

THERMOCHEMISCHE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN  
DER ENDOTHERMEN UMBILDUNGSREAKTIONEN  
DES EPSOMITS ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

K. HEIDE

*Fachbereich Glaschemie der Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität,  
Jena, D.D.R.*

(Eingegangen am 25. Februar 1969)

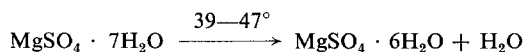
Heterogeneous decompositions of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Epsomite) monocrystals were studied with thermal (DTA, DSC, TG) and thermo-optical methods.

The polythermal reaction is controlled by nucleation of the reactant. This process has been considered by the Avrami—Erofe'ev equation:

$$kt = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$$

The plots and the slope which give the activation energy  $E^+ = 23.5$  kcal/mole (760 Torr  $\text{N}_2$ , 50–100°), are obtained from the Freeman—Carroll equation.

The DSC technique was used to determine the heat of decomposition ( $\Delta H = 42.3$  kcal/mole, 760 Torr  $\text{N}_2$ , 50–100°). The heat of transformation for the reaction



was  $\Delta H = 2.8$  kcal/mole.

The isothermal reaction (20°,  $10^{-6}$  Torr) is controlled by first-order kinetic.

Der dynamische thermische Abbau der Vitriole mit Epsomitstruktur wurde in einer früheren Arbeit im Hinblick auf die Phasenbeziehungen eingehend beschrieben [1]. Die Untersuchungen erlaubten eine differenzierte Beschreibung der Strukturtypen im Hinblick auf die Bindung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, die auf der Grundlage der Strukturanalyse nicht gewonnen werden konnten. Der Abbaumechanismus konnte qualitativ aus der Kationen- $\text{H}_2\text{O}$ -Wechselwirkung erklärt werden, die durch unterschiedliche Bindungsstärken in charakteristischer Weise modifiziert werden. Diese Tatsache führt dazu, daß der zeitliche Entwässerungsvorgang nicht allein durch einen Diffusionsvorgang beschrieben werden kann.

Ziel einer umfassenden Untersuchung [2] war die Gewinnung quantitativer Größen zur Charakterisierung der Umbildungsvorgänge bei Hydraten. Auf dieser Grundlage wird die Erarbeitung eines molekularkinetischen Modells des Entwässerungsvorganges möglich. Am Beispiel des Epsomits sollen hier die Methoden und Probleme dieser Analyse dargelegt werden.

### Die Bestimmung der Entwässerungs- und Umbildungsenthalpie mit dynamischen Methoden

Zur Problematik der dynamischen Kalorimetrie finden sich in der Literatur zahlreiche kritische Arbeiten [3]. Besonders zur Bestimmung der Dehydrationswärmen sei auf die Arbeit von Földvári-Vogl und Kliburszky [4] verwiesen, die bei der kritischen Analyse des thermischen Effektes besonders auf die Rolle der Verdampfungswärme des Wassers für die Erzeugung einer Temperaturdifferenz hinweisen. Prinzipiell sind differential-thermische Meßanordnungen nur als mehr oder weniger gute Kalorimeter zu betrachten, wie z. B. nach den von Deeg [5] abgeleiteten Beziehungen gezeigt werden kann. Hiernach ergibt sich die Temperaturdifferenz aus den unterschiedlichen thermischen Stoffwerten der Probe und Inertsubstanz.

$$\Delta T = \frac{1}{k} \cdot \frac{\delta T}{\delta t} + \frac{w \cdot \rho}{\lambda}$$

$\Delta$  = Laplacescher Operator

$T$  = Temperatur

$t$  = Zeit

$\rho$  = Dichte

$\lambda$  = Temperaturleitzahl

$k = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$

$c$  = spez. Wärme

$w$  = Reaktionswärme

Es können mit der thermischen Analyse demnach nicht nur kalorische Effekte (Reaktionen erster Ordnung), sondern auch Änderungen von  $c_p$ ,  $\lambda$  (Reaktionen zweiter Ordnung) nachgewiesen werden. Alle diese Effekte können in dem DTA-Effekt nur summarisch erfaßt werden. Daraus ergibt sich ein wesentlicher Anwendungsbereich für die DTA, z. B. bei der Analyse von Systemen mit glasigen Zuständen, aber auch die wesentliche Einschränkung, daß rein kalorische Effekte nicht von anderen unterschieden werden können. Von den zahlreichen auch kommerziell entwickelten Kalorimetern konnte von uns besonders das Perkin—Elmer Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) erprobt und eingesetzt werden.\*

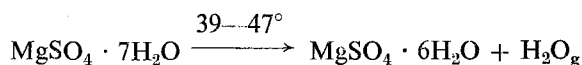
Die DSC Kurvenfläche ergibt sich hier direkt in Kalorien und die Amplitude in Kalorien/sec.

In Abb. 1 sind die nach den Originalen gezeichneten Thermogramme der DSC und DTA Meßanordnung wiedergegeben. Beide sind im Hinblick auf die Einwaage vergleichbar (DSC 5.79 mg, DTA 2 mg) und im Zusammenhang mit frühe-

\* Herrn Dr. Wolff und Herrn Dipl. Phys. Langer, Funkwerk Erfurt, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die tatkräftige Unterstützung danken.

ren Untersuchungen [6] als Mikroproben zu bezeichnen, wo sekundäre Effekte praktisch vernachlässigt werden können.

Es ist zu sehen, daß beide Kurven in den wesentlichen Zügen miteinander vergleichbar sind. Die Feinstruktur über 120° ist eindeutig reproduzierbar, aber offensichtlich kaum von echten kalorischen Effekten begleitet. Aus dem DSC Diagramm berechnet sich für die Umwandlung in die Hexahydratphase



eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  zu 2.75 kcal/mol. Für die physikalische Interpretation dieser Meßgröße ist die Bestimmung des Aggregatzustandes der  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase von

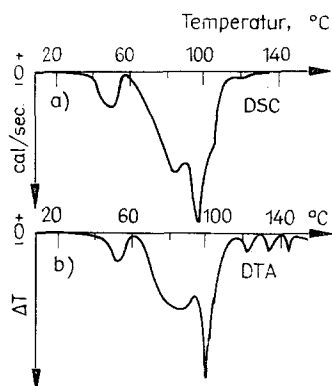


Abb. 1. Die thermische Zersetzung des Epsomits. Kurve a: Aufgenommen mit DSC Perkin Elmer (wasserklares Spaltstück, ca. 0.05 mm dick, Einwaage 5.79 mg, Inertsubstanz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  unter  $\text{N}_2$ ). Kurve b: Aufgenommen mit DTA-Meßanordnung (wasserklares Spaltstück, ca. 0.05 mm dick, Einwaage 2 mg, Inertsubstanz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , stehende Atmosphäre)

besonderer Bedeutung. Wie oben bereits angedeutet ist die Reaktionsenthalpie als eine Summe von verschiedenen energetischen Vorgängen zu betrachten. Zwei Größen sind hier besonders hervorzuheben:

1. die Verdampfungswärme des freigesetzten Wassers und
2. die Gitterenergie, die bei der Umbildung für den Abbau eines Wassermoleküls überwunden werden muß.

Die Verdampfungsenthalpie des Wassers läßt sich aus den experimentellen Daten für die beobachteten Reaktionstemperaturen nach Literaturangaben bestimmen. Für eine Abschätzung ist es ausreichend, bei Temperaturen unter  $100^\circ$  mit ca. 10 kcal/mol zu rechnen, während der Wert mit zunehmender Temperatur sinkt (als Vergleichsgröße kann hier 9 kcal/mol angesetzt werden). Es konnten von uns Beispiele gefunden werden [2], bei denen die Reaktionsenthalpie praktisch mit der Verdampfungsenthalpie einer äquivalenten Menge Wasser identisch ist, während andererseits die Reaktionsenthalpie häufig um 2–5 kcal/mol über der reinen Verdampfungswärme gemessen wurde (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Reaktionsenthalpien einiger Entwässerungsreaktionen  
im Vergleich mit der Verdampfungsenthalpie einer äquivalenten Molzahl  $H_2O$  (nach [2])

Mineralname, Formel	$\Delta H$ kcal/mol	Zahl d. abge- geb. $H_2O$ Mole	Verdampfungs- enthalpie einer äquival. Molz. $H_2O$ $\Delta H +$	$\Delta H - \Delta H +$ Gitter- energie kcal/mol
Syngenit $K_2Ca_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$	12.5	1	9	3
Epsomit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2.8	1	keine Verd.	3
Schoenit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	20.7	2	19	0
Leonit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	21.6	2	18	3
Astrakanit $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	23.1	2	18	5

Diese Zusammenstellung zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Energie für den Gitterumbau gegenüber der Verdampfungsenthalpie für einen Teil der Hydrate praktisch zu vernachlässigen ist und andererseits die Gitterenergie für eine Reihe von Hydraten ungefähr von der gleichen Größenordnung (2—5 kcal/mol) zu sein scheint. Diese relativ geringen Umwandlungsenergien decken sich mit dem von uns eingehend untersuchten strukturellen Umwandlungsmechanismus bei der Entwässerung von Hydraten [1].

Für den thermischen Entwässerungsvorgang des Epsomits zum Hexahydrat sollte nach der DSC-Analyse die Verdampfungsenthalpie des 1 Mol  $H_2O$  zu vernachlässigen sein.

### Die polytherme kinetische Analyse der Epsomitentwässerung

Dieses Ergebnis wird durch die mikrothermogravimetrische Analyse bestätigt. Die Analyse verschiedener wasserklarer Spaltstücke von Epsomit (ca. 5 bis 15 mg Einwaage) mit der automatischen Thermowaage "Thermoanalyzer" Mettler\* zeigt einen stetigen Gewichtsverlust, der deutlich erst nach der Umwandlung zum Hexahydrat einsetzt (vgl. Abb. 2). Der Gewichtsverlust der Mikroprobe erfolgt kontinuierlich ohne eine ausgeprägte Stufe bis zur völligen Entwässerung und läßt sich formal bis zu einem Umsatz von über 50% durch die von Avrami und Erofe'ev [7] angegebene Gleichung

\* Die Aufnahmen wurden mit freundlicher Unterstützung durch Herrn Dipl. Chem. Wiesner am Textil-Institut Schwarza aufgenommen.

$$kt = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$$

beschreiben (vergl. Abb. 3).

Diese Gleichung beschreibt den Keimbildungsvorgang für ein dreidimensionales Grenzflächenwachstum unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der wachsenden Keime [8].

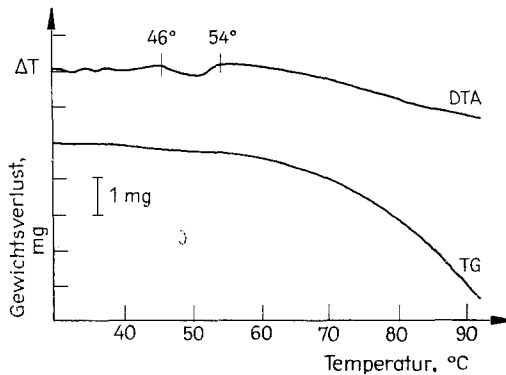


Abb. 2. Thermogravimetrischer Abbau des Epsomits, aufgenommen mit dem "Thermoanalyzer"-Mettler (wasserklares Spaltsstück, ca. 0.05 mm dick, Einwaage 17.0 mg, Inertsubstanz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$  als Spülgas, 15 l/h, rel. Luftfeuchtigkeit 58%)

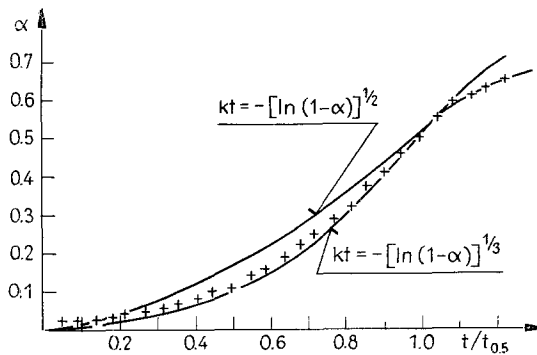


Abb. 3. Verlauf der polythermen Entwässerung des Epsomits nach Abb. 2, dargestellt in Abhängigkeit von der  $t = f(T)$ , bezogen auf  $t_{0.5}$  = Zeit bis zum Umsatz von 50%

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurden die Thermokurven nach dem von Freeman und Carroll beschriebenen Verfahren [9] ausgewertet (eine eingehende Darstellung der Auswertung von thermogravimetrischen Kurven nach diesem Verfahren s. [10]). Hiernach ergibt sich für den Entwässerungsvorgang in einem Temperaturbereich von ca. 50 bis  $100^\circ$  eine Aktivierungsenergie zu 23.5 kcal/mol (vgl. Abb. 4). Für das gleiche Temperaturintervall wurde mit dem

DSC eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H = 42.3$  kcal/mol bestimmt (vgl. Abb. 1). Nach der thermogravimetrischen Analyse sind bis zu dieser Temperatur mindestens 70% des ursprünglichen Wassergehaltes abgebaut worden, d. h. 4–5 Mole  $H_2O$  sind verdampft. Die Gitterenergie ist auch für diesen Reaktionsabschnitt in der Energiebilanz nicht von entscheidender Bedeutung.

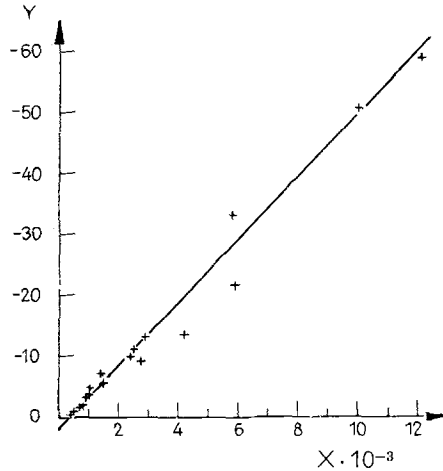


Abb. 4. X—Y-Diagramm zur Berechnung der Aktivierungsenergie der endothermen Epsomit-zersetzung (nach [9] u. [10])

$$X = \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(G_0 - G_t)} \qquad Y = \frac{\Delta \ln(dG_t/dT)}{\Delta \ln(G_0 - G_t)}$$

$T$  = Temperatur in  $^{\circ}K$ ;  $G_0$  = Gesamtgewichtsverlust;  $G_t$  = Gewichtsverlust zur Zeit  $t$



Abb. 5. Thermische Zersetzung des Epsomits unter dem Heitzischmikroskop bei ca.  $50^{\circ}$ . Vergrößerung  $24\times$ , gekreuzte Polarisatoren

Durch eine optische Untersuchung konnte die Kinetik des polythermen Entwässerungsvorganges qualitativ verfolgt werden.

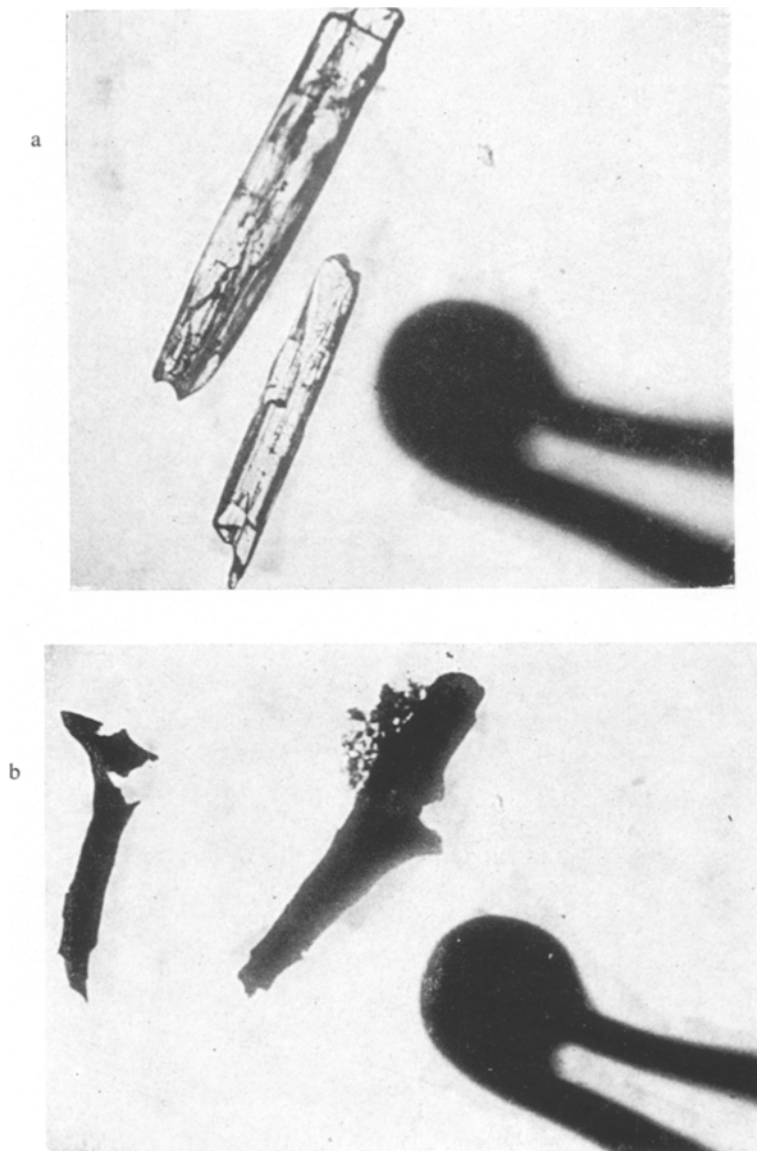


Abb. 6. Dekrepitation des Epsomits beim schnellen Erhitzen bei ca.  $80^{\circ}$   
a: wasserklar durchsichtige Kristalle vor der Zersetzung; b: durch die Zersetzung wurde der kleinere Kristall aus seiner Lage bewegt, aus dem größeren scheidet sich eine Lösung aus, die sofort kristallisiert und ebenfalls trüb wird. Vergrößerung  $24\times$ , ein Polarisator

Im Gegensatz zu anderen Hydraten zeigt die thermische Umwandlung des Epsomits keine ausgeprägte Abhängigkeit von kristallographischen Vorzugsrichtungen (vgl. Abb. 5).

Die Entwässerung beginnt an mehreren Stellen auf der Oberfläche gleichzeitig und als Endprodukt erhält man einen zwar noch durchsichtigen Polykristall von

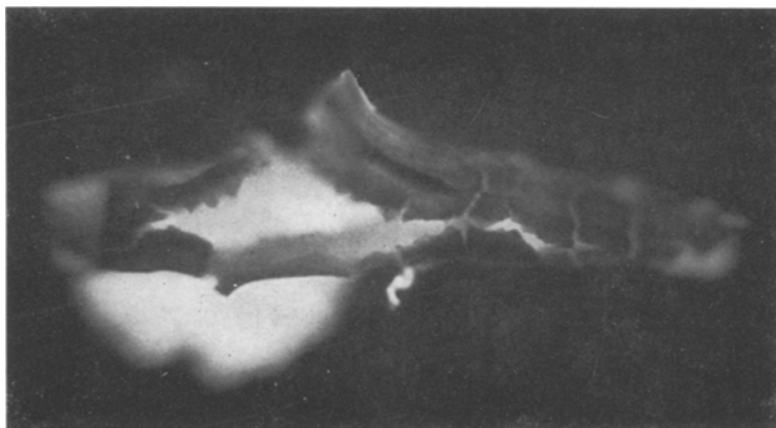


Abb. 7. Vergrößerter Ausschnitt (64 $\times$ ), gekreuzte Polarisatoren

Hexahydrat. Wird der Kristall sehr schnell aufgeheizt kann man die spontane Bildung von kleinen Lösungseinschlüssen beobachten, bei weiterer Erhitzung trübt sich der Kristall völlig und dekrepitiert bei ca. 120° (vgl. Abb. 6 und 7). Temperaturabhängige röntgenographische Einkristalluntersuchungen lassen keinerlei Orientierungsbeziehungen zu dem Ausgangskristall erkennen.

### Die isotherme kinetische Analyse der Epsomitentwässerung

Im Hinblick auf die komplizierten Phasenbeziehungen bei dem dynamischen Umbildungsprozeß war es von besonderem Interesse, diese Ergebnisse mit dem isothermen Entwässerungsverlauf zu vergleichen. Ein wasserklarer Epsomitein-

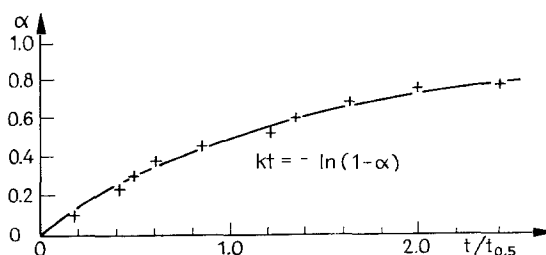


Abb. 8. Verlauf der isothermen Entwässerung des Epsomits im Vakuum bei  $10^{-6}$  Torr und 20°, dargestellt in Abhängigkeit von der Zeit ( $t_{0.5}$ )



kristall ohne makroskopisch sichtbare Fehler wurde über ein Jahr bei einem Vakuum bis zu  $10^{-6}$  Torr und  $20^\circ$  gelagert. In bestimmten Zeitabständen wurde eine Probe entnommen und diese thermogravimetrisch analysiert. Der gesamte Gewichtsverlust läßt sich, wie Abb. 8 zeigt, durch ein einfaches kinetisches Gesetz erster Ordnung beschreiben. Die logarithmische Darstellung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit macht deutlich, daß bei längeren Zeiten eine deutliche Abweichung von der linearen Funktion zu beobachten ist. Praktisch erfolgt

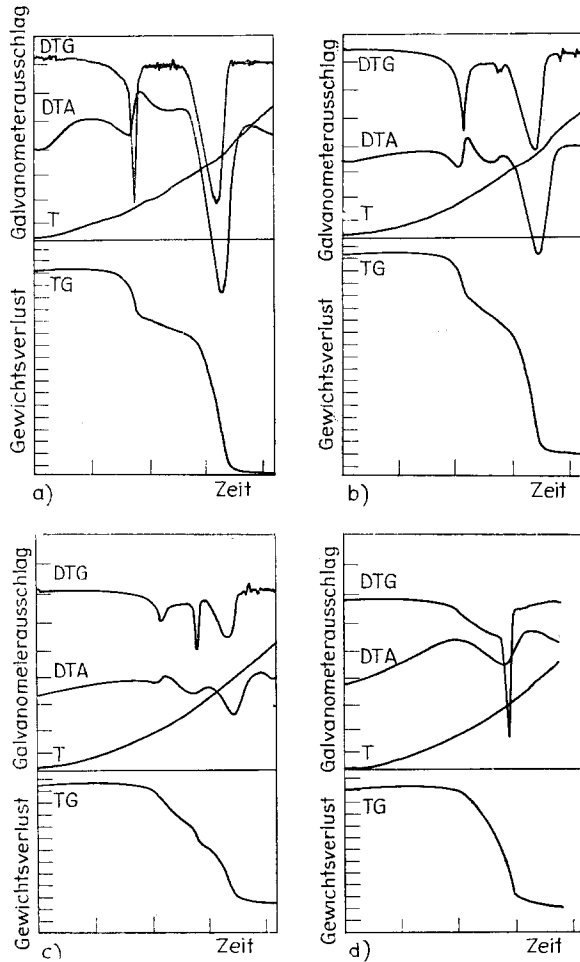


Abb. 9. TG, DTG, DTA und T Kurven von Epsomit nach unterschiedlicher Entwässerungszeit im Vakuum bei  $20^\circ$ , aufgenommen mit dem Derivatographen mit denselben TG, DTG und DTA Empfindlichkeiten. a)  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr 267 Tage; Einwaage: 441.0 mg; b)  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr 310 Tage; Einwaage: 446.5 mg; c)  $1.6 \cdot 10^{-6}$  Torr 352 Tage; Einwaage: 456.5 mg; d)  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr 360 Tage; Einwaage: 365.5 mg. (Proben nicht bearbeitet, stehende Atmosphäre)

der völlige Abbau in einem wesentlich größeren Zeitintervall und ist nach über einem Jahr unter den gleichen Versuchsbedingungen noch nicht einmal bis zu einem "Monohydrat" fortgeschritten. Der Abbaumechanismus wird besonders empfindlich durch die thermogravimetrischen Untersuchungen nachgewiesen. Nach den bisherigen Vorstellungen über die Phasenbeziehungen von Hydraten unter bestimmten Dampfdrücken war zu erwarten, daß die Gleichgewichtseinstellung über verschieden niedere Hydratphasen erst bei dem wasserfreien Reak-

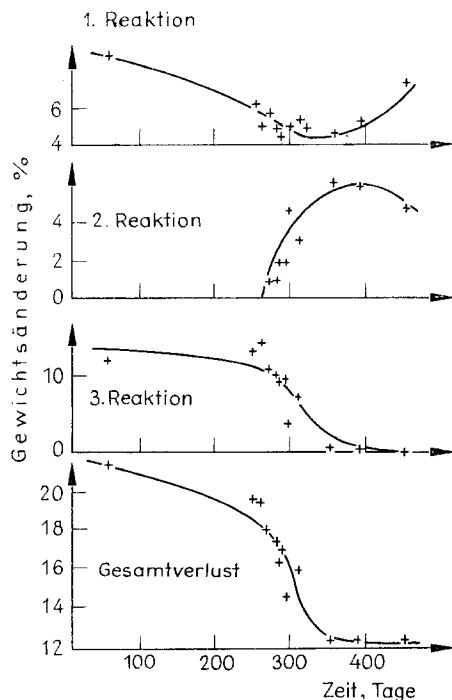


Abb. 10.  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust bei der isothermen Entwässerung des Epsomits im Vakuum bei  $20^\circ$ . Der Gesamtverlust verringert sich mit zunehmender Zeit auf nicht ganz 13%, d. h. formal liegt nach ca. 450 Tagen immer noch ca. 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  vor

tionsprodukt vorliegen kann, da für Kieserit von Van't Hoff [11] noch ein Dampfdruck von ca. 11 Torr angegeben wurde. Durch die thermogravimetrischen Untersuchungen konnte bei allen Proben ein diskontinuierlicher Wasserverlust nachgewiesen werden (Abb. 9). Der gesamte Verlust erreichte nach ca. einem Jahr einen angenähert konstanten Wert (Abb. 10), der noch über dem stöchiometrischen Verlust von 6 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  liegt, d. h. durch diese Versuche gelang es nicht einmal sicher eine "Monohydratphase" darzustellen.

Die Auswertung der Thermogramme ergibt noch einen weiteren interessanten Befund. Während in der Regel die niederen Hydratphasen bei höheren Temperaturen entwässern, was auf eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung hindeutet,

zeigen die Thermokurven, daß die einzelnen Reaktionen unterschiedlich in Abhängigkeit von der Zeit beeinflußt werden. Aus den Originalkurven ist zu ersehen, daß nicht etwa die Entwässerungsstufen bei niederen Temperaturen mit fortschreitender Zeit verschwinden, sondern daß ein gewisser Grenzwert nicht überschritten wird und die Entwässerung auf Kosten der nächst höheren Stufe erfolgt.

Wie die mit zunehmender Entwässerung immer deutlich werdende exotherme Reaktion unmittelbar nach der ersten endothermen Reaktion zeigt, liegt das Gitter als stark gestörter instabiler Bauverband vor, und der Entwässerungsvorgang wird in erster Linie durch die Gitterkräfte bestimmt [12]. So entstehen Zustände, die mit den üblichen Phasenbegriffen bei den isothermen Abbauversuchen nicht mehr beschrieben werden können.

Im Epsomit liegt ein Beispiel eines Kristallhydrates vor, daß nach bisherigen Vorstellungen dem thermodynamischen Modell zur Phasenbeziehung zu gehorchen schien. Die eingehende Analyse zeigt aber auch hier, daß die Eigenschaften des  $H_2O$ -Moleküls durch das Kristallfeld entscheidend modifiziert werden und der eigentliche Umbildungsvorgang durch die thermodynamische Betrachtung nicht beschrieben wird.

### Literatur

1. K. HEIDE, Chem. d. Erde, 24 (1965) 279.
2. K. HEIDE, Habilitationsschrift, Jena, 1968.
3. P. D. GARN, Thermoanalytical Methods of Investigation. Acad. Press, New York—London, 1965.
4. M. FÖLDVÁRI-VOGL und B. KLIBURSZKY, Acta Geol., (Budapest) 5 (1958) 187.
5. E. DEEG, Ber. Deut. Keram. Ges., 33 (1956) 321.
6. K. HEIDE, Silikattechn., 17 (1966) 85.
7. J. H. SHARP, G. W. BRINDLEY und W. PETERS, J. Am. Chem. Soc., 49 (1966) 379.
8. W. E. GARNER, in: Chemistry of the solid state. Übersetzung ins Russische, Moskau, 1961, p. 283.
9. E. S. FREEMAN und B. CARROLL, J. Phys. Chem., 62 (1958) 394.
10. K. HEIDE, Silikattechn. (im Druck).
11. J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1909.
12. K. HEIDE, Naturwiss., 50 (1965) 183.

RÉSUMÉ — La cinétique et la thermodynamique de la déshydratation endothermique de l'epsomite ont été examinées en combinant les techniques calorimétriques, thermogravimétriques, thermo-optiques et d'analyse thermique différentielle. En conditions dynamiques, on peut décrire la réaction, jusqu'à 50 pour cent de la perte de poids, approximativement par l'équation:

$$kt = [-\ln(1 - x)]^{1/3}$$

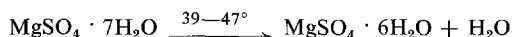
(Equation Avrami—Erofe'ev).

La valeur de l'énergie d'activation calculée d'après la méthode de Freeman et Carroll s'élève dans le domaine allant jusqu'à 100° à:

$$E^+ = 23.5 \text{ kcal/mol.}$$

L'enthalpie déterminée par la méthode DSC a dans le même domaine la valeur de 42.3 kcal/mol, égale à celle de la vaporisation de l'eau.

La transformation en hexahydrate n'est guère influencée par le processus de vaporisation; pour la valeur de l'enthalpie de la réaction



on a  $\Delta H = 2.8 \text{ kcal/mol.}$

La transformation isotherme est décrite dans un grand domaine par  $kt = -\ln(1 - x)$ .

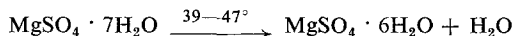
ZUSAMMENFASSUNG — Durch die Kombination differential-thermischer, kalorischer, thermogravimetrischer und thermooptischer Analysenverfahren wurde unter Berücksichtigung früherer struktureller Untersuchungen die Thermodynamik und Kinetik der endothermen Epsomitentwässerung untersucht.

Unter dynamischen Verhältnissen läßt sich der Reaktionsablauf bis über 50% des Umsatzes angenähert durch

$$kt = [-\ln(1 - x)]^{1/3}$$

beschreiben (Avrami—Erofe'ev Gleichung). Die Aktivierungsenergie berechnet sich nach dem Freeman—Carroll'schen Verfahren für einen Reaktionsbereich bis ca. 100° zu  $E^+ = 23.5 \text{ kcal/mol}$ , die Reaktionsenthalpie bestimmt mit der DSC Technik für den gleichen Bereich zu 42.3 kcal/mol und kann der Verdampfungsenthalpie des Wassers gleichgesetzt werden.

Die Umwandlung in das Hexahydrat wird von dem Verdampfungsvorgang nicht wesentlich betroffen, es errechnet sich für die Reaktion



eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  zu 2.8 kcal/mol.

Der isotherme Umsatz wird in einem großen Umsatzbereich durch

$$kt = -\ln(1 - x)$$

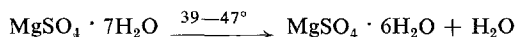
beschrieben.

Резюме — Термическим и термо-оптическим методами (ДТА, ДШЦ, ТГ) исследован гетерогенный распад монокристаллов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (эпсомит).

Политермическая реакция контролировалась образованием ядер реагента. Этот процесс описан уравнением Аврами—Ерофеева

$$kt = [-\ln(1 - x)]^{1/3}$$

По кривым, полученным по уравнению Фримен—Керролл, рассчитали энергию активации  $E^+ = 23.5 \text{ Кал/мол}$  (760 Торр,  $\text{N}_2$ , 50—100° C). Теплота распада была определена способом ДШЦ ( $\Delta H = 42.3 \text{ кал/мол}$ , 760 Торр,  $\text{N}_2$ , 50—100° C). Теплота превращения реакции  $\Delta H = 2.8 \text{ кал/мол}$



Изотермическая реакция (20 °C,  $10^{-6}$  Торр) обсуждалась как реакция первого порядка:

$$kt = -\ln(1 - x)$$