Matrix-Isolierung und Eigenschaften des Kohlenmonosulfids

R. STEUDEL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **21 b**, 1106 [1966]; eingegangen am 28. Juli 1966)

Für den Zerfall des Kohlenmonosulfids wurde bisher eine einfache Polymerisation zu $(CS)_n$ angenommen. Diese Vorstellung trifft nicht zu. Wir konnten das in einer HF-Entladung in CS_2 -Dampf (60 kV, 430 kHz) dargestellte CS durch Abschrecken auf $-190^\circ C$ in CS_2 -Matrix isolieren und durch sein IR-Spektrum nachweisen. Die Valenzschwingung liegt bei $\nu_1 = 1274\text{ cm}^{-1}$ (Kraftkonstante $8,5\text{ mdyn/\AA}$, Bindungsgrad 2,2). Daraus folgt die Struktur

Die Absorptionen der Matrix liegen bei 1457 (m), 1509 (vs, ν_3), 2103 (vw), 2146 (w, $\nu_1 + \nu_3$), 2290 (vw, $2\nu_2 + \nu_3$) cm^{-1} . CS ist bei -190° in CS_2 mehrere Std. beobachtbar, die Absorptionsintensität nimmt jedoch langsam ab ($0,5\%/min$). Bei -165° zerfällt CS in wenigen Sek. quantitativ. Die Zerfallsprodukte sind ein schwarzes C-S-Polymerisat und C_3S_2 , das durch seine Absorptionen bei 2058 und 1017 cm^{-1} nachgewiesen wurde¹. Bei -80° läßt sich das CS_2 weitgehend abpumpen; beim Temperieren auf 20° polymerisiert auch die Hauptmenge des C_3S_2 , und nur ein sehr kleiner Teil destilliert ab. Es liegt dann ein Gemisch niederer, polymerer Kohlenstoffsulfide vor. Dessen IR-Banden bei 460, 810, 1069, 1420 und 1660 cm^{-1} zeigen (S-S)-, (C-S)-, (C=S)- und (C=C)-Bindungen an. Da sich Schwefel weder extrahieren noch bei $100^\circ C/10^{-5}$ Torr heraussublimieren läßt, ist eine Kopolymerisation wahrscheinlich³. Der folgende Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit thermodynamischen Überlegungen:

CS zerfällt auch in der Gasphase (wahrscheinlich an den Gefäßwänden) rasch nach dem angegebenen Me-

chanismus. C_3S_2 wurde in dem aus der Entladung strömenden Gas massenspektroskopisch nachgewiesen. Der braune Wandbelag von C_xS_y absorbiert, in H_2SO_4 gelöst, erwartungsgemäß bei $375-390\text{ nm}$ ⁴. Da man somit auch unmittelbar hinter der Entladung ein Gemisch von CS, CS_2 und C_3S_2 kondensiert, ist $x > y$. Das kohleartige C_xS_y hydratisiert und oxydiert sich teilweise beim Handhaben an der Luft ($25^\circ C$). Unmittelbar hinter der Entladung wurde reproduzierbar die Zusammensetzung $CS_{0.91}O_{0.08} \cdot nH_2O$ ($n \approx 0,03$) gefunden. Diese Präparate zersetzen sich im Hochvakuum, beginnend bei etwa 100° , unter Abgabe von H_2O , SO_2 , CS_2 , COS, CO, S_2 und C_2S . S_2 konnte in CS_2 -Matrix isoliert werden ($\nu_1 = 674\text{ cm}^{-1}$) und ist dann wesentlich stabiler als CS. C_2S polymerisiert sofort wie oben.

Erfolglos waren Versuche, CS in heterogenen Reaktionen bei Temperaturen bis $650^\circ C$ darzustellen (Pyrolyse des C_xS_y , Reduktion von CS_2 bzw. $CSCl_2$ mit Metallen). Bei den bisher bekannten C_3S_2 -Darstellungsreaktionen⁵ entsteht das Primärprodukt CS wahrscheinlich stets in homogenen Reaktionen (thermische Dissoziation von CS_2 , Reduktion von CS_2 mit Metallampf). Das stets beobachtete schwarze Nebenprodukt läßt sich jetzt als C_xS_y verstehen.

Aus $CSCl_2$ -Dampf läßt sich auch in der HF-Entladung kein CS darstellen, da CS in Sekundärreaktionen sofort verbraucht wird. Hauptreaktions-Produkte sind CS_2 , C_3S_2 , CCl_3SCl und Chlorkohlenwasserstoffe, unter denen C_2Cl_4 als Hauptprodukt identifiziert wurde. CCl_4 entsteht nicht. Die entscheidenden Reaktionen sind:

¹ Die von DIALLO² für C_3S_2 angegebenen intensiven Banden bei 860, 1510, 2175, 2300 und $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ stammen von Verunreinigungen (CS_2 und wahrscheinlich C-H-Verbindungen). Die von ihm im Zusammenhang mit dem Spektrum angestellten Erörterungen sind damit hinfällig.

² A. O. DIALLO, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **261**, 5386 [1965].

³ Zur Kopolymerisation von S_n mit CS_2 vergleiche l. c.⁴

⁴ R. STEUDEL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁵ B. v. LENGYEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2960 [1893]; A. STOCK, A. BRANDT u. H. FISCHER, **58**, 643 [1925].