\circ}\text{K}$). Die Kühltemperatur folgt teils aus dem Siededruck der Flüssigkeiten, teils aus der Messung mit dem Cu-Konstantan-Thermoelement im Kühlblock.

Der Druck im Kühlraum wird mit PIRANI- oder PHILIPS-Manometer gemessen.

23) Der im Zusammenhang mit der Metallapparatur hauptsächlich eingesetzte Ofen, Fig. 2, Nr. 4, besitzt zwischen S-Reservoir R (mit Cu/Konstantan-Thermoelement) und Ofen O eine mit geheizter Düse versehene Zuleitung S, vgl. Fig. 4. Eine Hilfsapparatur, Fig. 4, unten, erlaubt durch diese Leitung S eine dosierte Menge Inertgas unter den S-Dampf zu mischen. Dies geschieht durch die TOEPLER-Pumpe G, in der ein definierter Druck des Zusatzgases erzeugt und durch Heben des Hg-Niveaugefäßes während dem Aussstromen konstant gehalten wird.

24) Zur Aufnahme des UV.-Spektrums wird die Glasapparatur in den Strahlengang eines HILGER-Spektrographen mit Quarzoptik gebracht. Die IR.-Spektren entstammen einem PERKIN-ELMER Modell 21, dessen Vergleichssstrahl zur Kompensation der Streuverluste durch eine leere Gaszelle mit NaCl-Fenstern führt. Die Metallapparatur mit Vakuumapparatur ist erschütterungsfrei auf einem Wagen montiert. Mit einer Kugellager-Schubladen-Führung können Kühltopf samt Ofen und Vakuumapparatur präzis ausgefahren werden, wodurch der Kühlblock mit Zielscheibe in den Strahlengang des IR.-Spektrographen gelangt.

25) Die Arbeit an der Apparatur zeigt die folgende Sequenz: zwei Std. vor Beginn der Aufdampfversuche wird die Apparatur evakuiert, der Schwefel zur Entgasung ausgeheizt, der Ofen stufenweise angewärmt und ent gast, wobei die Kühlfalle zwischen Pumpe und Kühltopf mit flüssiger Luft gekühlt wird. Schliesslich werden die Kühlmittel in den Topf eingefüllt und für eine Std. alle thermischen und chemischen Bedingungen zur Gleichgewichtseinstellung unverändert belassen. Erst dann wird durch Drehung die gekühlte Zielfläche in den Molekularstrahl gebracht und die unbeständige Schwefelschicht in der gewünschten Menge hergestellt. Typische Bedingungen sind dabei: Reservoir $140 \pm 10^{\circ}\text{C}$; Ofen $600 \pm 20^{\circ}\text{C}$; Kühlfläche $-190^{+5}_{-0}^{\circ}\text{C}$; Kühltopf-Restdruck $< 10^{-3} - < 10^{-5} \text{ mm Hg}$; Destillierzeit 10 min. Der Kühlmittel-Verbrauch beläuft sich nach dem Abkühlen auf ca. 30 ml flüssige Luft/Std., bzw. 50 ml flüssiger Wasserstoff + 2 ml flüssiger Luft/Std. Durch das Aufdampfen entsteht kein merklicher zusätzlicher Kühlmittelverbrauch.

3. Beschreibung der Versuche

31) Qualitative Vorversuche reproduzierten die RICE'schen Ergebnisse: Bei einer Reservoirtemperatur von 140°C tritt bei einer Ofentemperatur von 200°C ein gelbgrünes, ab 275°C ein dunkelgrünes, ab 300°C ein blaustrichig-grünes und ab 380°C ein violettes Kondensat auf. Die Farben bleiben bei Normaldruck bei der Temperatur der flüssigen Luft erhalten. Das Kondensat besitzt eine sandige Textur und sieht leicht trüb aus. Nach dem Aufwärmnen bildet sich aus allen farbigen Kondensaten ein durchsichtiger Film von glänzender Oberfläche, der leicht von der Unterlage quantitativ abgelöst werden kann und sich elastisch auf ein Zwanzigstel seiner Fläche zusammenzieht. Innerhalb 24 Std. beginnen sich Kristallzentren abzuzeichnen. Dadurch nimmt die Lichtstreuung zu, die glatte Oberfläche wird rauh und die Elastizität verschwindet. Die Löslichkeit in CS_2 nimmt mit fortschreitender Kristallisation zu, ist also abhängig vom Alter des Films. Zwei Std. alte Filme zeigen Löslichkeiten um 30% (RICE: 40% ohne Zeitangabe). Typische Werte sind:

Filmgewicht 13,4 mg: 4,5 mg löslich (nach 2 Std.) = 33%

Filmgewicht 18,5 mg: 4,7 mg löslich (nach 2 Std.) = 25%

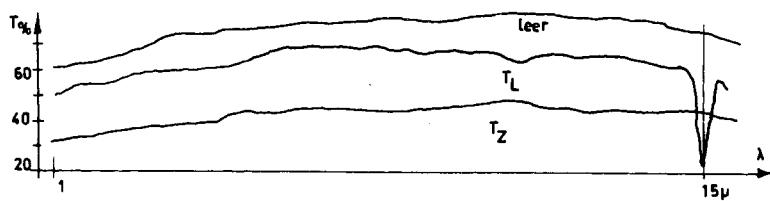
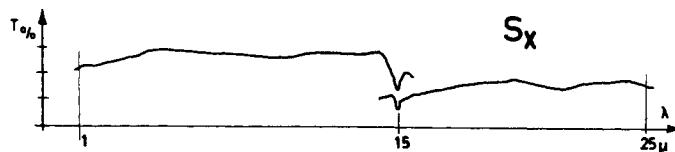


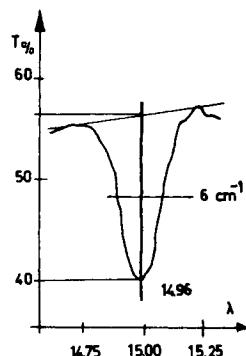
Fig. 5. IR-Spektren

Kurven zu Versuch:

- a) Apparatur leer, mit Schwefelfilm bei $\sim 186^{\circ}\text{C}$ (T_L) und bei 20°C (T_z) im Bereich 1–15 μ .



- b) Typische Messkurve im Bereich 1–25 μ (1–15 μ mit Steinsalzprisma, 10–25 μ mit KBr-Prisma).

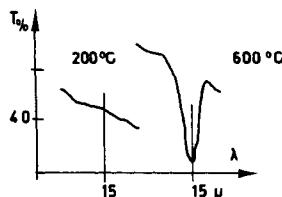


- c) $14,96 \mu$ -Bande. Die Bandenbasis liegt je nach Kompensation horizontal oder seitlich abfallend, da die Eigenabsorption des NaCl in diesem Bereich in Richtung nach gröserer Wellenlänge stark zunimmt. Die Transmissionswerte haben nur relative Gültigkeit.

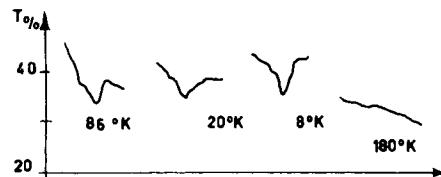
32) *Untersuchung der Infrarot-Absorption der Kondensate.* – 321) *Allgemeines:* Bei jedem Versuch werden nacheinander a) das Spektrum der «leeren» Apparatur, b) des gekühlten Kondensates und c) des auf Zimmertemperatur aufgewärmten Kondensates registriert. Die derart ermittelten Transmissionskurven für einen Versuch unter typischen Bedingungen sind auf Fig. 5a dargestellt. Fig. 5b zeigt den ganzen Bereich von 1–25 μ . Im Bereich über 15,5 μ konnten dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. F. LAVES, Zürich, der uns sein KBr-Prisma mit Austauschmechanik für zwei Tage zur Verfügung stellte, zwei Spektren registriert werden. Bei allen Experimenten wird unter in der Beschreibung der folgenden Versuche näher einzuschränkenden Bedingungen nur eine einzige ultrarote Bande bei 14,96 $\mu = 668 \text{ cm}^{-1}$ mit einer durchschnittlichen Halbhöhenbreite von 6–8 cm^{-1} festgestellt, Fig. 5c. Die Bandenbasis verläuft mit keiner, positiver oder negativer Neigung, je nach der angewandten Vergleichsstrahlkompensation mit einer leeren Gaszelle und einem Kristall mit rohen Spaltflächen. Da die Bande nahe am Durchlässigkeitssende des NaCl-Bereiches liegt, machen sich unvermeidliche Ungenauigkeiten in der Vergleichsstrahlkompensation in dieser Weise bemerkbar. Unter varierten Bedingungen werden jeweils mindestens zwei Aufdampfversuche bei gleichen Parametern reproduziert und zwar in der Glas- und Metallapparatur.

322) *Einfluss des S-Reservoirs auf die IR.-Bande:* Quarz- und Pyrex-Glas als Reservoirmaterial sowie Variation der Reservoir-Geometrie und der Flüssigkeits-Menge und -Oberfläche des Schwefels haben keinen Einfluss auf die Bande. Nicht besonders aufgearbeitete Schwefelpräparate ergeben neben der IR.-Bande noch Absorptionen von Eis bei 3,1 und 6,4 μ . Selen an Stelle von Schwefel liefert zwischen 1 und 15,5 μ keine IR.-Bande, ebenso nicht ein leer erhitztes S-Reservoir.

323) *Einfluss des Molekularstrahlofens:* Die zwei auf Fig. 2 skizzierten Ofenmodelle unterscheiden sich in Grösse und Form sowie in der Anordnung der «Düse». Fig. 2, Nr. 4, entspricht einer KNUDSEN-Zelle mit einem Öffnungs- zu Oberflächen-Verhältnis von etwa 1:10⁶. Fig. 2, Nr. 3, besitzt dagegen einen völlig anderen Verlauf des Druckgradienten zwischen Ofen und Kondensationsfläche. Es lassen sich aber mit beiden Modellen die gleichen Phänomene und eine identische IR.-Bande erzeugen. Das Kondensat wird schön kreisförmig niedergeschlagen und besitzt konstante Schichtdicke mit scharfen Rändern, was auf gut erfüllte Molekularstrahlbedingungen nach der Düse schliessen lässt. Die Ofentemperatur hat den folgenden Einfluss auf die IR.-Bande: Unterhalb 250°C tritt die 14,96 μ -Bande nicht auf, zwischen 300° und 850°C jedoch stets, Fig. 5d.



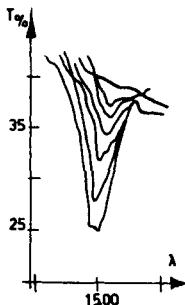
d) Ofentemperatur a) 200°C, b) 600°C; Zielscheibe – 186°C.



e) Unterhalb –100°C ist die Bande für alle Zielscheibentemperaturen gleich, bei –80° tritt keine Bande mehr auf.

324) *Material und Temperatur der Kühlfläche:* Die IR.-Bande tritt ohne Änderung bei Kondensation des S-Dampfes auf poliertem oder gespaltenem NaCl, KBr und Eisschichten auf. Die Temperatur von ca. 8°, 20°, 86° und 169°K ist ohne Einfluss auf die Bande. Bei 180°K und

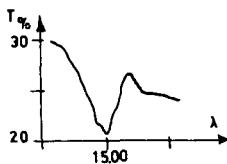
höheren Temperaturen fehlt sie jedoch unter allen Bedingungen, Fig. 5e. Bei -186°C hergestellte Kondensate werden nach Entfernung des Kältemittels durch Strahlung allmählich aufgewärmt, wobei der Temperaturanstieg ca. $6^{\circ}/\text{min}$ beträgt. Dies führt zu einer Abschwächung der Bande, welche bei -95°C völlig verschwindet, Fig. 5f. Die Registrierzeit pro Bande beträgt 44 s. Die Verzögerung der Temperatureinstellung in der NaCl-Zielscheibe gegenüber der Meßstelle im Kühlblock ist bei diesen Angaben einbezogen. Temperatur und Verzögerung können auf einem Kompensationsschreiber verfolgt werden. Beim erneuten Abkühlen tritt die Bande nicht mehr auf; dagegen nimmt die Transmission im ganzen Messbereich zwischen $270^{\circ}\text{K} \rightarrow 80^{\circ}\text{K}$ um ca. 10% zu.



- f) Bandenveränderung beim langsamen Aufwärmen der Zielscheibe von -186°C (Standardbedingung) auf -80°C (Bande verschwindet).

325) *Fremdgaseinflüsse und Matrixexperimente:* Bei einem Druck von 0,1 Torr im Kondensationsteil der Apparatur tritt neben der Bande $14,96 \mu$ noch die Wasserabsorption in Erscheinung ($3,1$ und $6,4 \mu$). Höhere Drucke als 1 Torr ergeben keine IR.-Bande. Die Kondensate sind dann auch nicht intensiv gefärbt. Liegt der Druck unter 10^{-3} Torr, so tritt einzig die Bande bei $14,96 \mu$ auf. Um den Einfluss desorzierender Gase und der Pumprestgase zu beobachten, werden die Versuche abwechselnd in einer Glasapparatur mit Hg-Diffusionspumpe und in einer Metallapparatur mit Silikonöl-Diffusionspumpe durchgeführt. Es sind im untersuchten Druckbereich keine Unterschiede festzustellen. Zur Einbettung der S_x -Moleküle in eine inerte Matrix werden dem S-Dampf durch die Apparatur Fig. 4 zugemischt:

- a) Wasserdampf: Banden bei $3,1 \mu$, $6,4 \mu$ und $14,96 \mu$.
- b) Kohlendioxid: Nur Bande bei $14,96 \mu$. Die Eigenabsorption des CO_2 ist in unserer Apparatur auch ohne Schwefeldampf bei direkter Kondensation des Gases nicht beobachtbar. Die thermische Energieeinstrahlung durch den NERNST-Stift beträgt ca. $0,5 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min}$ der Zielscheibe, was zu einer ständigen Umsublimation des CO_2 auf die kälteren Metallteile der Umgebung führt. Dieser Wärmefluss ist übrigens auch gross gegenüber demjenigen durch Kondensation und möglicherweise Rekombination, vgl. Abschnitt 22).

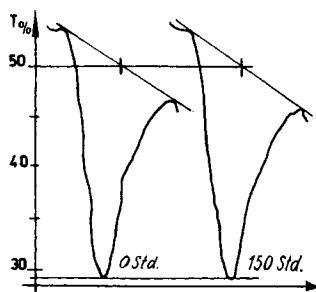


- g) Bande für Schwefel in Xe-Matrix ($\text{Xe:S}_x = 500:1$).

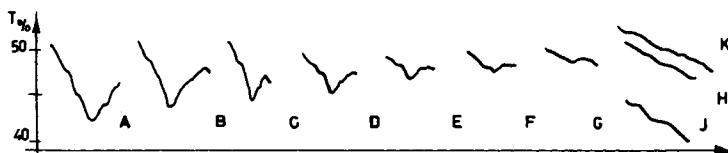
c) Xenon: Die Zielscheibe muss bei diesem Matrixgas auf der Temperatur des flüssigen H_2 gehalten werden, da der Dampfdruck des Xe bei -186°C noch 10^{-2} Torr beträgt. Ein Mengenverhältnis von Xe: S von 500:1 ist bei zwei Versuchen eingehalten worden. In beiden Fällen werden hellgrün gefärbte Kondensate beobachtet, die nur eine mit gut sichtbarer Feinstruktur behaftete Absorption bei $14,96 \mu$ zeigen, Fig. 5g.

Stellt man Kondensate bei einem Restdruck von über 0,1 Torr her, so riechen sie nach dem Auftauen nach SO₂, ohne dass dessen IR.-Absorption aber beobachtbar wäre.

326) *Zeitabhängigkeit der IR.-Bande:* Bei -186°C zeigt die IR.-Bande in über 140 Std. keine Änderung, Fig. 5h. Bei der Temperatur des flüssigen Äthylen von -104°C nimmt die Absorption bei 14,96 μ jedoch langsam ab, Fig. 5i. Als Halbwertszeit wird 57,7 Std. festgestellt. Nach 120 Std. liegt die Bande unterhalb der Nachweisgrenze. Auch die tiefen Farbe ist dann völlig verschwunden.



h) Bande bleibt nach 150 Std. (rechts) bei einer Zielscheibentemperatur von -186°C unverändert (links: Bande nach Aufdampfen).



i) Bei einer Zielscheibentemperatur von -104°C verschwindet die Bande innerst 4 Tagen: Kurven A–K alle 12 Std. ab Anfang aufgenommen; J: Zielscheibe 20°C; H: Zielscheibe nachher wieder auf -186°C abgekühlt.

327) Die Kondensationsgeschwindigkeit hat keinen Einfluss auf Bandenlage und Intensität. Hingegen zeigt die Farbe im Sichtbaren folgende Abhängigkeit (s. Tab. 1).

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Aufsichtsfarbe des Kondensats von der Kondensationsgeschwindigkeit bei einer Ofentemperatur von 600°C*

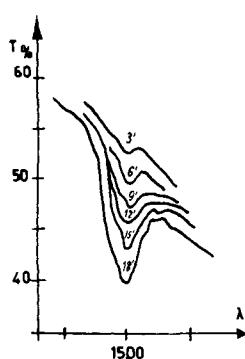
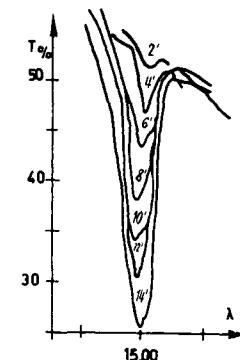
Filmgewicht mg	Aufdampfzeit min	Kondensationsgeschwindigkeit mg/min	Farbe
6	150	0,04	grün
8	10	0,8	dunkelgrün
13	2	6,5	violett

Tabelle 2. *Zusammenhang zwischen Reservoirtemperatur und Kondensationsgeschwindigkeit*

Reservoir-T. °C	Dampfdruck Torr	Kondensationsgeschwindigkeit mg/min	Zeit für 6 mg
25	10 ⁻⁵	0,00004	105 Tage
100	10 ⁻²	0,04	90 min
140	10 ⁻¹	0,4	16 min
195	1	4	1,5 min
250	10	40	10 sec

Die Kondensationsgeschwindigkeit hängt bei Molekularstrahlbedingungen von der Düsenöffnung und dem Reservoirdruck, also der Schwefeltemperatur im Reservoir, ab. Dafür gelten bei Ofen, Fig. 2, Nr. 4, die folgenden Zusammenhänge (s. Tab. 2).

328) *Einfluss der Schichtdicke:* Unter stationären Bedingungen des S-Reservoirs und Molekularstrahlofens wird bei typischen übrigen Parametern jeweils 2 min bei 400°C Ofentemperatur und 3 min bei 800°C kondensiert, dann das Spektrum gemessen. Dieser Zyklus wird mehrfach wiederholt. Fig. 5k zeigt, dass ein ungefähr linearer Anstieg der Absorption bei 14,96 μ eintritt, dass also pro Zyklus eine konstante Zunahme der absorbierenden Partikeln im Strahlengang erfolgt. Leider ist es nicht gelungen, mit der benutzten IR.- und Versuchs-Apparatur absolute Extinktionen z. B. als Funktion der Parameter des Aufdampfexperiments zu erhalten. Die Kompen-sation im Vergleichsstrahl und die Anpassung der Streuverluste lässt sich nicht quantitativ befriedigend ausführen. Eine saubere Extinktionsmessung wäre nur möglich mit zwei identischen Apparaturen, bei denen Standard-Schwefelkondensate mit anderen verglichen werden könnten. In der Diskussion wird darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich aus einer derartigen, relativ komplizierten Messung kaum wesentlich mehr Information zu gewinnen wäre.

Fig. k₁Fig. k₂

- k) Lineare Bandenzunahme beim schrittweisen Aufdampfen: k₁) Ofentemperatur 400°C, Aufdampfdauer je 2 min; k₂) Ofentemperatur 800°C, Aufdampfdauer je 3 min.

Die Mengenangaben der Kondensate beziehen sich auf 4 cm². Zur Bestimmung des S-Gewichtes wird die NaCl-Platte + Kondensat bei Zimmertemperatur gewogen, der S-Film quantitativ abgezogen und die Zielscheibenplatte zurückgewogen. Bei 6 mg S-Filmen gilt:

Gewicht/cm ² :	1,5 mg
Schichtdicke:	7 μ (mit $\rho_s = 2,1 \text{ g ml}^{-1}$)
Im IR.-Strahl:	Metallapparatur 2,4 mg; Glasapparatur 3,2 mg

Die Transmission ausserhalb der 14,96 μ -Bande beträgt bei dieser Schichtdicke bei -188°C 80%, bei Raumtemperatur in der umgewandelten Schicht 30%, bei Wiederabkühlung 40%, wenn die Eigenabsorption und Streuverluste der leeren Apparatur voll auskompenziert werden. Die leere Apparatur ergibt je nach Zustand der Fenster 40–70% Transmission gegenüber dem offenen Vergleichsstrahl. Bei der 14,96 μ -Bande findet man bei typischen Schichtdicken etwa 20–30% Abnahme der Transmission gegenüber dem übrigen Spektralbereich. Von diesem Wert lassen sich noch 2% signifikant erfassen.

33) *Absorption der Kondensate im UV.:* Drei typische Absorptionskurven an grünen Kondensaten zeigt Fig. 6. Sie wurden mit einer Wasserstoff- und Wolframband-Lampe auf Photoplatte aufgenommen, wobei die Belichtungszeit variiert wurde. Die densitometrische Auswertung erfolgt im linearen Bereich der Schwärzungskurve. Trotzdem beanspruchen die Kurven natürlich nur qualitative Gültigkeit. Kurve a) entspricht einer Ofentemperatur von 650°C, b) von 800°C.

34) *Chemische Reaktivität:* Versuche, die Kondensatschicht durch Umlöpfen von O₂ und Cl₂ bei Drucken von < 1 Torr mit der S-Schicht zur Reaktion zu bringen und die Produkte auszu-

frieren, sind nicht erfolgreich. Veränderungen an der $14,96 \mu$ -Bande zu beobachten, ist bisher apparativ nicht möglich gewesen. Die Reaktion zwischen einem Gas oder aufgefrorenen Kondensat und der S-Schicht gehen jedenfalls so langsam vor sich, dass besondere Beobachtungsmethoden entwickelt werden müssten. Der heisse Molekularstrahl greift Aluminium und Kupfer selbst bei -190°C an, ebenso Araldit 101. Nicht angegriffen werden Gold, NaCl, KBr, Wasser, Araldit B.

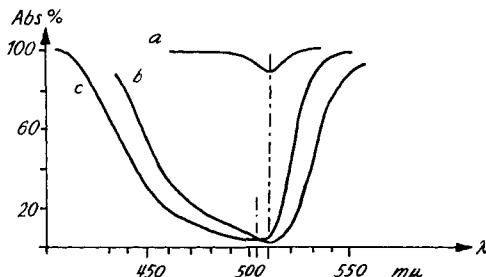


Fig. 6. Absorptionsverlauf im UV. nach Photospektren
a) und c) Ofentemperatur 650°C ; b) Ofentemperatur 800°C .

35) *Elektrische Leitfähigkeitsmessungen:* Schichten von $5\text{--}100 \mu$ Dicke werden nach der POGENDORF- und Kurzschluss-Methode gemessen. Der spezifische Widerstand bei $-186^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ beträgt $(2 \pm 1) \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$ bei einem Widerstand der leeren Apparatur von $> 3 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$. Sichtbares oder UV.-Licht gibt keine Effekte, die von der Messempfindlichkeit $\pm 0,4\%$ abweichen.

36) *Paramagnetische Resonanz-Absorption:* Mit einer besonders hergestellten Apparatur gelingt es, auf einem mit flüssiger Luft gekühlten Aluminiumstäbchen 3,2 mg S-Kondensat in den Resonanz-Hohlraum eines ESR-Spektrometers des Physik-Instituts der Universität Zürich (Prof. E. BRUN) zu bringen. Die Messungen wurden von Herrn F. WALDNER ausgeführt¹¹⁾. Drei Schwefelproben: a) S ungereinigt, Raumtemperatur; b) S gereinigt, Raumtemperatur; c) S-Kondensat, -186°C , ergeben im Bereich von 2000–7000 gauss und einer Mikrowellenfrequenz von 9,5 kMc keine beobachtbare Resonanz. Die Empfindlichkeit der Apparatur beträgt gegenwärtig $5 \cdot 10^{14}$ «freie» Spins bei 5 gauss Linienbreite bzw. 10^{18} bei 100 gauss, falls das Signal/Rauschpegel-Verhältnis 2 ist. Der kleine Hohlraum von 0,8 ml Inhalt erlaubt vorläufig keine empfindlichere Messung. Eine Wiederholung mit wesentlich grösserem Hohlraum und S-Menge ist im Gange.

4. Interpretation und Diskussion der Resultate

41) Einer Erklärung bedürfen die intensiven Farben der Tieftemperaturkondensate des Schwefels und die von uns neu gefundenen Eigenschaften: Die Infrarotabsorption bei $14,96 \mu = 668 \text{ cm}^{-1}$, die stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit und die äusserst schwache Elektronenspinresonanz.

Der Molekularstrahl enthält bei höheren Temperaturen vor allem S_2 . Die S_2 -Molekel besitzt nach OLSSON¹²⁾ denselben Grundzustand ${}^3\Sigma_g^-$ wie O_2 , ist also ein Biradikal mit zwei halbbesetzten antibindenden $3p\pi$ -Zuständen. Auf Grund der bekannten Dampfdruckdaten sind bei allen unseren Versuchen S-Atome als Bestandteile des Molekularstrahles nur mit verschwindender Häufigkeit vertreten. Bei tieferen Temperaturen können ausser S_2 jedoch noch höhere Polymere auftreten, von denen allgemein angenommen wird¹³⁾, dass sie wegen der Unstabilität von

¹¹⁾ Wir möchten an dieser Stelle Herrn F. WALDNER bestens danken.

¹²⁾ Vgl. G. HERZBERG: Molekülspektren & Molekülstruktur, I (1950).

¹³⁾ Vgl. GMELIN, Bd. Schwefel A (1953), S. 597.

Doppelbindungen bei S ebenfalls Biradikalcharakter (S_3 , S_4 , S_5) oder Ringstruktur (S_6 , S_8) besitzen.

Die Kondensate zeigen eine sandige Textur und trübes Aussehen und geben nach dem Aufwärmen auf Zimmertemperatur hochelastische Filme. Wir müssen daraus und aus der Herstellung durch Abschrecken schliessen, dass es sich um weitgehend ungeordnete Schichten handelt.

Zur Interpretation der Farberscheinungen sind folgende Beobachtungen über ihre Art und Entstehung massgebend:

1) Normaler Schwefel (S_x) wird beim Abkühlen hellgelb und lichtdurchlässiger.

2) Abgeschreckte heisse Dämpfe können in Aufsicht karminrot, grün, blau, violett, braun und schwarz sein und metallischen Oberflächenglanz zeigen. In Durchsicht sind sie trüb und komplementär gefärbt.

3) Von gelb abweichende Farben treten auf wenn:

Schwefel kondensiert wird, mit oder ohne Zugabe von Fremdgas

die Kühlfläche $< -100^\circ\text{C}$ gehalten wird

der Druck im Kondensationsgefäß $< 10^{-3}$ Torr liegt

der Dampf über 250°C bis 850°C (höchste gemessene Temperatur) geheizt wird.

4) Diese Farben treten nicht auf, wenn

das Reservoir leer ist, oder nur CO_2 , H_2O , Xe und andere Stoffe kondensiert werden, der Druck > 1 Torr ist,

die Ofentemperatur $< 230^\circ\text{C}$ liegt.

5) Unter sonst gleichbleibenden Bedingungen werden die Farben gelbgrün, dunkelgrün, blaugrün und violett durchlaufen bei Erhöhung der Ofentemperatur von 275°C bis 400°C oder bei Veränderung der Reservoirtemperatur, d. h. der Aufdampfgeschwindigkeit, vgl. Tabelle 1, bei gleicher Ofentemperatur.

Durch Korrelation der Farbentstehung mit den Dampfdruckinterpretationen von BRAUNE, PETERS & NEVELING⁶⁾ schliessen RICE & Mitarbeiter²⁾, dass grün der *catena-S₈-*, violett der S_2 -Moleköl zuzuschreiben ist, und somit die beobachteten Farberscheinungen der Eigenabsorption dieser Moleküle und ihrer Gemische entspricht. Wir haben gewichtige Gründe gegen diese Zuordnungen.

1) Die Experimente von RICE erlauben keine Aussage über den molekularen Zustand der aufgedampften Schwefelschicht, weil das Dissoziationsgleichgewicht der S-Polymeren im Dampf nicht als eingestellt angenommen werden darf. Zudem geben die Dampfdruckmessungen keine genügende Information über die molekulare Zusammensetzung, mit Ausnahme der Verhältnisse bei Temperaturen $> 500^\circ$ und Drucken $< 0,1$ Torr, wobei bestimmt nur noch S_2 und oberhalb 900° zunehmende Anteile von S-Atomen auftreten.

2) Die aufgedampften Moleküle sind höchstwahrscheinlich mit den eingefrorenen nur teilweise identisch, vgl. unten.

3) Die Abhängigkeit der Farbe von der Kondensationsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Ofentemperatur und damit Dampfzusammensetzung wird nicht verständlich.

Unsere Beobachtungen über das Infrarotspektrum der Kondensate sind nicht vereinbar mit einer «molekularen» Erklärung der Farberscheinungen. Unter allen Bedingungen, bei denen farbige Kondensate entstehen, tritt nur eine einzige IR-

Banden bei $14,96 \mu = 668,5 \text{ cm}^{-1}$ auf. S-Polymeren zeigen die folgenden infrarotaktiven Schwingungen, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. IR.-aktive Schwingungen von S-Kettenpolymeren

Moleköl	Symmetrie	Schwingungsrassen	IR.-aktive Grundschwingungen
S_2	$D\infty h$	$(^3\Sigma_g^-)$	0
S_3	C_{2v}	A_1, B_1	3
S_4	C_{2h}	A_g, A_u, B_g, B_u	3
S_5	C_{2v}	A_1, A_2, B_1, B_2	8
S_6	C_{2h}	A_g, A_u, B_g, B_u	6
S_7	C_{2v}	A_1, A_2, B_1, B_2	13
S_8	C_{2h}	A_g, A_u, B_g, B_u	9
cyclo- S_8	D_{4d}	$A_1, A_2, B_1, B_2, E_1, E_2, E_3$	3 ¹⁴⁾

Von den IR.-aktiven Schwingungen der S_x ($x > 2$)-Partikeln müssen einige im untersuchten Gebiet von $1-25 \mu$ liegen (vgl. S_8 -Spektrum¹⁴⁾). Es ist aber nicht möglich, im Kondensat mit genügender Intensität eine andere als die $14,96 \mu$ -Bande festzustellen. Diese tritt jedoch unabhängig von der Farbe und den Herstellungsbedingungen der Kondensate immer auf, sofern letztere von gelb verschieden gefärbt sind. Es ist deshalb ausgeschlossen, dass eine bestimmte S_x ($x > 2$) Partikel unter irgend einer Bedingung in grösserer Konzentration im Kondensat vorhanden ist.

42) Unsere Interpretation des IR.-Spektrums geht von Beobachtungen an Aufdampfschichten mit Xenonmatrix aus. Bei der Herstellung dieser Schichten ist im Molekularstrahl praktisch nur S_2 vorhanden, da die Ofentemperatur 600°C und der S-Druck $< 0,1$ Torr beträgt. Der Aufdampfprozess wird langsam durchgeführt mit einem Xe: S_2 Verhältnis von 500:1. Unter diesen Bedingungen erhält man nach Erfahrungen von PIMENTEL¹⁵⁾ mit der Matrixmethode eine nahezu 100-proz. Ausbeute an S_2 -Teilchen. Diese werden im Mittel etwa 10 Molekeldurchmesser voneinander getrennt eingefroren, so dass eine Polymerisation zu längeren Ketten sehr unwahrscheinlich ist.

Da wir Verunreinigungen auf Grund der vielseitigen Variation der Versuchsbedingungen und des Infrarotspektrums ausschliessen können⁴⁾, muss die IR.-Absorption den in der Xe-Matrix gefangenen S_2 -Molekülen zugeschrieben werden. Dies ist der erste Nachweis dieser Moleküle im festen Zustand. Die Absorption bei $668,5 \text{ cm}^{-1}$ entspricht einem induzierten Übergang, der durch das «Kristallfeld» der Matrix ermöglicht wird. Dieses Phänomen ist bei anderen dipollosen Molekülen wie H_2 , O_2 , N_2 im komprimierten Gas, im flüssigen und festen Zustand bereits beschrieben worden¹⁶⁾. Dabei treten gegenüber der Grundfrequenz im gasförmigen Zustand oft Verschiebungen der Absorption um $10-50 \text{ cm}^{-1}$ meist nach kleinerer Frequenz auf. Das polarisierende Umgebungsfeld verändert die Potentialkurve. Nach HERZBERG¹²⁾ beträgt für $S_2 \omega_0 = 721,6 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend $13,88 \mu$. Wir beobachten somit eine Verschie-

¹⁴⁾ H. J. BERNSTEIN & J. POWLING, J. chem. Physics 18, 1018 (1950); A. M. BASS, *ibid.* 21, 80 (1953).

¹⁵⁾ G. C. PIMENTEL, J. chem. Physics 22, 1943 (1954), und früher schon G. N. LEWIS & D. LIPKIN, J. Amer. chem. Soc. 64, 2801 (1942).

¹⁶⁾ M. F. CRAWFORD & J. R. DAGG, Physic. Rev. 91, 1569 (1953); Übersicht: R. COULON, Discuss. Farad. Soc. 22, 22 (1956), sowie ⁸⁾.

bung um 53 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Ausserdem sind Bandenschultern erkenntlich, die schlecht aufgelöste Rotationsfeinstruktur darstellen könnten oder mit der Aufhebung der Entartung zwischen den beiden antibindenden π -Elektronen, vgl. unten, verknüpft sind.

Die hellgrüne Farbe der Xenon-S₂-Matrix muss ebenfalls dem S₂ zugeschrieben werden. Farbaufhellend wirkt die feinkristalline Xenonmatrix durch Streuung. S₂ ist somit nicht violett, wie von STAUDINGER erwartet, sondern grün.

43) Bedeutend schwieriger ist die Interpretation der Erscheinungen an Kondensaten aus S₂-Gas ohne Fremdmatrix. Da die S₂-IR.-Absorption beobachtet wird, muss diese Partikel in erheblicher Menge im Kondensat noch vorhanden sein. Eine quantitative Bestimmung gelingt nicht, weil das PERKIN-ELMER-Messgerät nur Relativmessungen erlaubt, das BEER'sche Gesetz in Festkörpern nicht gültig ist und Streulicht und andere absorbierende S-Partikeln zu nicht erfassbaren Verlusten Anlass geben. Unter festgelegten Versuchsbedingungen wird aber eine konstante Menge S₂/Zeiteinheit deponiert, wie die linear mit der Zahl der Aufdampfzyklen anwachsende Absorption beweist. Ein Zusammenhang zwischen Dampftemperatur und Absorptionsintensität bei 668 cm^{-1} existiert wenigstens qualitativ, indem bei höherer Temperatur erzeugte gleiche Schichtdicken stärker absorbieren als bei tieferer Temperatur erzeugte. Nach Erfahrungen mit anderen «trapped free radicals»⁸⁾, z. B. O-, N-, H-Atomen, ist jedoch bei diesen Experimenten höchstens mit einer Fangausbeute von unveränderten S₂-Molekülen von 10% zu rechnen. Beim Auskondensieren auf der Zielscheibenfläche verlieren die Teilchen schon beim Stoss den grössten Teil ihrer kinetischen Energie. Bevor sie aber festfrieren, vermögen sie sich zu drehen und zweidimensional etwas zu diffundieren, wodurch Rekombination und Polymerisation zu längeren Ketten und möglicherweise *trans*-Verknüpfung zu Netzen eintritt. Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, die vom «Festkörpermodell» des Kondensats, der Koordinationszahl der S-Atome und den Bedingungen des Molekularstrahls und der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt¹⁷⁾, werden S₂-Moleküle in bereits abgesättigte Kettenknäuel eingepackt und frieren dort fest. Bei flüssiger Lufttemperatur tritt an diesem Zustand über mindestens 150 Std. keine Änderung ein. Die reaktionsfähigen Teilchen S₂ und weitere S_x liegen also in einer inerte, die Bewegung hemmende und wahrscheinlich weitgehend ungeordnete Umgebung eingepackt. Es handelt sich um eine Eigenmatrix aus Schwefel. Diese wird oberhalb von -100°C unstabil, indem bei -104°C mit einer Halbwertszeit von 58 Std. die IR.-Banden bei 668 cm^{-1} und die Farbe des Kondensats verschwinden. Offenbar vermögen die S₂-Teilchen zueinander und an noch nicht abgesättigte Kettenenden zu diffundieren, wo sie angelagert werden. Daraus resultiert ein Aggregat völlig ungeordneter S-Ketten, die ein Häutchen von erstaunlicher Kautschuk-Elastizität erzeugen, zieht sich dieses nach dem Ablösen bei Zimmertemperatur doch spontan und reversibel auf^{1/20} seiner Fläche zusammen. Diese Elastizität ist viel grösser als bei irgendeiner auf andere Weise erzeugten Art plastischen Schwefels, was sich auch in der abnormen Löslichkeit in CS₂ anzeigt und schon SCHENK³⁾ aufgefallen ist. Noch nach 2-3 Tagen ist ein Rest der Elastizität nachzuweisen.

¹⁷⁾ J. J. JACKSON & E. W. MONTROLL, J. chem. Physics 28, 1101 (1958); S. GOLDEN, *ibid.* 29, 61 (1958); P. L. CHESSIN, *ibid.* 31, 159 (1959); Ch. E. HECHT, *ibid.* 32, 365 (1960).

Bei -80°C beträgt nach Extrapolation die Halbwertszeit der IR.-Bande nur noch einige Minuten. Tatsächlich ist es nicht möglich, durch Abschrecken auf diese Temperatur S_2 einzufrieren. Diese Temperatur ist übrigens ungefähr die Hälfte der absoluten Schmelztemperatur des Schwefels.

Der aufgewärmte Schwefelfilm ergibt keine selektive IR.-Absorption, weder in der Wärme noch bei erneutem Einfrieren. Es ist daher nicht möglich, dass die IR.-Absorption bei 668 cm^{-1} einer allen grösseren S-Ketten gemeinsamen S-S-Streckschwingung zugeordnet werden kann, was ohne die Evidenz der Xe-Matrix-Versuche noch eine Erklärungsalternative bedeutet hätte^{17a)}. S-Kettenmischungen zeigen eine nahezu kontinuierliche IR.-Absorption, vgl. Fig. 5a.

44) Da die Farbe mit der S_2 -IR.-Absorption oberhalb -100°C verschwindet, muss sie mit der instabilen Schwefel-Eigenmatrix verknüpft sein. Es sind folgende Alternativen in Betracht zu ziehen:

1) S_2 ist grün, S_x ($x > 2$)-Ketten besitzen möglicherweise eine Eigenfarbe, die mit x zunächst tiefer wird, sofern das Absorptionsmaximum mit den antibindenden π -Zuständen verknüpft ist. Diese können längs der S-S-Ketten weitgehend delokalisiert sein, sofern d-Zustände der S-Atome an der Bindung wenigstens schwach teilnehmen. Wenn sich beim Auftauen sehr lange Ketten oder vernetzte (?) Aggregate bilden, nimmt die Lichtabsorption ab, weil die Anzahl der Biradikale rapid absinkt.

2) Es handelt sich bei den Kondensaten um quasi-kristalline Festkörper, die Gitterstörungen mit F-Zentren besitzen. Diese können durch Temvern oberhalb -100°C ausgeheilt werden.

3) Die Farbe in Aufsicht ist zur Durchsichtsfarbe komplementär. Ausserdem erscheinen die Kondensate milchig-trüb, was als TYNDALL-Effekt zu deuten ist. In Polysulfidlösungen hat schon RAYLEIGH das Auftreten aller Farben beobachtet. Nach der Lichtstreuungs-Theorie von MIE¹⁸⁾ kann man aus der beobachteten Farbe die Teilchengrösse bestimmen, die in der Grössenordnung $500\text{--}1000\text{ \AA}$ liegt, vgl. auch LA MER & BARNES¹⁸⁾. Bei der Annahme von Klümpchenbildung im Kondensat wäre also eine Deutung der beobachteten Farbphänomene mit selektiver Lichtstreuung an Inhomogenitäten ungefähr gleicher Grösse möglich. Dafür spricht die Tatsache, dass eine Abhängigkeit der Farbe von der Kondensationsgeschwindigkeit oder der Temperatur des S_2 -Molekularstrahls besteht. Für die Bildung und Grösse der angenommenen Schwefelknäuel spielt das Verhältnis von Kondensationsgeschwindigkeit zu Aggregationsgeschwindigkeit auf der kalten Zielfläche eine entscheidende Rolle, wie experimentell in bezug auf die Farbe gefunden wird. Es entstehen bei der Kondensation notwendigerweise Konzentrations- und Temperatur-Gradienten, welche die Möglichkeit zur Klümpchenbildung bestimmen. Derartige Phänomene sind beim Aufdampfen von dünnen Schichten wohlbekannt¹⁹⁾.

Unter diesen Alternativen ziehen wir die letzte vor. Die zweite halten wir für unwahrscheinlich, die erste und dritte schliessen einander keineswegs aus. Hingegen

^{17a)} Die S-S Valenzschwingung in Disulfiden liegt allerdings bei $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, vgl. W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 1954.

¹⁸⁾ Vgl. gefärbte Schwefel-Dispersionen: P. P. VON WEIMARN, Kolloid-Z. 20, 278 (1917); A. S. KENYON & V. K. LA MER, J. Colloid Sci. 1, 71, 79 (1946); V. K. LA MER & M. D. BARNES, ibid. 2, 349, 361 (1947); 4, 163 (1949).

¹⁹⁾ H. MAYER, Physik dünner Schichten II, Stuttgart (1955).

liegen noch eine Reihe von Beobachtungen vor, die eher für die dritte sprechen: Metallischer Oberflächenglanz, wie er gelegentlich bei S-Kondensaten auftritt, ist häufig bei «physikalischen» Farbeffekten. Die Kondensate zeigen eine rauhe Oberfläche, die nach dem Auftauen bei $> -100^\circ\text{C}$ in eine glatte übergeht, was auf das Ineinanderdiffundieren und Ausnivellieren der Knäuel zurückzuführen wäre. Farberscheinungen von Schwefel in Ionenkristallen, z. B. Schwefel in KBr und NaCl, sind ebenfalls mit grosser Wahrscheinlichkeit als Farben von S-Solen aufzufassen. Obwohl SUNDHEIM²⁰⁾ annimmt, dass eine rote S-Lösung in KBr von *catena*-S₈, eine violette von S₂ (Farbzuordnung vgl. RICE²¹⁾!) herröhrt, finden wir in eigenen Versuchen⁴⁾ unabhängig von der Farbe ein konstantes IR.-Spektrum dieser «Lösungen», worauf wir später zurückkommen werden. Elektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen der Tieftemperaturkondensate durch Kohlebedampfung sind gegenwärtig in Arbeit.

45) Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Kondensate bei -186°C ist ca. 10^{12} mal grösser als diejenige von S_{rhomb}. Mit $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ bei -186° ist ein typischer Halbleiterwiderstand charakterisiert. Leider fehlen noch Messungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. Das Leitfähigkeitsband dürfte in längeren Schwefelketten wegen der möglichen Delokalisation von 3p π -Elektronen relativ tiefer liegen als im S₈-Gitter.

46) Die Elektronenspinresonanz (ESR) ergibt nur eine unter der Empfindlichkeitsgrenze liegende Absorption eines grünen S-Kondensats bei flüssiger Lufttemperatur. Dieser Befund steht in Einklang mit den paramagnetischen Suszeptibilitätsmessungen von RICE und Mitarb.²²⁾, die nur äusserst kleine Effekte ergaben. Auch an Schwefelschmelzen konnten GARDNER & FRAENKEL²¹⁾ keine ESR-Effekte feststellen.

Für die Interpretation dieser Erscheinung gelten die für Tripletzustände in der ESR-Spektrometrie bekannten Gründe²²⁾. Ähnlich wie bei O₂²³⁾ ist bei S₂ wohl die Aufspaltung der $^3\Sigma$ -Niveaux und Bildung eines Singulett-Grundzustandes durch das Festkörperfeld der Matrix entscheidend. Möglicherweise sind beide Niveaux teilweise besetzt, wodurch eine Feinstruktur des induzierten Vibrationsübergangs entstünde. Die Verschmierung der ESR-Resonanz wäre dann auch durch Spin-Bahn-Wechselwirkung im ungeordneten Kondensat beeinflusst. Die ESR-Messung in S₂-Clathrat-Einkristallen würde zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden erlauben.

Diese Arbeit wurde teilweise durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) unterstützt. Den Herren Proff. J. D. DUNITZ, Zürich, E. MIESCHER und K. WIELAND, Basel, danken wir für fördernde Diskussionen, Herrn Dr. J. L. OLSEN für flüssiges Helium, Herrn Prof. K. CLUSIUS für flüssigen Wasserstoff und die Benützung des HILGER-Quarz-Spektrographen. Herr H. FROHOFER half bei der Aufnahme der IR.-Spektren mit und Herr E. BÜHLER fertigte in kompetenter Weise die Metallapparatur. Beiden Herren sei für ihre Mitarbeit bestens gedankt.

²⁰⁾ B. R. SUNDHEIM, J. chem. Physics 29, 461 (1958).

²¹⁾ D. M. GARDNER & G. K. FRAENKEL, J. Amer. chem. Soc. 78, 3279 (1956).

²²⁾ D. J. E. INGRAM, Free Radicals as studied by electron spin resonance, Butterworth (1958), p. 233 ff.

²³⁾ C. K. JEN, E. L. COCHRAN & V. A. BOWERS, Physic. Rev. 112, 1169 (1958); H. MEYER, M. C. M. O'BRIEN & J. H. VAN VLECK, Proc. Roy. Soc. A 243, 414 (1958).

SUMMARY

- 1) Coloured low-temperature deposits of sulphur are produced from molecular- S_2 -beams under defined conditions.
- 2) IR, UV, ESR-spectra are measured, as well as electrical resistivity and several other properties of the deposit.
- 3) Through IR-measurements the temperature range of stability and the rate of transformation of the deposits can be quantitatively observed.
- 4) The interpretation of all experiments: induced vibrational transition in the infrared, green colour and absorption spectrum in the visible and near UV, confirms for the first time the existence of S_2 in solid deposits.
- 5) The colour of the deposits is naturally explained as selective scattering by clusters of roughly equal size, consisting of sulphur chains of variable length formed by S_2 -condensation on the low temperature target.
- 6) ESR and electrical resistivity are interpreted.

Zürich, Anorganisch-chemisches Institut
der Universität

167. Synthèse de la L-arginyl-L-prolyl-L-prolyl-glycyl-L-phénylalanyl-L-séryl-L-prolyl-L-phénylalanyl-L-arginine, un nonapeptide présentant les propriétés de la bradykinine

par R. A. Boissonnas, St. Guttmann et P.-A. Jaquenoud

(4. VI. 60)

La bradykinine est un polypeptide à effet hypotenseur, qui est formé par l'action de différents enzymes sur les globulines du plasma sanguin et qui a été étudié principalement par ROCHA E SILVA et ses collaborateurs^{1,2)}. La bradykinine obtenue par action de la trypsine sur le sang de bœuf a été dernièrement isolée à l'état pur par ELLIOTT et ses collaborateurs, qui en ont examiné la composition en acides aminés^{3,4)} et en ont tout récemment étudié la structure⁵⁾.

Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse de la L-arginyl-L-prolyl-L-prolyl-glycyl-L-phénylalanyl-L-séryl-L-prolyl-L-phénylalanyl-L-arginine (XVII). Les

¹⁾ M. ROCHA E SILVA et coll., Amer. J. Physiol. **156**, 261 (1949); Arch. Biochem. Biophysics **27**, 410 (1950); Arch. intern. pharmacodynam. Thérap. **88**, 271 (1951); **95**, 100 (1953); **110**, 222 (1957); Biochem. J. **64**, 701 (1956); Experientia **13**, 489 (1957); Symposium sur les peptides vasoactifs au 21^e Congrès intern. de physiologie (Buenos Aires, 15 août 1959).

²⁾ ULLA HAMBERG et coll., Arch. Biochem. Biophysics **76**, 262 (1958); Biochim. Biophysica Acta **34**, 135 (1959).

³⁾ D. F. ELLIOTT, G. P. LEWIS & E. W. HORTON, Biochem. J. **74**, 15 P (1960).

⁴⁾ D. F. ELLIOTT, E. W. HORTON & G. P. LEWIS, J. Physiology **150**, 6 P (1960).

⁵⁾ D. F. ELLIOTT, communication lue devant la «Biochemical Society (London)» le 8 avril 1960. Nous remercions très vivement le Dr. ELLIOTT de nous avoir communiqué avant publication les résultats de ses travaux sur la détermination de la structure de la bradykinine.