

REAKTIONEN IN GESCHMOLZENEN SALZEN III.*

THERMISCHE ZERSETZUNG VON IN GESCHMOLZENEN ALKALINITRATEN GELÖSTEN PERCHLORATEN

I. HORSÁK und I. SLÁMA

*Institut für anorganische Chemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6*

Eingegangen am 30. November 1972

Wie bei der Untersuchung der Kinetik der Dissoziation von Perchlorationen im geschmolzenen eutektischen Natrium- und Kaliumnitratgemisch festgestellt wurde, hat diese Zersetzung autokatalytischen Charakter. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und nicht katalysierten Reaktion im Temperaturbereich von 420—460°C berechnet und der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen.

Das Medium geschmolzener Salze für die Untersuchung der thermischen Substanzzersetzung wurde erstmalig von Duke und Shute¹ beim Bromat herangezogen. Sie untersuchten seine Zersetzung im Nitrateutektikum in Abhängigkeit von der Bromidionenkonzentration.

Perchlorat, allerdings nur im reinen Zustand, ist vom Gesichtspunkt der thermischen Zersetzung das am meisten untersuchte Oxoanion der Halogenelemente. Nach Simchen² beginnt sich Kaliumperchlorat über der Temperatur von 570°C zu zersetzen. Zuerst verläuft die Zersetzung im reinen Zustand, dann schmilzt das entstandene Gemisch und nach Zersetzung des übergangsweise entstandenen Chlorats erstarrt es von neuem. Das Zersetzungsprodukt ist Kaliumchlorid.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden durch Umkristallisieren handelsüblicher, analysenreiner Präparate gereinigt. Als Stammschmelze wurde ein Gemisch von Natrium- und Kaliumnitrat (50 : 50 mol%) herangezogen. Sie wurde in größeren Mengen hergestellt und im geschmolzenen Zustand zwecks Oxydation von Verunreinigungen organischen Ursprungs noch durch Zugabe einer kleinen Wasserstoffperoxidmenge (30%) gereinigt. Dann wurde sie durch zweistündiges Durchperlen mit trockenem Sauerstoff getrocknet. Zur Aufrechterhaltung des konstanten Verhältnisses der Natrium- und Kaliumionen wurde der Gehalt an Chloridionen in der Schmelze durch Zugabe der entsprechenden Menge an Natrium- und Kaliumchlorid im Molverhältnis 1 : 1 sichergestellt. Die Angaben hinsichtlich der Chloridlöslichkeit in Nitraten

* II. Mitteilung; diese Zeitschrift 38, 2355 (1973).

wurde publizierten Phasendiagrammen³ entnommen. Das Gesamtgewicht der Schmelze betrug stets 50 g.

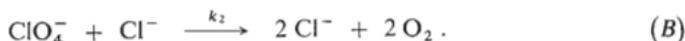
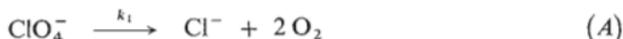
Die Zersetzungen wurden in einer früher⁴ beschriebenen Apparatur untersucht.

Die Geschwindigkeit der Perchloratzersetzung wurde durch Beobachtung des freigewordenen Sauerstoffvolumens in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Zersetzung verlief im geschlossenen System und der entstehende Sauerstoff verdrängte die Flüssigkeit aus dem Reservoir in die Gasbürette. Da festgestellt wurde, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit vom Druck unabhängig ist, wurde der Niveau-Unterschied in der Bürette und im Reservoir nicht ausgeglichen und das gemessene Volumen wurde mit Bezug auf den entstandenen Überdruck korrigiert. Zur Verarbeitung der Versuchsergebnisse war die Kenntnis der theoretischen Sauerstoffmenge aus der Kaliumperchlorateinwaage erforderlich. Dieses Volumen wurde auf Grund der im Messungsverlauf herrschenden Bedingungen (Gastemperatur, atmosphärischer Druck) korrigiert.

Die Kaliumperchlorateinwaage bewegte sich bei allen Versuchen um 1,5 g, so daß im Augenblick des Lösens ungefähr 0,215 Perchlorat-Molallösung gewonnen wurden. Der Meßbeginn der Zersetzung war mit Rücksicht auf die zum Perchloratlösen erforderliche Zeit und mit Rücksicht auf die Notwendigkeit des Temperatenausgleichs nach dem Einschütten der kalten Einwaage in die temperierte Schmelze unsicher. Da die Zersetzungen mit einer Kinetik erster Ordnung verliefen, wurden die Ergebnisse mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate mittels eines automatischen Rechners verarbeitet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Perchloratzersetzung im reinen Nitratmedium verläuft bis zu Temperaturen von ungefähr 500°C mit meßbarer Geschwindigkeit und hat autokatalytischen Charakter. Sie wird durch die bei der Zersetzung entstehenden Chloridionen beschleunigt. Der Mechanismus der Perchloratzersetzung kann also durch zwei Gleichungen ausgedrückt werden:



Die Geschwindigkeitskonstante, die durch die Analyse der Abhängigkeit des Sauerstoffvolumens von der Zeit gewonnen würde, wäre mit einem großen Fehler behaftet, da sich bei über 500°C liegenden Temperaturen auch Nitrationen deutlich zu zersetzen beginnen. Daher wurde im System der Schmelze ($\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$) mit variabler Chloridionenmenge gearbeitet. Weil die Konzentration der durch Zersetzen von Perchlorat entstandenen Ionen relativ niedriger ist als die anfängliche Chloridkonzentration, könnten die gewonnenen Abhängigkeiten des Sauerstoffvolumens von der Zeit mit der Kinetik erster Ordnung interpretiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten haben das Ausmaß Zeit^{-1} und schließen beide, auf die Reaktionen (A) und (B) bezogenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in sich ein.

$$k = k_1 + k_2[\text{Cl}^-] \quad (I)$$

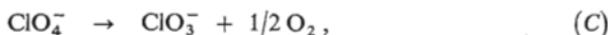
Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k für verschiedene Temperaturen und Chloridionenkonzentrationen sind in Tabelle I angeführt. Diese Konstanten wurden mit der Standardabweichung von 1,5% bestimmt. Aus diesen Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten von der Chloridionenkonzentration wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate Richtungskoeffizienten, die den Geschwindigkeitskonstanten k_2 , und Abschnitte auf der y -Achse, die den Konstanten k_1 für jede Temperatur entsprechen, gewonnen. Ihre Werte sind:

$T, ^\circ\text{C}$	420	440	460
$k_1 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	0,141	0,61	1,44
$k_2 \cdot 10^3, \text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,710	2,07	5,60

Die relative Standardabweichung bei der Bestimmung der Konstanten k_2 beträgt 6%, bei der Konstanten k_1 ungefähr 40%.

Die Logarithmen der Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 wurden gegen die reziproken Temperaturwerte aufgetragen, worauf wiederum mittels der Methode der kleinsten Quadrate zwei Geraden durchgelegt wurden. Aus ihren Parametern wurden die Aktivierungsenergien der Reaktionen (A) und (B) bestimmt, die 60 ± 10 , bzw. $52 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ betragen.

Bei der Reaktion (A), also bei der direkten Perchlorationenzersetzung ist es wenig wahrscheinlich, daß gleichzeitige Abspaltung aller vier Sauerstoffatome erfolgt. Wird nur eines abgespalten, nach der Gleichung



dann zersetzt sich das entstandene Chlorat schnell weiter.

Aus der Reihe folgender Reaktionen:

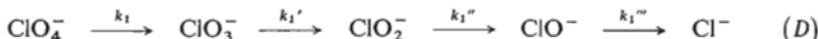


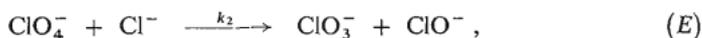
TABELLE I

Einfluß der Temperatur und Chloridionenkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante

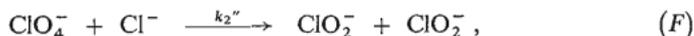
$c(\text{Cl}^-)$		$k \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$		
mol%	mol kg^{-1}	420°C	440°C	460°C
5	0,541	0,558	1,61	4,41
10	1,097	0,955	3,01	7,62
15	1,700	1,225	4,00	11,1
20	2,260	1,750	5,59	13,7
25	2,868	2,225	6,35	17,7

ist die erste Reaktion am langsamsten und daher erweist sie sich, wie aus den Eigenschaften der Oxoanionen des Chlors hervorgeht, als Leitreaktion. Die Sauerstoffabspaltung sollte theoretisch als reversibler Prozeß gewertet werden. Da jedoch die Rekombination des atomaren Sauerstoffs zum molekularen sehr schnell und die Oxydation mit molekularem Sauerstoff unmöglich ist, besteht die berechnete Annahme, die angeführten Zersetzungsreaktionen als in einer Richtung wirkend aufzufassen.

Insofern es sich um den Mechanismus der Reaktion (B), also um die katalysierte Perchloratzersetzung handelt, setzen wir voraus, daß die Überführung der Sauerstoffatome aus den Perchlorationen in die Chloridionen erfolgt, und zwar entweder die Überführung eines Atoms



zweier Atome



oder dreier Atome



Die Produkte der Reaktionen (E) und (G) sind identisch. Sämtliche angeführten Reaktionen sollten wiederum als reversibel angenommen werden, da jedoch in allen Fällen Produkte entstehen, die weit weniger stabil sind als Perchlorat, ist ihre Augenblickskonzentration im System sehr gering und sie kann daher berechtigtermaßen vernachlässigt werden. Mit welchem Anteil sich jedoch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (E) – (G) in der gemessenen Konstanten k_2 geltend machen, kann vorläufig experimentell nicht entschieden werden.

Abschließend sprechen wir Herrn P. Janata für die technische Hilfe unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Duke F. R., Shute E. A.: Phys. Chem. 66, 2114 (1962).
2. Simchen A. E.: J. Phys. Chem. 65, 1093 (1961).
3. *Spravočnik po Plavkosti Sistem iz Bezvodnych Neorganičeskich Solej.* (I. K. Voskresenskaja, Red.) I. und II. Teil., S. 416, 457. Akad. Nauk UdSSSR, Moskau.
4. Pacák P., Sláma I., Horský I.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.