

Untersuchungen bei hohen Temperaturen und hohen Drücken, 4. Mitt.:

Thermische Zersetzung von KClO_3 , HgO und HgS bei hohen
Temperaturen und hohen Drücken* **

Von

C. H. Chang***, R. G. Bautista† und J. L. Margrave††

Aus dem Department of Chemistry, Rice University, Houston (Tex.) 77001,
USA

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1971)

High Pressure-High Temperature Studies. IV. Thermal Decompositions of KClO_3 , HgO , and HgS at High Pressures and High Temperatures

The thermal decompositions of KClO_3 , HgO , and HgS at high pressures have been studied experimentally. Decomposition temperatures increase with increasing pressure. For example: T vs P plots for KClO_3 and HgO were found to have initial slopes of $5.17^\circ\text{C}/\text{kb}$, and $16.49^\circ\text{C}/\text{kb}$, respectively, and these slopes change to $2.11^\circ\text{C}/\text{kb}$ and $1.67^\circ\text{C}/\text{kb}$ at higher pressures. The T vs P plot for HgS has a slope of $2.68^\circ\text{C}/\text{kb}$.

Die thermische Zersetzung von KClO_3 , HgO und HgS bei hohen Drücken wurde experimentell untersucht. Die Zersetzungstemperaturen steigen mit steigendem Druck. So fanden wir z. B.: T - gegen P -Kurven von KClO_3 und HgO haben anfänglich Steigungen von $5,17$ bzw. $16,49^\circ\text{C}/\text{kb}$. Diese Anstiege ändern sich bei höheren Drücken auf $2,11^\circ\text{C}/\text{kb}$ bzw. $1,67^\circ\text{C}/\text{kb}$. Der Anstieg der T - gegen P -Kurve von HgS beträgt $2,675^\circ\text{C}/\text{kb}$.

Einleitung

Untersuchungen der thermischen Zersetzung organischer Substanzen bei konstanter Temperatur haben gezeigt, daß der Einfluß des Druckes

* Herrn Prof. Dr. *Hans Nowotny* gewidmet.

** Teilweise der Ph.D. Dissertation entnommen, die *C. H. Chang* im Mai 1967 an der Fakultät der Rice Universität eingereicht hat.

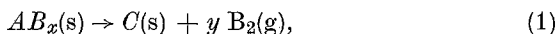
*** Derzeitige Adresse: *C. H. Chang*, AVCO Everett Research Laboratory, Everett, Massachusetts, 02149, USA.

† Derzeitige Adresse: *R. G. Bautista*, Dept. of Chem. Engng., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA).

†† An den Korrespondenz zu richten ist.

vom Mechanismus des Zersetzungsvorganges abhängt¹⁻³. *Bridgman*⁴ hat gezeigt, daß bei hohen Drücken eine Anzahl organischer und anorganischer Substanzen über ihre gewöhnliche Zersetzungstemperatur erhitzt werden konnten. *Bowden* und Mitarb.⁵ untersuchten den Einfluß hoher Drücke auf thermische Explosionen, Zersetzungen und Detonationen von Einkristallen und fanden, daß die Explosionstemperatur von Cyanurtriazid bei 131 Atm. bei 191 °C, bei 4300 Atm. bei 207 °C liegt. Die Explosionstemperatur von Pentaerythrittetranitrat steigt von 176 °C bei 110 Atm. auf 194 °C bei 5100 Atm. und auf 208 °C bei 19 400 Atm.

Nimmt man die folgende Zersetzung an:



wobei AB_x ein Oxid AO_x , ein Sulfid AS_x oder ein Fluorid AF_x und $C(s)$ ein Suboxid, Subsulfid oder ein Subfluorid oder ein Element sein kann, so läßt sich die Änderung der freien *Gibbsschen* Energie wie folgt ausdrücken

$$d(\Delta G) = -(\Delta S) dT + (\Delta V) dP, \quad (2)$$

wobei ΔS und ΔV die Änderungen der Entropie bzw. des Volumens bedeuten.

Durch Integration der Gl. (2) erhält man

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G)_{298^\circ, 1 \text{ Atm}} + \int_{298}^{T_D} (-\Delta S) dT + \int_1^P (\Delta V) dP. \quad (3)$$

Nimmt man an, daß im Gleichgewichtszustand $(\Delta G)_{T_D, P} = 0$ ist, so ist

$$\int_{298}^{T_D} (\Delta S) dT = (\Delta G)_{298^\circ, 1 \text{ Atm}} + \int_1^P (\Delta V) dP, \quad (4)$$

oder

$$\int_{T_0}^{T_D} (\Delta S) dT = \int_1^P (\Delta V) dP, \quad (5)$$

wobei T_0 und T_D die Zersetzungstemperaturen bei 1 bzw. P Atmosphären Druck bedeuten.

Mittels Gl. (5) kann man die Zersetzungstemperaturen bei verschiedenen Drücken berechnen, wenn die thermodynamischen Daten, wie die Kompressibilitäten und Molwärmen der Ausgangs- und Endstoffe zur Verfügung stehen. Da ΔV zum größten Teil durch B_2 (Gas) der Zersetzung (1) bestimmt wird, braucht man gute experimentelle Ergebnisse für das Produkt (PV) bei verschiedenen Drücken, wenn man das Integral $\int_1^P (\Delta V) dP$ genau ermitteln will.

Da die für die obenstehenden Berechnungen notwendigen Werte für viele Substanzen nicht zur Verfügung stehen, haben wir an KClO_3 , HgO und HgS direkte Messungen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen durchgeführt.

Experimenteller Teil

Granuliertes Kaliumchlorat (Mallinckrodt Analyt. Reagent) wurde 2 Stdn. bei 110°C getrocknet und dann gemahlen. Die Versuche bei Temperaturen unter 530°C führten wir in der Hochdruckapparatur mit gegenüberliegend angeordneten Stempeln⁶ durch. Die etwa 30 mg schweren Proben wurden in den geheizten Pyrophyllitring eingebracht. Dieser ist durch zwei $0,005''$ ($0,0127\text{ cm}$) dicke Platinblättchen von den Stempeln getrennt. Zuerst wurde Druck an die Probe angelegt und dann unter Druck um $10^\circ\text{C}/\text{Min.}$ auf die geforderte Temperatur aufgeheizt. Wenn diese Temperatur erreicht war, wurde bei allen Versuchen die Temperatur und der Druck durch automatische Regelvorrichtungen aufrechterhalten. Nach 10 Stdn. wurde die Probe innerhalb zweier Minuten auf Zimmertemp. und Atmosphärendruck abgeschreckt.

Für Temperaturen über 530°C verwendeten wir die Presse mit tetraedrisch angeordneten Stempeln⁷. Die Temperatur erzeugten wir durch konstante Energiezufuhr an die Graphitheizung.

Die meisten Versuche wurden nach 10 Stdn. abgebrochen, bei höheren Temperaturen beschränkten wir uns aber auch auf kürzere Reaktionszeiten von 5 oder auch nur 3 Stdn.

Von den Reaktionsprodukten wurden mit einer $114,6\text{ mm}$ Norelco Camera *Debye-Scherrer*-Pulveraufnahmen gemacht. Wir verwendeten CuK_α -Strahlung, Ni-Filter (35 kV, 18 mA, 3 bis 4 Stdn.). Eine Zersetzung konnte man durch das Auftreten der Beugungslinien von KCl in der Pulveraufnahme feststellen. Aus dem Intensitätsverhältnis der stärksten Linien von KClO_3 und KCl läßt sich das Ausmaß der Zersetzung grob abschätzen.

Gelbes Quecksilberoxid (Merk & Co.) wurde 2 Stdn. bei 110°C getrocknet und dann in die Zelle mit tetraedrischer Anordnung eingebracht. Bei Temp. unter 740°C wurden die Proben 20 Stdn. erhitzt; bei Temperaturen über 950°C kam es bisweilen zu Explosionen, und die Proben wurden nur 30 Min. bis 1 Stde. erhitzt. Zwischen diesen beiden Extremen wurde der Versuch gewöhnlich nach 15 Stdn. beendet. Die Zersetzung von HgO konnte einfach an dem Auftreten von metallischem Quecksilber erkannt werden.

Wir stellten die Zersetzungskurve von rotem Quecksilbersulfid in Abhängigkeit von Temperatur und Druck fest, indem wir immer dann Zersetzung annahmen, wenn wir nach dem Abkühlen der Probe auf Zimmertemp. und Normaldruck metallisches Quecksilber fanden. Die Reaktionsdauer schwankte zwischen 1 Stde. bei niederen Drücken und hohen Temperaturen, bis 4 Stdn. bei niederen Drücken und niederen Temperaturen. Quecksilbersulfid existiert in zwei Modifikationen, den natürlich vorkommenden roten, hexagonalen Kristallen (α , Zinnober) mit der Dichte $8,09\text{ g/cm}^3$ und der schwarzen, kubischen Form (β) mit der Dichte $7,67\text{ g/cm}^3$, die man durch chemische Ausfällung erhält. *Bridgman*⁸ konnte die Kompressibilität des schwarzen Quecksilbersulfids jedoch nicht messen, da die erste Druckerhöhung die Umwandlung der β - in die α -Form begünstigt.

Innerhalb des von uns untersuchten Temperatur- und Druckbereiches entstehen als Zersetzungsprodukte flüssiger Schwefel^{9, 10} und — wie man

durch Extrapolation der Gefrierpunktsuntersuchungen *Bridgmans* an Quecksilber ersieht — flüssiges Quecksilber¹¹.

Ergebnisse und Diskussion

Unsere Ergebnisse für KClO_3 , HgO und HgS sind jeweils in Abb. 1, 2 und 3 dargestellt. Zieht man durch die Temperaturpunkte, die bei verschiedenen Drücken eine 50proz. Zersetzung bewirken, Verbindungs-

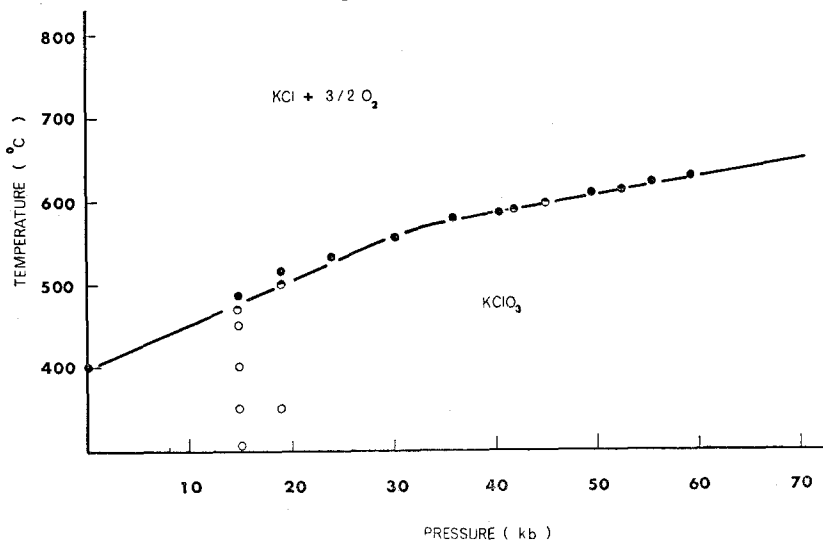


Abb. 1. Zersetzungstemperaturen von KClO_3 unter hohen Drücken; ● = nur KCl gefunden, kein KClO_3 ; ●● = KCl und KClO_3 gefunden; ○ = nur KClO_3 gefunden, kein KCl

kurven, so erhält man interessante Ergebnisse. Bei KClO_3 nimmt die Zersetzungstemperatur mit dem Druck linear zu, wobei $\frac{dT}{dP} = 5,17^\circ\text{C}/\text{kb}$ ist, und dieser Anstieg ändert sich auf $2,11^\circ\text{C}/\text{kb}$, wenn die Drücke höher als 36 Kilobar sind. HgO zeigt ebenfalls dieses Verhalten, nur ändert sich in diesem Fall der Anstieg bei 42 Kilobar von $16,49^\circ\text{C}/\text{kb}$ auf $1,67^\circ\text{C}/\text{kb}$. Im Falle des HgS ist der Anstieg $2,68^\circ\text{C}/\text{kb}$.

Nimmt man an, daß ΔS nicht von der Temperatur und vom Druck abhängt, so erhält man durch Integration der Gl. (5)

$$\Delta T = (T_D - T_0) = \frac{1}{\Delta S} \int_1^P (\Delta V) dP \quad (6)$$

und durch Differenzieren von ΔT

$$\frac{d\Delta T}{dP} = \left(\frac{dT_D}{dP} \right) = \left(\frac{\Delta V}{S} \right). \quad (7)$$

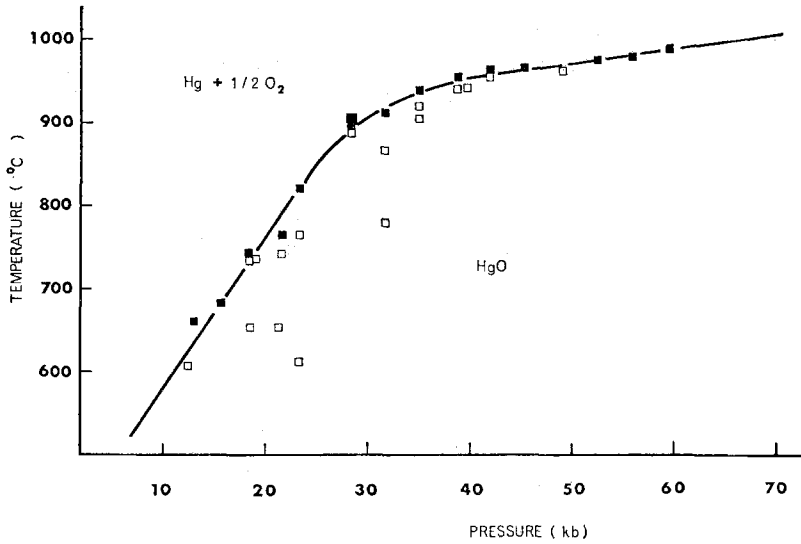


Abb. 2. Zersetzungstemperaturen von HgO unter hohen Drücken; ■ = Hg gefunden; □ = HgO gefunden

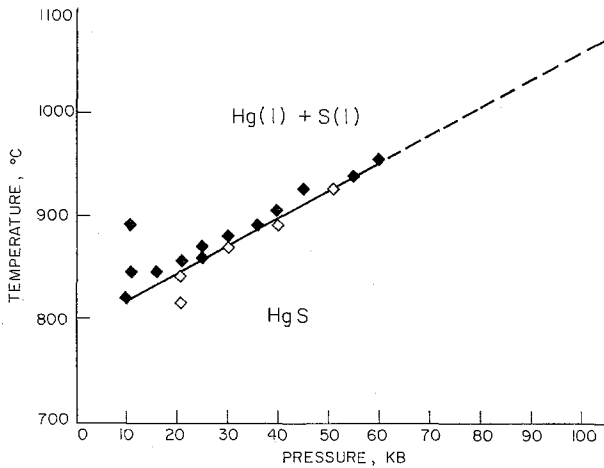
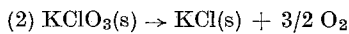
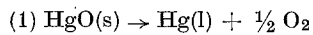


Abb. 3. Zersetzungstemperaturen von HgS unter hohen Drücken

Bei den Zersetzungreaktionen, die Sauerstoff freisetzen:



sind die Volumsänderungen $\Delta V_1 = 1/3 \Delta V_2$, weil die Volumina der Festkörper HgO, KClO₃ und KCl und das der Flüssigkeit Hg im Vergleich zu dem von O₂ vernachlässigbar klein sind. Mit den Standardentropien aller Reaktanten und Produkte bei 25 °C und 1 Atm. erhält man $\Delta S_1 = 7,0$ und $\Delta S_2 = 59,09$ cal/gradMol. Das abgeschätzte Verhältnis ist

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta S_1} / \frac{\Delta V_2}{\Delta S_2} = \frac{\Delta S_2}{3 \Delta S_1} = \frac{59,09}{3 \cdot 7,0} = 2,8,$$

das experimentell erhaltene ist

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_1 / \left(\frac{dT}{dP} \right)_2 = \frac{16,49}{5,17} = 3,2,$$

stimmt also gut mit der Schätzung überein.

Eine sorgfältige Prüfung aller Röntgenaufnahmen zeigte, daß unabhängig von der Größe des Zersetzungsdruckes bei allen Zersetzungen von KClO₃ stets die Niederdruckform von KCl entstanden war. Die CsCl-Hochdruckform, die oberhalb 19,23 kbar bei Zimmertemp.^{12, 13} stabil ist, bildet sich entweder bei der Zersetzungstemperatur gar nicht oder bildet sich während des Abkühlvorgangs in die Niederdruckform (NaCl-Typ) zurück.

Diese Arbeit wurde durch das United States Army Research Office, Durham, unterstützt.

Literatur

- ¹ C. Walling und J. Pelton, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4776, 4782 (1957).
- ² A. E. Nichelson und R. G. W. Norrish, Discuss. Faraday Soc. **22**, 97 (1956).
- ³ C. Walling und H. Schugar, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 607 (1963).
- ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. **72**, 45, 227 (1936).
- ⁵ F. P. Bowden, Discuss. Faraday Soc. **22**, 182 (1956).
- ⁶ C. H. Chang, Thesis, Rice Univ. 1967.
- ⁷ H. T. Hall, High Pressure Apparatus, in: Metallurgy at High Pressures and High Temperatures (K. A. Gschneidner, Jr., et al., Hrsg.). New York: Gordon & Breach. 1964.
- ⁸ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **74**, 21 (1940).
- ⁹ I. E. Paukov, E. Yu. Tonkov und D. S. Mirinski, Dokl. Akad. Nauk SSSR **164**, 588 (1965).
- ¹⁰ K. B. Ward, Jr., und B. C. Denton, Physic. Rev. **153**, 947 (1967).
- ¹¹ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **47**, 347 (1912).
- ¹² J. Jamieson und A. W. Lawson, J. Appl. Physics **33**, 776 (1962).
- ¹³ H. Nagasaki und S. Minomura, J. physic. Soc. Japan **19**, 1496 (1964).