

# PRÍSPEVOK K DIFERENČNEJ TERMICKEJ ANALÝZE UHLIČITANOV

IVO PROKS

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Rozklad uhličitanov je charakterizovaný určitou spotrebou tepla a teplotou, pri ktorej za daných podmienok nastáva. Veľkosť a umiestenie endotermickej výchylky na tepelnej krivke (DTA-grame) určuje priamo jednotlivé druhy uhličitanov.

V našej i zahraničnej literatúre sa uvádzajú DTA-gramy prirodzených i umeľých uhličitanov, ktoré sa získali rôznymi typmi prístrojov [1, 2, 3]. Napr. Beck [1] uvádza DTA-gramy 48 uhličitanových minerálov.

Úlohou tejto práce nie je opis zariadenia a techniky prístrojov pre diferenčnú termickú analýzu (DTA), ale poukazujeme tu na vplyvy podmienok DTA, ktoré treba mať na zreteli pri porovnávaní a vyhodnocovaní DTA-gramov uhličitanov.

Analýzy a dáta použitých vzoriek sú v tab. 1.

Tabuľka 1

označenie vzorky	dolomit D <sub>5</sub>	magnezit M <sub>1</sub>	grécky magnezit RM	siderit S <sub>1</sub>	MnCO <sub>3</sub>
pôvod	Chalmová (Oslany)	Lovinobaňa	—	—	Spolok pre chem. a hut. výr.
zloženie %:					
SiO <sub>2</sub> + nerozp. podiel	0,86	2,32	0,21	4,93	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	2,47	0,04		0,93
FeO				52,50	
MnO		0,05		5,13	58,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	1,06	0,13		
CaO	30,50	4,40	1,22	0,73	0,47
MgO	21,26	40,87	46,58	2,13	1,80
strata žíhaním	47,15	49,43	51,80		

Strata žíhaním nebola stanovená pri siderite a MnCO<sub>3</sub>, lebo jej veľkosť je skreslená súčasnou oxidáciou FeO a MnO na vyššie kyslíčníky.

### Stručný opis prístroja

Pokusné zariadenie pre DTA, na ktorom sa získali DTA-gramy uvedené v tejto práci, skladá sa z troch základných častí:

1. *Pec*: Alundový valec (svetlosť 45 mm), na ktorom je navinutá vyhrievacia platínová špirála. Vo valci je blok (Ni-Cr) so skúšanou a štandardnou vzorkou. Vonkajšiu izoláciu pece tvorí Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Použil sa termočlánok Pt-Pt,Rh.

2. *Registračné zariadenie*: Závislosť rozdielu teplôt v skúšanej a štandardnej vzorke od teploty pece sa zaznamenáva pomocou dvoch zrkadlových galvanometrov a sústavy zrkadiel na fotografický papier.

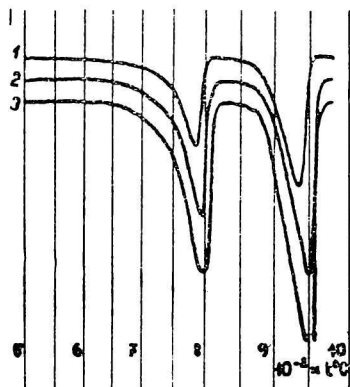
3. *Regulácia teploty*: Vzrast teploty sa reguluje ručne autotransfómatorom. Teplota vo vzorke sa sleduje na zrkadlovom galvanometri. Jej rast sa kontroluje ampérmetrom vo výhrevnom okruhu a paralelne zapojeným voltmetrom.

*Vplyv citlivosti galvanometra, ktorý meria teplotný rozdiel, na tvar DTA-gramov*

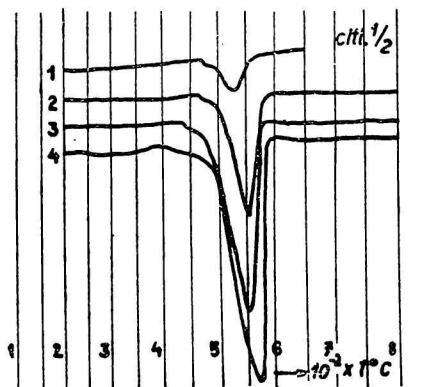
Vplyv citlivosti galvanometra, ktorý meria teplotný rozdiel, je zrejмый z tvaru DTA-gramov dolomitu D<sub>5</sub>. (Podiel medzi sitami 0,09 mm a 0,075 mm.)

Zrkadlový galvanometer (Zbrojovka n. p.), ktorý sa používa v polarografii, má vnútorný odpor 145 Ω. Krivky sa získali s citlivosťou 1/2, 1/5 a 1/10 (údaj na reduktore citlivosti). Z obr. 1 vidieť zväčšenie endotermickej výchylky s rastúcou citlivosťou. Vplyv na začiatok a koniec výchyliek je pomerne malý. Začiatky sú oniečo posunuté k nižším teplotám, konce výchyliek k vyšším.

Citlivosť pri DTA-gramoch sa nevyznačuje v literatúre jednotne. Termogramy uvedené v tejto práci boli urobené s citlivosťou 1/2.



Obr. 1. Vplyv citlivosti galvanometra merajúceho teplotný rozdiel na tvar výchyliek dolomitu. 1 — citl. 1/10; 2 — citl. 1/5; 3 — citl. 1/2.



Obr. 2. Vplyv koncentrácie sideritu na tvar výchylky. 1 — 25% S<sub>1</sub>; 2 — 50% S<sub>1</sub>; 3 — 75% S<sub>1</sub>; 4 — 100% S<sub>1</sub>.

*Vplyv koncentrácie aktívnej látky na tvar výchyliek*

Na obr. 2 sú DTA-gramy podielu sideritu S<sub>1</sub> medzi sitami 0,15 mm a 0,10 mm, postupne riedeného 75 %, 50 % a 25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ako vidieť z obr. 2, vzrast koncentrácie aktívnej látky spôsobuje:

1. zväčšovanie veľkosti výchyliek;
2. zreteľný posun teplôt začiatkov výchyliek k nižším teplotám;

3. posun teplôt minima a konca výchyliiek k vyšším teplotám;
4. väčšiu strmosť obidvoch vetiev výchyilky.

Hodnoty teplôt začiatku, minima a konca výchyilky sú prehľadne uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

krivka	koncentrácia FeCO <sub>3</sub>	teplota v °C		
		začiatku	minima výchyilky	konca
1	25%	470	530	560
2	50%	460	560	580
3	75%	440	560	580
4	100%	400	580	585

Malý odklon od nulovej osi na začiatku hlavných výchyliiek je zapríčinený prítomnosťou MnCO<sub>3</sub>. (Analýza v tab. 1.)

Pretože je vzorka v okolí zvaru termočlánku chránená pred prístupom vzduchu 1 cm vysokou vrstvou vzorky a 2 cm vysokou vrstvou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nenašáva oxydácia FeO a MnO, zachycovaná obvykle na DTA-gramoch FeCO<sub>3</sub> a MnCO<sub>3</sub>.

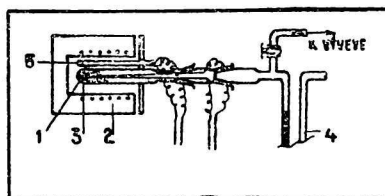
#### *Prístroj na meranie parciálneho tlaku CO<sub>2</sub>*

Pre ďalšie závery bolo treba urobiť merania rastu parciálneho tlaku CO<sub>2</sub>, uvoľňovaného z uhlíčitanu za tých istých podmienok ako pri DTA, na prístroji, ktorého princíp je na obr. 3.

2 g vzorky uhlíčitanu sa rozkladalo v supremaxovej nádobke (1), ktorá je umiestená v laboratórnej pece (2). Vysušená vzorka sa asi 1/4 hodiny evakuovala pri teplote 200 °C, aby sa zaručilo dokonalé odstránenie vody. Po skončení evakuácie sa vzorka zahrieva s rovnakým stúpaním teploty ako pri DTA.

Zahrievanie sa riadilo ručne autotransformátorom. Teplota sa merala termočlánkom Pt-Pt,Rh (3), tlak sa odčítal na tlakomere (4).

Takýmto spôsobom bolo možné sledovať vzrast tlaku od 0 až do 1200 mm Hg stĺpca.



Obr. 3. Prístroj pre stanovenie tlaku CO<sub>2</sub> nad rozkladajúcim sa uhlíčitanom. 1 — supremaxová skúmavka; 2 — laboratórna pecka; 3 — termočlánok Pt-Pt,Rh; 4 — tlakomer; 5 — pomocný termočlánok.

## Vplyv rýchlosti zahrievania vzorky na tvar výchyliek

Stúpanie teploty pri DTA nie je ešte ustálené. Sacharov [4] používa vzrast 4—5 °/min., Haul a Heystek [2] 7°/min., Stone [5] 15°/min. a pod. U nás sa používa vzrast teploty 10°/min. (Vašíček [6], Bárta a Šatava [7]).

Vplyv rastu teploty pri DTA opisuje Pask, Warner [8] a Stoll [9]. Na obr. 4 sú DTA-gramy vzorky magnezitu  $M_1$  ( $< 0,20$  mm). Vzorka je zriedená v pomere 1 : 1 s  $Al_2O_3$ .

Z obr. 4 a tab. 3 vidieť, že urýchľujúce sa stúpanie teploty spôsobuje:

1. zväčšenie endotermickej výchylky;
2. mierne posunutie začiatku výchylky k vyšším teplotám;
3. posunutie minima a konca výchylky k vyšším teplotám.

Tabuľka 3

krivka	rýchlosť zahrievania	teplota v °C		
		začiatku	minima výchylky	konca
1	100°/20 min.	550	670	690
2	100°/15 min.	550	680	710
3	100°/10 min.	550	700	730
4	100°/5 min.	575	715	760

Tvar výchylky je pritom ovplyvňovaný:

1. rýchlosťou rozkladu;
2. rôznymi tepelnými pomermi v skúšanej vzorke.

Ad 1. Pri zahrievaní dodáva pec vzorke určité množstvo tepla za časovú jednotku. Časť tepla sa spotrebuje na rozklad uhličitanu a zvyšok na zahriatie pôvodnej vzorky a produktov reakcie na vyššiu teplotu. Pri rýchlejšom zahriatí bude pomer tepla, potrebného na zahriatie vzorky, k množstvu tepla, spotrebovaného rozkladom, väčší ako pri pomalšom stúpaní teploty.

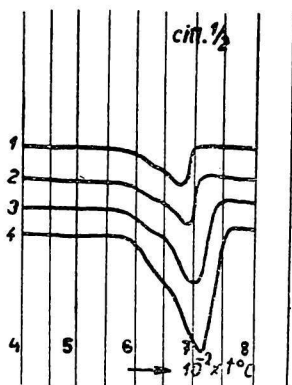
Pretože parciálny tlak  $CO_2$  uvoľňovaného pri určitej teplote z uhličitanu závisí od intenzity deja, ktorý udáva rýchlosť rozkladu uhličitanu (tepelná vodivosť, difúzia, rýchlosť reakcie), zistoval sa vplyv rýchlosti stúpania teploty na parciálny tlak  $CO_2$ . Závislosť tlaku  $CO_2$  od teploty pri rozličných rýchlostiach rastu teploty je pre magnezit  $M_1$  ( $< 0,20$  mm) na obr. 5.

Krivky rastu tlaku  $CO_2$  nad zahrievaným magnezitom majú pre stúpanie teploty 100°/15 min. a 100°/10 min. takmer rovnaký priebeh, líšia sa však od krivky pre tepelný rast 100°/5 min. Na DTA-gramoch tak isto vidieť, že

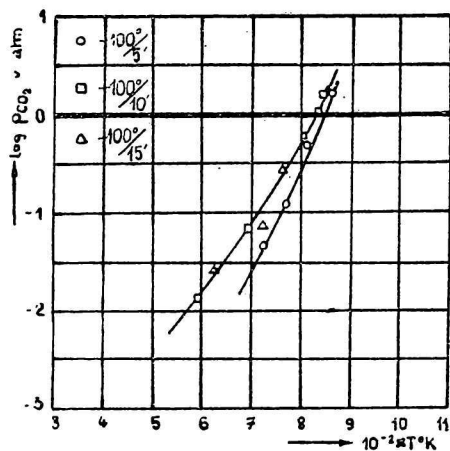
teplota začiatku výchylky pre  $100^\circ/15$  min. a  $100^\circ/10$  min. je menšia ako pre  $100^\circ/5$  min.

Ad 2. Pri pomalšom zahrievaní sa teplota medzi vzorkou a pecou vyrovnáva. Výchylka sa zužuje a zmenšuje.

Pri väčšom stúpaní teploty sa rýchlejšie zväčšuje teplotný rozdiel medzi analyzovanou a štandardnou vzorkou. Veľkosť výchylky rastie a zväčšuje sa



Obr. 4. Vplyv rýchlosti zahrievania pri DTA na tvar výchylky magnezitu  $M_1$ .  
 1 —  $100^\circ/20$  min.; 2 —  $100^\circ/15$  min.;  
 3 —  $100^\circ/10$  min.; 4 —  $100^\circ/5$  min.



Obr. 5. Závislosť tlaku  $CO_2$  od teploty pri rozklade uhličitanov za podmienok DTA (magnezit  $M_1$ ).

jej šírka, pretože teplota obidvoch vzoriek sa vyrovnáva až pri vyššej teplote. Ak v skúsanej vzorke prebiehajú dve reakcie pri blízkych teplotách, môže sa nasledujúca výchylka aj prekrývať.

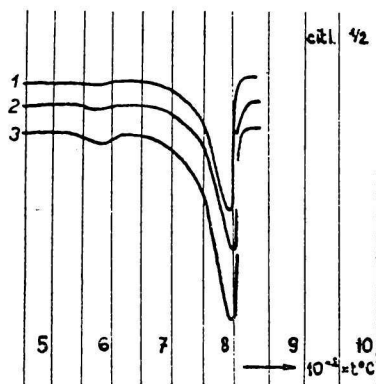
### Vplyv veľkosti častíc na tvar výchylky

Aby sa DTA-gramy mohli navzájom porovnať, analyzuje sa určitý vytriedený podiel vzorky. Stone [10] používa vzorky s časticami  $< 0,25$  mm, Connell a Earley [11]  $< 0,075$  mm, Haul a Heystek podiel medzi sitami 0,43 mm a 0,25 mm [2]. Gruver [12] poznamenáva, že vplyv veľkosti častíc je malý, ale pre presné merania má byť zrnitosť konštantná.

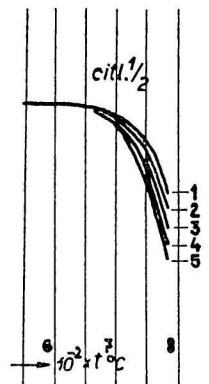
Vplyv veľkosti častíc na tvar výchylky vidieť z niekoľkých vzoriek dolomitu  $D_5$  na obr. 7 a sideritu  $S_1$  na obr. 8. K vzorkám nebola primiešaná nijaká inertná látka. Pretože unikajúci  $CO_2$  pri rozklade strhoval so sebou zná vzorky, použila sa na porovnanie len prvá neporušená vetva výchylky.

Aj keď röntgenogram  $D_5$  ukazuje iba čiary čistého dolomitu, vyhotovili sa pre porovnanie DTA-gramy vzorky  $D_5$  s 5%, 2% a 1% gréckeho magne-

zitu ( $< 0,20$  mm). Obr. 6 ukazuje, že výchylky magnezitu a dolomitu sú úplne oddelené, takže porovnávaná časť prvej dolomitickej výchylky nemôže byť skreslená prekrytím výchylkou magnezitu.

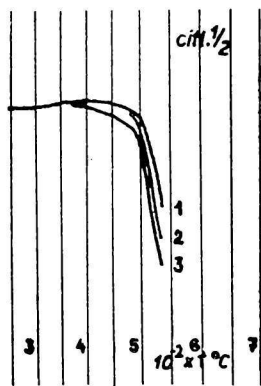


Obr. 6. DTA-gramy dolomitu s malým množstvom magnezitu. 1 — 1%  $M_1$ ; 2 — 2%  $M_1$ ; 3 — 5%  $M_1$  v dolomite  $D_5$ .

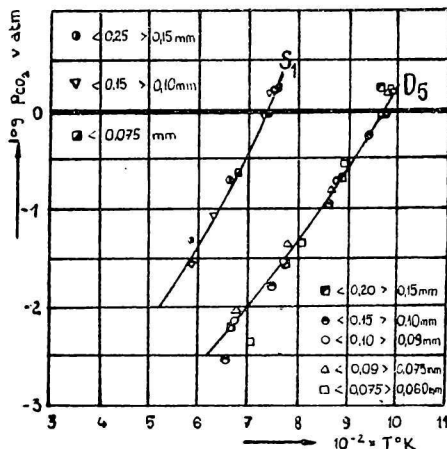


Obr. 7. Vplyv veľkosti častíc na tvar prvej dolomitickej výchylky. 1 — veľkosť častíc  $< 0,30$  mm  $> 0,20$  mm; 2 —  $< 0,20$  mm  $> 0,15$  mm; 3 —  $< 0,15$  mm  $> 0,09$  mm; 4 —  $< 0,09$  mm  $> 0,075$  mm, 5 —  $< 0,075$  mm  $> 0,06$  mm.

Vzorky sa pred analýzou striasali pokiaľ možno rovnakým spôsobom. Krivky 1, 2, 3, 4 a 5 na obr. 7 odpovedajú veľkosti zŕn  $< 0,30$  mm  $> 0,20$  mm;  $< 0,20$  mm  $> 0,15$  mm;  $< 0,15$  mm  $> 0,09$  mm;  $< 0,09$  mm  $> 0,075$  mm



Obr. 8. Vplyv veľkosti častíc na tvar výchylky sideritu. 1 —  $< 0,25$  mm  $> 0,15$  mm; 2 —  $< 0,15$  mm  $> 0,10$  mm; 3 —  $< 0,075$  mm.



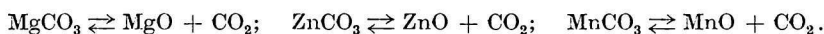
Obr. 9. Závislosť tlaku  $CO_2$  nad rozkladajúcim sa dolomitom  $D_5$  a sideritom  $S_1$  za podmienok DTA pre rôzne veľkosti častíc.

$a < 0,075 \text{ mm} > 0,06 \text{ mm}$ . Krivky 1, 2 a 3 na obr. 8 odpovedajú vzorkám  $S_1$  s veľkosťou zŕn  $< 0,25 \text{ mm} > 0,15 \text{ mm}$ ;  $< 0,15 \text{ mm} > 0,10 \text{ mm}$  a  $< 0,075 \text{ mm}$ . Hodnoty tlaku  $CO_2$  nad rozkladajúcim sa uhličitanom, získané na prístroji znázornenom na obr. 3, za teplotného rastu  $100^\circ/10 \text{ min.}$ , sú na obr. 9.

Na grafoch vidieť, že medzi krivkami rastu tlaku  $CO_2$  uvoľňovaného z uhličitanu nie je pre rôzne veľkosti častíc dolomitu  $D_5$  a sideritu  $S_1$  väčší rozdiel. Z obr. 7, 8 a 9 vidieť, že zväčšovanie uhla sklonu výchylek so zmenšujúcim sa rozmerom častíc nie je pri dolomite a siderite zapríčinené zvýšením tlaku  $CO_2$ , ale pravdepodobne usporiadaním zŕn vo vzorke. V niektorých prípadoch sa však môžu obidva vplyvy prekrývať.

#### *Porovnanie parciálneho tlaku $CO_2$ uvoľňovaného za podmienok DTA s rovnovážnym tlakom reakcie $MeCO_3 \rightleftharpoons MeO + CO_2$*

Na obr. 10 a 11 sú nanesené závislosti parciálneho tlaku  $CO_2$ , uvoľňovaného nad vzorkou uhličitanu za podmienok DTA ( $100^\circ/10 \text{ min.}$ ), v porovnaní s rovnovážnymi tlakmi reakcií:



DTA-gramy týchto uhličitanov sú na obr. 12.

Teoretické hodnoty tlaku  $CO_2$  sa vypočítali integrovanou vant'Hoffovou rovnicou:

$$\log p_{CO_2} = - \frac{\Delta H_T}{4,573 T} + \frac{\Delta S_{T, p=1 \text{ atm}}}{4,573}.$$

$p$  = parciálny tlak  $CO_2$  v atm,  
 $\Delta H_T$  = rozdiel entalpií pri teplote  $T$  v cal/mól,  
 $\Delta S_{T, p=1 \text{ atm}}$  = rozdiel entropií za tlaku 1 atm pri teplote  $T$  v cal/grad mól,  
 $T$  = absolútna teplota v  $^\circ K$ .

Entalpie, entropie a závislosť molárnych tepiel od teploty pre výpočet rovnovážneho tlaku  $CO_2$  reakcie  $MnCO_3 \rightleftharpoons MnO + CO_2$  sú prevzaté z tabuliek [15, 16].

Pri reakciách  $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$  a  $ZnCO_3 \rightleftharpoons ZnO + CO_2$  sa použili približné lineárne závislosti molárnych tepiel od teploty [13]. Krivka 1 na obr. 10 je nakreslená podľa výpočtu E. Cremera a F. Gatta [14].

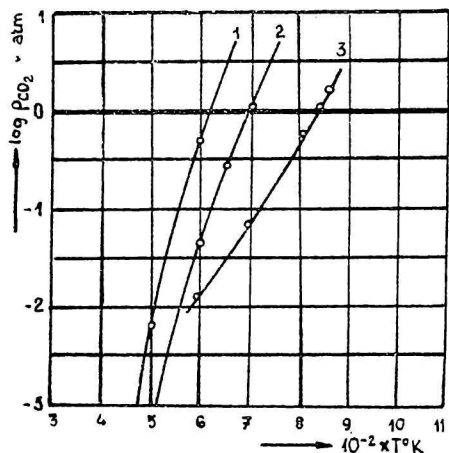
Záveru vyplývajúce z obr. 10 a 11:

1. Aj keď sa tlak  $CO_2$  meral za trochu iných podmienok ako pri DTA (väčší návažok, stúpanie teploty  $100^\circ/10 \text{ min.}$  priamo vo vzorke a nie v peci), usku-točnené merania ukazujú, že výchylky na DTA-gramoch sa začínajú pri teplotách, pri ktorých je parciálny tlak  $CO_2 < 1 \text{ atm}$ .

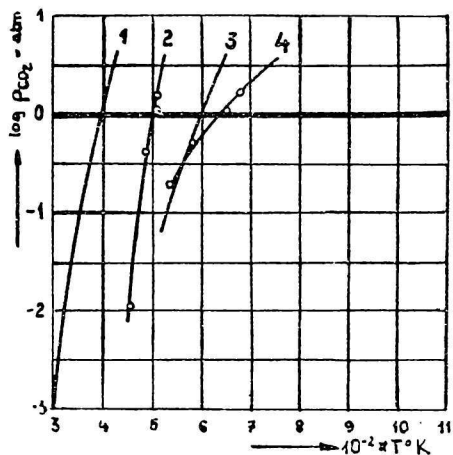
2. Parciálny tlak  $\text{CO}_2$ , unikajúci z rozkladaného uhličitanu ( $100^\circ/10$  min.), zďaleka nedosahuje hodnotu prislúchajúcu rovnovážnemu stavu reakcie  $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$ . Preto aj teploty rozkladu uhličitanov za podmienok DTA sú vždy vyššie ako teploty, pri ktorých sa parciálny tlak  $\text{CO}_2$  rovná 1 atm v rovnováhe.

Teploty odpovedajúce danému tlaku  $\text{CO}_2$  možno namerať len DTA za konštantného tlaku (Stone [5]).

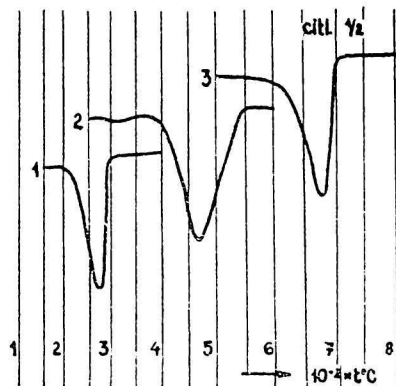
Poznámka: Krivka 4 na obr. 11 je skreslená prítomnosťou malého množstva zásaditých uhličitanov vo vzorke.



Obr. 10. Porovnanie tlakov  $\text{CO}_2$ , uvoľneného z magnezitu  $\text{M}_1$  (krivka 3) za podmienok DTA, s rovnovážnymi tlakmi reakcie  $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$  (krivky 1 a 2).



Obr. 11. Porovnanie tlakov  $\text{CO}_2$ , uvoľňovaného zo  $\text{ZnCO}_3$  (krivka 2) a  $\text{MnCO}_3$  (krivka 4) za podmienok DTA, s rovnovážnymi tlakmi reakcií  $\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$  (krivka 1) a  $\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2$  (krivka 3).



Obr. 12. DTA-gramy  $\text{ZnCO}_3$  (1),  $\text{MnCO}_3$  (2) a magnezitu RM (3).



## Сúhrn

Z meraní uvedených v práci vyplývajú tieto závery:

1. Pri porovnávaní a vyhodnocovaní DTA-gramov treba mať na zreteli vplyvy rôznych podmienok a konštrukcií zariadenia pre DTA.

2. Citlivosť použitého galvanometra merajúceho teplotný rozdiel zväčšuje najmä veľkosť výchyliek.

3. S rastúcou koncentráciou aktívnej látky sa zvyšujú teploty minima a konca výchyliek. Teploty začiatkov sa mierne znižujú.

4. So zväčšujúcou sa rýchlosťou zahrievania sa výchylky zväčšujú, rozširujú a posúvajú k vyšším teplotám.

5. S ubúdajúcim rozmerom častíc sa zväčšuje uhol sklonu prvej vetvy výchylky. Z tejto zmeny tvaru výchyliek nemožno priamo uvažovať na vzrast tlaku  $\text{CO}_2$  so zmenšujúcou sa veľkosťou zrn uhlíčitánu.

6. Rozklad sa na DTA-gramoch zaznamenáva už pri teplotách, pri ktorých je tlak  $\text{CO}_2$  menší ako 1 atm.

Parciálny tlak  $\text{CO}_2$  pri určitej teplote nad rozkladajúcim sa uhlíčitánom za podmienok DTA je vždy menší ako tlak  $\text{CO}_2$  prislúchajúci rovnováhe reakcie  $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$  pri tejto teplote.

## ЗАМЕТКА К ДИФЕРЕНЦИАЛЬНОМУ ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ УГЛЕКАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ

ИВО ПРОКС

Отделение неорганической химии химического института Словацкой Академии Наук  
в Братиславе

### Выводы

На основании измерений, приведенных в этой статье, можно сделать следующие заключения:

1. При сравнении и оценке ДТА-граммов нужно принимать во внимание влияние различных условий и конструкции оборудования для ДТА.

2. Чувствительность употребляемого galvanometra, который измеряет тепловую разницу, увеличивает главным образом величину отклонений.

3. С увеличивающейся концентрацией активного вещества увеличивается температура минимума и конца отклонений. Температура начала медленно понижается.

4. С увеличивающейся скоростью нагревания отклонение увеличивается, расширяется и подвигается к высшим температурам.

5. С убывающим размером частиц увеличивается угол наклона первой ветви отклонений. На основании изменения формы отклонений нельзя прямо судить на возрастание давления  $\text{CO}_2$  с уменьшающейся величины зерн углекальциевых солей.

6. Разложение на ДТА-граммах отмечается уже при температурах, когда давление  $\text{CO}_2$  меньше, чем 1 атмосфера.

Парциальное давление  $\text{CO}_2$  при определенной температуре над разлагающимися углекальциевыми солями в условиях ДТА всегда меньше, чем давление  $\text{CO}_2$ , которое отвечает равновесию реакции  $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$  при той же теплоте.

Поступило в редакцию 18. II. 1955

# BEITRAG ZUR DIFFERENTIAL-THERMISCHEN ANALYSE VON KARBONATEN

IVO PROKS

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Aus den in diesem Artikel angeführten Messungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Beim Vergleich und bei der Bewertung von DTA-grammen ist es erforderlich, die Einflüsse der verschiedenen Bedingungen und Konstruktionen der Einrichtungen für die DTA in Berücksichtigung zu ziehen.

2. Die Empfindlichkeit des verwendeten Galvanometers, welches den Temperaturunterschied misst, vergrössert hauptsächlich die Grösse der Ausschläge.

3. Mit wachsender Konzentration des aktiven Stoffes erhöhen sich auch die Temperaturen des Minimums und die Enden der Ausschläge. Die Temperaturen der Anfänge erniedrigen sich mässig.

4. Mit sich vergrössernder Geschwindigkeit der Erwärmung vergrössern und verbreitern sich auch die Ausschläge und rücken weiter zu höheren Temperaturen.

5. Mit abnehmender Dimension der Teilchen vergrössert sich der Neigungswinkel des ersten Zweiges des Ausschlages. Aus dieser Gestaltänderung der Ausschläge kann man nicht direkt auf ein Anwachsen des CO<sub>2</sub>-Druckes mit sich verkleinernder Korngrösse des Karbonates schliessen.

6. Auf den DTA-grammen wird die Zersetzung schon bei Temperaturen angezeigt, bei welchen der CO<sub>2</sub>-Druck geringer als 1 atm ist.

Der Partialdruck des CO<sub>2</sub> bei einer bestimmten Temperatur oberhalb des sich zersetzenden Karbonates zu den Bedingungen der DTA ist immer kleiner als der CO<sub>2</sub>-Druck, der dem Gleichgewicht der Reaktion  $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$  bei dieser Temperatur zukommt.

In die Redaktion eingelangt den 18. II. 1955

## LITERATÚRA

1. Beck C. W., Am. Mineral. 35, 985—1013 (1950).
2. Haul A. W., Heystek H., Am. Mineral. 37, 166—179 (1952).
3. Gruver R. M., J. am. ceram. Soc. 33, 96—101 (1950).
4. Sacharov M. V., Zavod. Lab. 8, 968—973 (1939).
5. Stone R. L., J. am. ceram. Soc. 37, 46—47 (1954).
6. Vašíček J., *Sborník prací z technologie silikátů*, Praha 1954, 57—75.
7. Bárta R., Šatava V., Chem. Prům. 3, 113—117 (1953).
8. Pask J. A., Warner M. F., Am. ceram. Soc. Bull. 1954, 168—175.
9. Stoll H., Silikattechnik 4, 123—126 (1953).
10. Stone R. L., J. am. ceram. Soc. 35, 76—82 (1952).
11. Connell D. Mc., Earley J. W., J. am. ceram. Soc. 34, 183—187 (1951).
12. Gruver R. M., J. am. ceram. Soc. 31, 323—328 (1948).
13. Eucken A., *Grundriss der physikalischen Chemie*, Leipzig 1951, 705.
14. Cremer E., Gatt F., Radex Rdsch. 1949, 144—149.

## DOLOMITICKÉ VÁPENCE JAKO SUROVINA NA VÝROBU UMĚLÝCH HYDRAULICKÝCH VÁPEN

JOSEF MATĚJKA

Katedra chemickéj technológie anorganických látok Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave

Již před více než třiceti léty jsem zjistil, že některá dolomitická vápna moravská o malém pouze obsahu hydraulických součástí jsou velmi slabě hydraulická [1]. Při podrobnějším studiu hydraulických vápen, jímž jsem se o několik let později zabýval a jehož výsledky jsem uveřejnil ve zvláštním pojednání [2], jsem pak zjistil, že kysličník hořečnatý má v hydraulických vápnech příznivý vliv na pevnost malt z nich zhotovených; tak na př. některá slabě hydraulická vápna hořečnatá dosahovala pevností hydraulických vápen nehořečnatých o značně větším obsahu hydraulických součástí. Na tato má zjištění upozornili později někteří autoři, tak na př. Šimáně ve své podrobné práci o dolomitu [3].

Jelikož dnes se více a více zdůrazňuje potřeba výroby umělých (směsných) hydraulických vápen, stávají se tato zjištění velmi časovými a mají zvláštní význam pro Slovensko, kde se hojně vyskytují ložiska dolomitických vápenců, pro něž třeba hledati co nejvýhodnější využití. Považuji proto za účelné znovu upozorniti na výše uvedené skutečnosti, a to uveřejněním několika srovnávacích zkoušek s uměle připravenými hydraulickými vápnými, jejichž výsledky plně potvrzují moje zjištění o příznivém vlivu kysličníku hořečnatého na pevnosti hydraulických vápen.

Z pokusů, které jsem v tom směru provedl, uvádím tu výsledky zkoušek s přísadou plaveného sedleckého kaolinu jako látky, již byly do vápen vnášeny hydraulické součásti, která valněji nemění své chemické složení. Srovnávací pokusy jsem prováděl za použití tří druhů vápen, a to jednak vápna nehořečnatého, jednak dvou vápen hořečnatých o různém obsahu kysličníku hořečnatého, tak aby bylo možné srovnati vliv kysličníku hořečnatého na pevnosti malt z vápen připravených.

Zaznamenávám tu dva druhy zkoušek. Při prvních byl přimícháván vysušený sedlecký kaolin k vápenci a s ním byl pálen, při druhém druhu zkoušek se přimíchával k vypálenému již vápnu sedlecký kaolin, dehydratovaný při 700 °C.

Použité suroviny měly toto chemické složení: