

Sonochemie: Bildung von C_3S_2 neben S_x ($x = 6, 7, 8$) durch Einwirkung von Ultraschall auf CS_2

Heike Quellhorst und Michael Binnewies*

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1995.

Professor Gerhard Thiele zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Beschallung von Schwefelkohlenstoff mit Ultraschall (20 kHz) führt zu stationären, kleinen Konzentrationen an C_3S_2 , S_6 , S_7 und S_8 , die gaschromatographisch getrennt

und massenspektrometrisch identifiziert werden. Die Ausbeuten der Produkte sind in erster Näherung proportional zur Beschallungsdauer.

Sonochemistry: C_3S_2 Originated by Ultrasounding Carbondisulfide

Abstract. Pure carbondisulfide was treated with ultrasound of a frequency of 20 kHz. Consequently small amounts of C_3S_2 , S_6 , S_7 , and S_8 were obtained, which could be separated gaschromatographically and detected by mass spectroscopy. The

yields were approximately proportional to the period of influence.

Keywords: Sonochemistry; Carbonsulfide

1 Einleitung

Ultraschall wird in der Medizin am lebenden Organismus als diagnostisches und therapeutisches Hilfsmittel eingesetzt. Seine chemischen Wirkungen sind jedoch weitgehend unerforscht, wenngleich das Prinzip der Kavitation als anerkannt und qualitativ als verstanden gilt. In zunehmendem Maße wird Ultraschall bei der Synthese organischer und metallorganischer Verbindungen eingesetzt [1, 2]. Mit dem Einsatz von Ultraschall in der Chemie der schweren Elemente der vierten Hauptgruppe hat sich *Boudjouk* [3] auseinandergesetzt.

Wir haben damit begonnen, die Wirkungen von Ultraschall auf anorganische Moleküle zu untersuchen und sind schon bei einem der ersten von uns untersuchten Beispiele, dem Schwefelkohlenstoff, auf sehr überraschende Ergebnisse gestoßen. Wir berichten hier über die sonochemische Zersetzung von Schwefelkohlenstoff, den Einfluß experimenteller Parameter auf das Ausmaß der Zersetzung, sowie über die Analytik der Zersetzungsprodukte.

2 Ergebnisse und Diskussion

Läßt man Ultraschall bei 0 °C im gepulsten oder kontinuierlichen Betrieb auf CS_2 einwirken, färbt sich die Lösung rotbraun unter Abscheiden eines dunklen, amorphen Feststoffes, den wir nicht weiter charakterisieren

konnten. Nach GC-MS-Untersuchungen entstehen kleine Konzentrationen an C_3S_2 (1), sowie elementarer Schwefel in Form von S_6 - (2), S_7 - (3) und S_8 -Molekülen (4). Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem erhaltenen Gaschromatogramm.

Die zu den Substanzen (1)–(4) gehörigen Massenspektren zeigen in allen Fällen das Mutterion. Die beobachteten Isotopenmuster für C_3S_2 , S_6 , S_7 und S_8 stimmen mit den berechneten Werten überein; gleichfalls entspricht die Fragmentierung der Erwartung. Die Massenspektren der detektierten Substanzen sind in Tabelle 1 angeführt.

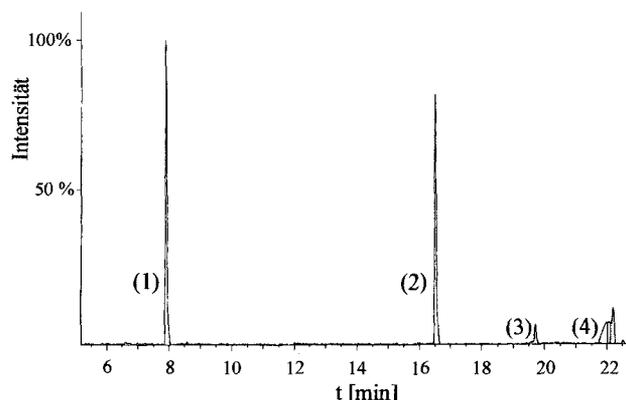


Abb. 1 Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm einer Lösung von C_3S_2 (1), S_6 (2), S_7 (3) und S_8 (4) in Schwefelkohlenstoff

Tabelle 1 Massenspektren

	$[M^+]$	$[M^+ - C]$	$[M^+ - S]$	$[M^+ - 3C]$	$[M^+ - CS]$	$[M^{2+}]$
C_3S_2 m/z (%)	100 (100)	88 (0.13)	68 (6.4)	64 (1.6)	56 (13.4)	50 (6.3)
	$[M^+]$,	$[M^+ - 2S]$,	$[M^+ - 3S]$,	$[M^+ - 4S]$;	$[M^+ - 5S]$;	$[M^+ - 6S]$;
S_6 m/z (%)	192 (69.6)	128 (29.5)	96 (10.9)	64 (100)		
S_7 m/z (%)	224 (12.3)	160 (42.7)		96 (10.0)	64 (74.8)	
S_8 m/z (%)	256 (24.3)	192 (14.6)	160 (21.9)	128 (26.8)	96 (7.6)	64 (100)

EI: 70 eV; aufgeführt sind nur Peaks mit $m/z > 50$; Isotopenpeaks ^{13}C , ^{34}S sind nicht mit angegeben

Weiterhin wurde die Zeitabhängigkeit der Zersetzung des CS_2 untersucht. Die gebildeten Mengen an (1) sind von der Beschallungsdauer und von der verwendeten Pulsdauer abhängig. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der relativen Ausbeute von der Beschallungsdauer (vgl. auch experimentelle Angaben). In erster Näherung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Produktkonzentration und Reaktionszeit. Die Konzentration des gebildeten C_3S_2 wurde zu etwa $2 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei kontinuierlicher Beschallung über 6 h bestimmt; dies entspricht einem Umsatz von ca. $20 \mu\text{g } C_3S_2 \text{ l}^{-1}$. Als präparative Anwendung zur Darstellung von C_3S_2 ist dieses Verfahren also zweifellos ungeeignet; es zeigt jedoch prinzipiell, zu welchen ungewöhnlichen Produkten die Einwirkung von Ultraschall auf chemische Systeme führen kann.

C_3S_2 ist insbesondere durch die Arbeiten von *Winnewisser et. al.* [4] ausgezeichnet charakterisiert.

Gleichfalls unerwartet und aus der Literatur nicht bekannt ist die Möglichkeit, C_3S_2 von den ebenfalls gebildeten Schwefelmolekülen S_6 , S_7 und S_8 mit Hilfe von Kapillarsäulen gaschromatographisch zu trennen.

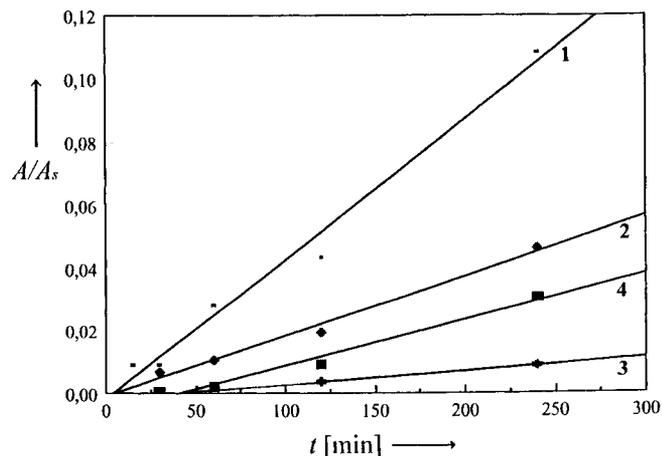


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der Bildung von C_3S_2 (1), S_6 (2), S_7 (3) und S_8 (4). Angegeben sind die über einen internen Standard relativierten Peakflächen

Über den Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion kann zur Zeit nur spekuliert werden. Naheliegender ist die intermediäre Bildung von CS sowie kleiner Schwefelfragmente (S_1 , S_2), die durch Oligomerisierung dann S_6 , S_7 und S_8 bilden. Die Zersetzung von CS bei tiefen Temperaturen zu C_3S_2 , einem polymeren Produkt und elementarem Schwefel hat *Stuedel* beschrieben [5].

Möglicherweise bietet die Behandlung von CS_2 mit Ultraschall einen sehr einfachen Zugang zu reaktivem CS und kann auch präparativ genutzt werden.

3 Experimentelles

Probenbeschallung. Als Ultraschallquelle diente das Gerät Sonifier W-250 mit Mikrospritze (Titanlegierung) der Firma Branson. Das Gerät arbeitet mit einer Frequenz von 20 kHz. Es kann sowohl im gepulsten als auch im kontinuierlichen Betrieb betrieben werden. Den hier präsentierten Ergebnissen liegt eine Beschallung mit Stufe 2 (62 Watt) zugrunde. Das zylindrische Reaktionsgefäß mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 200 mm wird mit etwa 35 ml gereinigtem Schwefelkohlenstoff beschickt und auf 0°C temperiert. Die Arbeiten erfolgten unter Stickstoffatmosphäre.

Zeitabhängigkeit der C_3S_2 -Bildung. Die Probenvorbereitung erfolgte wie oben beschrieben. Der Ultraschallgeber wurde im gepulsten Betrieb (20%) bei Stufe 2 (62 Watt) betrieben.

Vorbereitung des CS_2 . Die Reinigung des benötigten Schwefelkohlenstoffs erfolgte durch Rühren des rohen CS_2 (Riedel de Haen AG, Seelze-Hannover; gereinigt) mit Quecksilber über 24 h, anschließendem Trocknen mit P_4O_{10} unter Rückfluß und Abdestillieren in Schutzgasatmosphäre. Die Reinheitsuntersuchung erfolgt mittels GC-MS.

Probenanalytik. Zur Untersuchung der erhaltenen Substanzen wurde ein Massenspektrometer SSQ 7000 der Firma Finnigan gekoppelt mit einem Gaschromatographen Varian 3700 genutzt. Als Trennsäule diente eine Fused-Silica-Kapillarsäule der Firma J&W Scientific (Fisons; DB 5, 30 m, 0,25 mm id, 0,25 μm Filmdicke). Die Probenaufgabe erfolgte splitless mit einem Injektionsvolumen von 0,5 μl . Zur gaschromatographischen Trennung verwendeten wir folgendes Temperaturprogramm: 35°C 3 min halten, dann mit einer Rate von $11^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 280°C heizen und diese Temperatur 5 min halten.

Den Massenspektren liegt Elektronenstoßionisation mit 70 eV zugrunde; die Ionenquellentemperatur betrug 200°C .

Zur Produktquantifizierung wurden den Proben als Standard vor der gaschromatographischen Untersuchung definierte Mengen Chlorbenzol zugegeben und die erhaltenen Peakflächen durch diejenigen des Chlorbenzols dividiert.

Literatur

- [1] *K. S. Suslick*, Ultrasound – its Chemical, Physical and Biological Effects (Hrsg.: *K. S. Suslick*), VCH, Weinheim 1988, S. 146
- [2] *S. V. Ley*, *C. M. R. Low*, Ultrasound in Synthesis; 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1989
- [3] *P. Boudjouk* in *G. J. Price*, Current Trends in Sonochemistry, Royal Society of Chemistry, 1992, S. 110
- [4] *F. Holland*, *M. Winnewisser*, *C. Jarman*, *H. W. Kroto*, *K. M. T. Yamada*, J. Mol. Spectros. **130** (1988) 344
- [5] *R. Steudel*, Z. anorg. allg. Chem. **361** (1968) 180

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. M. Binnewies, Dipl.-Chem. H. Quellhorst
Universität Hannover
Institut für Anorganische Chemie
Callinstr. 9
D-30167 Hannover