

## UV- und IR-Absorption von Kohlenstoffdiselenid

E. TREIBER, J. GIERER, J. REHNSTRÖM  
und K. E. ALMIN

Aus dem Centrallaboratorium der  
schwedischen Celluloseindustrie und dem  
schwedischen Holzforschungsinstitut,  
Stockholm, Schweden

Für Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, war es notwendig, Kohlenstoffdiselenid ( $\text{CSe}_2$ ) in grösserer Menge und grosser Reinheit darzustellen. Die Tatsache, dass wir so ein sehr reines Produkt zur Verfügung hatten, veranlasste uns, das bisher unbekannte Absorptionsverhalten im UV und IR zu untersuchen, worüber hier kurz referiert wird. Vorliegende Kurzmittteilung schliesst sich einer älteren Arbeit des einen von uns an<sup>1,2</sup>, worin die UV-Absorption von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid studiert wurde.

**Das ultraviolette Absorptionsspektrum.** Kohlenstoffdiselenid, gelöst in Heptan, zeigt, wie erwartet, in Analogie zum Schwefelkohlenstoff 2 Absorptionsbanden im UV ( $2\ 660\ \text{mm}^{-1} = 376\ \mu$  und  $4\ 115\ \text{mm}^{-1} = 243\ \mu$ ). Beide Maxima sind gegenüber den analogen des Schwefelkohlenstoffs um  $\approx 600\ \text{mm}^{-1}$  gegen rot verschoben (Abb. 1). Die langwelligere Absorptionsbande dürfte vermutlich auch hier — wie beim  $\text{CS}_2$  — als verbotener, angeregter Elektronenzustand interpretiert werden<sup>1</sup>, der allerdings gegenüber  $\text{CS}_2$  an Übergangswahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die kurzwellige Bande darf dem  $\text{CSe}$ -Chromophor zugeordnet werden.

**Die Infrarotabsorption.** In Abb. 2 sind nun die analogen IR-Spektren von flüssigem  $\text{CSe}_2$  und  $\text{CS}_2$  wiedergegeben. Wie zu erwarten zeigen auch im IR beide Spektren sehr grosse Ähnlichkeit, wenn man von der Verschiebung zu niedriger Wellenzahl im  $\text{CSe}_2$ -Spektrum absieht. Die bei  $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$  beobachtbare Bande des  $\text{CSe}_2$  besteht aus mindestens 3 getrennten Vibrationen und rührt offenbar von den Valenzschwingungen der  $\text{C}=\text{Se}$ -Bindung her. Diese Bande ist also analog der  $\text{CS}_2$ -Bande bei  $1\ 523\ \text{cm}^{-1}$ .

**Experimentelles.** Die Herstellung von Kohlenstoffdiselenid erfolgte in Anlehnung an die

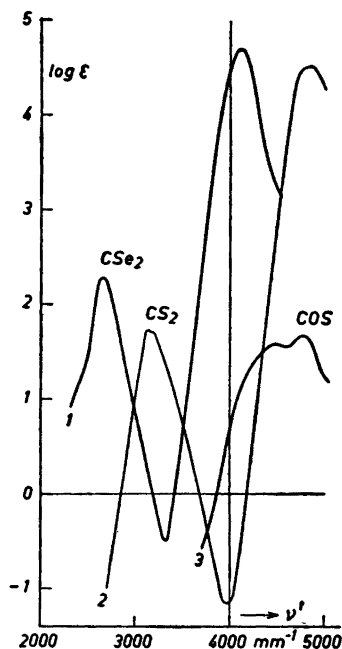


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von: Kurve 1:  $\text{CSe}_2$ , Kurve 2:  $\text{CS}_2$ <sup>2</sup>, Kurve 3:  $\text{COS}$ <sup>1</sup>.

von Ives u. Mitarb.<sup>3</sup> beschriebene Methode durch Einwirkung von Methylenechloriddämpfen auf schwach glühendes metallisches Selen. Die von uns verwendete Apparatur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde das reichlich mit dem Gasstrom übergehende Selen wieder in den Reaktionsprozess zurückgeführt. Das im Kolben 3 kondensierte Substanzgemisch wurde nach Abfiltrierung des Selen einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Methylenechlorid-Phase, die das Kohlenstoffdiselenid gelöst enthält, wurde abgetrennt, mit Natriumkarbonat sicc. getrocknet und im Vakuum bei  $\approx 130\ \text{mm Hg}$  fraktioniert. Kohlenstoffdiselenid — ein gelb gefärbtes Öl von äusserst widerlichem Geruch, die Schleimhäute reizend — wurde hierauf durch mehrfache Fraktionierung im Vakuum bei  $110\text{--}115\ \text{mm Hg}$  ( $K_p \approx 66\text{--}67^\circ\text{C}$ ) über  $\text{Hg}$ -Metall und festem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  p.a. bis zur optischen Konstanz gereinigt.

In ähnlicher Weise erfolgte die Reinigung auf optische Konstanz von p.a. Schwefelkohlenstoff<sup>2,4</sup>.

Die Reinigung von Heptan als optisch durchlässiges und inertes Lösungsmittel erfolgte in

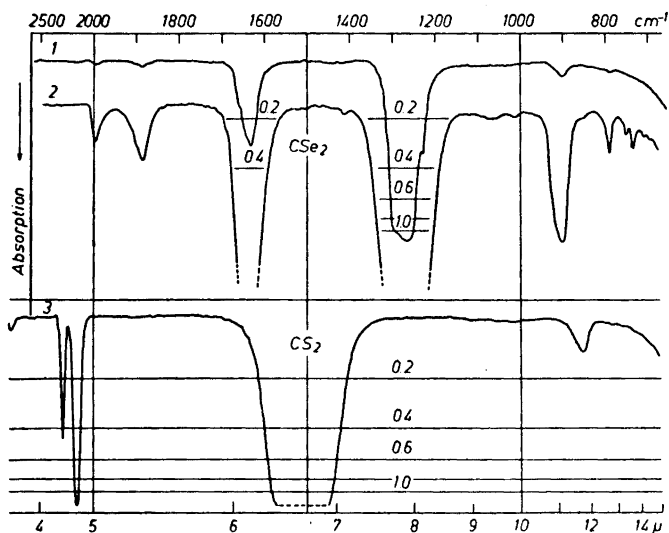


Abb. 2. Infrarotspektrum von  $CSe_2$  (Kurve 1 und 2) und  $CS_2$  (Kurve 3). (Kurve 1:  $CSe_2$ -Flüssigkeitsfilm zwischen zwei zusammengedrückten Steinsalzplättchen; Kurve 2 und 3 flüssige Substanz in einer 0,1 mm Küvette.)

Anlehnung an übliche Reinigungsmethoden<sup>4</sup> durch Schütteln von Heptan mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Silbersulfat, Waschen mit Wasser, alkal. Permanganatlösung und Wasser. Das abgetrennte Heptan wurde hierauf unter Zusatz von entsprechend gereinigtem Natriummetall fraktioniert; es erwies

sich im gesamten, durch das Beckman-Spektrophotometer erfassbaren UV-Bereich als durchlässig.

Die IR-Aufnahme erfolgte in einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Mod. 21 mit Steinsalzprisma. Für die Benutzung des Instruments danken wir Herrn Laborator A. Johansson von der analytisch-chemischen Abteilung der techn. Hochschule Stockholm.

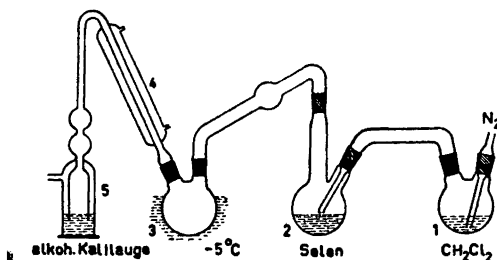


Abb. 3. Schema der Darstellungsapparatur.

1. Treiber, E. und Koren, H. *Monatsh.* **82** (1951) 1109.
2. Treiber, E., Lang, W. und Mader, E. *Holzforsch.* **8** (1954) 97. Vgl. auch Treiber, E., Porod, G. und Lang, W. *Österr. Chem. Ztg.* **53** (1952) 162.
3. Ives, D. J. G., Pittman, R. W. und Wardlaw, W. *J. Chem. Soc.* **1947** 1080.
4. Vgl. Pestemer, M. *Angew. Chem.* **63** (1951) 118.

Eingegangen am 23. April 1957.