

DTA-UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER KARBONATZERSETZUNG

G. BERGGREN

AB Atomenergi, Studsvik, Sweden

(Eingegangen am 10. Juni 1969)

The dissociation of several carbonates has been investigated by the DTA method. The curves have been used for the calculation of the activation energy and reaction order. Different evaluation methods have been assessed. The average activation energy for dissociation of CaCO_3 is $42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. The corresponding value for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is $43.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. The experimental values for the dehydration of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $E = 21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $n = 1$ are in agreement with literature data. It was shown that a single DTA experiment at a heating rate of $10^\circ \text{ min}^{-1}$ is sufficient for the evaluation of the apparent activation energy and reaction order as measured by thermoanalytical methods. The shape of DTA curves is dependent on the experimental conditions as shown by the dissociation of dolomite.

1. Einleitung

Im allgemeinen werden DTA-Messungen qualitativ ausgewertet. Quantitative Auswertung erfordert einen wesentlich größeren Arbeitsaufwand. Dabei werden Ausschlagsflächen von endo- oder exothermischen Reaktionen gemessen und Rückschlüsse auf Reaktions- bzw. Umwandlungswärme gezogen [1,2]. Solche Arbeiten fordern umfangreiche Eichungen mit dazu geeigneten Substanzen. Eine theoretische Betrachtung der quantitativen Verwertung der DTA umfaßt numerische Lösungen von Wärmeleitungsproblemen unter verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Probekörpergeometrien. Man erhält Näherungslösungen von komplizierter Natur, wie z. B. Fourier-Bessel Funktionen für zylindrische Probekörper [3].

Die Bestimmung kinetischer Größen mittels DTA-Messungen ist weniger abhängig von der Konstruktion des Apparats und erfordert keine quantitative Eichung. Im folgenden werden einige Auswertungsmethoden besprochen und die experimentellen Ergebnisse mit Literaturangaben verglichen.

2. Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist durch die in der Zeiteinheit stattfindende Änderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer gegeben. Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion läßt sich durch die Arrheniussche Gleichung beschreiben:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

A = Konstante, abhängig von Versuchsbedingungen (Häufigkeitsfaktor). Da E von Versuchsbedingungen unbeeinflusst bleibt, ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie bei Festkörperreaktionen von Interesse. Eine Herabsetzung dieser Schwellenenergie beschleunigt die Reaktion.

2.1. Berechnung von E

Der natürliche Logarithmus von k wird gegen den reziproken Wert der absoluten Kelvin-Temperaturen aufgetragen. Der Neigungstangens der Geraden beträgt $\frac{E}{R}$. Multipliziert man den Tangens mit $R = 1.98 \text{ cal grad}^{-1}$ so erhält man die Aktivierungsenergie in cal je Mol. Die Geradlinigkeit dieser Linie ist auch die Bestätigung der Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung.

3. Auswertung von DTA-Messungen

In der Literatur sind mehrere Angaben über verschiedene Methoden zu finden. Die Methode nach Borchardt und Daniels [4] fordert die Kenntnis der Ordnungszahl der Reaktion und ist mit einem großen Aufwand von Berechnungen verbunden [5]. Im folgenden werden die Methoden nach Kissinger [6], Reich [7] und nach Piloyan et al. [8] in Kürze beschrieben.

3.1. Methode von Kissinger

Es wurde gezeigt, daß die Gleichung:

$$-\frac{E}{R} = \frac{d \ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2)$$

ϕ = Aufheizgeschwindigkeit, T_m = Temperatur an der Kurvenspitze ($^{\circ}\text{K}$),
 $T = T_0 + \phi t$ [praktisch $\sim T_m$, siehe Abb. 1])
 gültig ist bei verschiedenen Reaktionsordnungen. Bei dieser Methode muß man mindestens drei verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten verwenden. Die Auswertung erfolgt durch die Auftragung von $\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right)$ gegen $\frac{1}{T}$.

Kissinger zeigte auch, daß man die Reaktionsordnung aus der Kurve berechnen kann. Abb. 1 zeigt die Auswertung einer Kurvenform mit Hilfe der Gleichung:

$$S = 0.63 n^2. \quad (3)$$

Den Faktor A erhält man aus der Gleichung:

$$\ln A = \ln \left(\frac{E}{R} \right) + \ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right) + \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

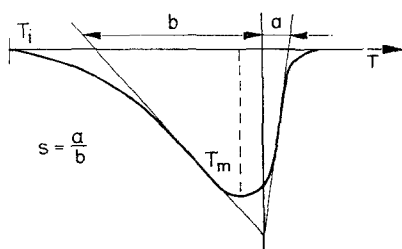


Abb. 1. Auswertung der DTA-Kurve

3.2. Methode von Reich

Zwischen zwei DTA-Kurven mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (1 u. 2) besteht die Beziehung:

$$\log \left[\left(\frac{\Delta T}{A_T} \right)_1 \left(\frac{A_T}{\Delta T} \right)_2 \right] = n \log \left[\left(\frac{a_T}{A_T} \right)_1 \left(\frac{A_T}{a_T} \right)_2 \right] + \log \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right) \quad (5)$$

(A_T = Kurvenfläche, a_T = Teil der Kurvenfläche bis zur Temperatur T des Punktes, wo k bestimmt wird [siehe Abb. 2]).

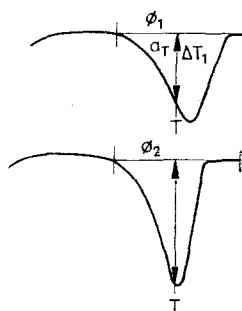


Abb. 2. Auswertung nach Reich

Die Reaktionsordnung (n) wird dann graphisch bestimmt. Danach wird E berechnet mit Hilfe der Gleichung:

$$\log \left[\frac{a_T \cdot \phi}{A_T} \right] = n \log \left(\frac{a_T}{A_T} \right) - \frac{E}{2.3 RT} + K \quad (6)$$

(K = eine Funktion der Probenmenge und des Häufigkeitsfaktors).

3.3. Methode von Piloyan et al.

Hierzu genügt eine einzige DTA-Messung unter Verwendung des Ausdrucks:

$$\ln \Delta T = C - \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

($f(\alpha)$ = Funktion des Reaktionsumfangs, C = Konstante).

Es wird angenommen, daß die normale Aufheizgeschwindigkeit ($10^\circ - 40^\circ \text{C/min}$) einen größeren Einfluß auf ΔT hat als die Funktion $f(\alpha)$. Dieses Verhalten berechtigt die Verwendung des Ausdrucks

$$\ln \Delta T = C_1 - \frac{E}{RT}, \quad (8)$$

(C_1 = Konstante).

ΔT wird im Bereich der merkbaren Abweichungen von der Basislinie gemessen, z. B. in mm. Man zieht mehrere ΔT Werte zur Auswertung heran.

4. Die Apparatur

Die Untersuchungen wurden mit einem Hochtemperatur-DTA-Gerät (Hersteller Netzsch Gerätebau GmbH) durchgeführt, wobei man sich zwei verschiedener Meßköpfe bediente. Meßkopf I (Abb. 3) besitzt Platinprobenhalter, die über

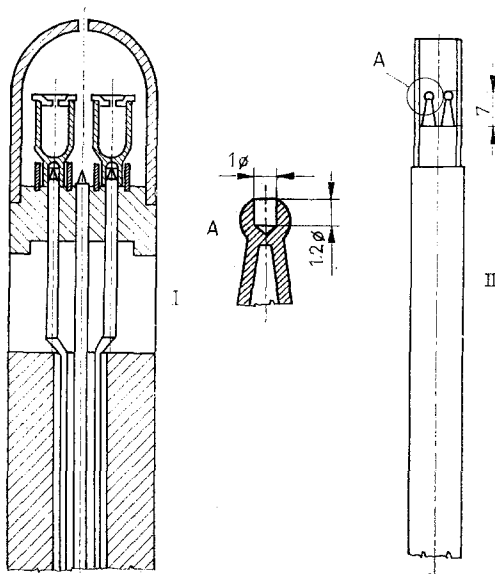


Abb. 3. Ausführung der Meßköpfe

Thermoelemente (10% Rh/Pt-Pt) gesetzt sind. Meßkopf II (Abb. 3) enthält kleine (0.1–1 mg) Probemengen in ausgebohrten Thermoelementperlen und wird ohne Referenzsubstanz verwendet. Auf die Meßköpfe wird ein Schutzrohr aus Degussit für Gasdurchfluß oder Vakuum gesetzt. Der Gasdurchfluß betrug etwa 10 lh^{-1} und Vakuum 10^{-3} mm Hg .

5. Proben

Als inerte Substanz beim Meßkopf I diente Al_2O_3 Merck p.a., zusätzlich erhitzt bis 1200° . Die Daten über die Probestoffe sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1
Angaben über Proben

Probe	Herkunft	E (kcal mol ⁻¹)	Anmerkungen, Literatur
CaCO_3	Merck	41.6—43.7	p.a. Karbonatzersetzung [1]
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fisher	20—22	certified reagent Entwässerung [8]
MgCO_3 bas.	Merck	32.4—35.6	p.a. Karbonatzersetzung [1]
Dolomit	St. Djulö, Schweden		Mg : Ca = 0.7

6. Experimentelles

Die Stoffe wurden bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und Atmosphären untersucht. Versuchsdaten sind in Tab. 2 wiedergegeben. Luft wurde aus Druckluftbehältern entnommen und hochreines AGA Argon SR benutzt.

Die Kurven sind mit entsprechender Numerierung in Abb. 4–7 wiedergegeben. Bei der Wiedergabe sind die Empfehlungen für die Mitteilung von Daten thermoanalytischer Untersuchungen [9] beachtet worden. Für die Messungen mit drei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 3.1). sind die Spitzentemperaturen angegeben.

Die Einwaagen waren auf $\pm 1 \text{ mg}$ genau und die Messungen mehrfach wiederholt.

Tabelle 2
Experimentelle Werte

	Probe	Atmosphäre	Aufheizgeschwindigkeit (°C min ⁻¹)	Kurvenspitzen- temperatur (°K)	Abb.
Meßkopf I	CaCO ₃	Luft	5, 10, 20	1102, 1153, 1183	4
	CaCO ₃	Argon	10		4
	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	Luft	5, 10, 20	(511, 515, 533)* 1142, 1171, 1194	5
	MgCO ₃	Luft	5, 10, 20	783, 790, 795	
	Dolomit	Luft	10		6
	Dolomit	Argon	10		6
	Dolomit	Vakuum	10		6
Meßkopf II	CaCO ₃	Luft	10		7
	Dolomit	Luft	10		7

* Entwässerung.

7. Auswertung von E und n

Zur Berechnung von kinetischen Parametern werden Gleichungen nach Abschnitt 3 herangezogen. Die verschiedenen Methoden werden hier als Alternative I bis III bezeichnet.

7.1. Alternative I

$$(E): \frac{d \ln \frac{\phi}{T_m^2}}{d \frac{1}{T_m}} = - \frac{E}{R}$$

$$(A): A e^{\frac{-E}{RT_m}} = \frac{E}{RT_m^2} \cdot \phi$$

$$(n): n = 1.26 S^{\frac{1}{2}}$$

7.2. Alternative II

$$(n): \log \left[\left(\frac{\Delta T}{A_T} \right)_1 \left(\frac{A_T}{\Delta T} \right)_2 \right] = n \log \left[\left(\frac{a_T}{A_T} \right)_1 \left(\frac{A_T}{a_T} \right)_2 \right] + \log \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right)$$

$$(E): \log \left[\frac{\Delta T \cdot \phi}{A_T} \right] = n \log \left(\frac{a_T}{A_T} \right) - \frac{E}{2.3 RT} + K.$$

Die Zersetzungskurven wurden mit dem Planimeter gemessen (Abb. 4) und die Teile A_T , a_T (bei verschiedenen Temperaturen) wie auch die dazu gehörigen ΔT Werte bestimmt. Es ist zu beachten, daß die Ausschlagsflächen, die in Flächeneinheiten (z. B. mm^2) gemessen werden, in Einheiten für $\Delta T \times T$ umgewandelt werden müssen. Hier wurden als Umrechnungsfaktoren Divisoren 4.75 und 2.25 für Aufheizgeschwindigkeiten $10^\circ \text{ min}^{-1}$ und $20^\circ \text{ min}^{-1}$ verwendet.

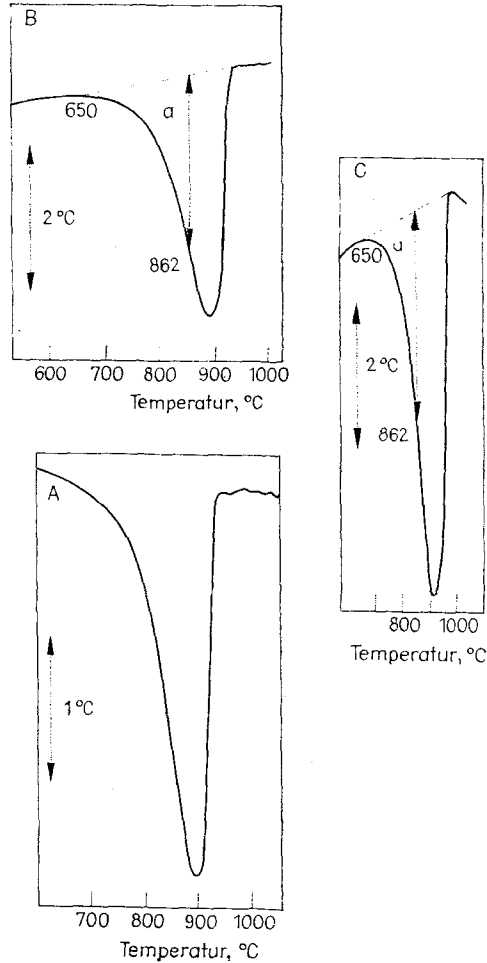


Abb. 4. DTA-Kurven für CaCO_3 . A, Einwaage: 77 mg, $10^\circ/\text{min}$, Argon; B, Einwaage: 100 mg, $10^\circ/\text{min}$, Luft; C, Einwaage: 100 mg, $20^\circ/\text{min}$, Luft 10 l/h

7.3. Alternative III

$$(E): \ln \Delta T = C_1 - \frac{E}{RT}$$

Hier wird ΔT (in mm) in gleichen Abständen gemessen und der entsprechende Wert von T ($^{\circ}\text{K}$) dazu aufgetragen. Wie schon im Abschnitt 2.1 angedeutet, wird E graphisch berechnet mit Hilfe von Werten, die $\ln f(k)$ angeben.

8. Meßergebnisse

Die für die Berechnungen notwendigen Meßergebnisse sind in Tab. 3–5 gegeben. Die Werte für die Berechnung der Entwässerung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind zusätzlich in Tab. 6 gegeben.

Tabelle 3
Alt. I

Probe	Abb.	E (kcal mol $^{-1}$)	n
CaCO_3	4	41.8	0.74
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	43.2	0.74
MgCO_3		32.8	

Tabelle 4
Alt. II

Probe	T ($^{\circ}\text{K}$)	φ ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	A_T	$\frac{a_T}{A_T}$	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Abb.
CaCO_3	1103	10	315	0.223	1.48	4
CaCO_3	1135			0.401	2.48	
CaCO_3	1148			0.537	3.04	
CaCO_3	1103	20	660	0.109	1.6	4
CaCO_3	1135			0.218	3.0	
CaCO_3	1148			0.388	4.0	

$$n = 0.77.$$

$$E = 42.6 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Erfahrungsgemäß ergeben sich bei den Messungen folgende Unsicherheiten:

$$T = \pm 3^{\circ}\text{C}, \quad \text{Flächen} = \pm 5\%, \quad \Delta T = \pm 2\%, \quad \varphi = \pm 3\%.$$

Die totale Unsicherheit bei der Bestimmung von E beträgt bei graphischer Auswertung für Alt. I: $\pm 15\%$, Alt. II: $\pm 20\%$, Alt. III: $\pm 15\%$.

Tabelle 5
Alt. III

Probe	T (°K)	ΔT (mm)	E (kcal mol ⁻¹)
CaCO ₃ $\phi = 10$ °C min ⁻¹ Abb. 4	1093	24	42.3
	1113	34	
	1131	48	
	1145	63	
	1159	72	
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O $\phi = 10$ °C min ⁻¹ Abb. 5	1157	44	43.3
	1133	34	
	1105	21	
	1075	12	

Tabelle 6
Werte für die Berechnung der Entwässerung

Probe	T_m (°C)	ΔT (mm)	ϕ (°C min ⁻¹)	Abb.	E	n
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	503		5		nach Alt. I:	
	518		10		21.5	1
	533		20			
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	511		5	5	nach Alt. II:	
	515		10		21.6	1
	533		20			
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O		12	10	5	nach Alt. III:	
		23.5			21.8	
		28				
		46				
53.5						

Die umfangreichen Berechnungen, die für Alt. I und II notwendig sind, werden hier nicht wiedergegeben. Auswertung der Alt. II wird graphisch gemacht.

Die Aufnahmen von MgCO₃ (bas.) eigneten sich nur zur Bestimmung von E nach Alt. I.

9. Diskussion

In Luft setzen die Zersetzungsreaktionen um 5–7 °C höher ein als in Argon. Die Kurvenspitzen befinden sich jedoch im allgemeinen bei derselben Temperatur. Das Ende des Ausschlages ist von der Probemenge abhängig.

Die Zersetzung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Argon ist endothermisch, da die exothermische Reaktion $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ unterdrückt wird (Abb. 5).

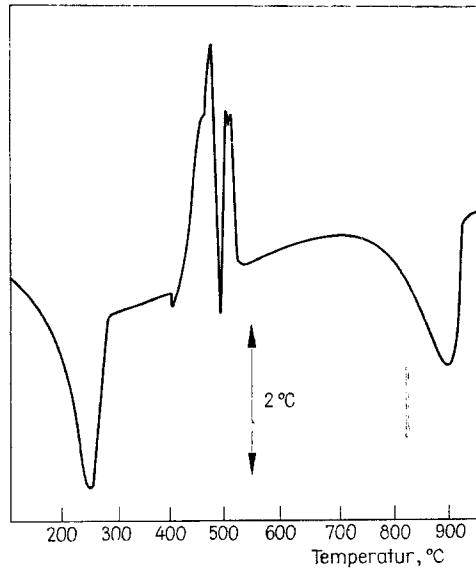


Abb. 5. DTA-Kurve für $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $10^\circ/\text{min}$, Luft

9.1. Untersuchungen im Vakuum

Die Zersetzung von Dolomit im Vakuum läuft in einer Stufe und bei niedrigeren Temperaturen als in der Luft ab (Abb. 6). Auch die Zersetzung von CaCO_3 geht bei 10–75 Torr viel schneller ($E = 11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) vor sich als in der Luft [11].

Unsere Messungen im Vakuum ergaben zum Zweck der Auswertung von E ungeeignete DTA-Kurven. Auch die Nulllinie verhält sich im Vakuum viel unetiger, wie bereits von Lehmann und Müller [12] gezeigt worden ist. Messungen im Vakuum sind für Metalle und Sinterkörper zu empfehlen, wie aus Abb. 6 hervorgeht.

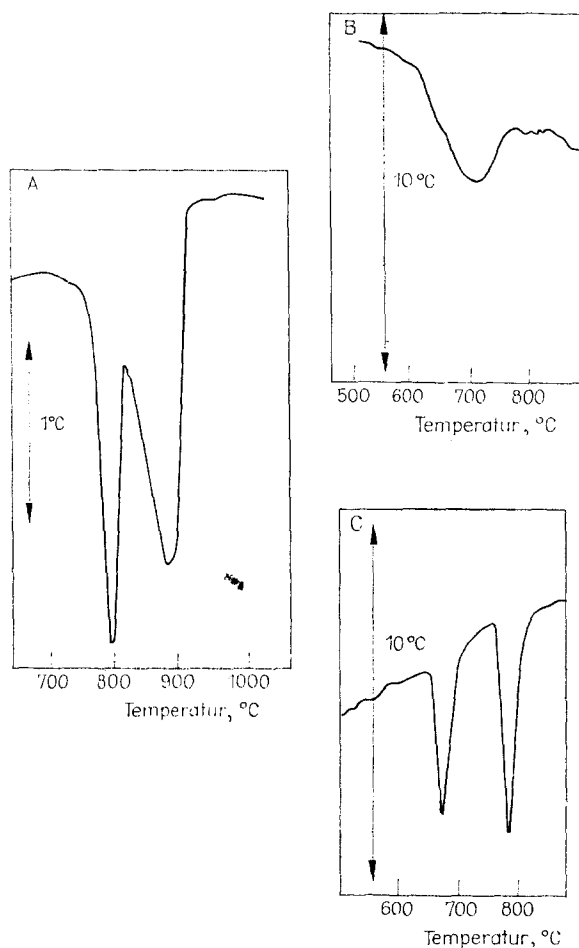


Abb. 6. DTA-Kurven für Dolomit und Uranmetall. A, Dolomit (St. Djulö), 74 mg, $10^{\circ}/\text{min}$, Argon 10 l/h; B, Dolomit (St. Djulö), 21 mg, $10^{\circ}/\text{min}$, Vakuum, 10^{-3} Torr. C, Uranmetall, $10^{\circ}/\text{min}$, Vakuum, 10^{-3} Torr

9.2. Untersuchungen mit Mikromeßkopf (II)

Die Registrierung der Zersetzungsreaktionen ist von den Aufheizgeschwindigkeiten und den Probemengen abhängig. Es ist bekannt, daß die Festkörperreaktionen auf Partikelflächen beginnen. Falls die Flächen bedeckt sind und dadurch z. B. bei den Karbonaten die Entwicklung von CO_2 verhindern, kommt es zu doppelten Indikationen, wie beim Dolomit. Wenn das Gas unbehindert entweichen kann – wie bei den Messungen mit Meßkopf II –, erfolgt die Zersetzung sowohl des CaCO_3 als auch des Dolomits bei niedrigeren Temperaturen. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, zersetzt Dolomit in Luft in einer Stufe.

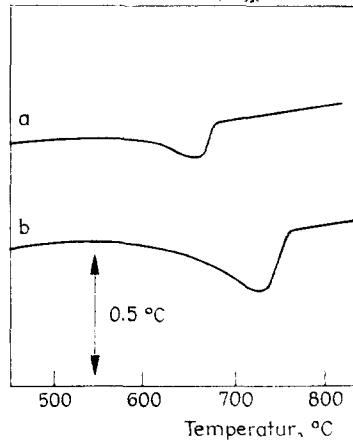


Abb. 7. Messungen mit Meßkopf II. a) CaCO_3 , b) Dolomit, $10^\circ/\text{min}$, Luft

Leider ist die Verstärkung dieser Kurven zu schwach für eine kinetische Auswertung. Es ist darauf zu achten, daß die Registrierung einwandfrei ist, und die Unterschiede der spezifischen Wärmen zum Ausdruck kommen.

9.3. Auswertung von Aktivierungsenergien

Die Ergebnisse der Berechnungen von E für CaCO_3 nach verschiedenen Alternativen zeigen nur kleine Unterschiede. Die relative Zuverlässigkeit und Einfachheit der Alt. III stellt diese Methode in den Vordergrund. Die Unsicherheit und der Zeitaufwand für die Flächenbestimmungen und die übrigen Berechnungen nach Alt. II erlauben die Anwendung der Methode nur dann, wenn einwandfreie und großflächige DTA-Kurven vorhanden sind.

Es zeigte sich, daß die Aufnahmen, die mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ \text{ min}^{-1}$ gemacht worden sind, zuverlässige Werte lieferten. Diese Kurven können auch für die Berechnung von n nach Alt. I verwendet werden.

10. Schlußanmerkungen

Es wurde gezeigt, daß die einfache Beziehung:

$$\ln \Delta T = C_1 - \frac{E}{RT}$$

eine schnelle und befriedigende Auswertungsmethode darstellt. Die Reaktionsordnung (n) wird aus der Kurvenform berechnet. Es ist jedoch zu beachten, daß es sich in allen Fällen um eine Bestimmung der scheinbaren Werte der Aktivie-

rungsenergien und Reaktionsordnungen handelt, wie sie bei den thermoanalytischen Messungen in Erscheinung treten. Eine zusätzliche Auswertung von verschiedenen Methoden mit numerischen Lösungen und ein thermogravimetrischer Vergleich könnten eine einwandfreie Bestätigung leisten. Es sind Bestrebungen im Gang, die verschiedenen Gleichungen bei thermoanalytischen Messungen für die Rechenmaschine IBM 760/30 zu programmieren, um schneller und genauer berechnen zu können.

Der Verlauf der DTA-Kurven bei der Carbonatzersetzung ist von der Art der Meßköpfe und der Versuchsatmosphäre abhängig. Diese Tatsache wurde am Dolomit unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestätigt.

Die Arbeit ist in Zusammenarbeit mit dem Institut für Steine und Erden, Technische Universität, Clausthal, Institutsleiter Prof. Dr.-Ing. H. Lehmann, entstanden.

Literatur

1. C. B. MURPHY, *Encycl. Ind. Chem. Anal.*, 1 (1966) 574.
2. K. HEIDE, *Silikattech.*, 17 (1966) 85.
3. W. J. SMOTHERS und Y. CHIANG, *Handbook of Differential Thermal Analysis*. Chemical Publishing Co., Inc. New York 1966, Kap. 5.
4. H. J. BORCHARDT und F. DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
5. R. L. REED, L. WEBER und B. S. GOTTFRIED, *I & EC Fundamentals*, 4 (1965) 38.
6. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
7. L. REICH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 1329.
8. G. O. PILOYAN, I. D. RYABCHIKOV und O. S. NOVIKOVA, *Nature*, No. 5067 (1966) 1229.
9. H. G. McADIE, *Z. Anal. Chem.*, 231 (1967) 36.
10. H. T. S. BRITTON, S. J. GREGG und G. W. WINSOR, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 63.
11. H. MAURAS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 260.
12. H. LEHMANN und K. H. MULLER, *TIZ-Zbl.*, 84 (1960) 335.

RÉSUMÉ. — On a étudié par ATD la décomposition de divers carbonates. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'ordre de la réaction ont été calculées d'après les enregistrements d'ATD. Les différentes méthodes utilisées pour ces déterminations ont été comparées. Elles ont donné comme valeur moyenne de l'énergie d'activation 42.3 kcal mol⁻¹ pour CaCO₃ et 43.3 kcal mol⁻¹ pour CaC₂O₄ · H₂O. L'étude de la cinétique de la déshydratation de CaC₂O₄ · H₂O par ATD a conduit aux valeurs de $n = 1$ et de $E = 21.7$ kcal mol⁻¹. Une seule courbe d'ATD, enregistrée avec une vitesse d'échauffement de 10° min⁻¹, suffit pour évaluer avec entière satisfaction l'énergie d'activation et l'ordre de la réaction. L'exemple de la dolomite illustre l'influence des conditions expérimentales sur le tracé de la courbe d'ATD.

ZUSAMMENFASSUNG. — Die Zersetzung mehrerer Karbonate wurde mittels DTA untersucht. Die DTA-Kurven dienen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E und der Reaktionsordnung n . Verschiedene Auswertungsmethoden wurden miteinander verglichen. Die Aktivierungsenergie der Zersetzung von CaCO₃ beträgt 42.3 kcal mol⁻¹ als Mittelwert, ausgewertet nach verschiedenen Methoden. Der entsprechende Wert für CaC₂O₄ · H₂O ist 43.3 kcal mol⁻¹. Zusätzlich wurde die Kinetik der Entwässerung von CaC₂O₄ · H₂O mittels DTA untersucht. Die erhaltenen Werte: $n = 1$ und $E = 21.7$ kcal mol⁻¹ stimmen mit Literatur-

werten überein. Es wurde gezeigt, daß eine einzige DTA-Aufnahme mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ eine befriedigende Auswertung der Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen ermöglicht. Der Verlauf der DTA-Kurven bei der Karbonatensäuerung ist von der Art der Meßköpfe und der Versuchsatmosphäre abhängig. Diese Tatsache wurde am Dolomit unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestätigt.

Резюме. — Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследована диссоциация некоторых карбонатов. По кривым рассчитаны энергия активации и порядок реакции. Средняя величина энергии активации диссоциации CaCO_3 составляет 42,3 Кал/мол. Соответствующее значение для $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 43,3 Кал/мол. Экспериментальные данные, относящиеся к дегидратации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $E = 21,7$ Кал/мол и $n = 1$, находятся в согласии с литературными данными. Показано, что для оценки видимой энергии активации и порядка реакции достаточно одно измерение (ДТА) при скорости нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$. Изучение диссоциации доломита показало, что вид кривой (ДТА) зависит от условий эксперимента.