

## 過塩素酸カリウムの熱反応性

長田英世\*・原泰毅\*・中島紀昭\*\*・中村英嗣\*

煙火工業においては塩素酸カリウム主剤系のものの災害が多く、これが防止のため、近年塩素酸カリウムの使用を減じ、過塩素酸カリウム ( $\text{KClO}_4$ ) をそれに置き換えて使用する方向にあるが、 $\text{KClO}_4$  は  $\text{KClO}_3$  に比較すると、熱反応性に乏しく安定であるため、 $\text{KClO}_3$  と同等の性質を有するためには  $\text{KClO}_4$  の分解促進の方法を考案し、煙火への適性を満足させるような性質を具備する必要がある。この  $\text{KClO}_4$  の分解促進物質の選択の基準を得るため、本実験は  $\text{KClO}_4$  自体の熱分解性を検討すると共に、塩化物、酸化物、更に JIS 法<sup>1)</sup> に規定された亜硝酸ソーダの反応促進効果を検討するものである。

$\text{KClO}_4$  については A. Glasner<sup>2)</sup>, C. E. Otto<sup>3)</sup> 等をはじめ、M. M. Markowitz<sup>4)</sup> 等による多数の研究が行なわれていて、Otto は  $536\sim 617^\circ\text{C}$  において  $\text{KClO}_4$  の分解反応は一次反応で  $k=10^{14.0}e^{-60,800/RT}\text{sec}^{-1}$  であることを示し、Crespi 等<sup>5)</sup> は塩化物の促進効果を認め、 $\text{KClO}_4$  の分解によつて生成される  $\text{KCl}$  の自触反応を認めている。又 Bircumshaw 等<sup>6)</sup> は  $\text{FeO}$  及び  $\text{MnO}_2$  の触媒効果を示し、Markowitz<sup>4)</sup> も  $\text{MnO}_2$  が種々の過塩素酸塩の分解促進剤であることを報告している。

本報告は  $\text{KClO}_4$  の分解を生成  $\text{KCl}$  の量より追跡してその分解機構を検討すると共に、 $\text{KCl}$  をはじめとする塩化物の作用、及び  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  の如き P 型、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  の如き N 型の半導体酸化物の効果及び  $\text{NaNO}_2$  との酸化還元反応を検討し、更に  $\text{NaNO}_2$  及び  $\text{NaNO}_3$  について若干考察を加えたものである。

### I 実験方法

熱挙動は示差熱分析 (DTA) 及び熱天秤 (TGA) を用い、 $\text{KClO}_4$  の分解生成物の  $\text{KCl}$  等は常法により  $\text{AgNO}_3$  溶液を用いて  $\text{Cl}^-$  イオンを測定し、 $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  イオンの分析には光電分光分析を行ない、 $\text{NO}_2^-$  は  $3550\text{\AA}$  に  $\text{NO}_3^-$  は  $3010\text{\AA}$  に最大吸収があるので、この両波長で吸光度を測定し、それより  $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  の混合同時定量を行なった<sup>7)</sup>。この実験では  $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  の吸光係数は夫々  $k_{\text{NO}_2}=94.8$ ,

$k_{\text{NO}_3}=72.3$  である。

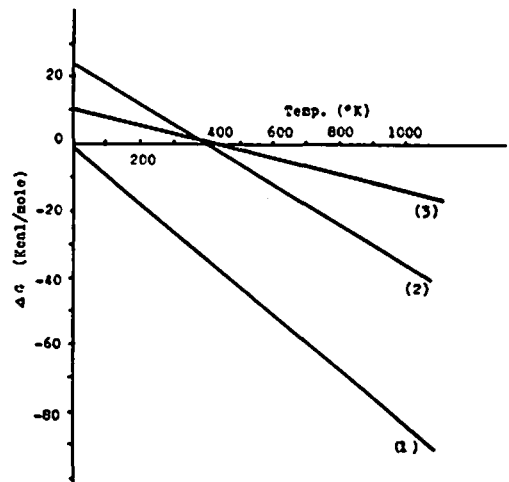
$\text{KClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$  及び  $\text{NaNO}_3$  は市販一級を再結晶し、 $\text{KClO}_4$  は  $150\sim 250\mu$  の粒度とし、純度は JIS 法<sup>1)</sup> で  $99.02\%$  であつた。又添加酸化物はいづれも市販一級をそのまま使用した。

### II 実験結果及び考察

#### (1) $\text{KClO}_4$ の熱反応性

##### 1. 1 熱力学の計算

$\text{KClO}_4$  の分解反応は最終的には  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$  の反応であるが、分解過程で  $\text{Cl-O}$  結合が順次切れるものか或は 4 けたの  $\text{Cl-O}$  結合の同時切断が考えられる。Heath<sup>8)</sup> は  $\text{O-ClO}_2$ ,  $\text{O-ClO}$ ,  $\text{O-Cl}$  等の解離 Energy を夫々  $47.0, 58.5, 63.3$  Kcal と示していて、 $\text{O}$  原子はその原子数の減少と共に  $\text{Cl}$  に強く結合し  $\text{Cl-O}$  の結合 Energy は 4 けた共夫々等価ではなく  $\text{O}$  の減少と共に解離し難くなる傾向を示すが、これを熱力学的に検討するため (1)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ , (2)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_3 + 1/2\text{O}_2$ , (3)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_2 + \text{O}_2$  の 3 つの反応を考えて 3 式に従い自由 Energy 変化と温度との関係を表 1 の諸函数を用いて算出しこれを図 1



- (1)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$
- (2)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_3 + 1/2\text{O}_2$
- (3)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_2 + \text{O}_2$

Fig. 1  $\Delta G \sim$  temperature

昭和42年11月2日受理

\* 北九州市戸畑区仙水町 九州工業大学工業化学科教室

\*\* 青森県盛岡市恒誓 旭化成工業株式会社雷管工場

に示す。ここで  $C_p$  の値の不明なものは Neumann-Kopp の法則に従って算出し、他の値は Latimer<sup>9)</sup> の値を用いた。従って  $C_p$  等は近似値となるので算出された結果も一般的な傾向であつて絶対値ではない。

この結果

- (1)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ ,  $\Delta G_1 = -1111.42 - 2.69 T \log T - 0.002058 T^2 - 72.85 T$
- (2)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ,  $\Delta G_2 = 9039.28 - 8.16 T \log T - 0.000645 T^2 + 1.3 T$
- (3)  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_2 + \text{O}_2$ ,  $\Delta G_3 = 23928.70 - 5.92 T \log T - 0.000129 T^2 - 42.06 T$

Table 1 Thermodynamical functions

Substance	$C_p$	$\Delta H_{298}$ (kcal/mole)	$\Delta G_{298}$ (kcal/mole)
KCl	10.93+0.0036T	-104.175	-97.592
KClO <sub>2</sub>	20.6	-78.90	-65.74
KClO <sub>3</sub>	25.7	-93.50	-69.29
KClO <sub>4</sub>	26.3	-103.60	-72.70
O <sub>2</sub>	8.27+0.000258T	0.00	0.00

この結果 (1) 式の  $\Delta G_1$  は各温度に於て最低であつて熱力学的には  $\text{KClO}_4$  が  $\text{KClO}_3$  や  $\text{KClO}_2$  を生成して分解が終るのではなく、終局的には  $\text{KCl}$  へと分解して反応が完結するものであつて  $\Delta G$  の減少量よりのみ考察を加えれば  $\text{KClO}_4$  では  $\text{Cl-O}$  の結合は順次切断されるよりは寧ろ潜在的には並進的に全  $\text{Cl-O}$  の同時切断の可能性が考えられる。即ち実験的には  $\text{KClO}_4$  の分解過程で  $\text{KClO}_3$  の生成が認められる報告もあるが、この  $\text{KClO}_3$  は少量で不安定で  $\text{KCl}$  へと変化するもので、主反応は  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$  であることを意味する。又生成物として酸化物が考えられ  $2\text{KClO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + 2\frac{7}{2}\text{O}_2$  も可能とも思われるが、 $\text{K}$  塩では塩化物の方が酸化物に比較して熱力学的には安定である<sup>9)</sup>から酸化物の生成は考慮しない。

$\text{KClO}_4$  の  $\text{Cl}$  は酸化還元より思考すればその酸化数は +7 で、 $\text{KCl}$  の  $\text{Cl}^-$  の酸化数は -1 である。即ち +7 → -1 に  $\text{Cl}$  は還元され、一方  $\text{O}$  は -2 から零に酸化され、 $\text{KClO}_4$  はその系内で 8 箇の電子の授受が行なわれることを意味するもので系内酸化還元を行なうもとで (1) の反応が進行すると考えられる。

### 1. 2 DTA

$\text{KClO}_4$  の DTA の結果を図 2 に示す。 $\text{KClO}_4$  は 306°C 附近で斜方より立方晶系に移り、続いて 560°C 附近より融解が開始されるが、この温度に於て DTA の吸熱曲線には対称性がなく急激に発熱側に移行することを示し、これは  $\text{KClO}_4$  が融解が完全に終了する

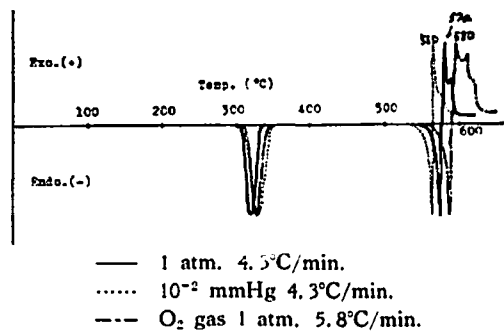


Fig. 2 DTA of  $\text{KClO}_4$

以前に急激な発熱反応を融解液相或は固液不均一相に於て開始することを意味する。この発熱反応は少量生成される  $\text{KCl}$  或は部分融解  $\text{KClO}_4$  が  $\text{KClO}_4$  結晶格子内への拡散による格子の乱れによる反応面の増加、或は  $\text{KCl}$  の  $\text{KClO}_4$  に対する自触反応性によるものであろう。既述の如く  $\text{KClO}_4$  の分解は  $\text{O}_2$  放出の反応であるから外圧の  $\text{O}_2$  分圧が減少すれば分解温度は低温に、又  $\text{O}_2$  分圧が増加すれば分解温度は高温に移行する。又 DTA 曲線の融解曲線が  $\text{O}_2$  分圧によつて移動することはこの吸熱現象過程に若干の  $\text{KClO}_4$  分解が含まれることを意味するものであろう。即ちこの吸熱から発熱への移行を含む一連の反応には  $\text{KCl}$  の関与があるもので  $\text{KCl}$  の  $\text{KClO}_4$  に対する影響が推察される。

### 1. 3 加熱減量 (TGA)

$\text{KClO}_4$  の各粒度に於ける加熱減量を熱天秤を用いて測定した結果を図 3 に示す。いずれも分解は 500°C を越えると徐々に進行し、560~590°C に亘り約 20% 程度の分解が生ずる領域で急激な分解を生ずる。又粒

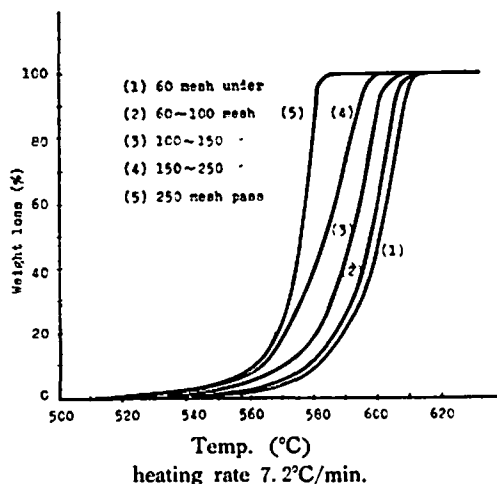


Fig. 3 TGA of  $\text{KClO}_4$

Table 2 Calculation of  $\log \phi T_m^{-2}$  and  $\log A$

Heating rate $\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_m$ (peak temp) $^{\circ}\text{K}$	$T_m^{-1} \times 10^3$	$T_m^{-2} \times 10^6$	$\phi T_m^{-2}$	$\log \phi \cdot T_m^{-2}$	$\log A$
5.0	853	1.172	1.375	$6.875 \times 10^{-6}$	-5.163	15.3
7.25	859	1.164	1.355	$9.824 \times 10^{-6}$	-5.074	15.6
14.0	873	1.145	1.311	$1.835 \times 10^{-5}$	-4.737	15.6
22.0	889	1.125	1.264	$2.782 \times 10^{-5}$	-4.556	15.5

子が小さく表面積の増加と共に重量減の速度が大きくなる傾向を示す、又反応後の残渣を常法により  $\text{AgNO}_3$  溶液で定量すると 96.5% の  $\text{KCl}$  が重量で得られ誤差の範囲で  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$  の反応が最終的には進行している。

1. 4 分解の活性化 Energy

分解に要する活性化 Energy  $E$  を DTA の加熱速度を変えることによつて生ずる最高発熱ピーク  $T_m$  の移動より Kissinger の式<sup>10)</sup>  $d(\ln \phi \cdot T_m^{-2})/dT_m^{-1} = -E/R$  を用いて  $E$  を求め、又速度式  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  の頻度因子  $A$  を Rogers<sup>11)</sup> の示した式  $A = \phi \cdot E \cdot e^{E/T_m/R T_m^2}$  を用い、前に求めた  $E$  の値を代入して  $A$  を算出する。この結果を表 2 に示し、又  $\log \phi \cdot T_m^{-2} \sim T_m^{-1}$  の関係を図 4 に示す。活性化 Energy は

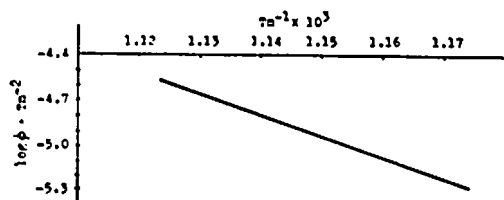


Fig. 4  $\log \phi \cdot T_m^{-2} \sim T_m^{-1}$  (according to Kissinger's method)

62.9kcal/mole で、速度恒数  $k = 10^{15.5} \times e^{-62,900/RT} \text{ min}^{-1}$  で示され Otto の求めた値と近いものが得られた。 $A$  及び  $E$  の値から  $\text{KClO}_4$  は比較的安定な物質であることが認められる。

1. 5 生成 KCl

DTA 及び TGA により  $\text{KClO}_4$  の分解過程では  $\text{KCl}$  の生成及び  $\text{KCl}$  の  $\text{KClO}_4$  に対する分解促進性が考えられるのでこれを確認するため、 $\text{KClO}_4$  を 550  $\sim$  570 $^{\circ}\text{C}$  で一定温度に於て一定時間熱分解を行ない、その生成物を  $\text{AgNO}_3$  により定量し生成  $\text{KCl}$  の量を求めこれを図 5 に示す。 $\text{KCl}$  の生成量は理論的に  $\text{KClO}_4$  から生成される  $\text{KCl}$  を基準にして求めた。いづれの曲線も S 字型を示し、生成  $\text{KCl}$  がほぼ 20% 附近に到ると急激に反応は進行し、生成  $\text{KCl}$  が未分解  $\text{KClO}_4$  の分解に対して 促進効果を示すことが認め

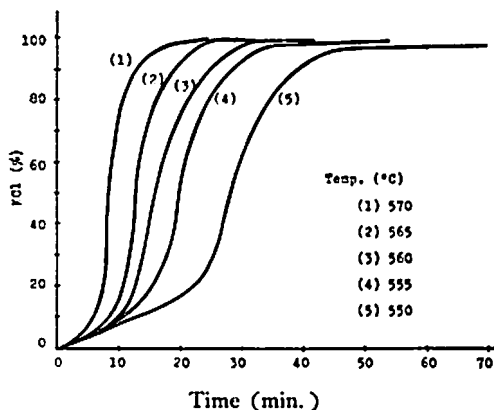


Fig. 5 Production of  $\text{KCl}$  from  $\text{KClO}_4$  at various temperatures

られ、20% 近くの分解を境界にしてその分解機構が相異なることが認められた。

$\text{KCl}$  の分解促進性を確認するため  $\text{KClO}_4$  に対して重量比で夫々  $\text{KCl}$  を 5% 及び 20% 添加したものを試料として 550 $^{\circ}\text{C}$  定温で生成する  $\text{KCl}$  を分析により求めこれを図 6 に示す。 $\text{KCl}$  が 5% 添加のもの分解は  $\text{KClO}_4$  単体と同様に S 字型を示すが、20% 添加のものは、直ちに急激な分解を行なうことが認めら

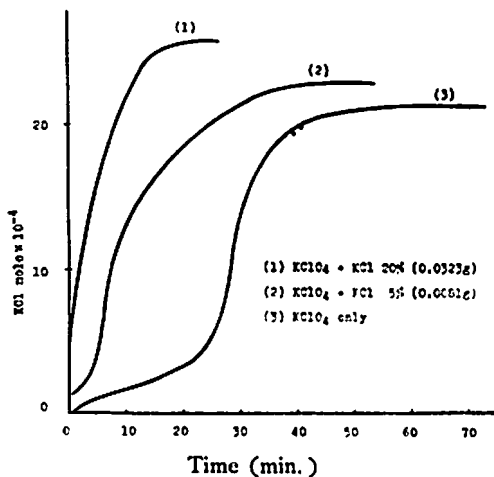


Fig. 6 Effects of  $\text{KCl}$  on the decomposition of  $\text{KClO}_4$  at 550 $^{\circ}\text{C}$

れ、KClの添加量に比例してその分解速度が大となる傾向を示す。又各曲線のKClが20%附近よりの反応促進領域にある分解曲線はほぼ平行であつて、生成したKClも外部より添加したKClもこの温度では $\text{KClO}_4$ に対しては同一の作用を行ない分解を促進することが認められる。この温度では $\text{KClO}_4$ -KCl系は恐らく共融体を形成し液相に於て分解が促進されるものであつて、融解状態で反応するとすればKClの生成履歴は反応には影響を与えないものとなる。またKClが $\text{KClO}_4$ の分解を促進する量は分解量で約20%附近であつて5分子の $\text{KClO}_4$ 中1分子のKClの

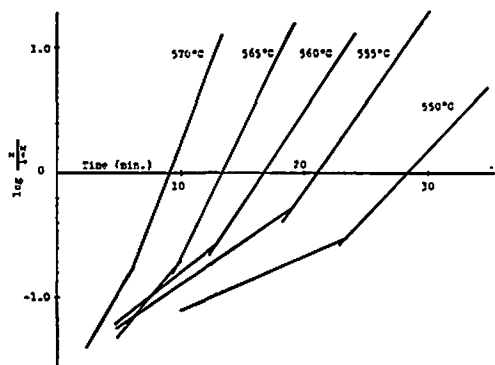


Fig. 7  $\log \frac{x}{1-x} \sim t$

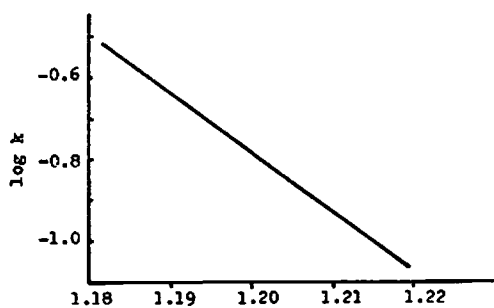


Fig. 8  $\log k \sim \frac{1}{T}$

生成によつて反応は自触的に進行するものと考えられるがこの機構については今後検討を加える必要がある。

このように反応は20%を過ぎると自触型の分解をするので $\text{KClO}_4$ の分解は $\frac{dx}{dt} = kx(1-x)$ の速度式で示される。従つて $\log x/(1-x)$ と $t$ とは直線関係を示す。図5の各温度に於ける曲線について $\log x/(1-x)$ と $t$ との関係を求めこれを図7に示す。20%附近から反応終了迄の主反応は上式によく適合しこれから求めた速度恒数を表3に示す。この $\log k$ と $1/T$ との関係を

図8に示し、直線の傾斜から活性化Energyを求めると63.9 kcal/moleとなる。この値はKissinger式から求めた値とよく一致し、DTA曲線の発熱過程はこのKClの自触性を含むことが予想される。

Table 3 Velocity constant at various temperature

Temp (°C)	°K	$1/T \times 10^3$	$k (\text{min}^{-1})$	$\log k$
550	823	1.215	0.096	-1.0177
555	828	1.208	0.142	-0.8477
560	833	1.200	0.150	-0.8239
565	838	1.193	0.208	-0.6819
570	843	1.186	0.258	-0.5884

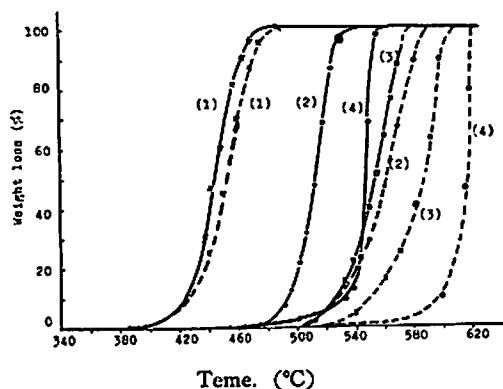
## (2) 添加物の影響

### 2.1 塩化物の作用

前述の実験によりKClが $\text{KClO}_4$ の分解を促進することが化学分析より認められた。この影響をTGA及びDTAで観察すると共に、LiCl及びNaClの影響を検討する。

TGAは減圧(4mm/Hg)及び大氣中に於ける加熱減量を測定してこれを図9に示す。 $\text{KClO}_4$ 単体は図2にも認められるように減圧になるに従つて分解は促進されTGAでは約50°C低温で反応が開始される。これは外界に於ける $\text{O}_2$ 平衡圧の減少、及び $\text{O}_2$ の外界への拡散を促進するためと考えられる。

$\text{KClO}_4$ にKCl, NaCl及びLiClを $1/1$  mole比で添加したものはいずれも $\text{KClO}_4$ の分解を促進する。LiClは分解促進効果が特に著しく常圧下では $\text{KClO}_4$



(1) LiCl (2) NaCl (3) KCl (4)  $\text{KClO}_4$  only  
— 4 mmHg  
--- 1 atm.  $\text{KClO}_4$ :chloride=1:1 (mole)

Fig. 9 Effect of the alkali chlorides on the decomposition of  $\text{KClO}_4$

を単体の場合に比較して約 160°C 程低温の 420°C 附近より急激に分解せしめるが、減圧下に於てはその効果には余り変化なく外圧によらず促進効果を示す。LiClO<sub>4</sub> の分解は 430°C で生起するといわれ、後述の DTA と併せて考察すると LiCl と KClO<sub>4</sub> との共融体の形成から液相で複分解による KCl 及び LiClO<sub>4</sub> の生成が行なわれ、この生成 LiClO<sub>4</sub> はその分解温度附近より発熱分解に移行し、これに続いて混合系全体の分解が生起されるもので、生成 LiClO<sub>4</sub> の分解は 420°C 附近より急激であつて、この温度附近に於ける LiClO<sub>4</sub> の分解による発生酸素の平衡圧の温度に対する変化が大きく、即ち少量の温度変化に対する分解酸素圧の変化が大きいので外圧の O<sub>2</sub> 分圧が変化しても見掛けの分解温度には余り大きな変化がないと思われる。

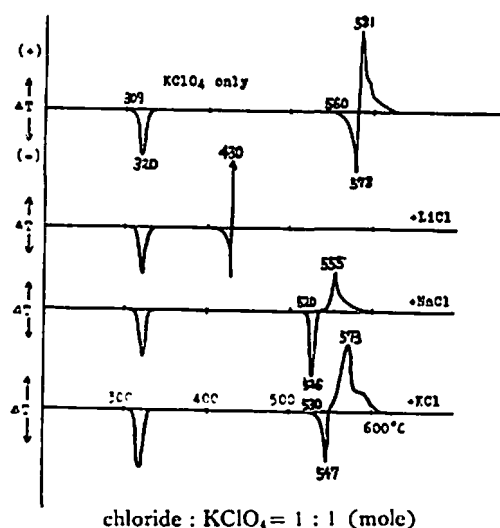
NaCl も KClO<sub>4</sub> の分解を促進する。大気圧では約 60°C、4mm/Hg では約 90°C 程度 KClO<sub>4</sub> 単体に比較して分解温度は低下する。この促進効果も LiCl と同様に共融体を形成し続いて複分解による NaClO<sub>4</sub> の部分生成が混合系で行なわれ、この NaClO<sub>4</sub> が 500°C 附近より発熱分解に移行し、この結果混合系全体に亘る急速分解を生起するものであつて、NaClO<sub>4</sub> の解離 O<sub>2</sub> 圧は温度の変化に対して余り大きな変化がなく、従つて外界 O<sub>2</sub> 分圧の影響を受け減圧下と大気圧下での分解温度にやや大きな差が認められる。

KCl は LiCl 及び NaCl と相異し複分解生成物を形成するとは考えられず、KClO<sub>4</sub> と KCl とで共融体を形成し、前述の如く KCl による分解促進効果によつて発熱分解が生起されるものである。KCl-KClO<sub>4</sub> 混合系と KClO<sub>4</sub> 単体とは減圧になるとほぼ分解が同一に行なわれるが、これは減圧下では KClO<sub>4</sub> の分解が促進されるので KCl の生成も低温側に移行し、この際生成の KCl の自触効果が添加 KCl と同様な効果を示すものである。

次に図 10 に DTA の結果を示す。LiCl は 420~425°C で吸熱反応を生じ、続いて急激な発熱分解に移行する。この吸熱は共融体の形成及び LiCl+KClO<sub>4</sub>→LiClO<sub>4</sub>+KCl の複分解によるもので続いて生成 LiClO<sub>4</sub> の分解に入る。

NaCl も LiCl と同様に 520~525°C 附近に吸熱現象が現われるが、これも共融体の形成および NaCl+KClO<sub>4</sub>→NaClO<sub>4</sub>+KCl ( $\Delta H_0=5.477$  kcal) の吸熱反応と解釈され、生成 NaClO<sub>4</sub> はこの温度では不安定で 540°C 附近での NaClO<sub>4</sub> の分解が生ずるものである。

KCl の効果もやはり KClO<sub>4</sub> との共融体生成にあり、この液態 KClO<sub>4</sub> の分解が KCl によつて促進さ



chloride : KClO<sub>4</sub> = 1 : 1 (mole)  
 Fig. 10 Effects of chlorides on the decomposition of KClO<sub>4</sub> (DTA)

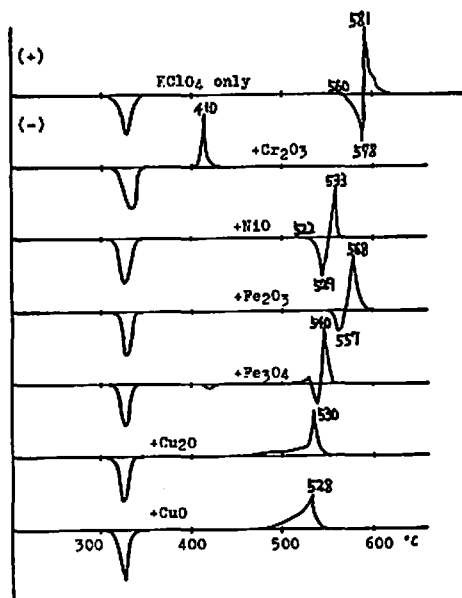
れる。

これら KCl, NaCl 及び LiCl の KClO<sub>4</sub> に対する促進性は Li, Na, K の順になる陽イオンのイオン化 potential にもとづく分極効果によつて KClO<sub>4</sub> の分解を促進すると考えるよりは寧ろ生成されると推定される LiClO<sub>4</sub> や NaClO<sub>4</sub> の KCl 存在下に於ける分解反応によつて反応が進行するもので、共融体形成が低温で行なわれ易い系が見掛け上 KClO<sub>4</sub> の分解を促進していると考えられる。

## 2. 2 酸化物の作用

塩素酸塩や過塩素酸塩が MnO<sub>2</sub> や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によつて接触的な触媒効果により分解が促進されることは既に認められたことである。本実験では Fe, Cr, Ni 及び Cu の酸化物の効果を検討し、これを図 11 に示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も効果的であり 400°C 附近で爆発的な反応を行なう。Cu<sub>2</sub>O 及び CuO も Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に分解前に吸熱現象は認められず徐々に分解を促進しつつ 530°C 附近に発熱を示し、特に Cu イオンは 1 価も 2 価もその促進効果は同様で Cu イオンの荷電の影響は大きく認め難い。NiO 及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はいずれも 520~530°C 附近で吸熱反応を示すと共に 540°C 附近より直ちに発熱分解に入る。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の効果は殆んど認められず KClO<sub>4</sub> 単体より若干低温で分解が生起される。

これら酸化物は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, NiO は P 型半導体に属し、又 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO は n 型であるが、図 11 から明らかな如く、これらの触媒効果は P 型或は n 型の分類による傾向は認められず従つて P 及び n の伝導機構である正孔或は電子移動の機構では KClO<sub>4</sub>



KClO<sub>4</sub> : oxide = 1 : 1 (wt.)

Fig. 11 Effects of the oxides on the decomposition of KClO<sub>4</sub> (DTA)

の触媒効果は説明し難い。Nováková<sup>(12)</sup>等は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>~K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系の反応では酸化物と硫酸塩との間に酸素交換反応を行なうことを示し、酸素移動による反応機構を説明している。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と KClO<sub>4</sub> の混合系では生成物として K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成が認められることから、この混合系では Cr の +3→+6 が KClO<sub>4</sub> によつて行なわれ KClO<sub>4</sub> の O の吸着が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に行なわれ、その結果による反応促進が考えられる。NiO や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の混合系では KClO<sub>4</sub> の融点の低下が認められることから、これら混合系内での Cr と同様の酸化還元反応の他に塩化物の効果と同様な複分解による重金属塩の生成が分解を促進するものとも考えられるが、この機構については更に検討の必要がある。

触媒は同一物質でもその構造や処理条件によつてその反応性を異にする。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1100°C で 1 時間加熱したもの未処理のものを KClO<sub>4</sub> に混合し DTA によりその分解開始温度 (Ti) 及び最高ピーク温度 (Tp) 及び面積を求めこれを表 4 に示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は加熱処理を行なうとその触媒効果は減少し、KClO<sub>4</sub> の分解は約 20°C 程度高温側で反応を開始するが、その分解速度 (Tp-Ti=ΔT に比例して考える) は殆んど変化はない。即ち Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高温処理により初期の反応生起の活性が低下することが認められるが、分解速度には大きな影響は示さない。この活性低下は焼結による表面積の減少や表面の構造欠陥の除去等表面構造の変化が考えられるが、化学反応に及ぼす本質的な性質

Table 4 Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the decomposition of KClO<sub>4</sub>

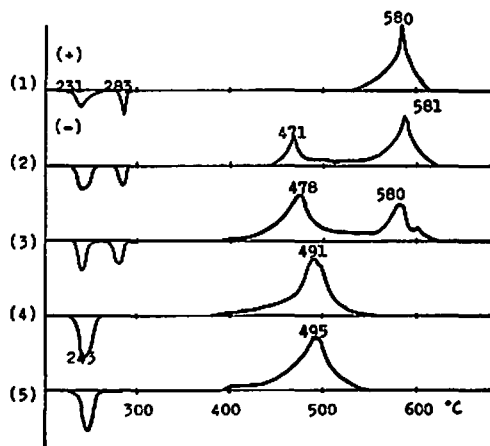
KClO <sub>4</sub> : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole ratio	None treated		treated at 1100°C for 1 hr		
	Ti (°C)	Tp (°C)	Ti (°C)	Tp (°C)	(Area of reaction zone (cm <sup>2</sup> ))
10 : 1	387	390	395	397	2.40
10 : 2	365	371	385	389	4.47
10 : 3	367	371	383	386	5.62
10 : 4	362	369	381	383	6.90
10 : 5	363	369	388	393	4.80
10 : 7	363	367	401	403	4.57

変化はないものと考えられる。

Ti 及び Tp と発熱面積から反応は KClO<sub>4</sub> : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 10 : 3~10 : 4 附近で最も生起し易く K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成を考えると上述の適当なモル比の領域での酸化還元が最も完全に生起し得る条件を形成するものと思われる。

### 2. 3 NaNO<sub>2</sub> の反応

JIS 法は KClO<sub>4</sub> を NaNO<sub>2</sub> で還元する方法で、生成 KCl を定量して KClO<sub>4</sub> の純度を求めるものである。従つてこの反応は KClO<sub>4</sub> の分解が定量的に進行して KCl に変化することを意味しているわけであるから KClO<sub>4</sub> に NaNO<sub>2</sub> を添加してこの混合系の熱反応性を検討する。種々のモル比に於ける熱変化を図 12 に示す。混合系は 235°C 附近より共融体を形成する。但し KClO<sub>4</sub> が多い場合は共融体を形成しない残量の KClO<sub>4</sub> の転移が 285°C 附近で認められ、NaNO<sub>2</sub> が多い場合には過剰の NaNO<sub>2</sub> の融解と共融体形成とが



KClO<sub>4</sub> : NaNO<sub>2</sub> = (1) 9 : 1 (2) 4 : 1 (3) 1 : 1  
(4) 1 : 4 (5) 1 : 8

Fig. 12 DTA of KClO<sub>4</sub>+NaNO<sub>2</sub> mixtures

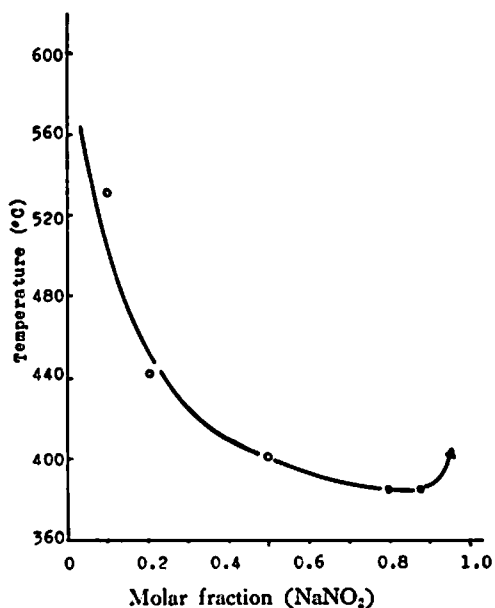


Fig. 13 Decomposition temp. of  $\text{NaNO}_2\text{-KClO}_4$

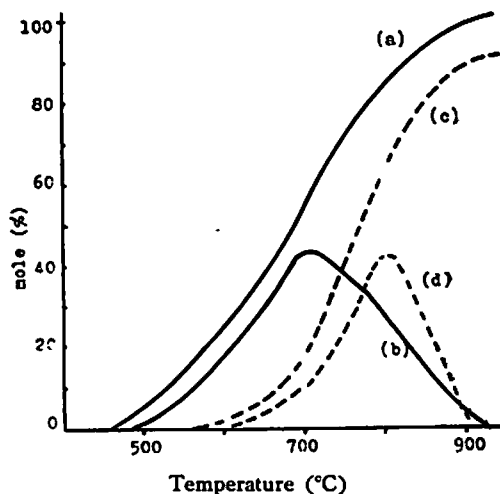
DTA では重なりをして現われる。 $\text{KClO}_4$  が多い場合には  $\text{KClO}_4$  の熱分解が  $550^\circ\text{C}$  附近に於て認められるが、 $\text{NaNO}_2$  が増加して行くに従い分解開始温度は低下し、図13に示すように  $\text{KClO}_4$  に対して 20% 程度の混入を行なえば  $400^\circ\text{C}$  附近より緩慢な発熱分解を行ない  $490^\circ\text{C}$  附近にピーク温度の存在する DTA 曲線が得られる。後述するように  $\text{NaNO}_2$  の分解は  $460^\circ\text{C}$  附近より生じ、又  $\text{KClO}_4$  の分解は  $550^\circ\text{C}$  以上で生じられるものであるから、両者を混合することによって単体のものよりは分解をお互に促進すると考えられる。ただしその分解速度は塩化物や酸化物混合系に比較すればかなりおそいものである。

この反応の機構を検討するため、 $\text{KClO}_4 : \text{NaNO}_2$  の混合比を変え、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で加熱し  $600^\circ\text{C}$  で急冷し、 $\text{KCl}$  は常法により定量し、又  $\text{NaNO}_2$  と  $\text{NaNO}_3$  の同時定量は光電比色法<sup>1)</sup> により求めこれを表5に示す。

この反応は  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl}$  への還元と  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$  の酸化反応であつて  $600^\circ\text{C}$  では生成  $\text{NaNO}_3$

のいちじらしい分解は認め難い一方  $\text{KClO}_4$  は完全に  $\text{KCl}$  に還元される。

1 : 8 の  $\text{NaNO}_2$  過剰では  $\text{NaNO}_2$  の反応量は  $(57.8 - 26.9) \times 10^{-4} = 30.9 \times 10^{-4}$  mole でほぼ生成した  $\text{NaNO}_3$  の mole 数に等しく、又反応  $\text{KClO}_4$  は  $7.22 \times 10^{-4}$  mole であり  $\text{NaNO}_2 : \text{KClO}_4 = 4 : 1$  に従つて反応は生起する。 $\text{KClO}_4 : \text{NaNO}_2 = 1 : 4$  に於ける反応 mole 比は 1 : 3.4 であつてほぼ反応は  $\text{KClO}_4 + 4 \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{KCl} + 4 \text{NaNO}_3$  で進行するものと思われる。但し  $\text{KClO}_4$  過剰では  $600^\circ\text{C}$  迄には生成  $\text{KCl}$  の未分解  $\text{KClO}_4$  に対する自蝕性も生じ  $\text{KClO}_4$  は完全に  $\text{KCl}$  に還元される。即ち  $\text{NaNO}_2$  を  $\text{KClO}_4$  に添加すると  $238^\circ\text{C}$  附近で共融体を生成して液体となり、続いて  $400^\circ\text{C}$  附近より  $\text{KClO}_4 + 4 \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{KCl} + 4 \text{NaNO}_3$  ( $\Delta H_0 = -63.14 \text{kcal}$ ) の発熱反応が緩慢に生じ  $490^\circ\text{C}$  附近でこの反応は終了するが、 $\text{KClO}_4$  が過剰の場合生成  $\text{KCl}$  の自蝕反応も加わり  $530^\circ\text{C}$  附近よ



(a)  $\text{NaNO}_2$  decomposition (b)  $\text{NaNO}_3$  production from  $\text{NaNO}_2$  (c)  $\text{NaNO}_3$  decomposition (d)  $\text{NaNO}_2$  production from  $\text{NaNO}_3$

Fig. 14 Decomposition and production of  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{NaNO}_3$

Table 5 Decomposition Products of  $\text{KClO}_4\text{-NaNO}_2$  at  $600^\circ\text{C}$  ( $\times 10^{-4}$  mole)

$\text{KClO}_4 : \text{NaNO}_2$	1 : 1		1 : 4		1 : 8	
	Reactants	Products	Reactants	Products	Reactants	Products
$\text{NaNO}_2$	7.22	0.08	28.9	0.39	57.8	26.9
$\text{NaNO}_3$	—	7.44	—	24.2	—	28.4
$\text{KClO}_4$	7.22	—	7.22	—	7.22	—
$\text{KCl}$	—	7.20	—	7.16	—	7.22

りの発熱分解が行なわれ 600°C 附近で反応は終了する。又この温度近く迄生成  $\text{NaNO}_3$  の分解は生じ難い。

次に  $\text{NaNO}_3$  及び  $\text{NaNO}_2$  について若干考察を加える。 $\text{NaNO}_2$  及び  $\text{NaNO}_3$  の単体を夫々所定の温度迄 5°C/min で加熱し、急冷後、光電分光分析<sup>7)</sup>によつて夫々  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  の量を求めこれを図14に示す。 $\text{NaNO}_3$  は  $\text{NaNO}_2$  に比較して安定であつて、低温では  $\text{NaNO}_2$  が分解して  $\text{NaNO}_3$  を生成し、高温では  $\text{NaNO}_3$  が分解して  $\text{NaNO}_2$  を生成する。いずれの場合もそれぞれの反応はほぼ等モルに近い変化を示す。Freeman<sup>13)</sup>によるとこれら両者の熱分解により  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  及び窒素酸化物の存在を示しているが、本実験から  $A \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons B \text{NaNO}_2 + CX$  ( $X$ : 他の生成物の総体的な表示) で示される平衡が成立するようで、700°C 附近までは  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$  の方向に又それ以上では  $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$  の方向に変化は進み N-O の結合の O が高温に於てこの結合の弛みから比較的容易に移動を行なうことが考えられる。

### III 結 論

以上の実験の結果から次の結論が得られる。

(1)  $\text{KClO}_4$  は分子内の Cl と O との間に於ける酸化還元によつて反応は進行し 4ヶの Cl-O 結合はほぼ同時に切断され  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$  の反応を行なう。

(2)  $\text{KClO}_4$  は 300°C 附近で斜方より立方晶系に転移し続いて 560°C 附近に於て融解を開始すると同時に発熱反応に移行するが、この反応は部分分解によつて少量生成される KCl によつて自触的に進行するものであつて、KCl が 20% 程度生成される迄は 1 次式に、それ以後においては自触速度式  $\frac{dx}{dt} = kx(1-x)$  によく適合し、最終的には  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$  の反応を行なうものである。

(3) 示差熱分析及び加熱減量より  $\text{KClO}_4$  の分解速度式としては速度恒数  $k$  が  $k = 10^{15.5} \times e^{-62,900/RT} \text{ min}^{-1}$  で示される。

(4) KCl と同様に LiCl, NaCl も  $\text{KClO}_4$  の分解を促進する。LiCl の効果が最大で、単体の  $\text{KClO}_4$  に比較して約 160°C 低温で急激な発熱分解を行ない、NaCl は約 60°C 程  $\text{KClO}_4$  の分解温度を低下させる。両者共に共融体を形成し、液相内に於ける複分解で  $\text{LiClO}_4$  や  $\text{NaClO}_4$  を生成しこれらの過塩素酸塩の低温分解によつて見掛け上  $\text{KClO}_4$  の分解が促進されるものである。

(5)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  は  $\text{KClO}_4$  が見掛け上融解することなく発熱反応に入り、 $\text{KClO}_4$  の分解を促進する。特に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の効果は大きく、約 200°C 低温

で  $\text{KClO}_4$  を分解せしめる。 $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は吸熱現象を示して後発熱分解に入るが、この三物質は前者に比してその促進性は大きくない。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成物として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の生成も認められることから、これら酸化物の効果については半導体的な思考よりは酸化還元反応や金属複塩生成による分解促進効果を考える方が妥当である。

又酸化物の触媒効果はその触媒の履歴によつてその初期反応が影響されるが、主反応領域では化学反応には影響を示さない。

(6)  $\text{NaNO}_2$  も  $\text{KClO}_4 + 4 \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{KCl} + 4 \text{NaNO}_3$  に従つて  $\text{KClO}_4$  の分解を促進する。この反応は発熱反応であつて 400°C 附近で生起するがその反応速度は比較的遅いものである。

(7)  $\text{NaNO}_2$  及び  $\text{NaNO}_3$  の分解反応には平衡があり、低温では  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$  に、高温ではこの逆反応が行なわれ、ある温度領域で  $A \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons B \text{NaNO}_2 + CX$  で示される平衡式が存在しよう。

本研究について種々御教示戴いた第一薬品興業株式会社村井社長に深甚の謝意を表します。

### 文 献

- (1) JIS: K 8226 (1961)
- (2) A. Glasner and L. Weidenfeld: J. Am. Chem. Soc. 74 2467 (1952)
- (3) C. E. Otto: J. Am. Chem. Soc. 45 1134 (1923)
- (4) M. M. Markowitz: J. Phys. Chem. 69 1114 (1965)
- (5) Crespi: An. Soc. esp. Fis. Quim. 34 320 (1936)
- (6) L. L. Bircumshaw: J. Chem. Soc. 703 (1953)
- (7) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也: 分析化学 7 409 (1958)
- (8) G. Heath: Trans. Faraday. Soc. 60 1783 (1964)
- (9) W. M. Latimer: Oxidation Potentials (Prentice-Hall Inc.)
- (10) H. E. Kissinger: Anal. Chem. 29 1702 (1957)
- (11) R. N. Rogers and L. C. Smith: Anal. Chem. 39 1024 (1967)
- (12) J. Mováková, K. Kliev and P. Jiru: 5th International Symposium on the Reactivity of Solid 265 (1965)
- (13) E. S. Freeman: J. Phys. Chem. 60 1487 (1956)



## Thermal Decomposition of Potassium Perchlorate

by H. Osada, Y. Hara, N. Nakajima and H. Nakamura

Differential thermal analysis (D.T.A.), thermogravimetric analysis (T.G.A.) and ordinary chemical analysis were performed to study the mechanism of the thermal decomposition of pure  $\text{KClO}_4$  and  $\text{KClO}_4$  containing the various catalysts. From the experimental data, several conclusions are obtained as follows.

- (1) According to the oxidation number, the thermal decomposition reaction ( $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ ) is the redox reaction between  $\text{Cl}^{+7}$  and  $\text{O}^{-2}$ .
- (2) The D.T.A. curves demonstrate that  $\text{KClO}_4$  is transitted from rhombic to cubic at  $300^\circ\text{C}$ , and melts at  $560^\circ\text{C}$ , but at the same time decomposes exothermally into  $\text{KCl}$  and  $\text{O}_2$ . After the decomposition of  $\text{KClO}_4$  is over 20% of the total weight of it, this decomposition reaction is accelerated by  $\text{KCl}$  which is produced from the decomposition of  $\text{KClO}_4$ . Accordingly, the equation of decomposition will be first order till 20% decomposition, but after that, the decomposition is autocatalytic. From D.T.A. and T.G.A., the reaction rate constant ( $k$ ) of the main decomposition reaction is shown as  $k = 10^{13.5} \times e^{-62,900/RT}$  min.  $^{-1}$ .
- (3) The role of  $\text{NaCl}$  and  $\text{LiCl}$  on the acceleration of decomposition of  $\text{KClO}_4$  appears to be as follows—the eutectic compounds will be made from  $\text{KClO}_4$  and the chlorides. These eutectic compounds will decompose into  $\text{LiClO}_4$  or  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{KCl}$ . These perchlorates decompose faster than  $\text{KClO}_4$ .
- (4) Oxide catalysts ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) are divided into two categories:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  are accelerators for the decomposition of  $\text{KClO}_4$ , but the other oxides have no effect on it. The catalytic effect of these oxides will be the formation of metal perchlorates, or the initiation of oxidation reaction between  $\text{KClO}_4$  and oxides.
- (5) Sodium nitrite accelerates the decomposition of  $\text{KClO}_4$  according to the equation  $4\text{NaNO}_2 + \text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 4\text{NaNO}_3$ . This reaction is exothermic and occurs at  $400^\circ\text{C}$ .
- (6) There is an equilibrium between  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NaNO}_2$ . This is represented by the equation  $a\text{NaNO}_3 \rightleftharpoons b\text{NaNO}_2 + c\text{X}$ . At lower temperature, this equilibrium proceeds to the reverse, but at higher temperature, proceeds to the forward. (Kyushu Institute of Technology. Tobata, Kitakyushu-city, Fukuoka, Japan.)