

DTA - UNTERSUCHUNGEN VON AMORPHEM SCHWEFELS MIT SE-BEIMISCHUNGEN

W. Świątkowski

INSTITUT FÜR STRAHLENCHEMISCHE TECHNIK DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE,
90-924 ŁÓDŹ, POLEN

(Eingegangen am 28. Juli, 1989)

The influence of remelting temperature T_f on allotropic transformation of amorphous sulfur with admixtures 2, 4 and 6 at. % Se has been investigated.

It was found, analogically as in our previous paper [7], that in the samples remelted above the limiting temperature T_{fg} occurred fast exothermic process even in ambient temperature. The value of T_{fg} decreases with on increase of selenium content in the sample. The heat of this transformation as well as a content of insoluble sulfur in CS₂ have been determined.

The obtained results fully confirm that the transformation of sulfur chains in small rings plays a main role in the examined process.

Durch rasche Abkühlung der Schwefelschmelze entsteht eine amorphe Modifikation. Sie besteht aus langen Ketten S_n (n = bis 12.000) und aus S₈-Ringen [1]. Die Gegenwart anderer Ringe (S₆, S₇, S₁₂ usw) scheint in dieser Arbeit bedeutungslos zu sein, da sie in kleiner Menge vorkommen [1, 2]. Der Gehalt an S_n - Ketten hängt von der Temperatur T_f der Schwefelschmelze ab [1]. Wenn $T_f < 159^\circ$ beträgt, ist er kleiner als 1 % [1]. Oberhalb $T_f = 159^\circ$ nimmt dieser Gehalt bis 40 % zu [1, 3, 4].

Der amorphe Schwefel wandelt sich schon bei Zimmertemperatur exotherm in die rhombische Modifikation um [5], die aus regelmässig angeordneten S₈-Ringen besteht [6]. In [7] wurde mittels DTA festgestellt, dass der Verlauf der obigen Umwandlung kompliziert ist und von der Umschmelztemperatur T_f abhängt. Wenn $T_f < 140^\circ$ beträgt, ist im amorphen Schwefel ein exothermer Prozess I bei 30-40° zu beobachten. Bei höheren Umwandlungstemperaturen laufen drei endotherme Prozesse nacheinander ab: die Umwandlung von rhombischem (S_α) in monoklinen

(S_β) Schwefel (99.3°), das Schmelzen (118.5°) und die Polymerisation von S_8 -Ringen (165.8°).

Wenn $140^\circ < T_f < 159^\circ$ ist, verschwinden sowohl der Prozess I, als auch die Umwandlung $S_\alpha \rightarrow S_\beta$.

In den bei $170^\circ < T_f < 400^\circ$ umgeschmolzenen Proben verläuft ein neuer, schneller exothermer Prozess II schon bei Zimmertemperatur. Bei etwa 50° erscheint ein exothermer Prozess III. Direkt nach ihm ist wieder die Umwandlung $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ zu beobachten.

Bei 107.5° verläuft ein exothermer Prozess IV.

Wenn $T_f > 350^\circ$ ist, sind die Prozesse III, $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ und IV nicht mehr beobachtbar.

Vermutlich während der Prozesse I und III bilden die S_8 -Ringe ein rhombisches Gitter [7]. Während der Prozesse II und IV wandeln sich die Ketten in kleine Ringe, besonders in die stabilen S_8 -Ringe um [7].

Das Schmelzen einer Mischung von Schwefel und Selen führt zur Entstehung von -Se-S-Bindungen [4, 8, 9, 10], die leichter aufbrechen, als die -S-S-Verknüpfungen [11], was die Polymerisation der S_8 -Ringe zu Ketten fördert. Deshalb vergrößert sich der Gehalt an den Ketten und die Polymerisationstemperatur nimmt ab [4].

Weil der Prozess II vermutlich durch eine Umgestaltung der Ketten verursacht wird [7], ist es also zu erwarten, dass die minimale Umschmelztemperatur T_{fg} , die der Erscheinung des Prozesses II im amorphen Schwefel entspricht, unter Einwirkung der Se-Beimischungen niedriger liegt. Auch der Verlauf des Prozesses IV sollte deutlicher sein. Dagegen müssten die Prozesse I, III und $S_\alpha \rightarrow S_\beta$, an den die S_8 -Ringe teilnehmen in amorphen Proben S + Se, eine kleinere Rolle spielen, weil der Gehalt an diesen Ringen vermindert wird.

Experimenteller Teil

Die in geschlossener Glasampulle eingesetzte Mischung des Schwefels mit 10 At. % Se wurde 30 min bei etwa 250° geschmolzen. Nach Abkühlen wurde sie pulverisiert. In das Pulver wurden entsprechende Mengen vom Schwefel zugegeben, um Mischungen mit 2, 4 und 6 At % Se zu bekommen.

Immer wurden zuerst rhombische Proben gewonnen und mittels DTA untersucht [7]. Danach wurde dieselbe Probe zur Herstellung der amorphen Modifikation benutzt [7].

Die DTA-Einrichtung, die Untersuchungsmethode und die Messung des Gehaltes von in CS₂ unlöslichem Schwefel wurden in [7] beschrieben.

Ergebnisse

Es wurde je zwei Proben mit 2, 4 und 6 At. % Se nach der DTA-Methode untersucht. Abb. 1 zeigt beispielweise typische DTA-Kurven von jeder Probenart nach dem Umschmelzen bei unterschiedlichen Temperaturen T_f . Die onset-Temperaturen für alle untersuchten Proben und entsprechende Angaben für "reinen" Schwefel [7] (d. h. ohne Se-Beimischungen) wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Unabhängig von der Se-Menge zeigen die DTA-Kurven von rhombischen Proben den Verlauf der drei endothermen Prozesse: die Umwandlung $S_\alpha \rightarrow S_\beta$, das Schmelzen und die Polymerisation der S₈-Ringe (Abb. 1 - Kurven 1a, 1b und 1c, Tabelle 1), wobei die onset-Temperatur dieses letzten Prozesses deutlich niedriger liegt. Es ist zu erklären, dass die bestimmten onset-Temperaturen (Tabelle 1) höher als die wirklichen Werte sind, weil im verwendeten DTA-Apparat die Thermolemente an der Gefäßoberfläche angebracht wurden [7, 12].

Die auf der DTA-Kurve der rhombischen Probe erhaltene Fläche des Schmelzpeaks F_{rh} diente bei der Bestimmung der Wärme Q_{II} des Prozesses II als Bezugsgrösse [7].

Für die amorphen Proben wurden die onset-Temperaturen in zwei Bereichen der T_f -Werte angegeben: von 121° bis T_{fg} und von T_{fg} bis 400°. Die T_{fg} -Grösse bedeutet die niedrigste Umschmelztemperatur T_f der Proben, in denen der Verlauf des Prozesses II nachgewiesen wurde [7, 12].

In den bei $T_f < T_{fg}$ umgeschmolzenen amorphen Proben S + Se wurden der Prozess I und die Umwandlung $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ nicht festgestellt [nur in der bei 121° umgeschmolzene Probe mit 2 At. % Se sind Spuren dieser Prozesse zu beobachten (Abb. 1, Kurve 2a)].

In den bei $T_f > T_{fg}$ umgeschmolzenen amorphen Proben verläuft der exotherme Prozess II schon bei Zimmertemperatur rasch (Abb. 1, Kurven 4a, 3b und 2c). Peak II verschiebt sich mit steigender Umschmelztemperatur T_f zu höheren Umwandlungstemperaturen (Abb. 1, Kurven 5a, 4b und 3c). Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit dieses Prozesses mit der Erhöhung der Temperatur T_f abnimmt, was mit den Resultaten der Arbeit [7] übereinstimmt.

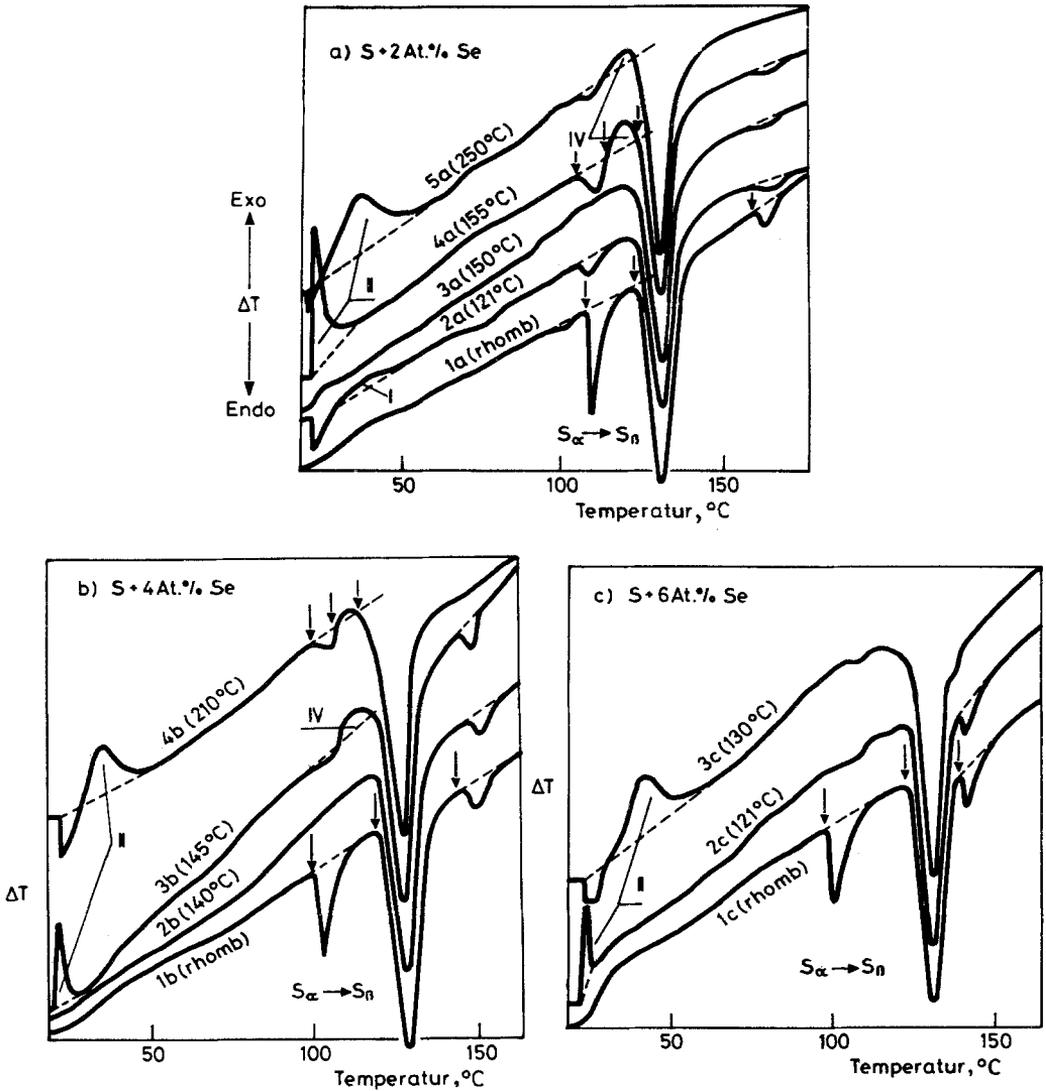


Abb. 1 DTA-Kurven von mit Se dotiertem rhombischen Schwefel und von amorphen Proben S+Se, die bei verschiedenen Temperaturen T_f umgeschmolzen wurden (T_f -Werte in Klammern) a) 2 At.% Se, b) 4 At.% Se, c) 6 At.% Se
 Aufheizgeschwindigkeit: 1.2 deg/min; Vorschubgeschwindigkeit des Papiers: 2.5 mm/min
 1 mm auf der ΔT -Achse = 3 mm auf der Registriergerät-skala (= etwa 0.03 K)
 Die Pfeile \downarrow zeigen die onset-Punkte der einzelnen Prozesse an --- Basislinie;

Tabelle 1 Mittels DTA gemessene onset-Temperaturen der einzelnen Prozesse für die untersuchten Proben S + Se

	Onset-Temperatur des Prozesses, °C						
	I	II	III	S α \rightarrow S β	IV	Schmelzen	Polymeri- zation
S ohne Se-Beimischungen (nach [7])							
Rhombischer				102.8		118.5	165.8
Amorpher T_f , < 159	30-40			99.3		110.7	161.2
Amorpher T_f > 159			51.4	98.1	107.5	113.7	167.3
S + 2 At.% Se							
Rhombischer				101.6		119.2	156.9
				100.5		117.6	158.0
Amorpher T_f , < 150				98.4		115.5	153.4
				97.4		112.8	154.2
Amorpher T_f > 155 (T_{fg})				98.3	106.7	113.2	151.2
				96.1	107.2	115.0	153.5
S + 4 At.% Se							
Rhombischer				99.5		120.2	145.2
				98.9		116.5	147.9
Amorpher T_f < 140						114.9	143.5
						116.1	148.2
Amorpher T_f > 145 (T_{fg})				98.2	107.1	114.4	145.7
				97.4	108.4	116.0	147.4
S + 6 At.% Se							
Rhombischer				96.2		121.8	138.8
				97.8		121.8	140.9
Amorpher T_f > 121 (T_{fg})				100.3		112.5	134.9
				100.0		116.4	140.0

Für jede amorphe Probe wurden die mittleren Werte der onset-Temperaturen angegeben, die auf Grund aller für sie erhaltenen DTA-Kurven festgestellt worden waren.

Die Temperatur T_{fg} , die im Falle des "reinen" Schwefels etwa 170° ist [7], beträgt für die amorphen Proben mit 2, 4 und 6 At. % Se etwa 155, 145 bzw 121° (Abb. 1, Kurven 4a, 3b und 2c). In Übereinstimmung mit der Annahme dieser Arbeit wird also die Temperatur T_{fg} durch die Se-Zusätze erniedrigt.

Der Prozess III wurde in den Proben S + Se nicht festgestellt.

Analog wie in [7] erscheint die Umwandlung $S\alpha \rightarrow S\beta$ bei weiterem Erwärmen der Proben mit 2 und 4 At. % Se (Abb. 1, Kurven 4a, 3b und 4b). Aber die ihr entsprechende Peakfläche ist kleiner, als im Falle des "reinen" Schwefels [7]. In der Probe mit 6 At. % Se wurde die obige Umwandlung nicht beobachtet.

Der nächste Prozess IV wurde in den Proben mit 2 und 4 At. % Se festgestellt (Abb. 1, Kurven 3a und 4b). Die ihm entsprechende Peakfläche weist im Vergleich mit dem "reinen" Schwefel keine wesentliche Änderung auf [7]. Im amorphen Schwefel mit 6 At. % Se wurde der Prozess IV nicht entdeckt.

Im flüssigen Schwefel verläuft die Polymerisation der S₈-Ringe (Abb. 1). Die onset-Temperaturen dieses Prozesses wurde durch Se-Beimischungen immer gesenkt (Tabelle 1). Die Polymerisation verschwindet in flüssigem Schwefel, der bei entsprechend hoher Temperatur T_f umgeschmolzen wurde [7]. Für die Proben mit 0, 2, 4 und 6 At. % Se betragen diese Umschmelztemperatur T_f etwa 350 [7], 250, 210 bzw. 180° (Abb. 1, Kurven 5a, 4b und 3c).

Nach der DTA-Methode wurde die Wärme Q_{II} des Prozesses II in Abhängigkeit von der Umschmelztemperatur T_f bestimmt. Die erhaltenen Resultate wurden als $Q_{II}/Q_{rh} = f(T_f)$ graphisch dargestellt (Abb. 2), wobei Q_{rh} die Schmelzwärme bedeutet, die aus der DTA-Kurve der rhombischen Modifikation derselben Probe zu bestimmen ist [7]. Der Q_{II}/Q_{rh} -Wert ist gleich dem Quotienten F_{II}/F_{rh} , wobei F_{II} die Fläche des Peaks II, F_{rh} —die Fläche des Schmelzpeaks auf der DTA-Kurve der rhombischen Modifikation sind. Man muss bemerken, dass die Verschiebung der Basislinie in der Berechnung der F_{rh} -Fläche berücksichtigt wurde [7].

In Abb. 2 wurde auch die Abhängigkeit $Q_{II}/Q_{rh} = f(T_f)$ für "reinen" Schwefel dargestellt [7] (für bessere Übersichtlichkeit wurden die Messpunkte nicht angegeben).

Für Hilfszwecke wurde der Quotient der F_{rh} -Fläche und der Schwefeleinwaage m für alle rhombischen Proben berechnet. Da die gesamte Wärmekapazität von Probe, Glasampulle und Halterung immer 0.60 J/K betrug [7], ist der obige Quotient der Schmelzwärme des Schwefels Q_{rh} proportional. Erhaltene F_{rh}/m -Werte sind: 0 % - 919, 910, 931 [7], 2 % - 934, 905, 4 % - 949, 956 und 6 At. % Se - 907, 923 mm²/g. Die Verhältnisse dieser Zahlen betragen: 1.00 : 0.99 : 1.01 : 1.02 : 0.98 : 1.03 : 1.04 : 1.04 : 0.99 : 1.00. Es ist anzunehmen, dass die Schmelzwärme Q_{rh} von der Se-Beimischung unabhängig ist. Es ermöglicht, die Q_{II}/Q_{rh} -Werte für Proben mit verschiedenen Mengen Se zu vergleichen.

Man sieht (Abb. 2), dass die dem Auftreten des Prozesses II entsprechenden Umschmelztemperaturen T_{fg} unter der Einwirkung der Se-Beimischungen immer niedriger werden.

Die Wärme Q_{II} als Funktion der Temperatur T_f nimmt anfänglich zu und erreicht einen von T_f unabhängigen Endwert [horizontaler Teil der Abhängigkeit $Q_{II}/Q_{rh} = f(T_f)$, Abb. 2]. Diese Endwerte für die Proben

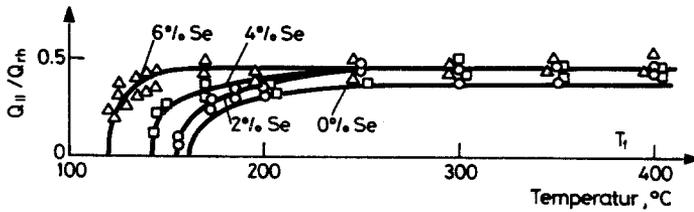


Abb. 2 Q_{II} -Wärme des Prozesses II in Abhängigkeit von der Umschmelztemperatur T_f der amorphen Proben S + Se

S + Se (etwa 0.46) sind ein bisschen grösser, als für "reinen" Schwefel (etwa 0.38 Q_{II}/Q_{rh}).

Abb. 3 zeigt die gemessene Menge von unlöslichem Schwefel in den Proben mit 0 [7] (ohne Messpunkte), 2, 4 und 6 At. % Se in Abhängigkeit von der Umschmelztemperatur T_f . Man sieht, dass die Se-Beimischungen die Polymerisationstemperatur ganz deutlich zu niedrigeren Temperaturen T_f verschieben. Die Endwerte der Mengen von unlöslichem Schwefel (horizontale Teile der Abhängigkeit $\% S_{unl} = f(T_f)$, Abb. 3) steigen mit der Vergrößerung der Se-Zusätze an (etwa 0.26 für S und S + 2 % Se, 0.32 - S + 4 %, 0.37 - S + 6 At. % Se).

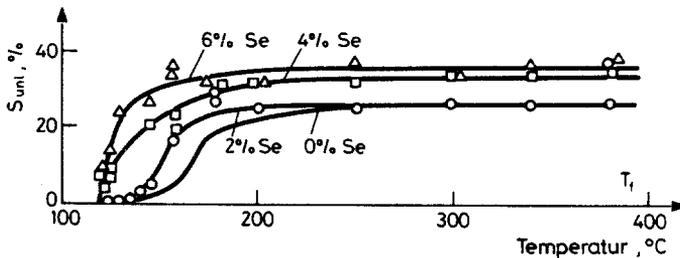


Abb. 3 Gehalt an unlöslichen Schwefel in Abhängigkeit von der Umschmelztemperatur T_f der amorphen Proben S + Se

Folgerungen

Die Abnahme der Polymerisationstemperatur (Abb. 3) bewirkt, dass die minimale Umschmelztemperatur T_{fg} , die dem Auftreten des Prozesses II in amorphem Schwefel entspricht, zu niedrigen Werten verschoben wird (Abb. 2). In Übereinstimmung mit dem Zweck dieser Arbeit bestätigt es die

frühere Vermutung [7], dass dieser Prozess hauptsächlich durch eine Umgestaltung der Ketten in unregelmässig gebaute kleine Ringe verursacht wird [7]. Wahrscheinlich bildet sich auch eine gewisse Menge von S_{α} -Modifikation. Deshalb ist die Umwandlung $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ während des späteren Erwärmens erneut zu beobachten (Abb. 1) [7].

Überraschend scheint der Prozess IV keine grössere Rolle zu spielen, als im Falle des "reinen" Schwefels. Dieses Problem macht noch weitere Untersuchungen notwendig.

Das Fehlen der Prozesse I und III, wie auch die abnehmende Tendenz der Umwandlung in den Proben $S_{\alpha} + S_{\beta}$ (Abb. 1) stimmt mit der Annahme dieser Arbeit überein. Eine Vergrösserung der Menge der Ketten senkt nämlich den Gehalt an S_8 -Ringen, die an den obigen Prozessen teilnehmen. Es ist gleichzeitig möglich, dass die Gegenwart der Fremdatome (Atomradien für S und Se sind 1.04 und 1.17 Å, die Elektronegativität 2.5 und 2.4) in den Ketten die Bildung anderer kleiner Ringe begünstigt, was den Bau des rhombischen Gitters erschwert. Vermutlich können auch gemischte $S_{8-x}Se_x$ achtatomige Ringe entstehen, die das obige Gitter schwer bilden.

Literatur

- 1 R. Steudel, R. Strauss und L. Koch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24 (1985) 59.
- 2 F. A. Stillinger, A. T. Weber und A. L. Randall, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6460.
- 3 P. W. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1955) 1.
- 4 A. T. Ward und M. B. Myers, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1374.
- 5 R. Steudel, S. Passlack-Stephany und G. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 517 (1984) 7.
- 6 B. E. Waren und J. T. Burwell, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 6.
- 7 W. Światkowski, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 1459.
- 8 M. Schmidt und E. Wilhelm, *Z. Naturforsch.*, 25 b (1970) 1348.
- 9 R. Cooper und J. W. Culha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 1857.
- 10 K. Arai, *J. Non-Cryst. Solids*, 77 (1985) 1355.
- 11 M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4123.
- 12 D. Schultze, *Differentialthermoanalyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 33-35.

Zusammenfassung — Mittels DTA wurde der Einfluss der Umschmelztemperatur T_f auf die Umwandlung des amorphen Schwefels mit 2, 4 und 6 At. % Se untersucht. Analog wie in [7] wurde festgestellt, dass in den Proben, die bei T_f grösser als die Grenztemperatur $T_{f\beta}$ umgeschmolzen worden waren, ein exothermer Prozess schon bei Raumtemperatur verläuft. Die $T_{f\beta}$ -Werte werden mit der Steigerung der Menge von Selen immer niedriger. Die Wärme des untersuchten Prozesses wurde gemessen. Der Anteil des in CS_2 unlöslichen Schwefels wurde bestimmt.

Die Ergebnisse bestätigen die frühere Vermutung [7], dass während des obigen exothermen Prozesses die Umwandlung der Ketten in kleine Ringe eine vorrangige Rolle spielt.