塩素酸カリの分解

第 2 報　非還元性物質添加の影響

(昭和 27 年 12 月 27 日受理)

山本祐徳・淺羽哲郎

(東大火薬学教室)

我々は酸化剤として $KClO_3$ を種々の角度から検討している。先に第1報として単独に存在する場合の熱分解について報告したが引続き第2報として非還元性物質の酸素発生触媒作用について実験した結果を報告する。

I　$KClO_3$—MnO_2 系の反応

種々の非還元性物質の作用を系統的に研究する前に今迄よく研究されている MnO_2[1] について稍詳細に実験を行つて後の場合のモデルとした。尚 $KClO_3$ の融点を境としてその上下で反応の様相を異にするのでその各について測定を行つた。

I, 1　$KClO_3$ の融点以下の場合

融点以下に於いては不均一固体反応である。従つて反応速度 v は次式で表わされる。

$$v=C(T)\frac{\Delta\mu}{W_R+W_D}$$

ここに $\Delta\mu$ は化学ポテシャル，W_R, W_D は夫々境界面過程及び拡散の化学抵抗，$C(T)$ は温度による因子。よつて(a)拡散が律速的な場合($W_D \gg W_R$, 結果は図1)及び(b)境界面過程が律速的な場合($W_R \gg W_D$, 結果は図2)の各について実験を行つた。実験装置は第1報[1]に於けると同じである。(a)の場合はi) $KClO_3$ 粒子の表面に MnO_2 粒子が充分に附着している

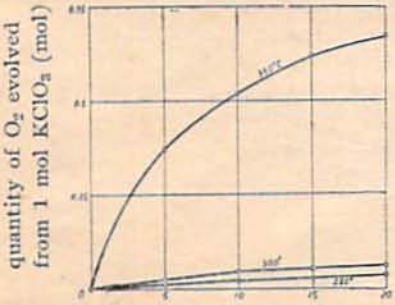


Fig. 1. Oxygen evolved from $KClO_3$-MnO_2 solid system, the reaction rate depending on diffusion process.
$KClO_3$ (200～300 mesh)/MnO_2 (300 mesh)=1/2 (weight ratio)

と考えてよい。何となれば MnO_2 の量をこれ以上増しても反応速度は増加しない。ii) 従つて生成した KCl が $KClO_3$ 層と MnO_2 層の中間に蓄積し Jander の固体反応の式($vt=(1-\sqrt[3]{1-x})^2r$, ここに r は $KClO_3$ 粒子の半径，x は分解率，t は時間) がよく適用される。iii) この式より活性化エネルギーを求めると 75 kcal なとる。これは ClO_3^- が KCl 中を拡散するに要する拡散活性化エネルギーと解される。b) の場合はi) 大きな粒子を用いて反応を緩かに行わせ KCl 生成層が無視出来る様にした。これは分解曲線が直線

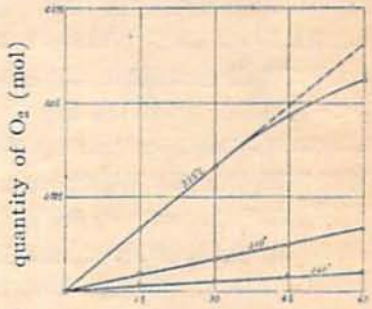


Fig. 2. Oxygen evolved from $KClO_3$-MnO_2 solid system, the reaction rate depending on phase boundary process.
$KClO_3$ (80～100 mesh)/MnO_2 (80～100 mesh)=1/1 (weight ratio)

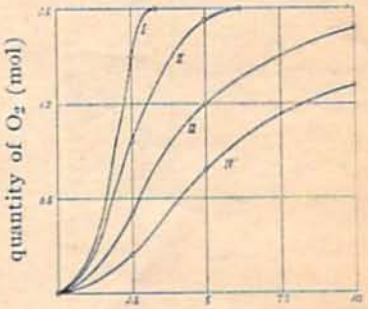


Fig. 3 Oxygen evolved form $KClO_3$-MnO_2 fused system at 420°C
I　$KClO_3$: MnO_2=1 : 0.70
II　$KClO_3$: MnO_2=1 : 0.35
III　$KClO_3$: MnO_2=1 : 0.23
IV　$KClO_3$: MnO_2=1 : 0.10
(mol ratio)

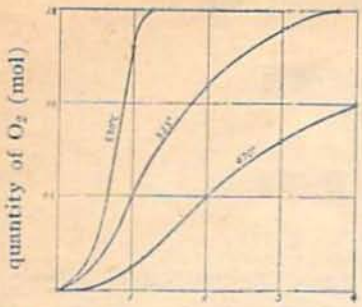


Fig. 4 Oxygen evolved from $KClO_3$-MnO_2 fused system at various temperatures.

$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.07$ (mol ratio)

になつている事で示された。尚拡散の影響は 335°C で顕われている。ii) この場合の活性化エネルギーは 40 kcal である。

I, 2 $KClO_3$ 融点以上の場合

融点以上に於いては MnO_2 と $KClO_3$ は均一な液相を形成している。実験方法は前と同様であつて結果は図3，図4に示す。図3は 420°C で $KClO_3$ と MnO_2 の比を変えて行つた結果で反応速度は $KClO_3$, MnO_2 の各について一次の関係をとつている。即ち

$v = 0.137 \times [KClO_3][MnO_2]$ mol/min (420°C)

ii) 図4は反応温度を変えた時の結果でこれより比速度と温度の関係を求め活性化エネルギーを計算すると 44 kcal となる。iii) 融点以上に於いては恰も置換球反応の如く MnO_2 は $KClO_3$ 中に溶融し MnO_4^-（紫色）$MnO_4^=$（緑色）の錯イオンを形成しこれが不安定な中間生成物となつて酸素発生を促進せしめるものと想われる。予め MnO_2 の代りに $KMnO_4$ K_2MnO_4 を加えても全く同様な反応状態を呈した。iv) 尚 $KClO_3$ の単独熱分解と比べて見ると $KClO_4$ の生成は認められず反応機構が異る事が判る。又反応次数が低いから活性化エネルギーも非常に低下しているものと解釈される。

Fig. 5 Apparatus

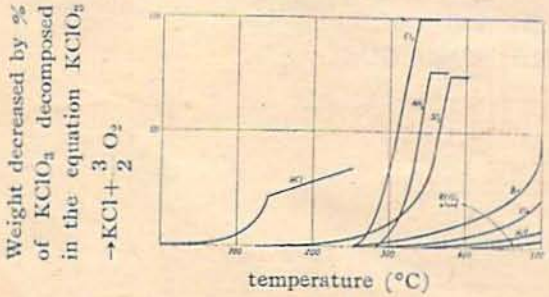
II $KClO_3$ の分解に及ぼす種々の非還元性物質の影響

Iの実験から MnO_2 の存在による $KClO_3$ の分解の様子が大体判つたので次に種々の添加物の影響を微視的に調べた。実験装置を図5に示す。石英製外管中の石英スプリングAの先端にテレクッス製秤量皿Bを吊しその中に試料を入れる。外管を電気炉Eで加熱し試料の減量をカセトメーターDによつてスプリングの縮みから知る。試料の温度は熱電対Cで測定する。温度上昇速度は毎分 1°C。流通気体は a より入つて b から出る。

II, 1 種々の非還元性気体の影響

実験結果は図6に示す。減量の目盛は $KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2}O_2$ の如く分解する場合の分解率でとつてある。

Fig. 6 Effect of gases on the thermal decomposition of $KClO_3$



I $KClO_3$ alone $KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$

II H_2O

III CO_2

IV Br_2

V SO_3 $2KClO_3 + SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + Cl_2\uparrow + \frac{5}{2}O_2\uparrow$

VI Cl_2 $KClO_3 \xrightarrow{Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$

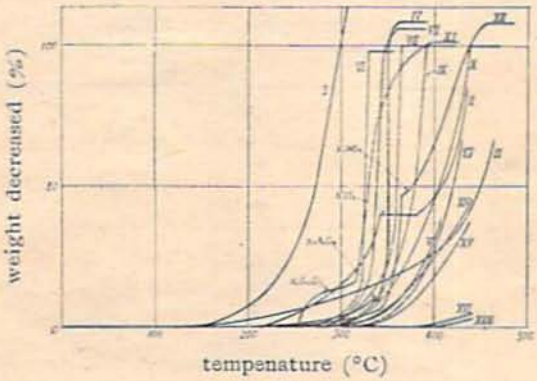
VII NH_3 $2KClO_3 + NH_3 \rightarrow KCl + KNO_3 + \frac{3}{2}H_2O\uparrow + \frac{3}{4}O_2\uparrow$?

又減量及び残渣の分析から反応式を推定した。この装置に於いては反応速度が著しく大となる場合は self-heating が行われて熱電対の示度が試料の温度を示さない事がある。従つて以下の結論は多分に定性的である。この実験から i) Br_2 は BrO_3^- を生成しない。ii) NH_3 は NO_3^- を生成する。但し金属酸化物(例えば MnO_2)を混在すると生成しなかつた。iii) H_2O の影響がかなり著しい事は注意されねばならない。iv) これらの気体が存在する場合の反応性は $Cl_2 > SO_2 > Br_2 > CO_2$ であるが，それに相当するカリウム塩KCl, K_2SO_4, KBr, K_2CO_3 を $KClO_3$ に加えて420°C及び470°Cで行つた実験によれば $KCl < K_2SO_4 < KBr < K_2CO_3$ の順に反応速度が大となつた。即ち生成物の安定な程反応性は大きいといえよう。

II. 2 種々の非還元性固体酸化物の影響

試料は $KClO_3$ 80～100 メッシュ，添加物 300 メッシ

Fig. 7 Effect of oxides on the thermal decomposition of $KClO_3$

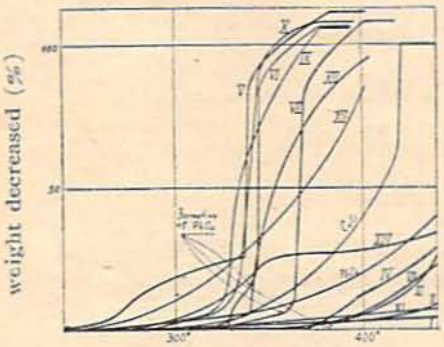


	composition (mol ratio)	reaction formula
I	$KClO_3 : P_2O_5 = 1 : 0.875$	
II	$KClO_3 : I_2O_5 = 1 : 0.063$	$2KClO_3 + I_2O_5 \rightarrow 2KIO_3 + Cl_2\uparrow + \frac{5}{2}O_2\uparrow$, $KIO_3 \rightarrow KI + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
III	$KClO_3 : B_2O_3 = 1 : 0.468$	$2KClO_3 + B_2O_3 \rightarrow 2KBO_2 + Cl_2\uparrow + \frac{5}{2}O_2\uparrow$
IV	$KClO_3 : As_2O_3 = 1 : 0.040$	$6KClO_3 + As_2O_3 \rightarrow 3K_2AsO_4 + 3Cl_2\rightarrow + \frac{11}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_3AsO_4} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
V	$KClO_3 : Sb_2O_4 = 1 : 0.096$	
VI	$KClO_3 : CoO = 1 : 0.193$	$KClO_3 + 2CoO \rightarrow Co_2O_3 + KCl + O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{Co_2O_3} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
VII	$KClO_3 : V_2O_5 = 1 : 0.047$	$6KClO_3 + V_2O_5 \rightarrow 2K_3VO_4 + 3Cl_2\uparrow + \frac{15}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_3VO_4} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
VIII	$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.195$	$KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
IX	$KClO_3 : Fe_2O_3 = 1 : 0.112$	$KClO_3 \xrightarrow{Fe_2O_3} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
X	$KClO_3 : CuO = 1 : 0.101$	$KClO_3 \xrightarrow{CuO} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
XI	$KClO_3 : Cr_2O_3 = 1 : 0.038$	$2KClO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$[1], $KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
XII	$KClO_3 : ZnO = 1 : 0.212$	
XIII	$KClO_3 : WO_3 = 1 : 0.104$	$2KClO_3 + WO_3 \rightarrow K_2WO_4 + Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_2WO_4} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
XIV	$KClO_3 : PbO_2 = 1 : 0.260$	
XV	$KClO_3 : Al_2O_3 = 1 : 0.352$	
XVI	$KClO_3 : HgO = 1 : 0.175$	
XVII	$KClO_3 : CaO = 1 : 0.193$	

ュ以上とした。これは I,1(a) の実験と同じく $KClO_3$ 粒子の表面に添加物が充分附着する様にしたので添加物の比重等によりその量は一定でないが，これ以上加えても殆んど反応速度は増加しない。但し $KClO_3$ の融点以上では当然影響が顕われる。結果は図7に示す。この結果を要約すると，i）非金属酸性酸化物は一般に低温から著しく反応を始めカリウム塩をつくつて酸素と塩素を遊離する。ii）金属酸化物は一般に週期律表の右上の金属程反応性が著しい。iii）遷移金属酸酸化物は一般に 300°C 附近より著しい触媒作用を呈ずる。iv）Cr_2O_3, As_2O_5, WO_3 等はそれらのカリウム塩をつくり更にその塩が著しい触媒作用を呈する。これについては後述する。v）$NaClO_3$ についても同様な実験を行つたが触媒作用の順序は $KClO_3$ の場合と全く同様であつた。但し $NaClO_3$ の方がすべて，より低温から分解を始める。

II$_3$ 種々の非還元性物質及びそれらが混在する場合の影響

Fig. 8 Effect of Ca-,Pb-,Cu-, As-compounds on the thermal decomposition of $KClO_3$



	composition (mol ratio)		reaction formula
I	$KClO_3 : CaSO_4$	$=1 : 0.047$	
II	$KClO_3 : Ca(ClO_4)_2$	$=1 : 0.067$	
III	$KClO_3 : CaCl_2$	$=1 : 0.151$	
IV	$KClO_3 : Ca(NO_3)_2$	$=1 : 0.101$	
V	$KClO_3 : Pb(NO_3)_2$	$=1 : 0.070$	$2KClO_3+Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2KNO_3+PbO_2+Cl_2\uparrow+2O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{PbO_2+Cl_2} KCl+\frac{3}{2}O_2\uparrow$
VI	$KClO_3=PbCl_2$	$=1 : 0.075$	$KClO_3+PbCl_2 \rightarrow PbO_2+KCl+Cl_2\uparrow+\frac{1}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{PbO_2+Cl_2} KCl+\frac{3}{2}O_2\uparrow$
VII	$KClO_3 : PbO$	$=1 : 0.125$	$KClO_3+3PbO \rightarrow KCl+3PbO_2$, $KClO_3 \xrightarrow{PbO_2} KCl+\frac{3}{2}O_2$
VIII	$KClO_3 : PbSO_4$	$=1 : 0.165$	$KClO_3+2PbSO_4 \rightarrow PbO_2+K_2SO_4+Cl_2\uparrow+2O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{PbO_2+Cl_2} KCl+\frac{3}{2}O_2$
IX	$KClO_3 : CuCl_2$	$=1 : 0.040$	$KClO_3+CuCl_2 \rightarrow CuO+KCl+Cl_2\uparrow+O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{CuO+Cl_2} KCl+\frac{3}{2}O_2\uparrow$
X	$KClO_3 : CuSO_4$	$=1 : 0.048$	$2KClO_3+CuSO_4 \rightarrow CuO+K_2SO_4+Cl_2\uparrow+\frac{3}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{CuO+Cl_2} KCl+\frac{3}{2}O_2\uparrow$
XI	$KClO_3 : CuO : CaO$	$=1 : 0.081 : 0.070$	
XII	$KClO_3 : As_2O_5 : CaO$	$=1 : 0.108 : 0.184$	
XIII	$KClO_3 : As_2O_5 : Na_2O$	$=1 : 0.160 : 0.412$	
XIV	$KClO_3 : As_2O_3 : K_2CO_3$	$=1 : 0.073 : 0.141$	

主に Ag, Ca, Pb, Cu, As, Mn, Cr の塩を一種又は数種混じ或いは気体を流通させたり等して同様な実験を行つた。主な結果を図 8, 図 9, 図 10 に示す。この結果を要約すると，i) Ca 塩は一般に触媒作用が小さい。ii) Ag 塩は安定な塩が存在しないがそれでも触媒作用は小さい。iii) Pb 塩，Cu 塩 Mn 塩は初めに酸化物及び K 塩となつて塩素を遊離する。反応はこの塩素によつても促進されるが同時に発生する酸素によつて塩素は薄められ反応速度は急に低下する。iv) Cu 塩，Mn 塩はアルカリ即ち Na_2O, CaO, K_2CO_3 によつて著しく触媒作用を低下せしめられる。Mn 塩は K_2MnO_4 の生成（これはアルカリ側に於いては非常に安定）が判るが Cu 塩ははつきりし形の錯塩をつくらない。v) 金属酸化物の存在の下で Cl_2, SO_2, Br_2 等の気体を流通させると両者が単独に存在する場合より触媒作用は大となる。vi) Cr 塩の触媒作用は主として生成せられた $K_2Cr_2O_7$ による。$K_2Cr_2O_7$ は Cl_2 に対しても比較的安定で又アルカリによる抑制作用も少い。vii) As 塩の場合は生成物を確認出来なかつたが Cr 塩と大体同様な傾向を示すから K_3AsO_4 が生成するものと思われる。

III 総　括

以上の結果をまとめると，

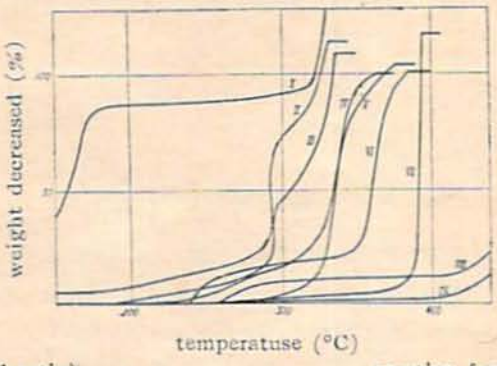
i) 添加物が変化するもの

a) $SO_3 \rightarrow K_2SO_4$, $CO_2 \rightarrow K_2CO_3$, $Br_2 \rightarrow KBr$, $Cl_2 \rightarrow KCl$, $I_2O_5 \rightarrow KIO_3$, $B_2O_3 \rightarrow KBO_2$, $P_2O_5 \rightarrow$ 燐酸のカリウム塩，$Sb_2O_4 \rightarrow$ アンチン酸のカリウム塩，

低温から著しい反応性を示し生成物は非常に安定で触媒作用は小く，負触媒となる場合すらある。これ等は大体酸性の強い物質である。

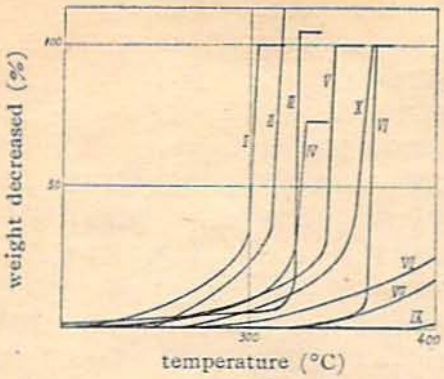
b) $Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7$, $WO_3 \rightarrow K_2WO_4$, $V_2O_5 \rightarrow K_3VO_4$, $As_2O_5 \rightarrow K_3AsO_4$

Fig. 10　Effect of Cr-compoudnds on the thermal decomposition of $KClO_3$



	composition (mol ratio)	reaction formula
I	$KClO_3 : CrO_3 = 1 : 0.535$	$2KClO_3 + 2CrO_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cl_2\uparrow + \frac{5}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
II	$KClO_3 : Cr_2O_3 = 1 : 0.254$ (in Cl_2 flow)	$2KClO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7+Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
III	$KClO_3 : Cr_2O_3 = 1 : 0.171$ (in Br_2 flow)	$2KClO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7+Br_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
IV	$KClO_3 : K_2Cr_2O_7 = 1 : 0.030$	$KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
V	$KClO_3 : Cr_2O_3 = 1 : 0.038$	$2KClO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
VI	$KClO_3 : Cr_2O_3 : CaO = 1 : 0.042 : 0.046$	
VII	$KClO_3 : Cr_2O_3 : Na_2O = 1 : 0.538 : 1.813$	
VIII	$KClO_3 : Cr_2O_3 : K_2CO_3 = 1 : 0.042 : 0.100$	
IX	$KClO_3 : K_2CrO_4 = 1 : 0.032$	$KClO_3 \xrightarrow{K_2CrO_4} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$

Fig. 9 Effect of Mn-compounds on the thermal decomposition of $KClO_3$



	composition (mol ratio)	reaction formula
I	$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.758$ (in Cl_2 flow)	$KClO_3 \xrightarrow{MnO_2+Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
II	$KClO_3 : MnCl_2 = 1 : 1.029$	$KClO_3 + MnCl_2 \rightarrow KCl + MnO_2 + Cl_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{MnO_2+Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
III	$KClO_3 : MnSO_4 = 1 : 0.045$	$KClO_3 + MnSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{MnO_2+Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
IV	$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.382$ (in SO_2 flow)	$2KClO_3 + SO_2\downarrow \rightarrow K_2SO_4 + Cl_2\uparrow + \frac{5}{2}O_2\uparrow$, $KClO_3 \xrightarrow{MnO_2+Cl_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
V	$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.109$ (in Br_2 flow)	$KClO_3 \xrightarrow{Br_2+MnO_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
VI	$KClO_3 : Mn_3O_4 = 1 : 0.026$	$KClO_3 + 3MnO_4 \rightarrow 9MnO_2 + 2KCl$, $KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$
VII	$KClO_3 : MnO_2 : CaO = 1 : 0.070 : 0.134$	$\overline{MnO_4}$ = was produced
VIII	$KClO_3 : MnO_2 : KCO_3 = 1 : 0.070 : 0.069$	$\overline{MnO_4}$ = was produced
IX	$KClO_3 : MnO_2 : Na_2O = 1 : 0.070 = 0.312$	$\overline{MnO_4}$ = was produced
X	$KClO_3 : MnO_2 = 1 : 0.190$	$KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} KCl + \frac{3}{2}O_2\uparrow$

かなり安定な物質を生成するが（$K_2Cr_2O_7$ は 400°C 附近迄塩素に作用されない。）それ自身かなりの触媒作用を有している。((ii)c) 参照)

c) $CoO \rightarrow Co_2O_3$, $Mn_3O_4 \rightarrow MnO_2$, $PbO \rightarrow PbO_2$ 低酸化物は $KClO_3$ によりその金属の有する最高の酸化数迄酸化される。生成物は安定で触媒作用が大である。((ii)a) 参照)

d) $CaCl_2 \rightarrow CaO + Cl_2$, $PbCl_2 \rightarrow PbO_2 + Cl_2$, $Mn_2Cl_2 \rightarrow MnO_2 + Cl_2$, $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO_2 + KNO_3 + Cl$, $MnSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2 + Cl_2$, $PbSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + PbO_2 + Cl_2$

酸化物を生成すると同時に塩素を遊離する。その作用は酸化物の場合と同じ順序で且各それが単独で存在する場合より大きい。

ii) 添加物が変化せぬもの

a) MnO_2, Fe_2O_3, Ni_2O_3, Co_2O_3, CuO

これらの金属は所謂遷移元素でその触媒作用は大きい。これは不安定な中間生成物によるのであろう見られる根拠は種々あるが直接にはまだ確められていない。

b) PbO_2, Ag_2O, HgO, CaO

酸性が弱くなり ii) a) より触媒作用は小さい。

c) $K_2Cr_2O_7$, K_2WO_4, K_3AsO_4

i)b) の生成物であり強い触媒作用を有する。この場合も不安定な中間生成物が考えられるか確認していない。

d) $CaSO_4$, $BaSO_4$, $NaCl$

i)a) の生成物と i)d) の中間的な意味をもつ。

從つて触媒作用はそれ程大きくはない。

そこで塩素酸カリの分解性添加物との反応性を支配する因子として次の2つが考えられる。

i) $KClO_3$ との親和性

$KClO_3$ と添加物との間に反応が起るためには両者間の親和性が必要である事はいうまでもない。これを I 1 の式で $\Delta\mu$ とおいたのである。此の報告では比較的強化され難い物質をとり扱つたので $KClO_3$ の陰成分よりも陽成分のカリウムイオンに対する親和性が問題となるが K^+ は非常に塩基性の強い陽イオンであるから酸性の強い物質程結合しやい。そして又それらの物質が $KClO_3$ によつて高次の酸化物迄酸化されればそれだけ酸性が強くなりカリウムイオンと結合し易くなるであろう。$KClO_3$ と反応し易い物質はその様な物質であると考えられる。

ii) 生成物の安定性

$KClO_3$ と添加物の間に生じた生成物が安定な場合は一方が消費されれば反応はそれで止む。又非常に不安定ならば中間生成物とはなり難く從つてその中間の物質が有効な触媒となり得るのであろう。

此の報告に於いては水分の影響と，添加物の酸性度の重要性を認め乍ら $KClO_3$ 水溶液中の反応特に酸及びアルカリに対する研究には到つていない。これについては後の報告に讓りたい。又ここで非還元性物質といつても比較的という言葉を冠せねばならないのであつて酸化剤—還元剤系混合爆薬に於ける反応と本質的な差異はないといえよう。これについては更に実験を進めるつもりである。

本研究は文部省科学研究費に負う所が多い。謹で感謝の意を表す。

文　献

1) 例えば Dhar; J. Phys. Chem. 28, 953 (1924) 等。

2) 山本，淺羽：工火協 11 190 (1950)

3) Hoffmann 他; Ber 57 315 (1924) によれば
$2KClO_3+2NH_3 \rightarrow 2KNO_3+KCl+Cl_2+3H_2O$

4) Schulze; J. Pr. Ch [2] 21 431 (1880), Mellor; Cr の項によれば CrO_3 が生成されるとあるが吸収スペクトルによる分析結果から $K_2Cr_2O_7$ の生成を結論した。

Thermal decomposition of $KClO_3$
Part II. The effects of the inert substances.

S. Yamamoto & T. Asaba

I. The isothermal decomposition of the system of the $KClO_3$ MnO_2 has been studied. Below the melting-temperature of $KClO_3$ (380°C) the decomposition proceeds as the heterogeneous solid reaction, and the activation energy of the diffusion process was found to be 75kcal. per mole and that of phase boundary process was 44kcal. per mole. Above the melting temperature of $KClO_3$, it proceeds as the homogeneous reaction of the second order in fused phase, the rate being proportional to the concentration of $KClO_3$ and MnO_2.

II. The effects of the various inert substances as oxides, halides, or sulfates on the thermal decomposition of $KClO_3$ has been examined. As the conclusion of numerous experiments, it may be shown that the stronger the acidity of the additional is, the greater the reactivity of the mixture is, and the more stable product is remained. So the substances which produce the unstable intermediates would be most effective as the catalyst of the decomposition of $KClO_3$,

(Lab. of Explosives, Univ. of Tokyo)