

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER UMWANDLUNGSKINETIK VON KETTEN IN AMORPHEM SCHWEFEL

W. Swiatkowski

Fakultät für Prozesstechnik und Umweltschutz der Technischen Hochschule,
Wólczańskastrasse 175, 90 – 924 Łódź, Polen

(Eingegangen am August 21, 1994)

Abstract

The transformation of the chains in the amorphous sulphur was investigated by calorimetric method at the temperature range from 288 to 303 K. The results satisfy the equation $X = 1 - \exp[-(kt)^z]$ (X – transformation degree, t – time, k and z – constants). It was found that the z values increase vs. the temperature. The activation energy is equal to $E = 21$ kJ/mol with standard deviation 5 kJ/mol.

The results were explained on the basis of the theory of the nucleation and the growth of the nuclei.

Keywords: amorphous sulfur, kinetics

Einleitung

Durch rasche Abkühlung der Schwefelschmelze entsteht ein amorphes Produkt. Diese Modifikation enthält lange Ketten S_n ($n =$ bis 12000), S_8 -Ringe und geringe Mengen von anderen Ringen (S_6, S_7, S_9 usw.) [1]. Der Gehalt an S_n – Ketten hängt von der Temperatur T_f der Schwefelschmelze ab, wobei deren Massenbruch bei $T_f = 432$ K von etwa 0.03 auf 0.4 sprunghaft zunimmt [2–5].

Es wurde entdeckt, dass sofort nach dem Entfrosten der erstarrten Schwefelschmelze bei Zimmertemperature schnell eine exotherme Umwandlung der Ketten in der amorphen Probe verläuft [6]. Dieser Prozess bleibt noch wenig erkannt. Vermutlich während obiger Umwandlung entstehen kleine Ringe, besonders S_8 -Ringe. Frühere DTA Untersuchungen scheinen zu zeigen, dass dafür eine parallele Lage der Ketten und entsprechende Anordnung der S – Atome notwendig ist [6].

Um obige Umwandlung besser zu erkennen, wurde die Kinetik in dieser Arbeit mit der kalorimetrischen Methode untersucht.

Experimenteller Teil

Das verwendete Kalorimeter bestand aus einem Kupfergefäß (30 mm hoch, Durchmesser 6 mm), das in einer thermostatischen metallischen Hülle auf einem Teflonständer angebracht wurde. Die Hüllentemperatur war in Grenzen ± 0.002 K stabil (ähnlich wie in [7, 8]). Die Gefäßtemperatur T wurde bezogen auf die Hüllentemperatur mit einem Cu-Konstantan Thermoelement gemessen. Experimentell wurde festgestellt, daß dessen Empfindlichkeit $3.76 \cdot 10^{-5}$ V/K betrug. Zur Messung der Thermokraft wurde ein Schreibgerät "Nanorac" (Sefram, Frankreich) verwendet.

Mittels eines elektrischen Heizkörpers wurde die Wärmekapazität K_g des Kalorimetergefäßes bestimmt. Im Bereich von 288 bis 313 K war sie von der Temperatur unabhängig. Der mittlere K_g - Wert betrug 3.32 J/K mit einem mittleren Fehler von 0.06 J/K.

Zum Einwerfen der untersuchten Probe ins Kalorimeter diente ein langes Metallröhrchen, das tief am Gefäß aufgesetzt wurde [7].

Ausser der Schwefelprobe wurden auch Messingplättchen ins Kalorimetergefäß eingesetzt, damit die summarische Wärmekapazität K in jedem Falle 4.19 J/K war [6].

Unmittelbar vor dem Einwerfen der Probe wurde ein warmes Metallstäbchen für einige Zeit ins Kalorimetergefäß eingelegt, um seine Temperatur um etwa 4 Grad zu erhöhen. Eine derartige Vorbereitung des Kalorimeters ermöglichte ein schnelleres Erwärmen der eingeworfenen sehr kalten Probe auf Messungstemperatur.

Der in einer Glasampulle eingeschlossene Schwefel wurde 2 Stunden lang bei $T_f = 443$ K umgeschmolzen und in flüssigem Stickstoff eingeworfen [6]. Nach dem Herausnehmen aus dem Kühlbad wurde die Probe mit Watte rasch abgewischt und durch das Röhrchen ins Kalorimetergefäß eingesetzt. Als die Gefäßtemperatur etwa 2 Grad niedriger als die Thermostattemperatur war, wurde das Röhrchen entfernt. Im allgemeinen wurde die kalorimetrische Messung nach etwa 20 Sekunden nach dem Herausnehmen der Probe aus flüssigem Stickstoff begonnen.

Nach Beendigung des untersuchten Prozesses wurde das Gefäß durch Berührung mit einem kalten metallischen Stäbchen um etwa 3 Grad abgekühlt. Die danach registrierte Erwärmungskurve wurde zur Berechnung der Kalorimeterkonstante β ausgewertet. Im Bereich von 288 bis 313 K war diese Konstante von der Temperatur unabhängig. Ihr mittlerer Wert betrug $\beta = 0.155 \text{ Min}^{-1}$, mit einem mittleren Fehler von 0.0015 Min^{-1} .

Ergebnisse

Die bei $T_f = 443$ K umgeschmolzenen Proben wurden bei 288, 293, 298 und 303 K untersucht. Die verwendeten Spannungsmessbereiche waren bei

obigen Temperaturen verschieden. Unter Berücksichtigung der Thermoelementempfindlichkeit $3.76 \cdot 10^{-5}$ V/K wurde berechnet, dass bei diesen Temperaturen 1 Millimeter auf der Registrierskala einer Temperaturänderung von 0.0053, 0.0106, 0.0106 und 0.0266 grad entsprach. Die Vorschubgeschwindigkeiten des Papiers waren dementsprechend gleich 25, 50, 50 und 100 mm/Min.

Für die bei 288 und 303 K untersuchten Proben wurden beispielsweise die registrierte Gefäßtemperatur $T = n \cdot a$ (n – Abweichung der Schreibfeder auf der Registriergeräteskala) in Abhängigkeit von der Zeit t angezeigt (Abb. 1). Die im Zeitraum von 0 bis t abgegebene Wärme Q_t (in J/g) wurde aus folgender Formel berechnet:

$$Q_t = \frac{K}{m} \left[T_t - T_o + \beta \int_0^t T dt \right] \quad (1)$$

wo T_o und T_t die Temperaturen T zur Zeit $t = 0$ und in einem beliebigen Moment t und m die Schwefeleinwaage sind. Das Integral in obiger Gleichung wurde durch graphische Integration der Kurve $T = f(t)$ (Abb. 1) berechnet.

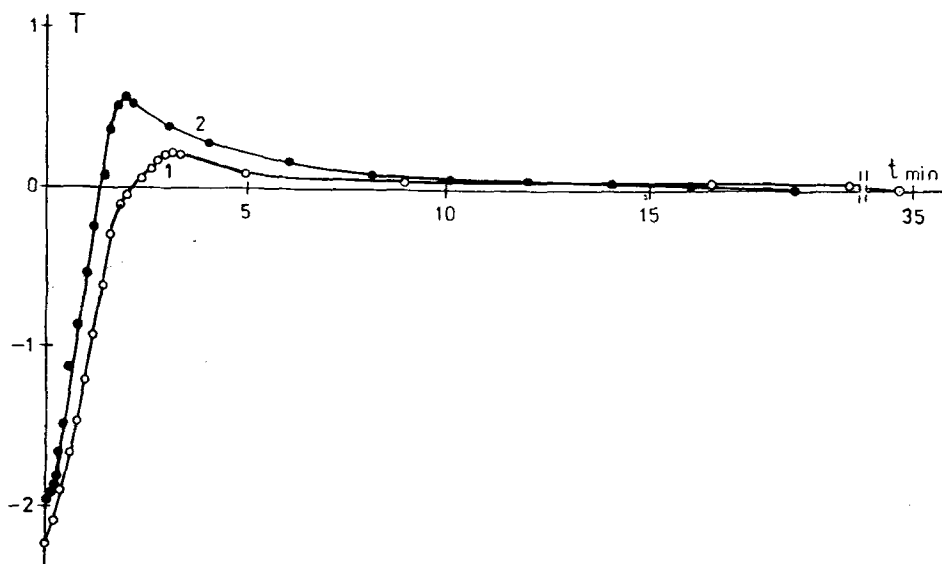


Abb. 1 Experimentale Kurven für die Umwandlung der Ketten bei Temperaturen 288 (1) und 303 K (2)

Nach Prozessende ($t = \infty$) ist $T_t = 0$ und aus Formel (1) erhält man die gesamte abgegebene wärme Q .

Der Umwandlungsgrad X beträgt:

$$X = \frac{Q_t}{Q} \quad (2)$$

In Abb. 2 wurden die Kurven $X = \varphi(t)$ für die bei 288 und 303 K untersuchten Proben angezeigt.

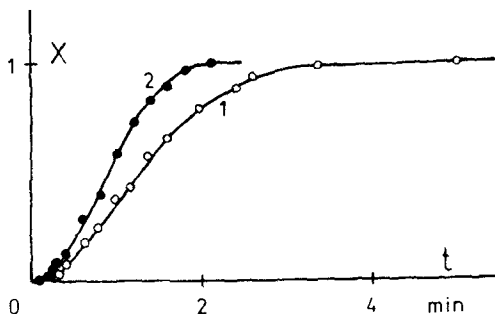


Abb. 2 Die Umwandlungsgrade X in Abhängigkeit von Zeit t für die Umwandlung der Ketten bei Temperaturen 288 (1) und 303 K (2)

Um die Ergebnisse in mathematischer Form darzustellen, wurde die Gleichung von Avrami und Jerofiejew [9, 10] ausgewählt:

$$X = 1 - \exp[-(kt)^z] \quad (3)$$

oder nach Logarithmieren:

$$\log [-\log (1 - X)] = z \log k + z \log t - \log 2.303 \quad (4)$$

wo k und z Konstanten und \log den dekadischen Logarithmus bedeuten. Die in Abb. 3 dargestellten linearen Funktionen zeigen an, dass sie die Ergebnisse obiger Gleichung erfüllen (im allgemeinen in den Grenzen der X - Werte von etwa 0.06 bis 0.85). Die aus Formel (3) berechnete z - und $\log k$ - Werte wurden für alle untersuchten Proben in Abb. 4 und 5 angegeben.

Die z - Konstanten nehmen mit der Prozesstemperatur leicht zu. Der berechnete Koeffizient der linearen Regression für die Funktion $z = f(T)$ beträgt $b = 0.046 \text{ K}^{-1}$. Die Standardabweichung S_b des b - Wertes wurde aus Formel erhalten:

$$S_b = \frac{\sum_{j=1}^f (y_j - \bar{y}) - b^2 \sum_{j=1}^f (x_j - \bar{x})}{(f - 2) \sum_{j=1}^f (x_j - \bar{x})} \quad (5)$$

wo j – Messungsnummer, f – Messungsanzahl, x_j und y_j – dementsprechend unabhängige und abhängige Variablen, \bar{x} und \bar{y} – ihre mittleren Werte bedeuten.

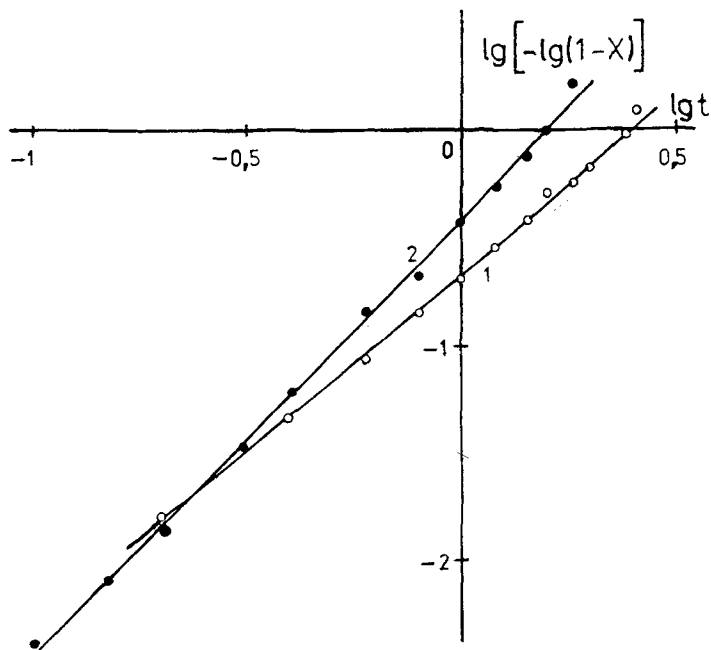


Abb. 3 Den Kurven von Abb. 2 entsprechendes Diagramm $\lg[-\lg(1 - X)]$ vs. $\lg t$

Die S_b – Abweichung beträgt 0.012 K^{-1} . Aus der Tabelle von Student erfolgt, dass für eine Sicherheitswahrscheinlichkeit von 0.01 der b – Wert nicht gleich Null ist.

Für die Abhängigkeit $\log k = \Phi(T^{-1})$ (Abb. 5) beträgt der Koeffizient der linearen Regression $b = -1.08 \cdot 10^3 \text{ K}^1$ mit der Abweichung $S_b = 0.26 \cdot 10^3 \text{ K}^1$. Diese Funktion ist also sogar für eine Sicherheitswahrscheinlichkeit von 0.001 nicht zufällig. Nach dem Multiplizieren der b – und S_b – Werte mit der Zahl

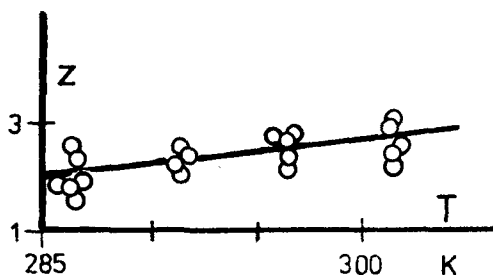


Abb. 4 Die z – Werte in Abhängigkeit von Prozesstemperatur

2.303 und der Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ wurde die Aktivierungsenergie $E = 21 \text{ kJ/mol}$ mit einer Standardabweichung von 5 kJ/mol erhalten.

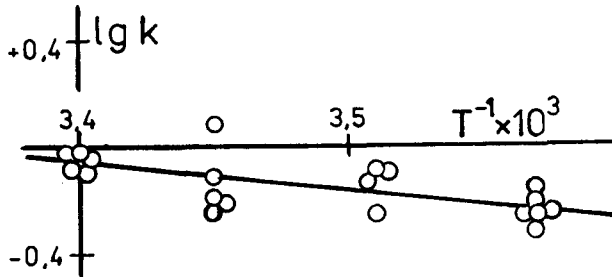


Abb. 5 Arrheniussche Gerade für die Umwandlung der Ketten in amorphen Schwefel

Man muß erwähnen, dass die Ergebnisse auch die Gleichung $\log X/(1-X) = kt + \text{const.}$ erfüllen. Diese wurde aber nicht ausgewertet, da sie wenig Kenntnisse über den Prozessmechanismus angibt. Dagegen werden folgende Gleichungen

- $1-(1-X)^n = kt$ mit $n = 1/2$ und $1/3$,
- $-\log(1-X) = kt + \text{const.}$ durch die Ergebnisse nicht erfüllt.

Diskussion

Man muß davon erinnern, dass die untersuchte Umwandlung in Stadien der Keimbildung und des Keimwachstums verläuft [6]. Ein dauerhafter Keim entsteht während einiger Folgeprozesse im Umwandlungszentrum, d.h. im Mikrogebiet, wo Fragmente der benachbarten Ketten mehr oder weniger parallel gelagert und ihre Atome entsprechend geordnet sind [6].

Die z - Konstante in Formel (3) ist gleich [9-11]:

$$z = i + \sum_1^3 \chi_h \quad (6)$$

wobei die Summanden i und χ_h unten beschrieben werden.

Die Grösse i hängt von Zahl der langsam verlaufenden Folgeprozesse ab, die für die Bildung eines dauerhaften Keimes im Umwandlungszentrum notwendig sind [11]. Der Summand χ_h ist der Potenzexponent in Gleichung [9-11]:

$$r_h = C_h(t - y)^{\chi_h} \quad (7)$$

wo r_h - Radius des wachsenden Keimes in einer bestimmten Raumrichtung, C_h - linearer Wachstumskoeffizient, t - betrachtete Prozessdauer, y - beliebige Zeit, in der sich ein Keim zu bilden beginnt, sind.

Die festgestellte Vergrößerung der z - Konstante in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 4) kann nach Formel (6) durch Zunahme des i - oder des χ_b - Wertes bewirkt sein. Zur Erklärung der Steigung der i - Grösse muß man bemerken, dass eine identische innere Struktur aller Zentren unmöglich zu sein scheint. Deswegen können die i - Werte verschieden sein. Zur Erleichterung der weiteren Betrachtungen kann man die Zentren so gruppieren, daß jede Gruppe nur einem i - Wert entspricht. Die Gruppen sollen je N_1, N_2, N_3 , usw. Zentren enthalten, denen verschiedene Werte i_1, i_2, i_3 , usw. entsprechen. Je schlechter die Zentriermanordnung ist, die Zahl i_p ($p = 1, 2, 3 \dots$ usw.) desto grösser muss sein. Es wurde hier angenommen, dass die Werte $i_1 < i_2 < i_3 < \dots$ usw. betragen.

Weiter scheint es zulässig anzunehmen, dass, je weniger die innere Zentrumstruktur geordnet ist, die Energiebarriere E_p der Keimbildung desto höher wird, d.h. die Aktivierungsenergie E_p nimmt in Abhängigkeit von der i_p - Zahl zu. Der Ungleichung $i_1 < i_2 < i_3 < \dots$ entsprechen also die Werte $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$ usw.

Für die Keimbildung ist die energetische Aktivierung des Zentrums unbedingt notwendig. Die Zahl N_p' von energetisch aktivierten Zentren wird durch folgende Formel angegeben:

$$N_p' = N_p \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (8)$$

wo N_p - ganze Zahl der Zentren in der Gruppe, der die bestimmten Werte i_p und E_p entsprechen, R - Gaskonstante sind.

Die obigen Annahmen lassen die Zunahmen des i - und folglich des z - Wertes wie folgt erklären. Bei einer Temperatur beträgt die Anzahl von aktivierten Zentren N_1', N_2', N_3' , usw., denen die Werte $i_1 < i_2 < i_3 < \dots$ entsprechen. Der entdeckbare i - Koeffizient ist eine "Resultierende" der obigen N_p' - und i_p - Werte ($p = 1, 2, 3 \dots$). Bei höherer Temperatur ist die Anzahl von den aktivierten Zentren grösser und beträgt N_1'', N_2'', N_3'' usw. Im Falle $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$ usw. folgt aus Formel (8), dass

$$\frac{N_1''}{N_1'} < \frac{N_2''}{N_2'} < \frac{N_3''}{N_3'} \text{ ist.}$$

Der Anteil der weniger geordneten Zentren am Umwandlungsablauf nimmt also zu. Da ihnen grössere i_p Werte entsprechen, werden neue " i - Resultierende" und folglich der z - Koeffizient grösser.

Obige Erklärung muß man durch zwei Bemerkungen ergänzen. Es scheint, dass alle Zentren früher oder später aktiviert werden müssen. Deshalb muß die " i - Resultierende" von der Temperatur unabhängig sein. Eine solche Vermu-

tung ist unbegründet. Während der Umwandlung nämlich wird ein Zentreil durch die wachsenden Keime, die nachfolgend Körner genannt werden, aufgenommen, ohne die Möglichkeit, am Prozess teilzunehmen. Je mehr dauerhafte Keime sich im Anfangszeitabschnitt bilden, was von der Temperatur abhängt, desto kleiner ist die Zahl von aufgenommenen Zentren. Die quantitative Zusammensetzung der Zentren, die an der Umwandlung teilnehmen, hängt also von der Temperatur ab.

Da während des Prozesses die Rolle der schlechter geordneten Zentren mit grösseren i_p - Werten zunimmt, ist weiter zu erwarten, dass auch die "i - Resultierende" und z - Wert während der Umwandlung steigen, d. h. man in Abb. 3 anstatt der Geraden hohle Kurven erhält. Dies muss aber nicht so sein, wenn die Gruppen mit den am besten angeordneten Zentren, denen die in einem engen Zahlbereich enthaltenen i_p - Werte entsprechen, zahlreich sind. In diesem Fall kann die Umwandlung unter Teilnahme dieser Zentren zu Ende gehen und eine zeitliche Zunahme des z - Wertes ist praktisch unentdeckbar.

Nach zweiter Erklärung kann die Steigung des z - Koeffizienten durch Zunahme des Summanden χ_h in Abhängigkeit von der Temperatur bewirkt sein. Dies bedeutet, dass eine Temperaturerhöhung nicht nur das Keimwachstum beschleunigt, sondern auch die Kornabmessungen vergrössert. Eine solche Abhängigkeit scheint in Wirklichkeit möglich zu sein. Die Ausgangs- und die Endphasen haben verschiedene physikalische Eigenschaften (z. B. Struktur, Dichte, usw.). Deshalb entstehen zwischen dem wachsenden Korn und dem umgebenden Ausgangstoff verschiedene, immer grössere Zerstörungen (z. B. Distanz zwischen beiden Phasen kann sich verlängern), die das Kornwachstum hemmen. Nach dem anfänglichen, relativ schnellen Stadium wird also die Wachstumsgeschwindigkeit des r_h - Radius immer kleiner und erreicht letztlich einen unmessbaren Wert. Weil die Temperaturerhöhung die Oszillationsamplituden der Atome vergrößert, können sie vom umgebenden Ausgangstoff zu wachsenden Korn schon während des schnellen Stadiums in grösserer Menge übertreten. Während des Experimentes erreicht also der r_h - Kornendradius einen grösseren Wert, was der Zunahme des χ_h - Potenzexponenten entspricht (Formel (7)).

Es ist hier unmöglich zu entscheiden, ob die Zunahme des i - Wertes oder des χ_h - Wertes die festgestellte Vergrösserung des z - Koeffizienten verursacht (Abb. 4).

Schliesslich muß man noch folgendes Problem erwähnen. In früheren Arbeiten [6] wurde vermutet, dass sich während der beschriebenen Umwandlung der Ketten kleine Ringe, besonders S_8 - Ringe bilden. Für den Ablauf eines solchen Prozesses müssen die Ketten teilweise zerspringen. Die Aktivierungsenergie E muß also der $S - S$ - Bildungsenergie nahestehend sein, die etwa 213 kJ/mol beträgt. Der erhaltene Wert $E = 21$ kJ/mol ist zehnmal kleiner. Die Ringbildung scheint also zweifelhaft zu sein. Vielmehr muß man die Entste-

hung einer kettenhaltigen Schwefelmodifikation berücksichtigen, z.B. der ω - Modifikation, die aus erstarrter Schwefelschmelze gewonnen wird [12]. Dieses Problem ist nicht nach der kalorimetrischen Methode zu entwickeln. Aber die Bildung einer solchen Modifikation macht eine grosse Umwandlungsgeschwindigkeit, eine kleine Aktivierungsenergie und die Notwendigkeit der parallelen Kettenanordnung verständlicher.

Literatur

- 1 R. Stendel, R. Strauss und L. Koch, *Angem. Chem. E*, 24 (1985) 59.
- 2 R. E. Powell und H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 648.
- 3 W. Kauzmann und H. Eyring, *ibid.*, 62 (1940) 3113.
- 4 A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, 25 (1957) 220 und 31 (1958) 126.
- 5 H. Krebs, *Z. Naturforsch.*, 12b (1957) 795.
- 6 W. Swiatkowski, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 1459, 36 (1990) 991 und 40 (1993) (im Druck)
- 7 Z. Gałdecki, Z. Górkiwicz, W. Reimschuessel und W. Swiatkowski, *Roczniki Chemii*, 50 (1976) 1231 und *Poliśh J. Chem.*, 52 (1978) 233.
- 8 W. Reimschuessel, W. Swiatkowski und G. Trybulska, *J. Thermal Anal.*, 14 (1978) 99.
- 9 M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103.
- 10 B. W. Jerofiejew, *DAN SU* 52 (1946) 515.
- 11 W. Swiatkowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980) 665, 42 (1981) 755, 42 (1981) 137 und 42 (1981) 713.
- 12 B. Meyer, *Elemental Sulphur*, Interscience Publishers Division of J. Wiley and Sons, New York, London, Sidney 1965.

Zusammenfassung — Mittels Kalorimeter wurde die Kinetik der in amorphem Schwefel verlaufenden Umwandlung der Ketten bei Temperaturen von 288 bis 303 K untersucht. Die Ergebnisse erfüllen die Gleichung $X = 1 - \exp[-(kt)^z]$, (X - Umwandlungsgrad, t - Zeit, k und z - Konstanten). Die z - Werte nehmen mit der Temperatur zu. Die Aktivierungsenergie beträgt $E = 21$ kJ/mol mit einer Standardabweichung von 5 kJ/mol.

Die Ergebnisse wurden auf Grund der Theorie der Bildung und des Wachstums der Keime erklärt.