

Photolyse von elementarem Schwefel (S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{12}) in Kohlenstoffdisulfidlösung [1]

Photolysis of Elemental Sulfur (S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{12}) in Carbondisulfide Solution [1]

Eva-Maria Strauss und Ralf Steudel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C 2, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **42b**, 682–690 (1987); eingegangen am 20. Februar 1987

Elemental Sulfur, Photolysis, HPLC, Carbondisulfide, Sulfur Homocycles

The photochemical decomposition of pure carbondisulfide as well as of solutions of pure S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} and S_{12} , respectively, in CS_2 at 15 °C on irradiation by a high-pressure mercury lamp (200–600 nm) has been studied by quantitative HPLC analysis of the soluble products. In all cases mixtures of sulfur homocycles S_n ($n = 5, 6, \dots$) are formed with S_8 , S_7 and S_6 being the dominating species, but traces of S_5 , S_9 , S_{10} and S_{12} have also been observed in most cases. S_5 has been identified for the first time; it is formed in particular in the photolysis of S_7 in CS_2 . All irradiated sulfur solutions reach more or less the same photostationary equilibrium, but the decomposition of CS_2 increases linearly with time and its effects are superimposed on the S_n interconversion reactions.

1. Einleitung

Fast alle Verbindungen, die Schwefel-Schwefel-Bindungen enthalten, sind lichtempfindlich und erleiden bei Bestrahlung eine Homolyse der SS-Bindung. Dies gilt auch für alle kristallinen Modifikationen des Schwefels, deren Zersetzung im Licht von vielen Autoren festgestellt worden ist [2]. Die dabei primär entstehenden Radikale wurden mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie [3] sowie durch ihr Elektronenspektrum [4, 5] nachgewiesen, obwohl die genaue Struktur der Radikale noch unbekannt ist [6].

In organischen Lösungsmitteln zersetzt sich elementarer Schwefel beim Belichten ebenfalls, wobei z. B. aus S_8 polymerer Schwefel [7–9] und lösliche, reaktivere Moleküle des Typs S_n entstehen [10, 11], deren genaue Natur aber bisher unbekannt war. Diese Mischung von S_n ($n \neq 8$) wird in der älteren Literatur als „Photoschwefel“ bezeichnet. Wegen der prinzipiellen Bedeutung photochemischer Umwandlungen in der Schwefelchemie haben wir die Photolyse von reinem S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} und S_{12} in Kohlenstoffdisulfidlösung mit einer Quecksilberhochdrucklampe untersucht und die dabei ablaufenden Reaktionen mit Hilfe der quantitativen Hochdruckflüssigkeitschromatographie [12, 13] zeitlich verfolgt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/87/0600–0682/\$ 01.00/0

2. Ergebnisse

Experimentelle Technik

Die Bestrahlungen wurden in der in Abb. 1 dargestellten, aus Quarzglas gefertigten Apparatur durchgeführt. Das Reaktionsgefäß enthielt ca. 230 ml Lösung.

Eine definierte Menge reines S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} oder S_{12} wurde abgewogen und in Meßkolben mit Kohlen-

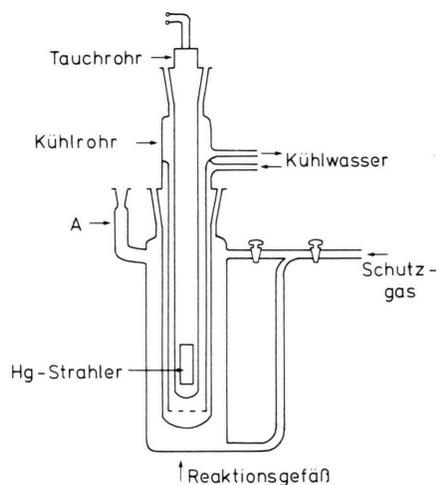


Abb. 1. Bestrahlungsapparatur bestehend aus einem Quecksilberhochdruckstrahler mit Kühlwassermantel und dem Reaktionsgefäß mit Gaseinleitungsrohren. Bei A trat das Schutzgas aus oder wurden Proben entnommen. Bis auf das Reaktionsgefäß (innerer Durchmesser 50 mm) waren alle Teile aus Quarzglas gefertigt.

stoffdisulfid auf 250 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 230 ml in das Bestrahlungsgefäß überführt, das während der Versuche durch das Kühlwasser der Tauchlampe auf ca. 15 °C temperiert wurde. Während der Photolyse wurde die Lösung magnetisch gerührt. Vor dem Beginn der Photolyse wurde eine Probe genommen, um die Anfangskonzentration zu überprüfen (Wert für $t = 0$). Für die weiteren Probenahmen wurde der Strahler abgeschaltet und herausgenommen, mit einer Kolbenpipette ca. 1 ml der getrübbten Reaktionslösung entnommen und in ein Zentrifugierglas überführt, das sofort mit Parafilm verschlossen und 3 min zentrifugiert wurde. Währenddessen wurde die Tauchlampe, auf deren Kühlmantel sich ein bräunlicher Belag abgesetzt hatte, mit einem CS₂-getränktem Tuch gereinigt und zur Fortsetzung der Photolyse wieder in das Reaktionsgefäß eingesetzt. Aus der zentrifugierten und nunmehr klaren Lösung wurden mit einer 1-ml-Injektionsspritze ca. 850 µl entnommen und entweder direkt in den Schleifeninjektor der HPLC-Apparatur eingespritzt oder zunächst verdünnt und dann injiziert. Zur Verdünnung wurden genau 800 µl in einem Meßkolben überführt und mit CS₂ auf 10 oder 50 ml aufgefüllt. Jede Probe wurde zwei- oder dreimal injiziert. In den Chromatogrammen wurden die Moleküle S_n ($n = 5-15$) durch ihre charakteristischen Retentionszeiten t_B identifiziert [12]. Anwendung der Funktionen $\ln k = a + b \cdot n$ ($n = \text{Zahl der S-Atome pro Molekül}$, $k = (t_B - t_0)/t_0$, wobei $t_0 = \text{Totzeit}$) [12, 13] ergab folgende Parameter:

für $n = 5-10$: $a = -1,70 \pm 0,07$, $b = 0,315 \pm 0,009$
 Korrelationskoeffizient $r = 0,998$
 für $n = 10-15$: $a = -0,40 \pm 0,09$, $b = 0,186 \pm 0,007$
 $r = 0,997$

Wegen weiterer Einzelheiten s. „Experimentelles“.

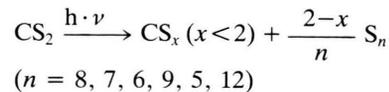
Wahl des Lösungsmittels

In Vorversuchen wurden Lösungen von S₈ in Benzol, Toluol und Kohlenstoffdisulfid bestrahlt und festgestellt, daß in allen Fällen S₆, S₇, S₁₂ und polymerer Schwefel, der aus der Lösung ausfällt, entstehen, daß aber die Kohlenwasserstoffe offenbar von den intermediär auftretenden Schwefelradikalen angegriffen und zu übelriechenden Organoschwefelverbindungen umgesetzt werden. Da dabei vermutlich auch H₂S entsteht, das die gegenseitige Umwandlung von Schwefelmolekülen stark katalysiert, wurde

schließlich für alle weiteren Versuche nur noch getrocknetes Kohlenstoffdisulfid verwendet. Kohlenstoffdisulfid ist selbst eine lichtempfindliche Verbindung und zersetzt sich beim Bestrahlen in elementaren Schwefel und bräunliche, unlösliche nicht-kristalline Substanzen der Zusammensetzung CS_x ($x < 2$) [14].

Bestrahlung von CS₂

Wurde reines CS₂ bestrahlt, entstanden innerhalb von 6 h ca. 30 mg/l S₈, 14 mg/l S₇ und 9 mg/l S₆ sowie Spuren von S₅, S₉ und S₁₂ (je ca. 0,5 mg/l); s. Abb. 2. Gleichzeitig schied sich der oben bereits erwähnte bräunliche Belag auf dem Kühlmantel der Lampe ab, der wahrscheinlich die Zusammensetzung CS_x ($x < 2$) hat, so daß die Zersetzungsreaktion wie folgt formuliert werden kann:



Die Gesamtkonzentration Σc_n (mg/l) an Elementarschwefel (S_n) stieg während der Photolyse innerhalb von 6 h linear mit der Bestrahlungsdauer t (h) an ($\Sigma c_n = -0,7 + 9,75 \cdot t$; Korrelationskoeffizient $r = 0,9999$). Um zu prüfen, ob die Anwesenheit von Luft im Bestrahlungsgefäß eine Rolle spielt, wurde vor der Bestrahlung 15 min lang Reinstickstoff durch die Reaktionslösung geleitet (s. Abb. 1); nach Einschal-

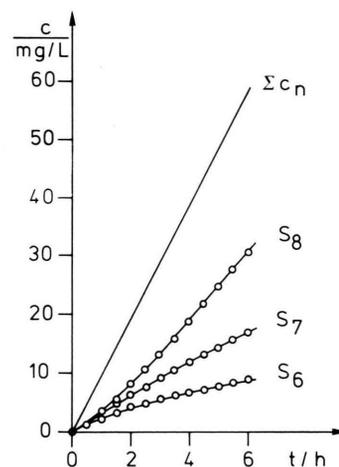


Abb. 2. Anstieg der Konzentrationen von S₆, S₇ und S₈ sowie der Gesamtschwefelkonzentration (Σc_n) während der Photolyse von reinem CS₂ in Gegenwart von Luft. Σc_n ist eine lineare Funktion der Bestrahlungszeit.

ten des Strahlers wurde N_2 über die Lösung geleitet. Nach 6 h Bestrahlung hatten sich 21 mg/l S_8 , 10 mg/l S_7 und 6 mg/l S_6 gebildet, d. h. ungefähr $\frac{1}{3}$ der Mengen, die in Gegenwart von Luft entstanden waren. Dennoch wurden alle weiteren Photolysen in Anwesenheit von Luft durchgeführt.

Bestrahlung von S_8

Die Photolyse von S_8 wurde am ausführlichsten untersucht (6 Versuche), und zwar um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, die Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Schwefels und den Einfluß von Luft zu studieren. Die Bestrahlungsdauer t variierte zwischen 7,5 und 18 h. Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von 7 Schwefelringen bei der Bestrahlung einer Lösung von 535 mg S_8 /l (Anfangskonzentration, gleich 100% der Schwefelmasse). Nach 8 h hatte sich eine Art

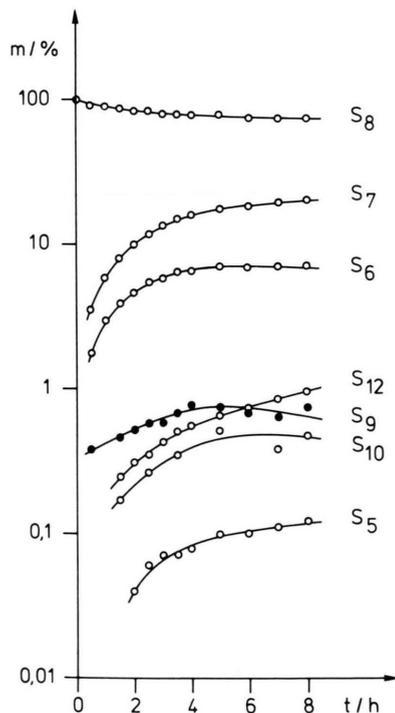


Abb. 3. Änderung der Konzentrationen von sieben Schwefelhomocyclen während der Bestrahlung von S_8 in CS_2 (Anfangskonzentration 535 mg/l). m ist der prozentuale Gehalt von S_n bezogen auf 535 mg/l Gesamtschwefel. Nach 8 h Bestrahlungsdauer ist eine Art photochemisches Gleichgewicht entstanden, das allerdings durch die parallel ablaufende photochemische Zersetzung des CS_2 gestört wird (s. Abb. 2).

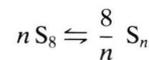
photochemisches Gleichgewicht eingestellt, das durch hohe Konzentrationen von S_7 (20%) und S_6 (7%) neben viel S_8 (73%) charakterisiert war. Daneben lagen S_9 , S_{10} und S_{12} (jeweils $<1\%$) sowie Spuren von S_5 (0,1%) vor. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Masse des eingesetzten S_8 , wobei zu berücksichtigen ist, daß gewisse Mengen S_8 , S_7 und S_6 während der Photolyse aus dem CS_2 entstehen, so daß die Summe aller Prozentzahlen >100 ergeben kann. Andererseits ist ein Teil des eingesetzten Schwefels als polymerer unlöslicher Schwefel (S_∞) vorhanden, der nicht direkt bestimmt wurde, so daß die Summe aller Prozentzahlen auch <100 sein kann.

Berücksichtigt man die aus dem CS_2 photochemisch erzeugten Konzentrationen an S_8 , S_7 und S_6 , so ergeben sich z. B. bei 6 h Bestrahlungsdauer folgende Gehalte (in Klammern die unkorrigierten Werte):

$$S_8: 69,2 (74,9), S_7: 15,2 (18,3), S_6: 5,2 (6,9)\%$$

Die Summe aus S_6 , S_7 , S_8 und den Spuren an S_9 , S_{10} und S_{12} betrug danach ca. 91,2%, d. h. 8,8% des eingesetzten S_8 waren in Polymerschwefel umgewandelt worden.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erwies sich als sehr gut. Beispielsweise wurden bei einer zweiten Photolyse mit einer Anfangskonzentration von 402 mg S_8 /l nach 2, 6 und 8 h Bestrahlungsdauer praktisch die gleichen Prozentzahlen für S_8 , S_7 und S_6 wie in Abb. 3 erhalten. Wurde bei der S_8 -Photolyse die Anfangskonzentration auf 5176 mg/l (3. Photolyse) oder gar auf 25563 mg/l (4. Photolyse) erhöht, waren nach 6–8 h Bestrahlungsdauer prozentual weniger S_6 und S_7 und prozentual mehr S_{12} als bei der 1. Photolyse entstanden, was zu erwarten ist, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit von Gleichgewichten der Art



berücksichtigt (s. Abb. 4).

Wurde bei einer Anfangskonzentration von 559 mg S_8 /l der Sauerstoff aus der Lösung durch Spülen mit N_2 weitgehend entfernt (5. Photolyse), zersetzte sich der S_8 während der Photolyse wesentlich langsamer, so daß nach 7,5 h noch 84% S_8 (gegenüber 73% bei der 1. Photolyse; unkorrigierte Werte) vorhanden waren und sich nur 15% S_7 gebildet hatten (S_6 : 7%; S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} jeweils $<1\%$). Unter diesen Umständen wirkte sich die Zersetzung des

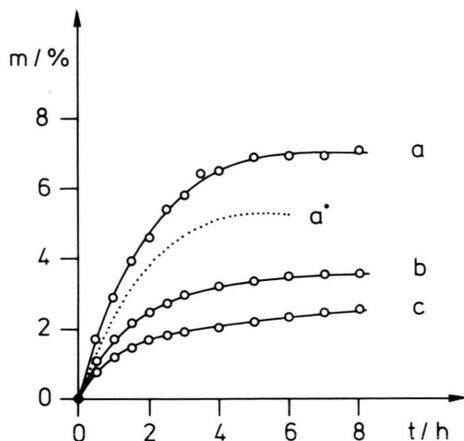


Abb. 4. Konzentrationsanstieg von S_6 während der Bestrahlung von S_8 in CS_2 bei drei verschiedenen Anfangskonzentrationen von S_8 : $a = 535$, $b = 5176$, $c = 25563$ mg/l. m ist der prozentuale S_6 -Gehalt bezogen auf die anfangs vorhandene S_8 -Menge. Die Kreise zeigen die mit HPLC unmittelbar gemessenen Konzentrationen. Die gepunktete Kurve (a^*) gibt den S_6 -Gehalt bei der Bestrahlung der 535-mg/l-Lösung nach Abzug der aus dem CS_2 entstandenen S_6 -Menge (s. Abb. 2) an. Bei den Lösungen b und c ist eine solche Korrektur wegen der hohen Gesamtschwefelkonzentration nicht erforderlich.

CS_2 merklich auf die Gesamtschwefelkonzentration aus, die am Ende der Bestrahlungszeit höher als die Anfangskonzentration war.

Wurden die bestrahlten S_8 -Lösungen über Nacht stehen gelassen und dann erneut mit HPLC analysiert, wurde eine geringfügig (5–10%) geringere S_5 -Konzentration gemessen, d. h. S_5 ist in der verdünnten CS_2 -Lösung relativ beständig.

Eine wesentlich langsamere photolytische S_8 -Umwandlung wurde auch dann gefunden, wenn bei einer Anfangskonzentration von 400 ± 3 mg/l einmal das in Abb. 1 dargestellte Reaktionsgefäß (2. Photolyse) und zum anderen ein Rundkolben von 2,1 l Inhalt (6. Photolyse) verwendet wurde. Nach 8 h Bestrahlung hatte S_8 im ersten Fall auf 73%, im zweiten Fall nur auf 92% abgenommen, während S_7 auf 21 bzw. 6% und S_6 auf 8 bzw. 2% angestiegen waren.

Nimmt man an, daß die photochemische Zersetzung von CS_2 und von S_8 voneinander unabhängig sind, dann kann man die gemessenen Konzentrationen c_i' von S_8 , S_7 und S_6 um die von CS_2 stammenden Anteile korrigieren. Die dadurch erhaltenen niedrigen Konzentrationen c_i können mit der Anfangskonzentration c_0 verglichen werden: die Differenz

zwischen c_0 und Σc_i ergibt die Masse des Polymerschwefels, der in der Lösung suspendiert ist. Auf diese Weise wurden die Werte in Tab. I erhalten, die zeigen, daß bei einer Bestrahlungsdauer von 2–6 h zwischen 4 und 12% des eingesetzten Schwefels als S_{∞} vorliegen. Dieser Schwefel S_{∞} liegt teilweise in der Lösung suspendiert vor, teilweise setzt er sich mit dem CS_x ($x < 2$) als gelber bis braungelber Belag auf dem Kühlmantel der Lampe ab. Nach dem Abkratzen und Trocknen hatte ein solcher Belag einen Kohlenstoffgehalt von $4 \pm 0,5\%$ ($H: < 0,2\%$).

Tab. I. Ausbeute an Polymerschwefel (S_{∞}) bei der Photolyse von S_8 in CS_2 bei verschiedenen Anfangskonzentrationen. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf die anfangs eingesetzte S_8 -Masse im Reaktionsvolumen von 230 ml; c_0 = Anfangskonzentration, t = Bestrahlungsdauer.

Photolyse Nr.	c_0 (mg/l)	t (h)	S_{∞} (mg)	S_{∞} (%)
1	535	1	5	4,3
		2	6	5,0
		3	6	5,1
		4	7	5,9
		5	9	7,0
		6	11	8,8
2	402	1	5	5,2
		2	6	6,5
		3	8	8,4
		4	8	8,8
		5	10	10,8
		6	11	12,1
3	5176	1	34	2,8
		2	58	4,9
		3	66	5,6
		4	86	7,2
		5	87	7,3
		6	92	7,7
4	25563	1	159	2,7
		2	220	3,7
		3	291	5,0
		4	424	7,2
		5	478	8,1
		6	451	7,7

Bestrahlung von S_6

S_6 wurde bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen bestrahlt (177 und 394 mg/l). Da aber bei der geringeren Konzentration der Einfluß des aus dem CS_2 gebildeten Schwefels schon nach 2 h Bestrahlungsdauer merklich ist, werden hier nur die Ergebnisse für die höhere Konzentration diskutiert. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, wird S_6 innerhalb von

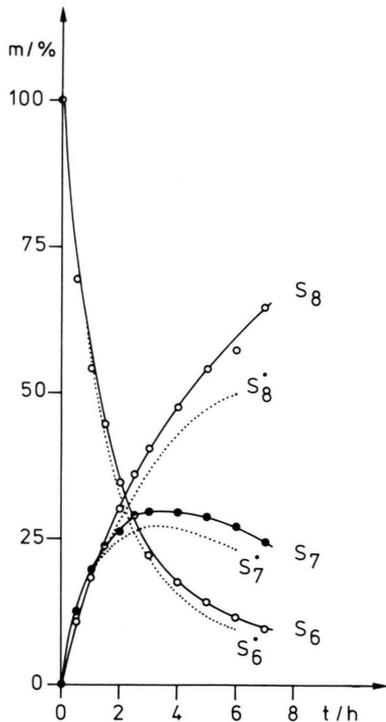


Abb. 5. Gemessene (Kreise) und korrigierte Konzentrationen (punktiert) von S_6 , S_7 und S_8 während der Bestrahlung von S_6 in CS_2 bei einer Anfangskonzentration von 394 mg/l. Die Differenz zwischen den ausgezogenen und den punktierten Kurven jeweils einer Molekülsorte gibt den aus dem CS_2 stammenden Anteil dieses Schwefelringes wieder.

2 h zu zwei Dritteln in hauptsächlich S_7 und S_8 umgewandelt. Die S_7 -Konzentration geht bei ca. 3 h durch ein Maximum, d. h. S_7 ist ein Zwischenprodukt der Reaktion $S_6 \rightarrow S_8$; ähnliches gilt für S_9 , S_{10} und S_{11} , deren höchster Anteil jedoch nur bei 2% (S_9), 1% (S_{10}) bzw. 0,2% (S_{11}) der eingesetzten Schwefelmenge liegt. Außerdem wurden kleine Mengen S_{12} (1%), S_{14} (0,5%) und S_5 (0,1%) beobachtet.

Bestrahlung von S_7

S_7 ist im kristallinen Zustand bei 20 °C zersetzlicher als alle anderen festen Schwefelmodifikationen. Daher war es von Interesse, festzustellen, ob auch die photochemische Zersetzung beim S_7 rascher abläuft als bei anderen Ringen S_n . Abb. 6 zeigt die Umwandlung von S_7 in S_8 und S_6 bei einer Startkonzentration von 191,5 mg/l. Erst nach 4 h hatte die korrigierte S_7 -Konzentration auf $\frac{1}{3}$ des Anfangswertes abgenommen. Bemerkenswert ist, daß der S_5 -Anteil

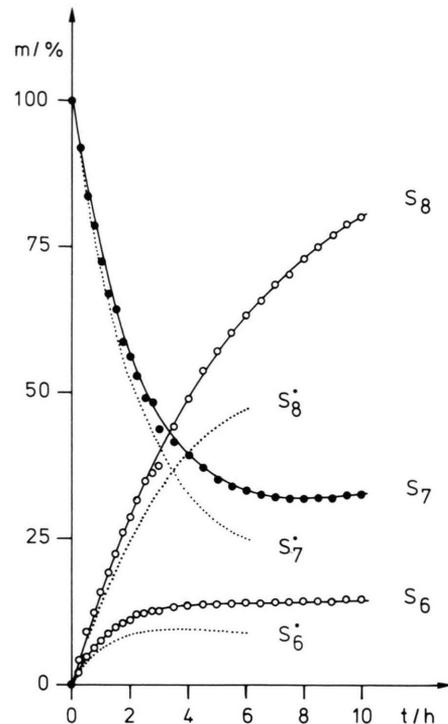


Abb. 6. Konzentrationsänderungen bei der Bestrahlung von S_7 in CS_2 (Anfangskonzentration 191 mg/l). Die bezüglich der CS_2 -Zersetzung korrigierten Gehalte (S_n^*) zeigen, daß nach ca. 8 h eine Art Gleichgewicht erreicht wird, d. h. der weitere Anstieg der gemessenen S_8 -Konzentration (Kreise) ist auf die photochemische CS_2 -Zersetzung (s. Abb. 2) zurückzuführen.

bei dieser Photolyse mit 1,8% (nach 9 h) den höchsten jemals beobachteten Wert erreichte. Nach 3 h hatte S_5 einen Anteil von 1,2% und nach 6 h von 1,4%. In Abb. 7 ist der Peak des S_5 neben denen von S_6 , S_7 , S_8 und S_9 zu sehen. Die Peakform von S_5 stimmt mit der von S_6 gut überein, mit zunehmender Retentionszeit wird die Halbwertsbreite der Peaks durch Diffusion in der Säule größer.

Bestrahlung von S_{10}

S_{10} wurde mit einer Anfangskonzentration von 173 mg/l bestrahlt, und überraschenderweise war schon nach 1 h alles S_{10} abgebaut und in S_8 , S_7 , S_6 und Spuren von S_5 umgewandelt (s. Abb. 8). Diese rasche Zersetzung liegt nicht nur daran, daß S_{10} (im Gegensatz zu den bisher behandelten Molekülen S_8 , S_6 und S_7) im photochemischen Gleichgewicht nur in Spuren vorhanden ist. Vielmehr muß man annehmen, daß S_{10} die Strahlung der Hg-Lampe besonders

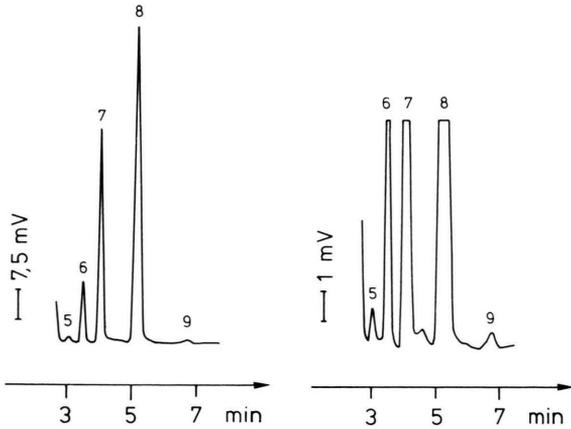


Abb. 7. Chromatogramme der bei der Bestrahlung von S_7 in CS_2 entstehenden Schwefelringmischung (gemessen bei zwei verschiedenen Detektorempfindlichkeiten). Zu sehen sind die Peaks von S_5 bis S_9 ; S_5 wird unmittelbar nach dem nicht eingezeichneten CS_2 -Peak eluiert. Bestrahlungszeit: 7,5 h; Retentionszeiten: S_5 2,67, S_6 3,12, S_7 3,59, S_8 4,58, S_9 5,93 min; Totzeit: 1,4 min.

gut absorbiert. S_7 und S_6 sind Zwischenprodukte der Umwandlung $S_{10} \rightarrow S_8$, wie aus den Konzentrationsmaxima beider Verbindungen bei ca. 1 h hervorgeht.

Bestrahlung von S_{12}

Die Bestrahlung von S_{12} ergab bei einer Anfangskonzentration von 159 mg/l eine überraschend langsame Zersetzung. Erst nach 7 h waren 50% des S_{12} zersetzt, und zwar zu S_8 , S_7 , S_6 sowie Spuren von S_5 und S_9 (jeweils <1%), deren Konzentrationen mit der Zeit langsam zunahm (s. Abb. 9). Wegen der langsamen Zersetzung und der niedrigen Startkonzentration war der Anteil des aus dem CS_2 entstandenen Schwefels erheblich. Nach 4 h enthielt die Lösung bereits mehr aus CS_2 entstandenen Elementarschwefel als in Form von S_{12} ursprünglich zugesetzt worden war. Daher weichen die gemessenen und korrigierten Konzentrationen in Abb. 9 erheblich voneinander ab. Dennoch ist aus Abb. 9 klar

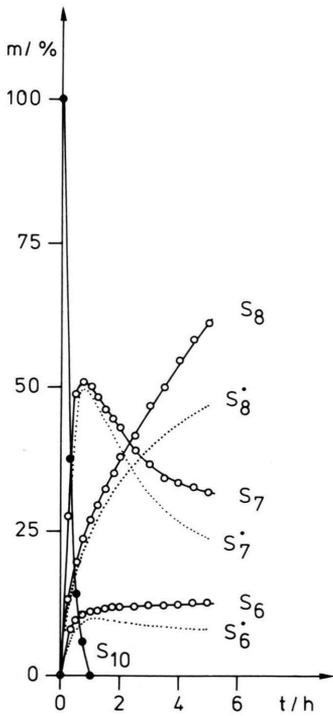


Abb. 8. Änderung der Gehalte an S_6 , S_7 , S_8 und S_{10} während der Bestrahlung von S_{10} in CS_2 bei einer Anfangskonzentration von 173 mg/l. Nach 1 h Bestrahlungsdauer war kein S_{10} mehr nachweisbar. Zur gleichen Zeit erreicht die S_7 -Konzentration ein Zwischenmaximum, d.h. ab $t = 1$ h handelt es sich im wesentlichen um die Photolyse von S_7 .

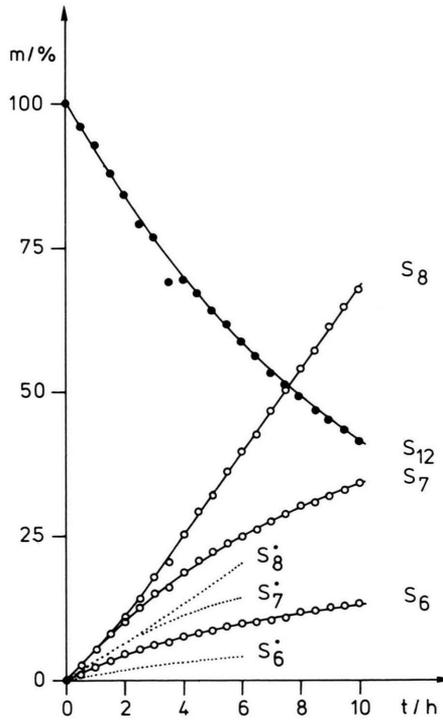
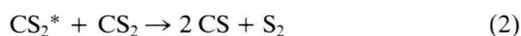


Abb. 9. Photolyse von S_{12} in CS_2 (Anfangskonzentration 159 mg/l), bei der S_{12} sehr langsam in S_8 , S_7 und S_6 umgewandelt wird (punktierter Linien). Wegen der geringen S_{12} -Konzentration trägt die CS_2 -Zersetzung erheblich zur Bildung von S_8 , S_7 und S_6 bei.

erkennbar, daß S_{12} nach S_8 der photochemisch in CS_2 beständigste der hier untersuchten Schwefelringe ist.

3. Diskussion

Die photochemische Zersetzung von CS_2 ist ausgiebig untersucht worden [14]. CS_2 absorbiert bei Wellenlängen < 430 nm und geht über angeregte Moleküle CS_2^* in CS , C_3S_2 , S_2 und polymeres CS_x ($x < 2$) über:

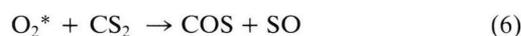


Auch das rot gefärbte C_3S_2 polymerisiert photochemisch zu einem rotbraunen bis schwarzen Material. In Gegenwart von O_2 entsteht außerdem SO_2 [15]:



Die photochemische Zersetzung von Elementarschwefel im festen Zustand erfordert ebenfalls Strahlung der Wellenlänge < 420 nm [2], weswegen bei unseren Versuchen beide Prozesse miteinander konkurrieren. Die intensive UV-Absorption des CS_2 erklärt, warum die S_8 -Zersetzung bei Verwendung eines großen Reaktionsgefäßes langsamer wird, da offenbar nur in der Nähe des Hg-Strahlers genügend Photonen mit $\lambda < 420$ nm vorhanden sind, während sie im übrigen Volumen durch das Lösungsmittel absorbiert werden.

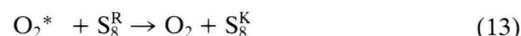
Die Beschleunigung sowohl der CS_2 - als auch der S_8 -Zersetzung durch O_2 ist überraschend, da man im Falle des CS_2 wegen der Konkurrenz der Reaktionen (2) und (5) in Gegenwart von Luft eher eine langsamere Schwefelbildung erwarten sollte. Man muß daher annehmen, daß entweder angeregtes O_2 mit CS oder CS_2 oder angeregtes CS mit O_2 reagiert, wodurch einerseits weiterer Schwefel entsteht [Reaktion (7)] und andererseits die Rückreaktion (10), die Schwefel verbraucht, an Bedeutung verliert:



Die homolytische Ringöffnung von S_8 -Molekülen erfordert nur 148 kJ/mol [16]; daher sind außer der direkten Photolyse (11) ($R = \text{Ring}, K = \text{biradikalische Kette}$)

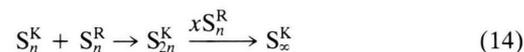


auch folgende Reaktionen denkbar:



Für O_2^* kommt z. B. Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$) in Frage, der um 155 kJ/mol energiereicher als $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ist. Dadurch könnte die schnellere Zersetzung von S_8 in Gegenwart von O_2 erklärt werden. Die homolytische Dissoziation von S_6 und S_7 erfordert nur 124 bzw. 127 kJ/mol, und auch für alle anderen Schwefelhomocyclen sind niedrigere Werte als beim S_8 zu erwarten.

Nach den Startreaktionen (11), (12) und (13) muß man annehmen, daß nach Gl. (14) ein Kettenwachstum bis zum polymeren Schwefel eintritt, der aus der Lösung ausfällt:



Von den radikalischen Ketten spalten sich aber gleichzeitig Ringe aller Größen ab, wobei aus rein geometrischen Gründen S_8 und S_7 bevorzugt sind, gefolgt von S_6 , S_9 , S_{10} , S_{12} und S_5 :



Auf diese Weise wird z. B. bei der Photolyse von S_{10} zunächst eine höhere S_7 - und S_6 -Konzentration erreicht, als dem photochemischen Gleichgewicht entspricht. Ähnliches wurde bei der langsamen Auflösung von polymerem Schwefel in CS_2 bei 20 °C beobachtet, bei der ebenfalls bevorzugt S_8 und S_7 neben S_6 , S_9 und S_{12} entstehen [17].

Die untersuchten Schwefelhomocyclen können nach zunehmender photochemischer Zersetzlichkeit in folgende Reihe geordnet werden: $S_8 < S_{12} < S_7 < S_6 < S_{10}$. Diese Reihe weicht erheblich von der thermischen Zersetzlichkeit im festen Zustand bei 20 °C ab, die folgendermaßen lautet: $S_8 < S_{12} < S_6 < S_{10} < S_7$ [17]. Insbesondere die hohe Empfindlichkeit von S_{10} macht es notwendig, Lösungen dieser Verbindung vor Licht zu schützen.

Das von uns beobachtete photochemische Gleichgewicht von S_8 , S_7 und S_6 ist dem thermischen Gleichgewicht dieser Verbindungen in der Schmelze

[18] vergleichbar, jedoch sind die relativen Anteile (in % des Gesamtschwefels) von S_7 und S_6 viel höher als in der Schmelze. Eine präparative Isolierung von reinem S_7 aus bestrahlten S_8 -Lösungen ist uns allerdings nicht gelungen.

Im Laufe dieser Arbeit wurde erstmals das Molekül *cyclo-S₅* beobachtet, das vor allem in verdünnten Lösungen von S_7 nach mehrstündigem Bestrahlen auftritt, und zwar in einer stationären Konzentration. Die Retentionszeit und der $\ln k$ -Wert von S_5 entsprechen dem durch Extrapolation von den Werten des S_{10} , S_9 , S_8 , S_7 und S_6 erhaltenen Erwartungswerten. Die gesamte S_5 -Menge von maximal 1,8% des vorhandenen Elementarschwefels reicht für eine präparative Isolierung allerdings nicht aus. Bei dem dem S_5 zugeordneten Peak kann es sich nicht um C_3S_2 , COS oder SO_2 handeln, da ersteres auch bei der Photolyse von reinem CS_2 auftreten müßte, bei der S_5 nur spurenweise entsteht; SO_2 wird vor dem CS_2 eluiert, da es in Methanol sehr gut löslich ist und an der unpolaren stationären Phase nicht adsorbiert wird; ebenso wird COS als kleineres und polares Molekül vor dem CS_2 eluiert.

Die hier erhaltenen Ergebnisse erklären jetzt die früheren Befunde [10], daß bei der Bestrahlung von S_8 -Lösungen Moleküle entstehen, die mit Triphenylphosphan schneller reagieren als S_8 und die im Elektronenspektrum nachweisbar sind. Sowohl S_6 und S_7 als auch S_{12} (und wahrscheinlich alle S_n ($n \neq 8$)) reagieren mit Phosphanen R_3P rascher als S_8 [19] und die UV-VIS-Spektren von gelöstem S_6 , S_7 , S_9 , S_{10} und S_{12} unterscheiden sich deutlich von dem des S_8 [20].

4. Experimentelles

Chemikalien: Käufliches S_8 (DAB 6) wurde aus CS_2 umkristallisiert. S_6 , S_7 , S_{10} und S_{12} wurden nach Literaturverfahren [21] hergestellt, aus CS_2 umkristallisiert und ihre Reinheit mit HPLC [12, 13] über-

prüft, wobei Lösungen von 500 mg/l CS_2 injiziert wurden, um auch spurenweise vorhandene andere Schwefelringe zu erfassen. CS_2 (technisch) wurde über Phosphor-V-oxid jeweils frisch destilliert; mit analysenreinem CS_2 (Merck) wurden identische Ergebnisse erhalten. Die Elutionsmittel Methanol (Promochem, Chrom AR) und Cyclohexan (Merck zur Analyse) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, jedoch im Vakuum und Ultraschall entgast.

Geräte: Die Quecksilberhochdruck-Labortauchtampe (Heraeus TQ 150, 150 Watt) lieferte im Bereich 200–600 nm einen Strahlungsfluß von 47 W und wurde mit Wasser gekühlt. Die HPLC-Apparatur und -Meßtechnik sind an anderen Stellen bereits beschrieben worden [12, 13, 17, 18]. Als mobile Phase wurde Methanol/Cyclohexan (90/10 v/v), als stationäre Phase Octadecylsilan (Waters Radial-Pak 10 C 18 in einem RCM-100-Modul mit Guard-Pak) verwendet (Durchsatz 2 ml/min, Säulenvordruck 2–6 MPa, Totzeit 1,4 min). Während der Versuche mit 230 ml Reaktionslösung verringerte sich das Volumen durch Probennahme um ca. 25 ml, was auf die Ergebnisse keinen Einfluß hatte, da mit der HPLC Konzentrationen und nicht absolute Mengen gemessen werden.

Zur Kalibrierung des chromatographischen Systems wurden von jeder rein verfügbaren Schwefelsorte (S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{12}) Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt und chromatographisch gemessen. Die Peakflächen A erwiesen sich bei konstanter Retentionszeit als linear abhängig von der Konzentration c_i , und zwar für $c_i \leq 500$ mg/l (Probenschleifenvolumen: 10 μ l). Da der Anstieg (b) der Geraden $A = a + b \cdot c_i$ systematisch von der Ringgröße n abhängt [13], konnten entsprechende Funktionen $A = f(c_i)$ für die anderen Molekülsorten durch Interpolation abgeleitet werden [13].

Wir danken Frau K. George und Herrn D. Elsholz für ihre Mitarbeit bei den Versuchen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung mit Sachmitteln.

- [1] 110. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 109. Mitteilung s. R. Steudel, in D. Sowerby and L. Haiduc (Herausg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2, p. 737, Academic Press, London (1987).
- [2] R. Steudel, G. Holdt und A. T. Young, *J. Geophys. Res.* **91**, 4971 (1986) und darin zitierte Literatur.
- [3] S. R. Elliott, *J. Phys.* **42**, C4-387 (1981).
- [4] G. Nishijima, N. Kanamaru und K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 1151 (1976).
- [5] S. Oda, M. A. Kastner und E. Wasserman, *Phil. Mag.* **B 50**, 373 (1984).
- [6] R. Steudel, K. Zink und J. Albertsen, *J. Phys. Chem.*, in Vorbereitung.
- [7] M. A. Lallemand, *Compt. Rend. Hebd. secan. Acad. Sci.* **70**, 182 (1870).
- [8] G. A. Rankin, *J. Phys. Chem.* **11**, 1 (1907).
- [9] A. Wigand, *Z. Phys. Chem.* **77**, 423 (1911).
- [10] P. Bartlett und G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3710 (1956).

- [11] P. Bartlett, A. K. Colter, R. E. Davis und W. R. Roderick, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 109 (1961).
- [12] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel und T. Freyholdt, *Angew. Chem.* **93**, 402 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 394 (1981).
- [13] R. Strauss und R. Steudel, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **326**, 543 (1987).
- [14] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Teil D4, S. 152, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- [15] M. De Sorgo, A. Y. Yarwood, O. P. Strausz und H. E. Gunning, *Can. J. Chem.* **43**, 1886 (1965).
- [16] R. Steudel, *Phosphorus Sulfur* **16**, 251 (1983).
- [17] R. Steudel, S. Paßlack-Stephan und G. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517**, 7 (1984).
- [18] R. Steudel, R. Strauss und L. Koch, *Angew. Chem.* **97**, 58 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 59 (1985).
- [19] F. Fehér und D. Kurz, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1089 (1969).
- [20] R. Steudel und D. Jensen, unveröffentlicht.
- [21] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102**, 149 (1982).