

UMWANDLUNGSKINETIK DES AMORPHEN UND DES MONOKLINEN SCHWEFELS

W. REIMSCHÜSSEL, W. ŚWIĄTKOWSKI und G. TRYBULSKA

Institut der Strahlenchemischen Technik der Technischen Hochschule, 93–590 Łódź, Polen

(Eingegangen am 19. September, 1977)

The kinetics of transformations of freshly-prepared amorphous and monoclinic sulphur were determined with a nonisothermal – nonadiabatic calorimeter at 35–45° and 25–45°, respectively. The experimental data were fitted to the equation of Avrami and the coefficients of the equation were calculated. From the results it was evident that only a process of rhombic sulphur formation proceeds in monoclinic sulphur, while two processes proceed in amorphous sulphur: a rapid one, consisting in the formation of S₈ rings from biradical chains, and a slow one, consisting in the formation of rhombic sulphur.

Der amorphe Schwefel besteht aus achttomigen Ringen S₈ und aus Ketten mit verschiedenem Atomengehalt [1–4]. Das gegenseitige Verhältnis dieser molekularen Modifikationen in einer frisch bereiteten Probe ist von der "thermischen Geschichte" abhängig [1–4]. Die Umwandelungsgeschwindigkeit des amorphen Schwefels wurde nach verschiedenen Methoden untersucht [5–11]. Bis jetzt hat man jedoch noch nicht die Umwandlung des frisch bereiteten amorphen Schwefels untersucht und keine Formel für die Kinetik des Vorganges aufgestellt.

Der monokline Schwefel ist im Temperaturintervall von 95.3 bis 119.3° thermodynamisch stabil [12]. Er besteht aus 8-atomigen Ringen [13]. Die Umwandelungskinetik des monoklinen zu rhombischem Schwefel wurde nach verschiedenen Methoden untersucht [14–17]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiesen keine Übereinstimmung auf. Es ist auch keine die Umwandlung beschreibende kinetische Formel bestimmt worden.

Der Zweck unserer Arbeit war die Untersuchung der Kinetik und die Bestimmung der kinetischen Gleichungen, die die Umwandlungen des amorphen und des monoklinen Schwefels beschreiben. Eine besondere Acht haben wir den in den Proben unmittelbar nach ihrer Bereitung verlaufenden Prozessen gegeben.

Experimenteller Teil

Die Proben des amorphen Schwefels wurden folgendermaßen gewonnen. In Glasampullen von etwa 2 cm³ hat man ungefähr 0.5 g des Schwefels von 99.98% Reinheit (POCH – Polska) gesetzt. Nach der Ermittlung der Schwefelmenge mit Genauigkeit von ±0.0001g hat man die Ampullen durch Verschmelzen geschlossen. Dann wurden die Proben 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 125° gehalten. Nachher wurden die Ampullen in flüssigen Stickstoff geworfen (–196°) und dort bis zum Moment der kalorimetrischen Messung gelassen. Auf ähnliche Weise wurden die Proben des monoklinen Schwefels vorbereitet. Der geschmolzene

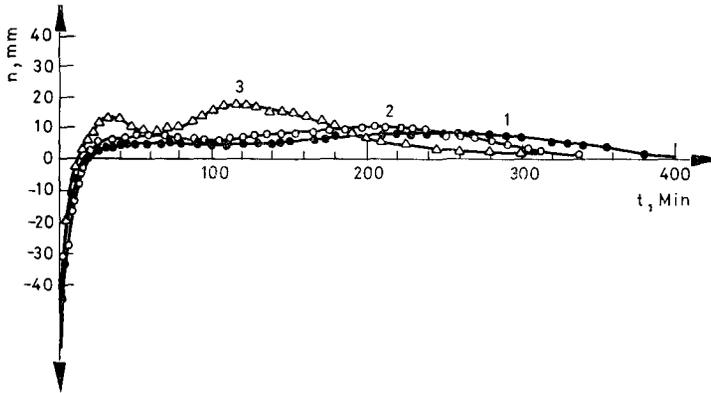


Abb. 1. Die kalorimetrischen Meßkurven der Umwandlungskinetik des amorphen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1—35°, 2—40°, 3—45°

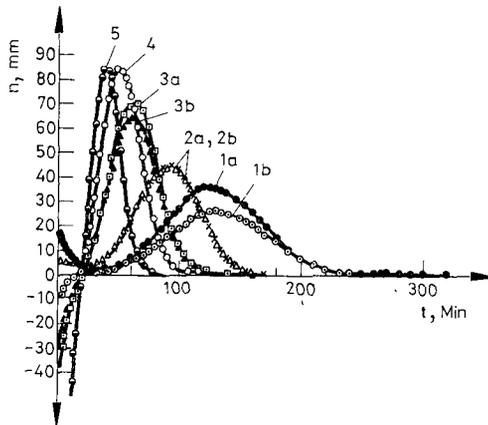


Abb. 2. Die kalorimetrischen Meßkurven der Umwandlungskinetik des monoklinen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1a, 1b—25°, 2a, 2b—30°, 3a, 3b—35°, 4—40°, 5—45°

Schwefel, der sich auch in Glasampullen befand, wurde anfänglich 20 Minuten lang bei einer Temperatur von 125° und dann eine Stunde hindurch bei einer Temperatur von 105° getempert. Nach dem Einwurf der Ampullen in flüssigen Stickstoff verblieben sie dort bis zum Moment der Messung. Man hat experimentell festgestellt, daß die beschriebene Methode der Probenvorbereitung die Reproduktivität der kinetischen Resultate sichert.

Die Glasampulle mit Schwefel hat man ins kalorimetrische Gefäß gesetzt, das sich innerhalb einer thermostierten Hülle befand [18]. Die Temperatur der Hülle war bis auf 0.001 deg stabil. Zur Messung des Temperaturunterschiedes zwischen dem Kalorimetergefäß und der Hülle dienten zwei Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, die zum Spiegelgalvanometer von Empfindlichkeit $21.5 \cdot 10^{-9}$ A/mm.m

und von Innenwiderstand 13Ω geschaltet wurden. Man hat experimentell festgestellt, daß ein Galvanometerausschlag von 1 mm dem Temperaturunterschied von 0.0047° entsprach. Die Kalorimeterkonstruktion und die Meßmethode sind in [18] eingehend beschrieben.

Ergebnisse

Die Umwandlungskinetik des amorphen Schwefels hat man bei Temperaturen von $35, 40$ und 45° , und der monoklinen Modifikation – bei Temperaturen von $25, 30, 35, 40$ und 45° untersucht. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Resultate der Messungen in Form graphischer Abhängigkeit der Galvanometerausschläge n von der Umwandlungszeit t . Die kinetischen Kurven weisen charakteristische Maxima auf; im Falle des amorphen Schwefels gibt es zwei Maxima (Abb. 1) und im Falle des monoklinen Schwefels ein Maximum (Abb. 2). Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Beschleunigung der Umwandlung, das sich in Form von größeren Maximawerten nach kürzerer Zeit erkennen läßt.

Die Wärmemenge Q , die 1 g S in t Minuten liefert, berechnete man nach der Formel [19]:

$$Q = \frac{W \cdot a}{m} (n - n_0 + \beta \int_0^t n dt) \dots \quad (1)$$

wo:

- n, n_0 – die Galvanometerausschläge in Skalamillimeter für die beliebige Zeit t und $t = 0$,
- W – die Wärmekapazität des Kalorimeters in cal/deg,
- a – den Temperaturunterschied, der einem Galvanometerausschlag von 1 mm in deg/mm entspricht,
- β – die Erwärmungskonstante des kalorimetrischen Gefäßes in min^{-1} , und
- m – die Schwefeleinwaage in g bedeuten.

Die berechneten Resultate sind in Form der Abhängigkeit der Q -Werte von der Zeit t in Abb. 3 und 4 für amorphen und monoklinen Schwefel dargestellt.

Mathematische Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse

Zur Beschreibung der Kinetik der untersuchten Schwefelmodifikationen hat man die Formel von Avrami [20, 21] gewählt:

$$\alpha = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \exp(-kt^2) \dots \quad (2)$$

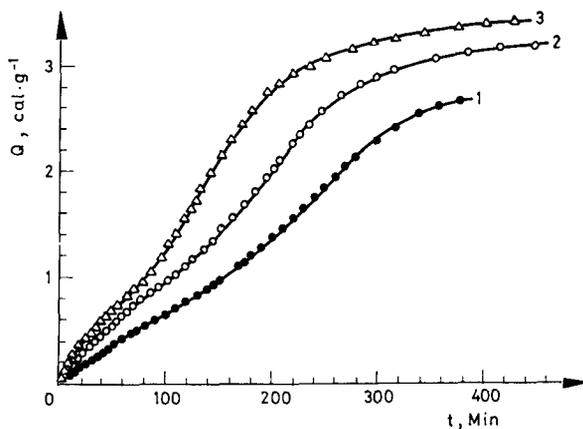


Abb. 3. Die Beziehung zwischen der abgegebenen Wärme Q und der Umwandlungszeit t des amorphen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1— 35° , 2— 40° , 3— 45°

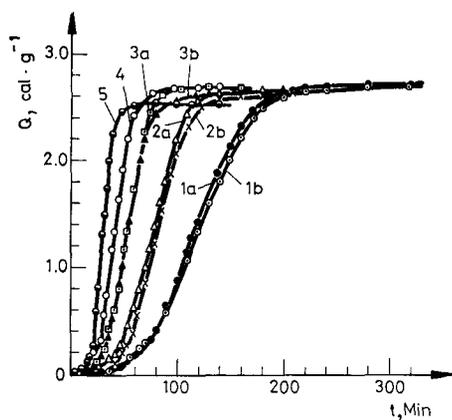


Abb. 4. Die Beziehung zwischen der abgegebenen Wärme Q und der Umwandlungszeit t des monoklinen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1a, 1b— 25° , 2a, 2b— 30° , 3a, 3b— 35° , 4— 40° , 5— 45°

oder in logarithmischer Form

$$\log \log \frac{1}{1 - \alpha} = \log \frac{k}{2.303} + z \log t \dots \quad (2a)$$

wo α — den Umwandlungsgrad,

Q_∞ — die gesamte Wärmemenge, die 1 g S nach $t = \infty$ liefert,

z — den Parameter, der den Umwandlungsmechanismus charakterisiert, und

k — die Geschwindigkeitskonstante bedeuten.

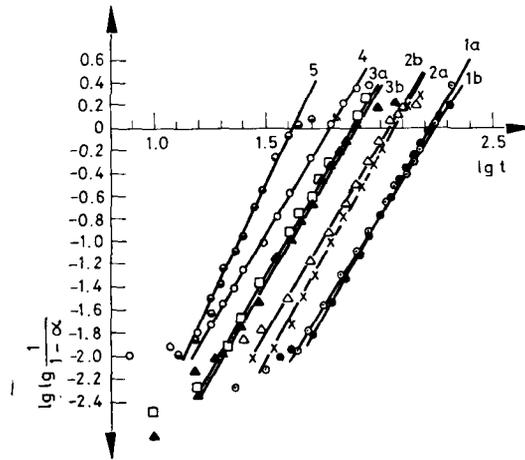


Abb. 5. Die Beziehung zwischen $\log \log \frac{1}{1-\alpha}$ und $\log t$ für die Umwandlung des monoklinen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1a, 1b—25°, 2a, 2b—30°, 3a, 3b—35°, 4—40°, 5—45°

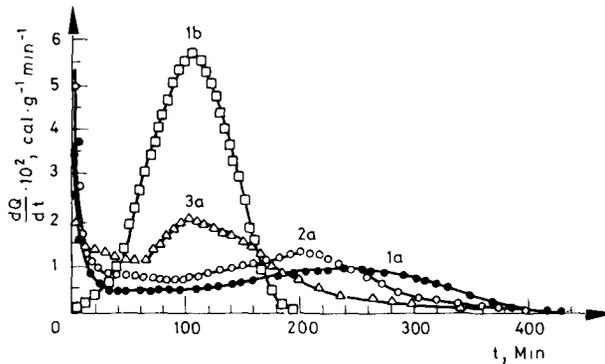


Abb. 6. Die Abhängigkeit $\frac{dQ}{dt} = f(t)$ für die Umwandlung des amorphen und monoklinen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen 1a, 2a und 3a—amorpher S bei 35, 40 und 45° 1b — monokliner S bei 35°

Außer dem Koeffizienten k benutzt man auch die Konstante K , die der in der chemischen Kinetik verwendeten Geschwindigkeitskonstante entspricht [22]. Zwischen k und K besteht folgende Beziehung:

$$K = z \cdot k^{\frac{1}{z}} \dots \quad (3)$$

Die Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit $\log \log \frac{1}{1-\alpha} = f(\log t)$ für den monoklinen Schwefel. Die erhaltenen Linien sind Geraden.

Dies bedeutet, daß Formel (2) zur Beschreibung der Umwandlungskinetik des monoklinen Schwefels geeignet ist.

Zum Zweck der Bestimmung der Koeffizienten der Formel (2) hat man mit Komputern Compuorb 425 G die Abhängigkeit der Werte $\frac{dQ}{dt}$ von Zeit t berechnet. In Abb. 6 ist diese Abhängigkeit für monoklinen Schwefel dargestellt.

Die erhaltene Kurve weist ein Maximum $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\max}$ auf. Unter Berücksichtigung der Zeit t_{\max} und der Wärmemenge Q_{\max} , die diesem Maximum entsprechen, kann man nach folgenden Gleichungen die Koeffizienten z und k berechnen [23]:

$$z = 1 + \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\max} \cdot t_{\max}}{1 - \frac{Q_{\max}}{Q_{\infty}}} \dots \quad (4)$$

$$k = \frac{z - 1}{z} \cdot \frac{1}{t_{\max}^z} \dots \quad (5)$$

$$Q_{\infty} = \frac{Q_{\max}}{1 - \exp\left(-\frac{z - 1}{z}\right)} \dots \quad (6)$$

Auf diese Weise (Methode 1) erhaltene z und K - Werte und die nach Formel (1) berechnete Wärmemenge Q_{∞} wurden in der Tab. 1 angegeben. Zum Vergleich hat man auch nach der Methode der linearen Regression (Methode 2) die Koeffizienten z und K berechnet. Die Resultate sind ebenfalls in der Tab. 1 enthalten.

Die Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der $\log K$ - Werte von der Reziproke der absoluten Temperatur T . Man sieht, daß die Ergebnisse die Gleichung von Arrhenius befriedigen. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_1 = 11.7$ (Methode 1) und $E_2 = 11.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Methode 2). Die statistischen Fehler, die man nach der Konfidenzgrenze gleich 0.95 berechnet hat, betragen 1.9 und $2.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die obengenannte Methode darf man nicht unmittelbar zur Berechnung der Umwandlungskinetik des amorphen Schwefels verwenden. Die Umwandlung dauert sehr lange (Abb. 1) und läßt sich nicht mit dem Kalorimeter bis zur Beendigung untersuchen, weshalb die Berechnung der Wärme Q_{∞} und die Verwendung der Formel (2) unmöglich ist.

Man versuchte auf folgende Weise diese Schwierigkeiten zu überwinden: während der Umwandlung des amorphen Schwefels treten zwei Prozesse aufeinanderfolgend auf (Abb. 1). Angenommen, daß die Kinetik der beiden Prozesse die Formel (2) erfüllt, bekommt man:

$$Q_I = Q_I[1 - \exp(-k_I t^{z_I})] \dots \quad (7)$$

$$Q_{II} = Q_{II}[1 - \exp(-k_{II} t^{z_{II}})] \dots \quad (7a)$$

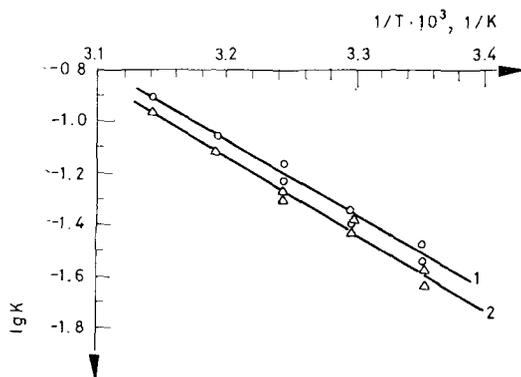


Abb. 7. Die Beziehung zwischen $\log K$ und $\frac{1}{T}$ für die Umwandlung des monoklinen Schwefels.
1 und 2 — mit der Methoden 1 und 2

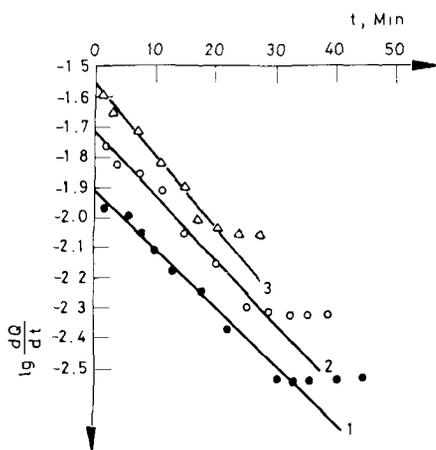


Abb. 8. Die Abhängigkeit $\log \frac{dQ}{dt} = \phi(t)$ für die Umwandlung des amorphen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen: 1—35°, 2—40°, 3—45°

Die Wärmemenge Q , die man mit dem Kalorimeter mißt, beträgt:

$$Q = Q_I + Q_{II}. \quad (8)$$

Die Differenzierung der Gleichung (8) gibt:

$$\frac{dQ}{dt} =: Q_{I\infty} k_I z_I \cdot t^{z_I-1} \cdot \exp(-k_I t^{z_I}) + Q_{II\infty} \cdot k_{II} z_{II} \cdot t^{z_{II}-1} \cdot \exp(-k_{II} t^{z_{II}}). \quad (8a)$$

Es sei bemerkt, daß der Prozeß I viel schneller verläuft als der Prozeß II (Abb. 1). Diese Geschwindigkeitsdifferenz läßt annehmen, daß beim Beginn der Umwandlung der Prozeß die Hauptrolle spielt und erst später in der Nähe des zweiten Maximums (Abb. 1) der Prozeß II antritt. Man kann nachweisen, daß z_I – Wert Eins näher liegt. Im Falle $z_I = 1$ bekommt man aus der Gleichung (8a) für kleine t -Werte folgende Beziehung:

$$\log \frac{dQ}{dt} = \log Q_{I\infty} \cdot k_I - \frac{k_I}{2.303} \cdot t. \quad (8b)$$

Die Abb. 8 zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse diese Beziehung befriedigen. Bei der Annahme von $z_I = 1$ hat man ferner aus der Gleichung (8b) die k_I ($k_I = K_I$) und $Q_{I\infty}$ – Werte mit Komputern berechnet.

Die Wärmemenge Q , die der amorphe Schwefel nach Beendigung des Prozesses I ergibt, ist:

$$Q = Q_{\infty I} + Q_{II}. \quad (8c)$$

Daher folgt:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_{II}}{dt} \quad (9a)$$

$$Q_{II} = Q - Q_{I\infty}. \quad (9b)$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen kann man auf analoge Weise wie im Falle des monoklinen Schwefels (Methode 1), die annähernden Werte von z_{II} , k_{II} (und K_{II}) und $Q_{II\infty}$ aus Gleichungen (4), (5) und (6) berechnen.

Weitere Berechnungen wurden nach dem Iterationsverfahren durchgeführt. Durch sukzessive Annäherungen der z , k und Q_{∞} – Werte eines der obengenannten Prozesse, berechnete man die analogen Werte des anderen Prozesses. Die Iterationen wiederholte man solange, bis die aufeinanderfolgenden Werte nur mehr unbedeutende Unterschiede aufwiesen. Diese Werte, die als Endergebnisse angenommen wurden, sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Diskussion

Unsere Untersuchungen zeigen, daß man die Umwandlungskinetik des monoklinen Schwefels mit der Formel von Avrami (2) beschreiben kann (Abb. 5). Die ohne zusätzlichen Annahmen [15, 16] berechnete Aktivierungsenergie beträgt $E_1 = 11.7$ (Methode 1) und $E_2 = 11.9$ kcal · mol⁻¹ (Methode 2) (Tabelle 1).

Tabelle 1

Die Koeffizienten der Formel (2) für die Umwandlung des monoklinen Schwefels

Umwandlungs- temperatur °C	Methode 1		Methode 2		
	z	$K \cdot 10^2$	Q_{∞} , cal.g ⁻¹	z	$K \cdot 10^2$
25	3.82	2.90	2.72	3.13	2.30
25	4.31	3.36	2.71	3.51	2.68
30	3.39	3.93	2.65	3.31	3.81
30	3.93	4.49	2.59	3.87	4.13
35	3.36	5.69	2.68	2.97	4.90
35	3.98	6.98	2.63	3.09	5.10
40	3.92	8.51	2.68	3.20	7.50
45	3.89	11.94	2.52	3.92	10.94
Mittlerer Wert	3.82		2.65	3.36	

Während der Umwandlung des amorphen Schwefels verlaufen zwei Prozesse (I und II). Es scheint, daß ihre Kinetik sich durch Gleichung (2) beschreiben läßt. Die Berechnungen der Koeffizienten z und k sind kompliziert, doch mit Komputern durchführbar (Tabelle 2).

Tabelle 2

Die Koeffizienten der Gleichung (7) für die Umwandlung des amorphen Schwefels (bei Annahme $z_I = 1$)

Umwandlungs- temperatur °C	Prozess I		Prozess II		
	$Q_{I\infty}$, cal.g ⁻¹	$K_I \cdot 10^2$	$Q_{II\infty}$, cal.g ⁻¹	z_{II}	$K_{II} \cdot 10^2$
35	0.34	2.06	3.11	2.41	0.79
40	0.64	2.79	2.45	3.10	1.38
45	0.43	6.63	2.59	2.60	1.94
Mittlerer Wert	0.47		2.72	2.70	

Die Erhöhung der Umwandlungstemperatur der beiden untersuchten Schwefelmodifikationen übt praktisch keinen Einfluß auf die z -Werte und die Wärmemenge Q_{∞} aus, dagegen verursacht sie eine Zunahme der Konstanten k und K .

Die Wärmemenge $Q_{\infty} = 2.65$ cal/g, die wir beim monoklinen Schwefel erhalten haben, stimmt mit dem früher von Dorabalska und Kroh erhaltenem Wert 2.57 cal/g [24] überein. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung zwischen der Umwandlungswärme Q_{∞} des monoklinen Schwefels und der Wärmemenge $Q_{II\infty} = 2.72$ cal/g des Prozesses II., der im amorphen Schwefel verläuft. Dies läßt vermuten, daß während des Prozesses II auch rhombischer Schwefel entsteht.

Der Koeffizient z ist eine Summe der Anzahl p der zur Keimbildung führenden Prozesse und der Anzahl m der Wachstumsrichtungen des Keimes [25]. Die für den monoklinen Schwefel erhaltenen Werte $3 < z < 4$ (Tabelle 1) kann man auf diese Weise interpretieren, daß die Keimbildung eine Umgruppierung des Ringes S_8 verlangt und das Keimwachstum des rhombischen Schwefels nach drei Richtungen verläuft.

Die Identifizierung der Prozesse, die im frisch bereiteten amorphen Schwefel verlaufen, ist schwer. Der Prozess I beruht vermutlich auf der Umgestaltung der Ketten zu den achtatomigen Ringen S_8 , was zur Keimbildung notwendig ist. Dies bestätigt der Wert $z_I = 1$, der auf den Verlauf von nur einem Prozeß deutet. Im Laufe des Prozesses II bauen die Ringe S_8 wahrscheinlich das rhombische Netz. Dieser Prozeß ist der Umwandlung des monoklinen Schwefels ähnlich. Der Wert z_{II} (gleich etwa 3) zeigt vermutlich an, daß das Kristallwachstum ($m = 3$) an jenen Keimen verläuft, die früher im amorphen Schwefel entstanden sind.

*

Die Verfasser danken Herrn Doktor W. Bartczak für die Ausführung der Berechnungen.

Literatur

1. J. SCHENK, *Physica*, 23 (1957) 546.
2. P. W. SCHENK und U. THUEMLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315 (1962) 271.
3. O. ERÄMETSÄ und H. SUONUTTI, *Suomen Kemistilehti*, B 32 (1959) 233.
4. C. W. THOMPSON und N. S. GINGRICH, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1598.
5. F. TUINSTRÄ, *Structural Aspects of the Allotropy of Sulfur and the Other Divalent Elements*, Uitgeverij Waltman, Delft (Netherlands) 1967, s. 90.
6. P. W. SCHENK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 280 (1955) 1.
7. A. DORABIALSKA und A. CHYŻEWSKI, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia*, 31 (1975) 67.
8. J. SCHENK, *Physica*, 23 (1957) 325.
9. P. W. SCHENK und U. THUEMLER, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 1002.
10. A. V. TOBOLSKY, W. J. MACKNIGHT, R. B. BEEVARS und V. D. GUPTA, *Polymer*, 4 (1963) 423.
11. J. A. PRINS, J. SCHENK und P. A. M. HOSPEL, *Physica* 22 (1956) 770.
12. E. D. WEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 29.
13. D. E. SANDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1395.
14. N. H. HARTSHORNE, P. G. ELIAS und D. JAMES, *J. Chem. Soc.*, (1940) 588.
15. N. H. HARTSHORNE und M. H. ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, (1951) 1097.
16. N. H. HARTSHORNE und M. THACKRAY, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2122.
17. M. THACKRAY, *Elemental Sulfur*, B. Meyer, Interscience Publ. New York 1965, s. 45.
18. Z. GALDECKI, Z. GÓRKIEWICZ, W. REIMSCHÜSSEL und W. ŚWIĄTKOWSKI, *Roczniki Chem.*, 50 (1976) 1231.
19. M. ŁĄŻNIEWSKI und H. SUGIER, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia*, 1 (1954) 28.
20. M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103; 8 (1940) 212; 9 (1941) 177.
21. B. W. EROFEEV, *DAN S. U.* 52 (1946) 511.
22. E. A. PRODAN und M. M. PAWLUCZENKO, *Heterogennoye chimicheskije reakcji*, Pawluczenko, Mińsk, 1961, s. 79.
23. B. W. EROFEEV und N. J. MICKIEWICZ, *Z. Fiz. Khim.*, 24 (1950) 1247.
24. A. DORABIALSKA und J. KROH, *Roczniki Chem.*, 5 (1957) 3.
25. C. H. BOGDASSIAN, *Acta Physicochim. S. U.*, 20 (1945) 441.

RÉSUMÉ — La cinétique des transformations d'échantillons fraîchement préparés de soufre amorphe et de soufre monoclinique a été étudiée respectivement entre 35 et 45° et entre 25 et 45° à l'aide d'un calorimètre non isotherme non adiabatique. Les résultats expérimentaux peuvent être ajustés à l'équation d'Avrami et les coefficients correspondants ont été calculés. Les résultats obtenus montrent que dans le soufre monoclinique seule la réaction de formation du soufre rhomboédrique s'effectue alors que dans le soufre amorphe deux réactions se produisent: l'une, rapide, consiste en la formation de noyaux S_8 et l'autre, lente, consiste en la formation de soufre rhomboédrique.

ZUSAMMENFASSUNG — Mittels eines nicht-isotherm — nicht-adiabatischen Kalorimeters wurde die Umwandlungskinetik der frisch bereiteten Proben von amorphen und monoklinen Schwefel in den Temperaturbereichen von 35 bis 45°, bzw. von 25 bis 45° bestimmt. Die Versuchsangaben lassen sich der Avrami-Gleichung anpassen und die Koeffizienten der Gleichung wurden berechnet.

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß im monoklinen Schwefel sich nur die Bildung von rhombischem Schwefel vollzieht, während im amorphen Schwefel zwei Vorgänge nach einander verlaufen: ein rascher, der aus der Bildung der S_8 Ringe und die langsamer, der aus der Bildung von rhombischem Schwefel besteht.

Резюме — С помощью неизотермического-неадиабатического калориметра исследована кинетика превращений свежее полученной аморфной серы в области температур 35—45° и моноклинной серы при 25—45°. Экспериментальные данные описываются уравнением Авраами, для которого были вычислены коэффициенты. Полученные результаты показали, что в моноклинной сере протекает только процесс образования ромбической серы, в то время как в аморфной сере имеют место два процесса: быстрый, заключающийся в образовании колец S_8 из бирадикальных цепей и медленный, заключающийся в образовании ромбической серы.