

DYNAMISCH THERMISCHE ANALYSE DER ZERSETZUNG VON K_2SiF_6

D. MENZ, W. WILDE, L. KOLDITZ

Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der
Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof; (D.D.R.)

und K. HEIDE

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Bereich Glaschemie, 69 Jena (D.D.R.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Zersetzung von K_2SiF_6 ist ein komplizierter Prozess, der von verschiedenen Parametern abhängt, wodurch Schwierigkeiten beim Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden entstehen. Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, die zur Durchführung geringe Substanzmengen erfordert und einen direkten Vergleich mit üblichen thermoanalytischen Ergebnissen gestattet. Der Einfluss der experimentellen Bedingungen wird diskutiert. K_2SiF_6 stellt eine Modellsubstanz dar auch für andere Komplexverbindungen, die bei ihrer thermischen Zersetzung hydrolysierende Produkte liefern. Der Verlauf der thermischen Zersetzung von K_2SiF_6 wird bis zur vollständigen Verdampfung bei 1200°C beschrieben.

SUMMARY

Thermal decomposition of K_2SiF_6 is a complicated process depending on several parameters, the combination of which cause difficulty in comparing the results obtained from different methods. An experimental method for the study of small quantities of material is described. This allows direct comparison with thermoanalytical results. The influence of experimental conditions is discussed. The decomposition of K_2SiF_6 is a model for other complexes which produce easily hydrolysed products during thermal reaction. The course of thermal decomposition of K_2SiF_6 is described up to complete vaporisation of the products at $1200^\circ C$.

EINLEITUNG

Der thermische Abbau von K_2SiF_6 ist ein sehr komplexer Vorgang [1 - 3]. Der Einfluss der thermischen Dissoziation, der Hydrolyse und der Rückreaktion der Dissoziationsprodukte auf den Gesamtreaktionsverlauf werden durch Versuchsparameter wie Schütthöhe, Probenmenge, Korngrösse, Wasserdampfpartialdruck usw. unterschiedlich stark beeinflusst. Die einzelnen Einflüsse sind aber nur schwer zu trennen. Die Zersetzung von Mikromengen ist als ein Grenzfall aufzufassen. Bei sehr kleinen Probenmengen können Rückreaktionen von gasförmigen und festen Zersetzungsprodukten stark zurückgedrängt und gleichzeitig der Temperaturgradient innerhalb des Probevolumens klein gehalten werden. Damit sollte der Zersetzungsgrad der gesamten Probe einheitlich und somit auch Diffusionsvorgänge zwischen unterschiedlich stark zersetzten K_2SiF_6 -Gebieten ausgeschlos-

sen sein. Allerdings nimmt die Bedeutung der Hydrolyse stark zu. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Zersetzung von kleinen K_2SiF_6 -Mengen lässt Rückschlüsse auf die primären Abbaureaktionen zu.

Zur Untersuchung gelangte bei $300^\circ C$ vorgetrocknetes K_2SiF_6 . Da der Verlauf der thermischen Dissoziation stark von den Versuchsbedingungen abhängt, seien diese im folgenden ausführlich aufgeführt.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN DES THERMISCHEN ABBAUS

Der thermische Abbau wurde mit einer Thermowaage TH1 (Mettler-Instruments) durchgeführt: Einwaage 2 mg; Tiegelmaterial Pt; Referenzsubstanz Al_2O_3 ; Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Ar-Spülung 16 l/h; Wägegenauigkeit 0,01 mg. Parallel zum thermogravimetrischen Abbau erfolgt die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 101 Balzers in Kombination mit einem Spezialofen unter temperaturdynamischen Bedingungen [4]. Dabei wurden folgende Parameter eingehalten: Einwaage 2 mg; Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min; Ausgangsvakuum $2 \cdot 10^{-4}$ Pa ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr); Crossbeam-Ionenquelle; Re-Kathode; Massebereich 4-110; Scanbetrieb 3 sec.; Beschleunigungsspannung 90 eV. Als Tiegel wurde eine aus Platin bestehende Effusionszelle verwendet, die direkt dem Hochvakuum des Massenspektrometers ausgesetzt wurde (s. Abb. 1). Der Probenraum ist mit einem gasdichten Schliffdeckel verschließbar. In den Deckel wurde mit Laser ein Loch von $20 \mu m$ Durchmesser gebohrt. Das Verhältnis vom Durchmesser des Probenraumes zu dem der Effusionsöffnung beträgt 100:1, das Verhältnis von Deckeldicke zur Effusionsöffnung 5:1.

Durch diese Dimensionierung wurde erreicht, dass innerhalb der Zelle ähnliche intergranulare Diffusionsverhältnisse herrschen, wie in dem für die Thermogravimetrie benutzten offenen Mikrotiegel bei überströmendem Inertgas. Deshalb können die so erhaltenen Ergebnisse direkt mit den thermogravimetrischen Kurven verglichen werden. Verfälschungen der Versuchsergebnisse durch sekundäre Reaktionen zwischen den austretenden Gasen können ausgeschlossen werden, da die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle unter den gewählten Druckbedingungen den Durchmesser der Effusionsöffnung um den Faktor 10^6 und den Abstand vom Reaktionsort bis zum Analysator um den Faktor 10^4 übertrifft. Die Zahl der reaktiven Stöße ist somit vernachlässigbar.

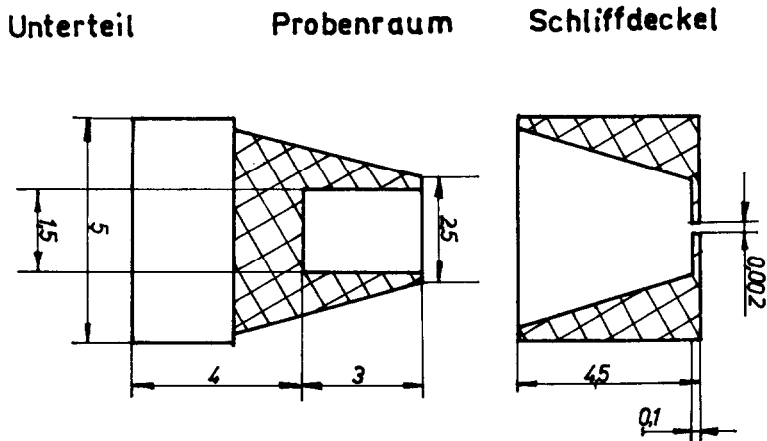


Abb. 1 Effusionszelle aus Platin

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 2 sind die Ergebnisse der massenspektrometrischen Gasanalyse den thermoanalytischen Kurven gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, dass K_2SiF_6 beim Erhitzen unter Abgabe von SiF_4 stufenweise zerfällt. Um die Abbildung möglichst übersichtlich zu halten, wurde nur das intensivitätsstärkste Fragment des SiF_4 (SiF_3^+) abgebildet. Das Fragmentierungsschema von SiF_4 ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tab. 1 Fragmentierungsverhalten von SiF_4

Fragment	m/e	rel.Intensität
SiF_4^+	104	2
SiF_3^+	85	100
SiF_2^+	66	0,5
SiF^+	47	2,5
Si^+	28	16
F^+	19	8

Die registrierten relativen Intensitäten weichen von früher publizierten Werten ab [5]. Neben den Faktoren, die sich in bekannter Weise auf die Intensitäten auswirken, stellten wir eine zusätzliche Abhängigkeit von der Herkunft des Gases fest. Diese Beobachtung soll Gegenstand folgender Arbeiten sein.

Neben der zweistufigen Abgabe von SiF_4 wurde massenspektrometrisch eine Wasserabspaltung beobachtet, die sich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich erstreckt. Wie schon in [6] und [7] diskutiert, muss diese Wasserbildung auf im K_2SiF_6 eingebaute Verunreinigungen (z.B. OH^-) zurückgeführt

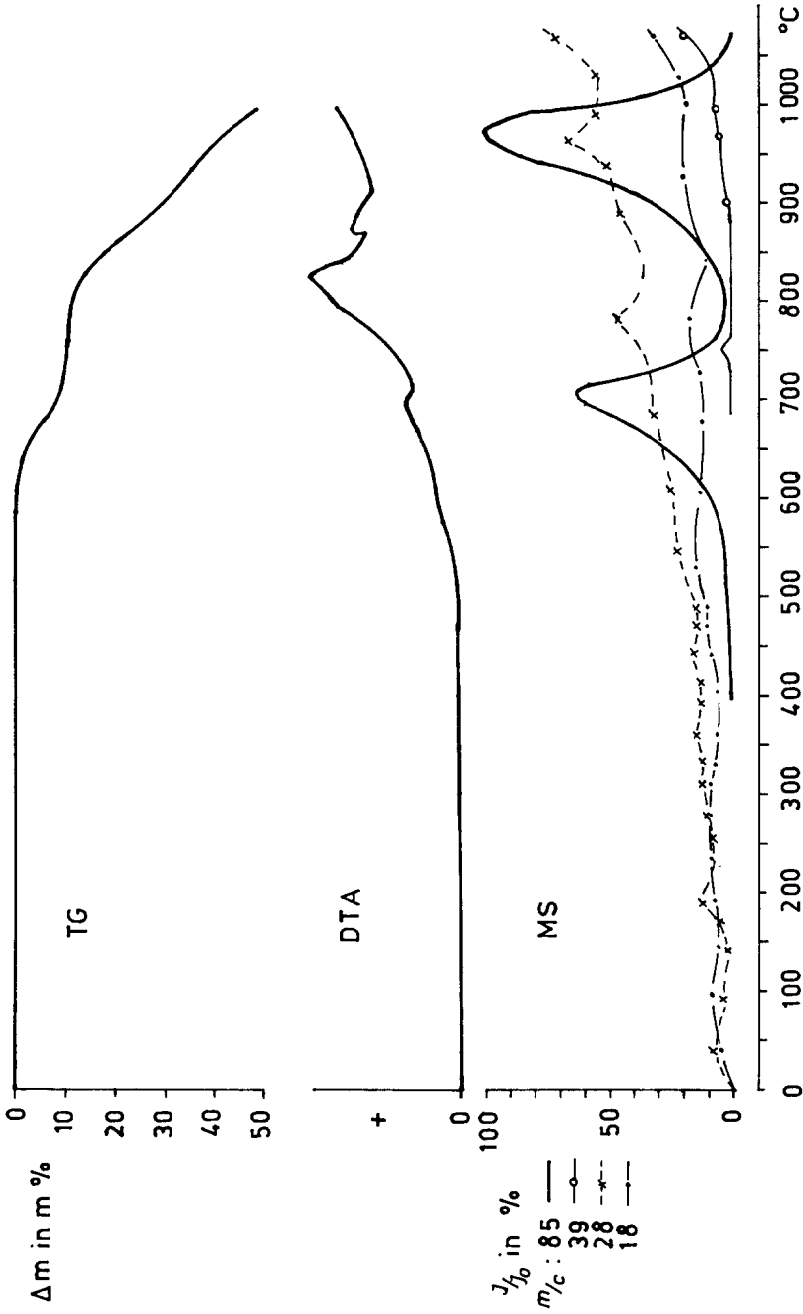


Abb. 2 Vergleich der massenspektroskopischen Gasanalyse mit den thermoanalytischen Kurven

werden. Die gaschromatographisch nachgewiesene hydrolytische Bildung von HF wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen nur im untergeordneten Maße gefunden. Dies ist sowohl auf die schnellere Aufheizgeschwindigkeit (2 K/min zu 10 K/min) als auch auf die wesentlich längere Verweilzeit der Gase im Trenn- und Analysatorsystem der GC zurückzuführen. Ausser den Peaks, die SiF_4 und H_2O zuzuordnen sind, konnte jeweils nach der SiF_4 -Abgabe ein Anstieg der Intensitäten der Massen $m/e=28$ (Si^+) und $m/e=44$ (SiO^+) und gleichzeitig damit das Auftreten der Masse $m/e=39$ (K^+) registriert werden. Diese Fragmente machen die Verdampfung eines Kaliumsilicates wahrscheinlich.

Da der Peak SiO^+ nur ca. 1/4 der Intensität von K^+ besass, wurde auf die Darstellung in Abb. 2 verzichtet.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Gasanalyse erlauben eine genauere Deutung der den Zersetzungsverlauf von Mikroproben beschreibenden TG- und DTA-Kurven. Der Masseverlust zwischen 600° und 750°C ist auf eine SiF_4 -Abgabe (DTA-Effekt bei 710°C) unter Bildung von K_3SiF_7 zurückzuführen. K_3SiF_7 wurde röntgenographisch identifiziert. Die Bildung dieser Verbindung ist ein exothermer Prozess, der bis zur beginnenden Zersetzung von K_3SiF_7 bei 825°C anhält. Das Ausbleiben eines scharfen DTA-Peaks kann durch parallellaufende Bildungsreaktionen, wie sie von Kolditz *et al.* [3] beschrieben wurden, erklärt werden. Auch die von Kolditz *et al.* [2,3] mitgeteilte Phasenbreite der Verbindungen K_2SiF_6 und K_3SiF_7 lässt sich aus den thermogravimetrischen und massenspektrometrischen Kurven erkennen. So beginnt bereits 200°C vor

dem eigentlichen Zersetzungspunkt des K_2SiF_6 die SiF_4 -Abgabe und auch im Existenzbereich des K_3SiF_7 erfolgt ein ständiger SiF_4 -Verlust.

Die Masseänderung zwischen 750 und 825°C wird durch Verdampfung von Wasser und Spuren eines Kaliumsilicats hervorgerufen (DTA-Effekt bei 800°C). Danach zerfällt K_3SiF_7 unter SiF_4 -Abgabe (900-1100°C). Gleichzeitig erfolgt die Bildung und Abspaltung von Wasser und Kaliumsilicat (ab 900°C, verstärkt über 1100°C). Dies lässt den Schluss zu, dass K_3SiF_7 merkliche Mengen an OH^- enthalten kann. Nach dem Erhitzen auf 1200°C war die gesamte Probe verdampft.

KF konnte in der Gasphase nicht als KF^+ nachgewiesen werden. Über 800°C ist der DTA-Kurvenverlauf, bedingt durch die Überlagerung verschiedener Prozesse, nur schwer deutbar.

(Schmelzen von K_3SiF_7 845-870°C; Bildung von SiF_4 , H_2O und Kaliumsilicat; Verdampfung dieser Verbindungen).

Die durch die Versuchsparameter gegebenen experimentellen Bedingungen reduzieren den Einfluss der möglichen Rückreaktion von K_3SiF_7 mit SiF_4 zu K_2SiF_6 bzw. KF mit SiF_4 zu K_3SiF_7 . Dies wird durch den Vergleich mit früheren gravimetrischen Untersuchungen zur thermischen Dissoziation deutlich [3,8].

Werden grössere Mengen an K_2SiF_6 ohne N_2 -Spülung zersetzt, ist der SiF_4 -Partialdruck über der Probe und in den intergranularen Zwischenräumen wesentlich grösser als unter den oben geschilderten Bedingungen. Die Entstehung der Phase K_3SiF_7 kann dann nicht mehr durch eine thermogravimetrische Stufe registriert werden. Es erfolgt ein kontinuierlicher Masseverlust. Nur die DTA-Kurve deutet die einzelnen Abbaustufen an. Die Temperaturbereiche unterschiedlich schneller SiF_4 -Abgabe ent-

sprechen dabei den in Abb. 2 dargestellten TG-Stufen.

Der Masseverlust ist kleiner (26% bei 1000°C). Wird der Tiegel durch einen Deckel verschlossen, erhöht sich der SiF_4 -Partialdruck noch mehr. Der Gesamtmasseverlust beträgt dann nur 16%. Allerdings deutet sich die Entstehung von K_3SiF_7 in der TG-Kurve an. Der thermische Abbau erfolgt hier scheinbar ähnlich dem in Mikromengen beobachteten, bleibt aber auf die Probenoberfläche beschränkt.

Bei der thermischen Zersetzung von Verbindungen, die wie K_2SiF_6 Rückreaktionen unterliegen können und hydrolysierende Produkte ergeben, wird durch die vorgestellte Versuchsführung der Einfluss der Rückreaktionen weitestgehend unterdrückt, während die Hydrolyseerscheinungen grössere Bedeutung erlangen. Damit kann das Auftreten von Kaliumsilicaten in unserer Anordnung erklärt werden. Durch eine weitere Reduzierung der Probenmenge und der Schichtdicke, und z.B. bei Untersuchungen in Heizguinierkamas, werden solche Prozesse schliesslich bestimmend [7,9]. Dagegen dominieren bei der thermischen Zersetzung grösserer Mengen die Rückreaktionen, und die Hydrolyse wird zurückgedrängt. Eine Angabe über den Verlauf der thermischen Dissoziation derartiger Verbindungen muss sich also stets auf die herrschenden Versuchsbedingungen beziehen.

LITERATUR

- 1 L. Kolditz u. U. Bentrup, Z.anorg.allg.Chem. 491, 184 (1982)
- 2 L. Kolditz, W. Wilde, S. Feist, S. Sciesielski u. F. Feist, Z.anorg.allg.Chem. 452, 43 (1979)
- 3 L. Kolditz, W. Wilde u. U. Bentrup, Z.Chem. 23, 246 (1983)

- 4 E. Hartung, K. Heide, W. Hilmer u. K.-H. Jost,
J.Therm.An. im Druck
- 5 R. Haft u. K. Heide, Silikattechnik 27, 123 (1976)
- 6 L. Kolditz u. V. Nitzsche, Z.Chem. 23, 186 (1983)
- 7 L. Kolditz u. W. Wilde, Z.Chem. 23, 144 (1983)
- 8 W. Wilde unveröffentlicht
- 9 L. Kolditz, W. Wilde u. U. Bentrup, Rev.Chim.Miner.
im Druck