

BEITRÄGE ZUR KINETIK DER ZEOLITH-DEHYDRATATION

TERÉZ FLÓRA

Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen am 6 Dezember 1983)

ABSTRACT

The values of activation energy and order of reaction characteristics of dehydration of synthetic (A-type zeolite) and natural phillipsite and synthetic faujasite (X-type zeolite) have been determined from the derivatographic curves by the modified method of Freeman and Carroll. There is an agreement between the real and apparent reaction kinetics data and bond relation of zeolitic waters.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den derivatographischen Kurven, mit der modifizierten Methode von Freeman–Carroll wurden die für die Dehydratation des synthetischen (Zeolith vom Typ [A]) und natürlichen Phillipsites, weiterhin des synthetischen Faujasites kennzeichnenden Aktivationsenergien- und Reaktionsordnungswerte bestimmt. Es wurde ein Zusammenhang zwischen den echten und scheinbaren Reaktionskinetikparametern und den Bindungsverhältnissen der Zeolithwasser gefunden.

EINLEITUNG

Dondur und Vučelić [1] haben sich mit der Untersuchung der Kinetik der Dehydratation aus den Austauschvarianten des Zeoliths von Union Carbide 4A eingehend beschäftigt. Mehrere Rechenmethoden wurden von ihnen erprobt: die Integral- und Differentialmethoden der nicht isothermischen Kinetik [2–4], die Methode von Redheads [5], die Methode von Bauer und seinen Mitarbeitern [6], weiterhin die polynomische Methode [7]. Aus ihren Ergebnissen gelangten sie zum Entschluss, dass sowohl die isothermischen als die nicht isothermischen Kinetikmethoden, wegen der Überblattung der mehreren Spitzen, zur Berechnung der Kinetik der Zeolithsdehydratation gleichermaßen ungeeignet sind, weil die Aktivationsenergie und auch der Preexponentialfaktor vom Überblattungsgrad abhängen. Bei der Anwendung der Integral- und Differentialmethoden der nicht isothermischen Kinetik erhielten sie—anstatt linearischer Funktionen—komplexe, nicht linearisierbare Funktionen.

In ihrer anderen Arbeit [8] haben sie die DTG-Kurve, mit der Verwendung der Gauss-Funktion, auf elementare Kurven zerteilt. Aus diesen zerteilten Kurven wurde die Aktivationsenergie indirekt mit der Methode von Coats–Redfern [2], Freeman–Carroll [4] und Šesták–Satava [3] auf die elementaren Reaktionen berechnet. Sie bekamen durch die verschiedenen Methoden annähernd gleiche Ergebnisse innerhalb einer 10-prozentiger Abweichung. Obwohl sie mit ihren Ergebnissen mathematisch zufrieden waren, fanden sie diese aus physikalischen-chemischen Gesichtspunkten her, als nicht geeignet, und zwar unter anderem darum, weil (1) Die Aktivationsenergie des ersten Prozesses–betreffs mehrerer Systeme–kleiner, als die Kondensationswärme des Wassers ist; (2) Die Aktivationsenergie der Prozesse mit höheren Temperaturen kleiner, als die der Prozesse mit niedrigen Temperaturen ist; (3) Zwischen den berechneten Aktivationsenergien und den experimentalen Adsorptionswärmern keine gute Übereinstimmung gibt; (4) Auch die Ordnung der Reaktion ändert sich; sie ergibt manchmal eine Reaktion von erster Ordnung, andersmal mehr eine von zweiter Ordnung. Diese Tatsache steht im Gegensatz zu den, in ihrer vorigen Arbeit [1] erhaltenen Ergebnissen, den nach der Dehydratationsprozess der Zeolithe eine Reaktion von erster Ordnung ist. Zwecks Vermeidung dieser Probleme wurde das Rechenprogramm des Computers durch Einführung neuer physikalischer-chemischer Erfordernissen vervollständigt. Diese Erfordernissen sind die folgenden: (1) Die Aktivationsenergie der elementaren Reaktionen ist höher oder gleich der Kondensationswärme des Wassers; (2) Die Aktivationsenergie der elementaren Reaktionen ist auf höherer Temperatur grösser oder gleich der Aktivationsenergie der Prozesse mit niedrigeren Temperaturen; die Preexponentialfaktoren folgen in derselben Reihenfolge; (3) Alle elementare Reaktionen sind von erster Ordnung.

Durch die letztere Lösung haben sie, unabhängig vom Kation, eine approximativ gleiche Aktivationsenergie auf die Dehydratationstrepfen vom gleichen Typ erhalten.

Die unter der angeführten Voraussetzungen konstruierten theoretischen thermischen Kurven unterschieden sich wesentlich von den Versuchskurven, aber ergab sich jetzt eine gute Übereinstimmung zwischen der Aktivationsenergie und den Desorptionswärmern.

Wenn sie ins Rechenprogramm des Computers auch die Funktion $E_i(\theta)$, die Abhängigkeit der Aktivationsenergie vom Überblattungsgrad, einführen, dann erhielten sie, durch die Anwendung der integralen kinetischen Methode qualitativ eine entsprechende Übereinstimmung auch zwischen den theoretischen und experimentellen DTG Kurven. Es wurde von ihnen festgestellt, dass nur die nicht isothermische Methode zur Rechnung der kinetischen Parameter der Wasserdesorption aus den Zeolithen anzuwenden ist [9].

In unserem Institut haben wir uns in den Sechzigerjahren mit der Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Molekularsiebe beschäftigt. Bei der Herstellung des synthetischen Faujasites (Zeolith vom Type [X])

wurde die derivatographische Methode einerseits zur Verfolgung der Vorwärtsbewegung der Kristallisation verwendet [10]; aus den Angaben der DTA und TG-Kurven wurden die nach verschiedener Reaktionszeit entstandenen Mengen der kristallinen Phase mit den folgenden Formeln berechnet:

$$b\% = \frac{\Delta H_x - 6,3}{6,5} \quad (1)$$

in der b = die Menge der kristallinen Phase; 6,3 = die Enthalpie des im Gele gebundenen Wassers (kcal mol^{-1}); 12,8 = die Enthalpie des im Faujasite gebundenen Wassers (kcal mol^{-1}); ΔH_x = die aus der DTA Kurve bestimmte totale Dehydratationswärme.

$$b\% = \frac{b_v \times 100^2}{26 c} \quad (2)$$

(Die letztere Formel kam aus unbekannter Ursache fehlerhaft zur Mitteilung [10]) in der b = die Menge der kristallinen Phase; b_v = die über die TG Kurve abgelesene, zur kristallinen Struktur gehörende Menge des Wassers; c = die Einmessung; 26 = der theoretische Wassergehalt des reinen Faujasites.

Die verschiedenen Austauschvarianten des synthetischen Phillipsites (Zeolith vom Typ [A]) und des synthetischen Faujasites (Zeolith vom Typ [X]) wurden in einer anderen Arbeit untersucht [11], im Laufe deren die durchschnittliche Dehydratationswärme (in $\text{kcal mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) aus der DTA-Kurve bestimmt wurde. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Dehydratationswärme und dem Iondurchmesser des ausgetauschten Kationen gefunden.

Teilweise anknüpfend zu unseren früheren Arbeiten [10,11], andererseits unter Beachtung der Ergebnisse von Dondur und Vučelić [1,8] wurde auch von uns die Berechnung der Aktivationsenergie und der Ordnung der Dehydratation—mit der modifizierten Methode [12] von Freeman–Carroll [13] (durch die Benützung der Angaben der DTG- und TG-Kurven), unmittelbar aus den Derivatogrammen der Austauschvarianten der Zeolithe vom Typ [A] (synthetisches Phillipsit) und vom Typ [X] (synthetisches Faujasite), weiterhin des natürlichen Phillipsites—versucht, da wir diese Berechnungsmethode auch im Falle einander überblattender Prozesse mehrmals erfolgreich verwandt haben [14–18].

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Herstellungsweise der synthetischen Zeolithe und ihrer verschiedenen Austauschvarianten wurde in den vorigen Mitteilungen [10,11] veröffentlicht. Auch die Gewinnung der Austauschvarianten des natürlichen Phillipsites

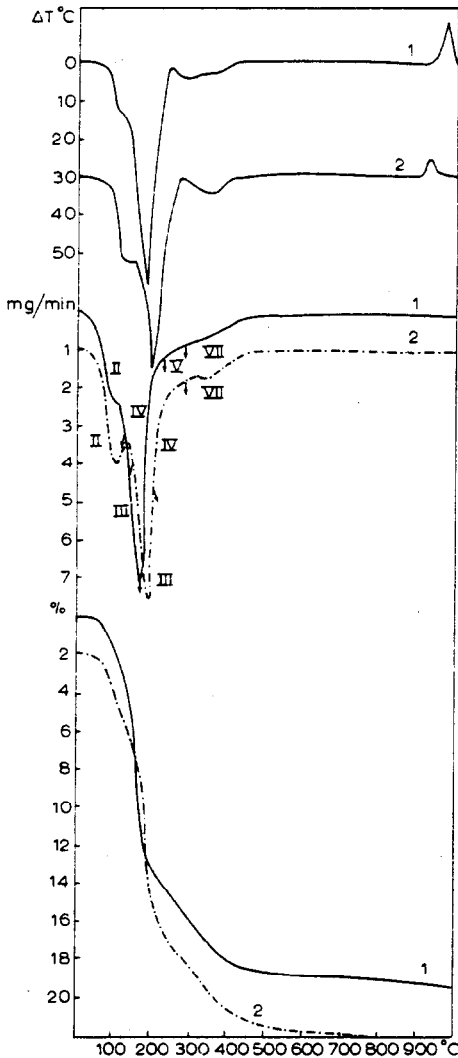


Abb. 1. Das Derivatogramm des Li-Phillipsites (1) und des Na-Phillipsites (2).

erfolgte auf die beschriebene Weise [11]. Die Umstände der derivatographischen Untersuchungen und die Derivatogramme der synthetischen Zeolithe wurden ebenfalls in den früheren Publikationen bekanntgemacht [10,11]. In dieser Mitteilung sind nur die Derivatogramme der Austauschvarianten des natürlichen Phillipsites dargestellt, die nach der Methode von Paulik-Paulik [19] auf gleichmässige Temperaturskala umkonstruiert wurden. Die Reaktionskinetiksberechnungen wurden auf einer Rechenmaschine der Genossenschaft für Fernmeldetechnik vom Typ KA-100, mit Hilfe eines entsprechenden Programms durchgeführt. Die Richtungstangente der kinetischen Kurven und der Schnittpunkt mit der y-Achse wurden gleichfalls mit

Hilfe der Rechenmaschine bestimmt. Der Korrelationskoeffizient ergab sich bei den Rechnungen einem Wert von etwa 0,99.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Derivatogramme des natürlichen Phillipsites sind auf den Abb. 1–4 zu sehen.

Wenn, bei der Berechnung der Aktivationsenergie die mit der modifizierten Methode [12] von Freeman–Carroll [13] gewonnenen x, y , $(\Delta/T \times$

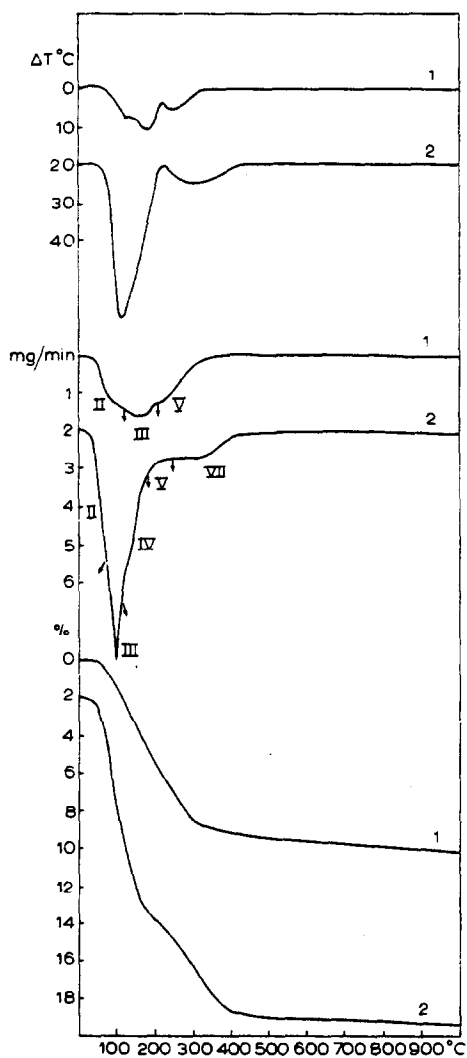


Abb. 2. Das Derivatogramm des Cs-Phillipsites (1) und des K-Phillipsites (2).

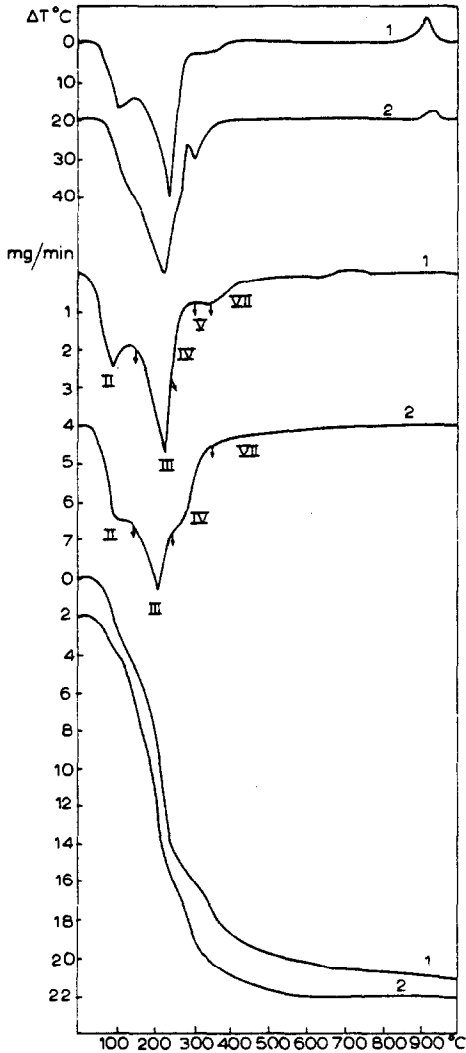


Abb. 3. Das Derivatogramm des Ca-Phillipsites (1) und des Mg-Phillipsites (2).

$10^{-3}/\Delta \ln w_r$, $\Delta \ln h/\Delta \ln w_r$) Punkte auf den ganzen Wasserverlust-Abschnitt aufgenommen werden, erscheint es tatsächlich auf den ersten Blick, dass eine sehr verwickelte, nicht lineare Funktion erhalten wird. Wenn die aus den Punkten darstellbare Kurve aber gründlicher geprüft wird, lässt es sich sehen, dass sie sich aus mehreren linearen Funktionen addieren, das heisst lassen sich Punktabschnitte auf der ganzen Kurve finden, die mit einer Gerade zu verbinden sind. Diese Punktabschnitte wurden von uns durch römische Ziffern charakterisiert. Die Richtungstangente der einzelnen Abschnitte ist verschieden und sie sind den in Zeolithen auf verschiedene Weise gebundenen Wassern anzuordnen. Als Beispiel zeigen wir die auf die Dehydratation von Li-Phillipsit charakteristischen kinetischen Kurven auf

den Abb. 5–7. Die, den auf kinetischen Kurven bemerkten Bruchpunkten entsprechenden Temperaturen wurden auf die Punkten mit entsprechender Temperatur der DTG-Kurven aufgetragen (Abb. 1–4), woraus ist ersichtlich, dass die kinetische Kurve die einzelnen Wasserverluststufen nahezu entsprechend der DTG-Kurve auseinandersetzt, sogar ermöglicht sie in mehreren Fällen eine noch feinere Trennung, wie zum Beispiel die III und IV Treppe oder die V und VI Treppe. Aus der Richtungstangente der einzelnen Abschnitte der kinetischen Kurven wurde die Aktivationsenergie der Abspaltung der mit verschiedener Kräftigkeit verbundenen Wasser auf die bekannte Weise berechnet. Unserer Erfahrung nach erhalten wir mit

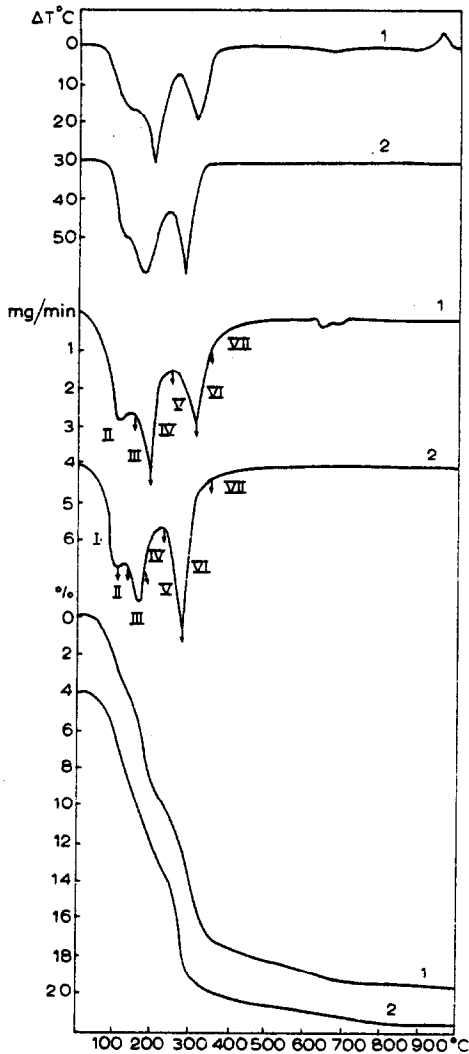


Abb. 4. Das Derivatogramm des Sr-Phillipsites (1) und des Ba-Phillipsites (2).

TABELLE 1

Die für die Dehydratation des synthetischen (Zeolith vom Typ [A]) und natürlichen Philipsites kennzeichnenden Aktivationsenergien (kJ mol^{-1}) und Reaktionsordnungswerte

	Li		Na		K		Cs		Mg		Ca		Sr		Ba				
	[A]	Phill.	[A]	Phill.	Phill.	Phill.	[A]	Phill.	[A]	Phill.	[A]	Phill.	[A]	Phill.	[A]	Phill.			
I																	46,2		
II	44,0 [8]	43,3	43,6	51,3	43,2	69,5	276,9	68,9	99,4	43,1	44,6 [8]	85,6	55,6	44,7 [8]	68,2	53,9	77,6	55,5	60,7
III	33,4		27,0	28,2		29,5	73,7	38,6	45,9	41,0		39,5	36,4		18,7	31,0	22,9	31,5	39,0
IV	59,9 [8]	60,6	150,3	54,1	58,5	117,3	113,1			114,2	53 [8]		25,7	57,7 [8]	97,5		77,7	10,7	66,9
V			38,0				95,8		27,1			34,9			7,9		4,4	18,2	9,2
VI																	33,4		46,0
VII	14,1		13,2	9,8		17,9	20,7			7,0		17,7			15,0		29,9	11,7	16,9
n	0,6		0,7	0,5		0,7	0,8	1,3	0,9	0,4		0,5	0,8		0,8	1,3	1,8	0,6	0,7

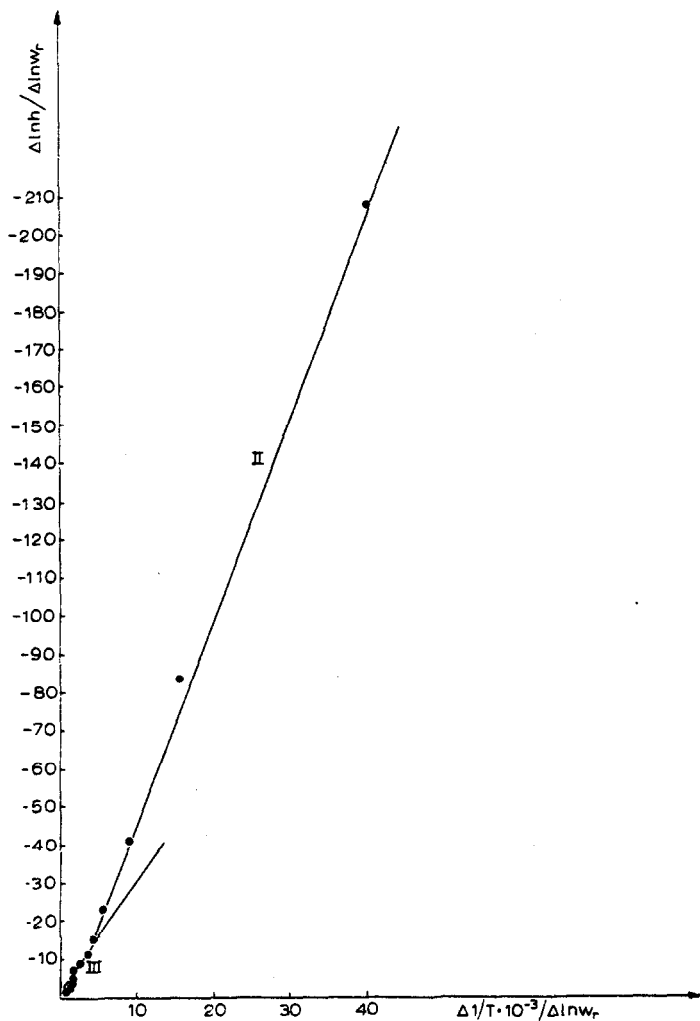


Abb. 5. Die Kinetikskurve des Li-Phillipsites Kinetikstreppen (II) und (III).

TABELLE 2

Die für die Dehydratation des synthetischen Zeoliths vom Typ [X] kennzeichnenden Aktivationsenergien- (kJ mol^{-1}) und Reaktionsordnungswerte

	Li	K	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
II	91,1	58,0	48,1	62,8	61,6	52,2	76,7
III	43,1	33,4	29,5	34,4	34,3	26,4	39,5
IV					38,5		29,5
V	18,7	27,8	27,7	20,4	14,4	10,3	18,7
n_v	0,8	1,2	1,0	0,8	0,5	0,4	0,7

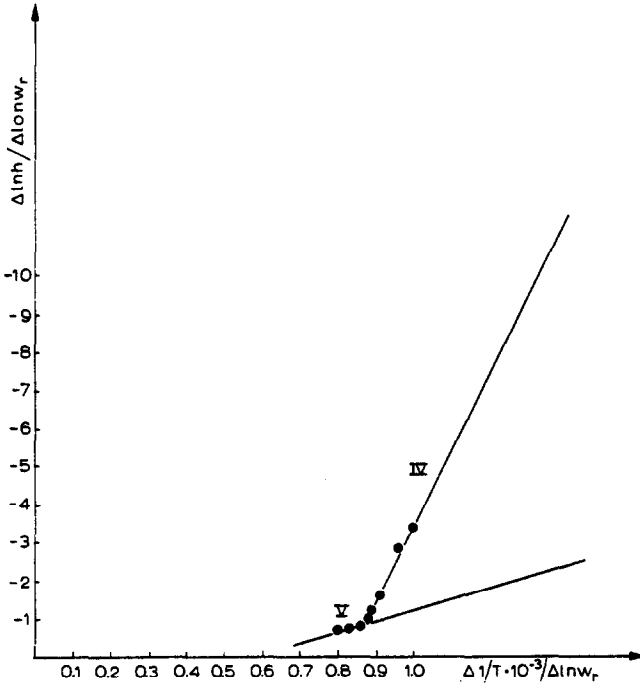


Abb. 6. Die Kinetikskurve des Li-Phillipsites Kinetikstreppen (IV) und (V).

dieser Methode eine echte Aktivationsenergie auf den ersten Desorptionsprozess. (Das ist immer ein gleicher Wert davon unabhängig, dass wir das Rennen des Rechenprogramms entweder bis zur annähernden Beendigung der ersten Treppe, oder bis zur Beendigung des ganzen Desorptionsprozesses durchführen.) Wir erhalten echte Werte auch auf die Aktivationsenergie der Desorptionsprozesse II–IV in jenem Falle, wenn die einander überblappenden Prozesse (I–IV) praktisch bei einer gleichen Temperatur beginnen und natürlich bei verschiedenen Temperaturen endigen. Für diejenigen Prozesse, die bei einer höheren Temperatur beginnen, können die gewonnenen Aktivationsenergie-Werte als scheinbar betrachtet werden. Die auf diese Weise gewonnenen Werte der für die Dehydratation der synthetischen (Zeolithe vom Typ [A]) und natürlichen Phillipsite kennzeichnenden Aktivationsenergien sind in der Tabelle 1, die für die Dehydratation der synthetischen Faujasite charakteristischen Aktivationsenergie-Werten sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Vergleichsweise, wurden auch in der Tabelle 1 einige, durch Dondur und Vučelić [8] nach der Einführung der neuen physikalischen-chemischen Erfordernissen erhaltenen Ergebnisse angegeben.

Die mit I bezeichnete Kinetikstreppe wurde nur im Falle vom Ba-Phillipsit beobachtet, die der Entfernung des auf der Oberfläche gebundenen Wassers zuzuschreiben ist (Tabelle 1).

Es geht aus den Daten der Tabelle 1 hervor, dass die in der von uns mit II bezeichneten Kinetikstreppe gewonnenen Aktivationsenergienwerte, im Falle von Li [A] und Mg[A], eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Dondur und Vučelič [8] zeigen (bei ihnen Treppe I). Ein ähnlicher Einklang ist zwischen den in der mit IV bezeichneten Kinetikstreppe (bei ihnen Treppe II) gewonnenen Aktivationsenergienwerten im Falle von Li[A] und Na[A] zu beobachten. In den anderen Fällen sind unsere und ihre Ergebnisse voneinander abweichend.

Wenn die in der Tabelle 1 mitgeteilten Daten weiter überprüft werden, ist es dann festzustellen, dass die Aktivationsenergie des mit II bezeichneten Prozesses—die als ein echter Wert betrachtet werden kann—beim natürlichen Phillipsite im allgemeinen höher als im Falle des synthetischen Produktes ist. Die Li-Derivate bilden eine Ausnahme, wobei dieser Wert nahezu gleich ist. Wir können weiterhin im Falle der über einwertiges Kation verfügbaren synthetischen (Zeolith vom Typ [A]) und natürlichen Phillipsite gleichermaßen beobachten, dass die Aktivationsenergie dieses Prozesses mit dem Wachstum des Ionradiuses vom Kation (nacheinander Li, Na, Cs) zunimmt. Bei dem K-Phillipsit erhaltene Aktivationsenergie vertritt eine Ausnahme. Aus dieser Erscheinung ist darauf zu schliessen, dass das in der mit II bezeichneten Treppe abspaltende Wasser sich in irgendeiner Form zu austauschbaren Kation verbindet, weil sich die Aktivationsenergie der Abspaltung regelmässig mit der Qualität vom Kation verändert. Gleichfalls ist die regelmässige Änderung der Aktivationsenergie des Prozesses II auch bei Dehydratation der über einwertiges Kation verfügbaren synthetischen Zeolithe vom Typ [X] zu beobachten (Tabelle 2), aber bei diesen vermindert sich die Aktivationsenergie mit dem Wachstum des Ionradiuses vom Kation. Die abweichende Tendenz kann sich aus der verschiedenen Struktur der Zeolithe vom Typ [X] und [A] ergeben, auf Grund dessen anzunehmen ist, dass sich das in der Treppe II abspaltende Wasser im Zeolith nicht nur zum Austausch kation, sondern in irgendeiner Form auch zur Aluminiumsilikatstruktur verbindet. In dieser Treppe, bei den über zweiwertiges Kation verfügbaren Zeolithen liess sich eine auf das Bindungstyp zeigende Regelmässigkeit nicht beobachten.

Die Aktivationsenergie des mit III bezeichneten, bei einer höheren Temperatur abspielenden Prozesses ergab sich immer kleiner als die der Treppe II und sie hat im Falle aller untersuchten Zeolithe—vom auf K-Phillipsit erhaltenen unregelmässigen Werte absehend—um $33 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ geschwankt (annehmlich ein scheinbarer Wert). Aus dieser Tatsache haben wir darauf gedacht, dass sich in dieser Treppe zur Aluminiumsilikatstruktur gleicherweise verbundenes Wasser entfernt (Zeoliths-Wasser).

Die mit IV bezeichnete Treppe knüpft sich eng, zusammenschmelzend an die vorige (Dondur und Vučelič [8] nahmen diese zwei Treppen bei der Auflösung der DTG-Kurve durch Verwendung der Gauss-Funktion selbständig nicht in Betracht, daraus die schon obenerwähnte Ähnlichkeit

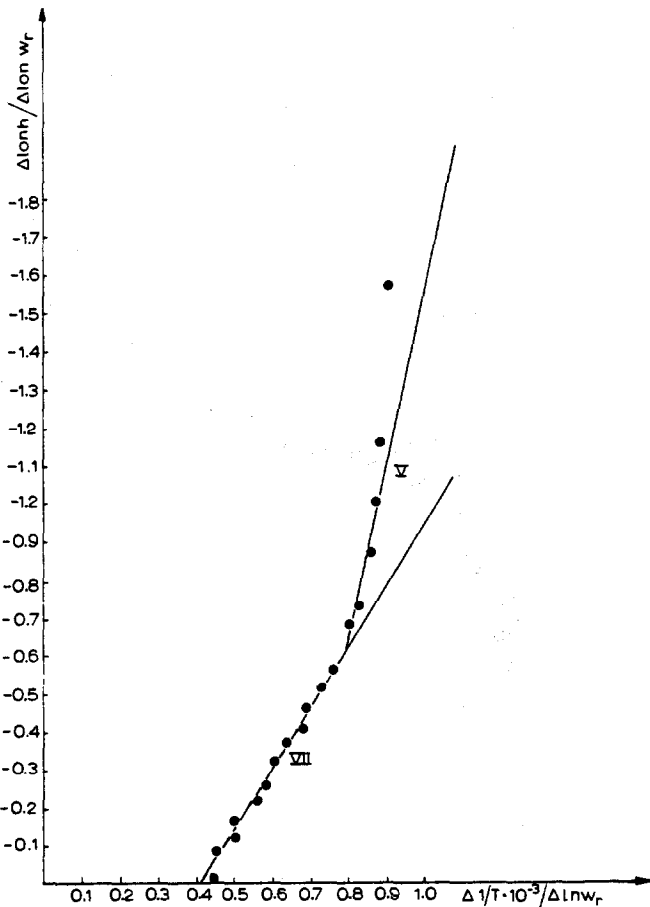


Abb. 7. Die Kinetikskurve des Li-Phillipsites Kinetikstreppen (V) und (VII).

der Aktivationsenergie des von ihnen mit II bezeichneten und von uns mit IV bezeichneten Prozesses sich zu geben war (Tabelle 1)). Die Aktivationsenergie des Prozesses (echte Werte) ist in Mehrheit der Fälle grösser als die des mit III, sogar mit II bezeichneten Prozesses, und sie zeigt, im Falle des natürlichen Phillipsites, eine gewisse regelmässige Verminderung mit Wachstum des Ionradiuses vom Kation (Tabelle 1). Aus dieser Erscheinung lässt sich darauf schliessen, dass das in der Treppe IV abspaltende Wasser gleichfalls ein um Kation koordiniertes Wasser ist. Diese Treppe ist von den Zeolithen mit dem Typ [X] nur auf dem Derivatogramm der Ca- und Ba-Derivate (Tabelle 2), ähnlicherweise zu den Ca- und Ba-Derivaten der Zeolith vom Typ [A] (Tabelle 1), zu finden und sie vertritt eine verhältnismässig niedrige Aktivationsenergie, welches darauf verweist, dass die in den letzteren Fällen gewonnenen Aktivationsenergienwerte scheinbar sind; das heisst die Desorption des durch diese Aktivationsenergienwerte gekennzeichneten Wassers beginnt bei einer höheren Temperatur, als überhaupt

der Anfang des Desorptionsprozesses. Auch die für die Treppen V, VI und VII gewonnenen Aktivationsenergienwerte ebenfalls können als scheinbar betrachtet werden.

Die mit V bezeichnete kinetische Treppe war nur im Falle der Zeolithe vom Typ [X], und der verschiedenen Austauschvarianten des natürlichen Phillipsites, weiterhin im Falle von Ba[A] zu beobachten. Die Aktivationsenergie dieses Prozesses schwankte um $19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei den Zeolithen vom Typ [X], im Falle des natürlichen Phillipsites ergab sich der Durchschnitt der Aktivationsenergienwerte (mit der Weglassung vom K-Phillipsit) einem von $20,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, im Falle von Ba[A] wurde ein Wert von $18,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf die Aktivationsenergie des Prozesses erhalten, der annehmlich die Entfernung des in Molekularsiebstruktur geschlossenen Wassers vertritt.

Die mit VI bezeichnete Wasserverlusttreppe wurde auf kinetischer Kurve nur des Sr- und Ba-Phillipsites beobachtet, die eigentlich eine Ergänzung der mit V bezeichneten Treppe ist.

Die mit VII bezeichnete Treppe ist auf den Derivatogrammen der synthetischen Zeolithe vom Typ [A] und der Austauschvarianten des natürlichen Phillipsites zu beobachten. Der auf diesen Prozess erhaltene Durchschnitt der scheinbaren Aktivationsenergienwerte ergab aus Tabelle 1, $15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. In dieser Treppe wurde gleichfalls die Entfernung des in Molekularsiebstruktur geschlossenen Wassers angenommen.

Auf Grund der letzteren, geben die über ein Siebesystem mit einem grösseren Lochdurchmesser (13 \AA) verfügbaren Zeolithe vom Typ [X] das in Molekularstruktur geschlossene Wasser (V Kinetiktreppe) auf einer niedrigeren Temperatur, mit einer grösseren Geschwindigkeit, mit einer etwas grösseren, oder unter Berücksichtigung des Versuchsfehlers, gleichen Aktivationsenergie ab, als die über ein Siebesystem mit einem kleineren Lochdurchmesser (4 \AA) verfügbaren Zeolithe vom Typ [A] (VII Kinetiktreppe).

Es ist beachtungswert, dass auf den Derivatogrammen der natürlichen Phillipsite, neben der VII Treppe auch die V Treppe zu finden ist.

Bei der Verwendung der Methode von Freeman-Carroll [12] auf abgezeichnete Weise können wir nur für die letzte bemerkte Wasserverlusttreppe kennzeichnende Reaktionsordnung (n), auf Grund des mit der y -Achse bildeten Schnittpunktes der Kinetikkurve bestimmen, welche Werte in der unteren Reihe der Tabelle 1 und 2 zu finden sind. Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass alle Wasserverlusttreppe der Zeolithe praktisch als eine Reaktion mit erster Ordnung zu erfassen sind, nämlich es gibt Zeolithe (Cs[A], Ca[A], Sr[A]), auf deren Derivatogramme zuletzt die III oder die IV, oder im Falle der Zeolithe vom Typ [X] die Wasserverlusttreppe V bemerkt wird. Die kleinere oder grössere Abweichung der Versuchswerte von $n = 1$ ist einem Messungsfehler zuzuschreiben.

Auf Grund unserer Ergebnisse ist anzunehmen, dass auf die Dehydratation der Zeolithe, die mit der Methode von Freeman-Carroll, direkt aus den

nicht isothermischen Kurven erhaltenen echten und scheinbaren kinetischen Parametere die Bindungsverhältnisse der in den Zeolithen vorkommenden Wasser mit verschiedenen Charaktern real widerspiegeln. Diese Voraussetzung bedarf aber noch einer Bezeugung.

DANKSAGUNG

Ich spreche hierdurch meinen Dank der Frau Valéria Molnar für die Ausarbeitung der Komputerverprogramms aus.

LITERATUR

- 1 V. Dondur und D. Vučelič, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 91.
- 2 A.W. Coats und J.P. Redfern, *Nature (London)*, 201 (1964) 68.
- 3 V. Satava und J. Šesták, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 154.
- 4 E.S. Freeman und B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 73 (1977) 751.
- 5 P.A. Redhead, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 641.
- 6 E. Bauer, H. Poppa, C. Todd und F. Bonczek, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 5164.
- 7 J. Tokoro, T. Uchijima und Y. Yoneda, *J. Catal.*, 56 (1979) 110.
- 8 V. Dondur und D. Vučelič, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 101.
- 9 V. Dondur und D. Vučelič, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 113.
- 10 K. Tóth und T. Flóra, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 37 (1963) 371.
- 11 K. Tóth und T. Flóra, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 45 (1965) 87.
- 12 T. Flóra, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 48 (1966) 225.
- 13 E.S. Freeman und B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 14 T. Flóra und A. Choinka, *Nehezvegyip. Kut. Intez. Kozl.*, 4 (1972) 179.
- 15 T. Flóra, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 75 (1972) 11.
- 16 T. Flóra, *Magy. Kem. Lapja*, 28 (1973) 278.
- 17 S. Górnagy, E. Bésán, T. Flóra und A. Szántó, *Magy. Kem. Lapja*, 32 (1977) 169.
- 18 T. Flóra, *Thermochim. Acta*, 65 (1983) 113.
- 19 J. Paulik und F. Paulik, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 14 (1970) 141.