

ENTWICKLUNG UND EICHUNG EINER DTA-APPARATUR FÜR TEMPERATUREN BIS 1500°C

U. STROBEL und O. HENNING

*Sektion Baustoffverfahrenstechnik der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar,
D.D.R*

(Eingegangen am 15. Januar 1973, in revidierter Form am 21. April, 1973)

A laboratory-built DTA-apparatus was calibrated by means of enthalpies of fusion (I), lattice transitions (II), endothermic (III) and exothermic reactions (IV). The temperature-dependence of the factor of calibration A is characterized for reactions of types I and II up to 1500°, and for those of types III and IV up to 600°, by an equation of the form

$$A = 155.9 + 10^{-7} \cdot T^3.$$

The error of the enthalpies for reactions of types I, II and IV is 10%. The error can be larger for reactions of type III.

Die Differential-Thermo-Analyse (DTA) kann auch zur Bestimmung thermochemischer Werte von schnell verlaufenden Reaktionen dienen. Voraussetzung ist, daß der in der Gleichung

$$\Delta h = A \cdot F \quad (1)$$

(Δh = Enthalpie, F = Fläche, A = Proportionalitätsfaktor) enthaltene Proportionalitätsfaktor A nur eine Funktion der Temperatur und nicht stoffspezifischer Größen oder der Meßbedingungen ist.

Bei der von uns entwickelten DTA-Apparatur sind diese Bedingungen bei Schmelzvorgängen und Gitterumwandlungen bis zu Temperaturen von 1500°C erfüllt. Bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, gelten Beschränkungen vor allem hinsichtlich der Einwaage.

Apparatur und Meßbedingungen

Die Eigenbau-DTA-Apparatur besteht aus einem Rhodium-Wellbandofen, der linear aufgeheizt wird (PI-Regler, Transduktor), einem Meßkopf, einem Fotozellenkompensator zum Messen und einem 6fach Punktdrucker "Polycomb" (Fa. Hartmann & Braun) zum Registrieren.

Der Meßkopf besteht aus zwei dickwandigen Platinbechern (Masse ca. 5 g, Fassungsvermögen: 0,15 cm³, Abb. 1), an deren Boden mit Pt/Pt-10%Rh-Thermo-

elementen die Temperatur und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Bechern gemessen wird. Im Ofen sind Meßkopf und die Thermoelementschutzrohre von einem Sinterkorundrohr umgeben, um das eine Platin-Iridium-Folie gewickelt ist, damit Störspannungen, die sich beim Rhodium-Wellbandofen oberhalb von 1000° bemerkbar machen, abgeschirmt werden (Abb. 2). Weitere Einzelheiten der Apparatur wurden früher beschrieben [1, 2].

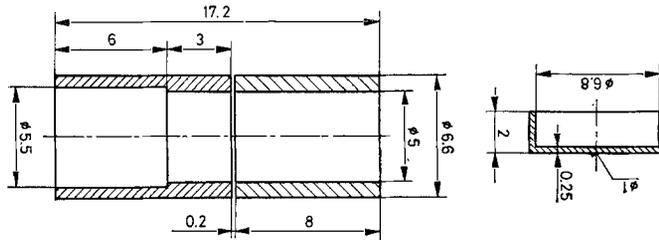


Abb. 1. DTA-Becher und -Deckel (Querschnitt)

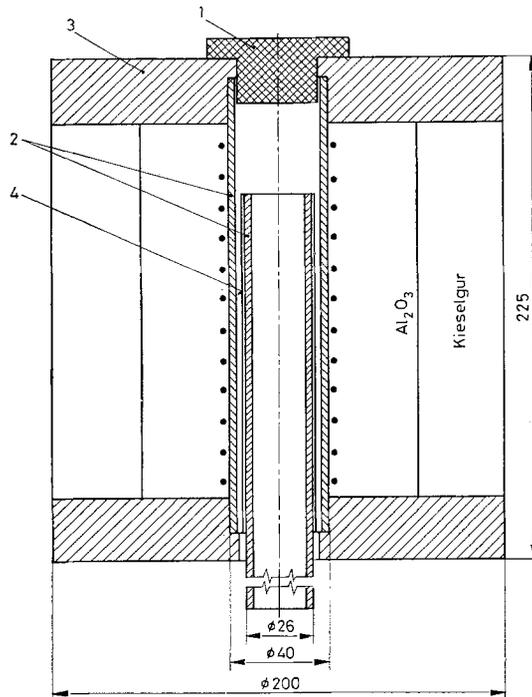


Abb. 2. Querschnitt des DTA-Ofens

(1 — Stopfen, 2 — Sinterkorundrohre, 3 — Stirnsteine, 4 — Platin-Iridium-Folie)

Nach Voruntersuchungen über den Einfluß der verschiedensten Parameter wurden folgende Bedingungen für die quantitativen Messungen ausgewählt:

- Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$;
- Bedeckung der Tiegel mit Deckeln, die eine feine Bohrung besitzen;
- lose Packung der Substanzen (Einschütteln);
- Probemengen von 10. . .80 mg bei Schmelzvorgängen und Gitterumwandlungen, 10. . .50 mg bei Zersetzungen;
- gemörserte Substanzen;
- 2,5 mm Abstand zwischen den Bechern;
- statische Atmosphäre;
- Inertsubstanzmengen (Al_2O_3) von 20. . .100 mg entsprechend der Einwaage und Unterschieden zwischen den Massen der beiden Becher.

Alle Messungen wurden mindestens dreimal durchgeführt.

Methode zur Ermittlung der Peakfläche

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Abgrenzung der Peakfläche [2] wurde die Methode empirisch ermittelt, mit welcher reproduzierbare Resultate erhalten wurden; d. h. gleicher Faktor A bei unterschiedlichen Einwaagen für

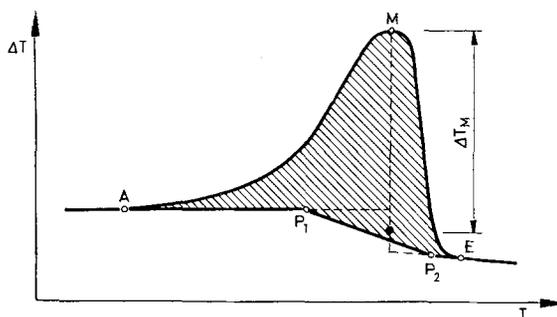


Abb. 3. Extrapolation der Nulllinie
(Nähere Erläuterungen im Text)

Vorgänge, die bei einer bestimmten Temperatur ablaufen. Als Anfangspunkt A des Peaks wurde die erste Abweichung der Nulllinie vom geradlinigen Verlauf gewählt, als Endpunkt E die Temperatur, ab der die Nulllinie wieder geradlinig verläuft. Anfangs- und Endpunkte wurden nur dann geradlinig verbunden, wenn die Verbindungslinie dem Verlauf der Nulllinie vor und nach dem Peak entsprach. Wenn das nicht der Fall war, wurde die Grundlinie nach der in Abb. 3 dargestellten Weise angenähert:

Die Nulllinie, wie sie vor bzw. nach der Reaktion verläuft, wurde bis zur Temperatur des Peakmaximums M verlängert. Bei M wurde der Mittelwert der maximalen Temperaturdifferenz T_M ermittelt. Die Grundlinien wurden dann soweit verlängert, bis $T = \frac{1}{3} T_M$ (T_M = mittlere Temperaturdifferenz im Extrempunkt; s. Abb. 3). Die so erhaltenen Punkte P_1 und P_2 wurden dann geradlinig verbunden.

Verwendete Eichsubstanzen

AgCl rein, VEB Berlin-Chemie; AgNO₃ p. A., VEB Berlin-Chemie; Ag₂SO₄ reinst, VEB Berlin-Chemie; BaCO₃ z. A., Gliwice, Polen; CdCO₃ rein, VEB Laborchemie Apolda, Chem. Analyse: % CdO theor.: 74,5, gef.: 72,3, % GV theor.: 25,5, gef.: 27,3; CaCO₃ p. A., Kallies KG, Sebnitz; CaC₂O₄ · H₂O Darstellung durch Fällung von Ca²⁺ mit Ammoniumoxalat, einmal umgefällt; CaF₂ p. A., VEB Fluorwerke Dohna; Ca(OH)₂ p. A., Ucb-Brüssel; Ca₉P₂O₇ Darstellung aus CaHPO₄ · 2H₂O (DAB 6, Cziech) bei 1000°; CaSO₄ · 2H₂O p. A., Union Chimique Belge; KBr p. A., VEB Laborchemie Apolda; KCl G. R., Chemapol Praha; K₂CrO₄ G. R., Chemapol Praha; KJO₄ p. A., VEB Berlin-Chemie; KNO₃ p. A., VEB Laborchemie Apolda; K₂SO₄ G. R., Chemapol Praha; MgCO₃ griechischer Magnesit; Chem. Analyse: % MgO theor.: 47,8, gef.: 45,6, % GV theor.: 52,2, gef.: 51,1, % CaO gef.: 1,1; NaF p. A., Fluorwerke Dohna; NaNO₃ p. A., VEB Laborchemie Apolda; ZnCO₃ natürlicher Zinkspat; Chem. Analyse: % ZnO theor.: 64,9, gef.: 64,9, % GV theor.: 35,1, gef.: 35,8.

Alle Substanzen wurden bei 105° getrocknet. Die thermochemischen Werte wurden auf 100%ige Substanzen umgerechnet.

Eichung für Schmelzvorgänge und Gitterumwandlungen

Aus den Peakflächen wurde bei den Schmelzvorgängen und Gitterumwandlungen ein Eichfaktor A für eine Temperatur, die als mittlere Temperatur \bar{T} bezeichnet wird, bestimmt. Die mittlere Temperatur wurde so ermittelt, daß gilt:

$$\int_{t_A}^{\bar{t}} \Delta T dt = \int_{\bar{t}}^{t_E} \Delta T dt \quad (2)$$

(t_A , t_E = Zeitpunkt, an dem der Peak beginnt bzw. endet; \bar{t} = Zeitpunkt, bei der $T = \bar{T}$ ist).

Werte für die Schmelz- bzw. Umwandlungsenthalpie wurden der Literatur entnommen. Die Literaturangaben weisen zum Teil beträchtliche Unterschiede auf. Bei der Auswahl der zum Eichern verwendeten Werte wurden neuere Bestimmungen der Enthalpien mittels exakter Methoden bevorzugt. Ansonsten diente vor allem die kritische Auswahl und Beurteilung durch Kubaschewski – Evans [3] als

Richtschnur, wobei die in der neuesten Auflage des D'Ans-Lax [4] angegebenen Werte berücksichtigt wurden. Für einige Substanzen wurde ein mittlerer Wert der Literaturangaben der Auswertung der Eichmessungen zugrunde gelegt. Die Fehler der ausgewählten Enthalpiewerte wurden nach Kubaschewski – Evans [3] angegeben.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Eichmessungen zusammengefaßt. Die Funktion

$$\text{Eichfaktor } A \text{ (mcal/cm}^2\text{)} = f(T)$$

läßt sich durch eine Gleichung folgender allgemeiner Form beschrieben:

$$A = a + b \cdot T^3$$

(a, b = Konstanten, T = Temperatur in K).

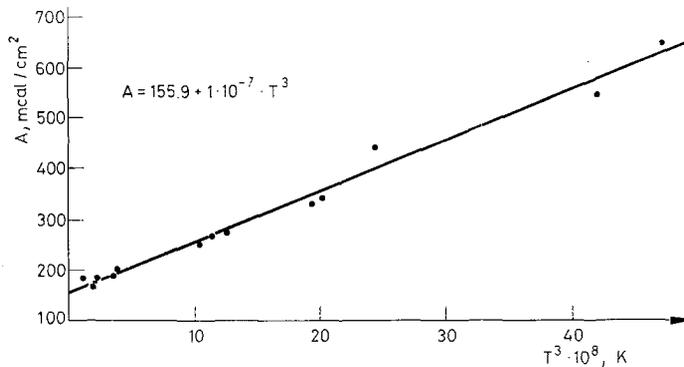


Abb. 4. Eichkurve $A = f(T^3)$

Eine Gleichung dieser Form leiteten Faktor und Hanks [29] ab. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde erhalten:

$$A = 155.9 + 10^{-7} \cdot T^3 \quad (3)$$

Das Bestimmtheitsmaß der Eichgeraden (Abb. 4) beträgt 98.3% und der Korrelationskoeffizient 99.15%.

Eichung für endotherme Zersetzungen

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Eichmessungen zusammengefaßt. Für einige Substanzen wurden die Zersetzungsenthalpien mit dem DSC-1B (Fa. Perkin-Elmer) bestimmt. Die Auswahl des Literaturwertes erfolgte nach den gleichen Prinzipien wie bei den Schmelzvorgängen.

Tabelle 1
Ergebnisse der Eichmessungen (Schmelz- u. Umwandlungswärmen)*

Substanz	Vor- gang	T [4]	gem. Temper.		\bar{T}	Fläche, cm ² /mg	ΔH_{Lit} mcal/mg	Liter.- stelle	Eichfaktor, mcal/cm ²
			T _{on}	T _{Min}					
AgNO ₃	F	210	198	208	240	0.91 ± 0.03	16.8 ± 0.6	4, 5	185 ± 12
NaNO ₃	F	306	296	304	340	0.253 ± 0.003	41.8 ± 1.2	4, 5, 6	165 ± 7
KNO ₃	F	337	327	333	360	0.135 ± 0.004	24.7 ± 1.5	4, 8-10	183 ± 16
Ag ₂ SO ₄	U	430	416	427	430	0.068 ± 0.002	12.8 ± 1.0	4, 3, 11	188 ± 21
AgCl	F	455	442	450	470	0.11 ± 0.004	21.6 ± 0.7	3	196 ± 14
KBr	F	732	722	732	760	0.20 ± 0.007	50.5 ± 0.9	12	253 ± 14
KCl	F	772	758	770	800	0.31 ± 0.011	83.2 ± 2.7	4, 13	268 ± 19
BaCO ₃	U	806	792	806	830	0.77 ± 0.04	21.3 ± 2.0	3, 4	277 ± 41
K ₂ CrO ₄	F	984	955	975	995	0.107 ± 0.005	35.5 ± 1.6	4	332 ± 30
NaF	F	992	975	995	1030	0.55 ± 0.013	186 ± 5	3	338 ± 17
K ₂ SO ₄	F	1069	1055	1065	1090	0.115 ± 0.003	51.0 ± 1.1	14	443 ± 22
Ca ₃ P ₂ O ₇	F	1353	1305	1340	1360	0.174 ± 0.004	95.0 ± 1.6	4	546 ± 28
CaF ₂	F	1418	1380	1405	1420	0.140 ± 0.005	91.0 ± 1.3	4	650 ± 33

* Die Fehlerangaben der Meßwerte sind die mittleren Fehler des Mittelwertes. Die Temperaturangaben sind für Einwaagen von ca. 50 mg gültig und als Mittelwerte auf ± 10°C genau. Der Fehler der mittleren Temperatur \bar{T} übersteigt ± 5°C nicht.

Tabelle 2

Ergebnisse der Eichmessungen für endotherme Zersetzungsreaktionen

Substanz	ΔH_{Lit} mcal/mg	Liter.- stelle	Temp.- Bereich	T _{Min} m = 1 mg	Fläche, cm ² /mg	Eichfaktor, mcal/cm ²	Faktor Gl. (3)	DSC cal/g
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	113 ± 7	18	160-280	200	0.68 ± 0.05	166 ± 13	166	107 ± 5
CdCO ₃	136 ± 12	3, 19, 20	300-450	300	0.90 ± 0.03	151 ± 18	174.7	116 ± 5
ZnCO ₃	127.5 ± 8	3, 21	310-530	400	0.73 ± 0.03	175 ± 20	186.3	115 ± 10
Ca(OH) ₂	304 ± 20	3, 22, 23	380-580	425	1.50 ± 0.025	202 ± 18	190.4	288 ± 8
MgCO ₃	261 ± 24	3	450-650	540	1.38 ± 0.07	190 ± 27	209.7	
CaCO ₃	390 ± 20	3, 24, 25	700-970	740	1.04 ± 0.02	375 ± 26	259.9	

Aus dem Vergleich der Eichfaktoren, die unter Verwendung der ausgewählten Literaturwerte erhalten wurden, mit den nach der Gleichung (3) berechneten folgt, daß bis 600°C die Peakflächen annähernd gleichen Enthalpiemengen entsprechen wie bei den Umwandlungen und Schmelzvorgängen. Die stärkste Abweichung tritt bei CdCO_3 auf. Bei CaCO_3 zeigt sich jedoch ein großer Unterschied zwischen den nach der Gleichung (3) errechneten und dem ermittelten Eichfaktor. Die Ursachen für Abweichungen bei Zersetzungsreaktionen, an denen Gase beteiligt sind, liegen in folgendem:

a) Die Zersetzungsreaktionen erstrecken sich über einen sehr großen Temperaturbereich (bis zu 300°C). Damit wird die Festlegung einer mittleren Temperatur entsprechend der Gleichung (2) fehlerhaft. Zum anderen zeigte sich, daß trotz höheren mittleren Temperaturen bei größeren Einwaagen der Eichfaktor nicht größer wurde! Als Bezugstemperatur für die Berechnung der Konstanten A wurde deshalb die Peakminimumtemperatur bei einer Einwaage von einem Milligramm gewählt. Diese wurde durch Extrapolation ermittelt, indem T_{min} als Funktion des Logarithmus der Einwaage aufgetreten wurde.

b) Die Kinetik der einzelnen Zersetzungsreaktionen ist unterschiedlich. Damit verbunden sind unterschiedliche Formen der DTA-Peaks.

c) Die Festlegung der Peakankangstemperatur T_A bereitet Schwierigkeiten, da diese mit Verdampfungsvorgängen vergleichbaren Reaktionen sehr allmählich beginnen.

d) Bei den Zersetzungsreaktionen treten Nulllinienverschiebungen auf, da sich Volumen und Gewicht der Probe sehr stark verringern.

e) Die entweichenden Gase können die Wärmezufuhr bzw. -abgabe beeinflussen, so daß die Bedingungen für quantitative DTA nicht mehr erfüllt sind.

Bei der Auswertung der DTA-Kurven von Zersetzungsreaktionen sollte, wenn möglich, der Eichfaktor benutzt werden, der bei der Untersuchung einer Substanz erhalten wurde, die sich ähnlich verhält (z. B. A -Wert von CaCO_3 für Kalksteine, A -Wert von Ca(OH)_2 für Kaolin).

Eichung für exotherme Reaktionen

Für exotherme Reaktionen, bei denen keine Änderung des Gewichtes auftritt und die für eine quantitative Untersuchung mittels DTA schnell und vollständig ablaufen, fehlen gesicherte Literaturwerte.

Wir konnten nur eine Eichung anhand von zwei Substanzen vornehmen, die sich exotherm zersetzen.

Kaliumperjodat zerfällt oberhalb von 320°C nach der Gleichung



Nach den von Sidlovski [26] bestimmten Normalbildungsenthalpien beträgt die Reaktionsenthalpie bei 25°C 8.7 kcal/mol.

Nach den DTA-Kurven beträgt die Reaktionsenthalpie

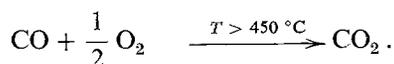
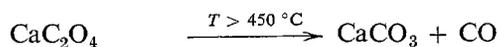
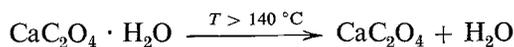
$$\Delta_R H_{610\text{K}}^\circ = (8.5 \pm 0.9) \text{ kcal/mol KJO}_4,$$

wenn die Gleichung (3) verwendet wurde.

Mit dem DSC-1B wurde bei 620 K ermittelt:

$$(8.1 \pm 0.4) \text{ kcal/mol.}$$

Calciumoxalatmonohydrat zersetzt sich beim Erhitzen in Luft nach folgenden Gleichungen:



Mit der DTA-Apparatur wurde für die Zersetzung des Oxalats und die Oxidation des CO, die simultan ablaufen, eine Peakfläche von $(1.64 \pm 0.12) \text{ cm}^2/\text{mg}$ ermittelt. Danach ergibt sich für eine mittlere Temperatur von 500°C nach der Gleichung (3) eine Reaktionsenthalpie von:

$$(332 \pm 33) \text{ cal/g} = (48.5 \pm 4.8) \text{ kcal/mol.}$$

Von Schultze [27] wird ein Wert von 407 cal/g angegeben, die Temperaturangabe fehlt. Nach den Werten aus den Tabellen von West [28] und Kubaschewski – Evans [3] beträgt die Reaktionsenthalpie bei 25°C 345 cal/g. Unter Berücksichtigung der Dehydrationsenthalpie (16.5 kcal/mol, Tab. 2) und der Normalbildungsenthalpie des Monohydrats nach Naumov u. a. [19] (399.2 kcal/mol) ergibt sich 394 cal/g.

Für diese Reaktion kann der wahrscheinlich zu niedrige Enthalpiewert (333 cal/g) dadurch erklärt werden, daß bei ungenügend schneller Diffusion des Sauerstoffs das CO erst außerhalb des Probetiegels oxidiert wird.

Die Gleichung (3) kann für schnelle exotherme Reaktionen – zumindest bis 600°C – benutzt werden, wenn nicht Reaktionen mit Gasen außerhalb der Kalorimetergefäße ablaufen.

Meßfehler

Für die thermochemischen DTA-Messungen beträgt der Fehler der Schmelz-, Gitterumwandlungsenthalpien und der Enthalpien für schnelle exotherme Reaktionen nach unseren Berechnungen und Abschätzungen der Fehleranteile 10%. Der Fehler setzt sich zusammen aus:

- a) dem mittleren Fehler des Mittelwertes der Meßwerte (ca. 3%);
- b) dem Fehler bei der Wahl der mittleren Temperatur (maximal 1.5%);
- c) dem Fehler, der sich aus dem Streubereich der Eichkurve ergibt (ca. 5%).

Die Genauigkeit der Meßwerte wird sehr durch die breite Streuung der in der Literatur angegebenen Reaktionsenthalpien der Eichsubstanzen beeinflusst. Wenn diese Enthalpien genau bekannt wären, würde sich der Fehler erheblich verringern.

Bei endothermen Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, ist der Fehler der Werte sehr von der Bezugssubstanz und dem Temperaturbereich der Reaktion abhängig. Der Fehler kann hier weit größer als 10% sein.

Literatur

1. O. HENNING und U. STROBEL, *Wiss. Hochsch. Architektur Bauwesen*, Weimar, 17 (1970) 1, 9.
2. U. STROBEL, *Diss.*, Weimar, 1972.
3. O. KUBASCHEWSKI und E. I. L. EVANS, *Metallurgische Thermochemie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1959.
4. D'ANS-LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bd. 1, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.
5. V. C. REINSBOROUGH und F. E. W. WETMORE, *Australian J. Chem.*, 20 (1967) 1, 1.
6. P. H. THANH, *Chim. Mod.*, 12 (1967) 53.
7. E. SCHÜRMAN und NEDELJKOVIC, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 74 (1970) 5, 462.
8. R. RICCARDI und C. SINISTRI, *Ric. Sci. Rend., Ser. A*, 8 (1965) 1026.
9. C. D. HODGMAN, *Handbook of chemistry and physics*. Chemical Rubber, Cleveland, 1957, 39. Aufl.
10. K. K. KELLEY, *U. S. Bur. Mines, Bull.*, 584 (1960).
11. T. R. INGRAHAM und P. MARIER, *Canad. Metallurg. Quart.* 4 (1965) 169.
12. I. BIBAS und J. LEONARDI, *Compt. Rend., Ser. C* 268 (1969) 10, 877.
13. J. M. RICKER, C. G. BERGERON u. R. J. EAGAN., *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 7, 410.
14. L. DENIELOU, Y. FOURNIER, J. P. PETITET u. C. TÉQUI *Compt. Rend. Ser. C* 270 (1970) 23, 1854.
15. E. CALVET und H. PRAT, *Recent Progress in Microcalorimetry*. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1963.
16. K. HEIDE, *Silikattechn.*, 20 (1969) 232.
17. L. A. HARDIE, *Am. Mineralogist*, 52 (1967) 171.
18. G. BEECH, *J. Chem. Soc., (A)* (1969) 1903.
19. G. B. NAUMOV, *Handbuch der thermodynamischen Größen (für Geologen)*. Atomizdat, Moskau, 1971.
20. J. BOSQUET und P. VERMANDE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 1552.
21. P. D. GWINUP, *Dissertation Abstr.*, B 28 (1968) 4965.
22. P. E. HALSTEAD und A. E. MOORE, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3873.
23. I. A. C. SAMMS und B. E. EVANS, *J. Appl. Chem.*, London, 18 (1968) 1, 5.
24. L. ZAGAR und R. DENER, *Tonind. Ztg.*, 86 (1962) 601.
25. A. W. D. HILLS, *Inst. Mining Metallurgy, Trans. Sect., C* 76 (1967) 733.
26. A. A. SIDLOVSKI und Z. VOSKRESENSKI, *Zk. Fiz. Khim.*, 39 (1965) 1523; 40 (1966) 2609.
27. D. SCHULTZE, *Differentialthermoanalyse*, VEB Verlag Wissenschaften, Berlin, 1969.
28. R. C. WEAST, M. SELBY, *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Chemical Rubber, 1964, 45. Aufl.
29. M. M. FAKTOR und R. HANKS, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1122.

RÉSUMÉ — On a étalonné un appareil ATD, réalisé au laboratoire, à l'aide des processus de fusion (I), de transformations allotropiques (II) ainsi que de réactions de décompositions endothermiques (III) et exothermiques (IV). Le coefficient d'étalonnage A dépend de la température et peut être décrit par une équation de la forme:

$$A = 155.9 + 10^{-7} \cdot T^3$$

valable jusqu'à 1500° pour les réactions de type I et II et jusqu'à environ 600° pour celles de type III et IV.

L'erreur dans la détermination de l'enthalpie s'élève à 10 p. c. pour les réactions de type I, II et IV. Pour les réactions de type III, la précision peut être plus faible.

ZUSAMMENFASSUNG — Eine Eigenbau-DTA-Apparatur wurde anhand von Schmelzvorgängen (I), Gitterumwandlungen (II), endothermen (III) und exothermen Zersetzungsreaktionen (IV) geeicht. Die Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors A läßt sich für Reaktionen des Types I und II bis 1500°, für die des Types III und IV bis ca. 600° durch eine Gleichung der Form

$$A = 155.9 + 10^{-7} \cdot T^3$$

beschreiben. Der Fehler der Enthalpiewerte für Vorgänge der Typen I, II und IV beträgt 10%. Beim Reaktionstyp III kann die Genauigkeit geringer sein.

Резюме — Проведена калибровка самодельного прибора ДТА с помощью энтальпии плавления (I) переходов в решетке (II) эндотермической (III) и экзотермической реакций (IV). Температурная зависимость фактора калибровки A характеризуется для реакций типа I и II до 1500° и реакций типа III и IV до 600° уравнением

$$A = 155,9 + 10^{-7} \cdot T^3$$

Ошибка в случае реакций I, II и IV составляет 10%; в случае реакции III ошибка может быть больше.