

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ZERSETZUNG VON $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ UNTER QUASII SOBAREN BEDINGUNGEN

D. PETZOLD und R. NAUMANN

Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, DDR-92 Freiberg

(Eingegangen am 12. August 1979)

The decomposition of magnesium chloride hexahydrate was followed by differential thermal analysis and thermogravimetry in combination with evolved gas analysis. The examinations were carried out by means of a Q-derivatograph (temperature range 20–400°; pressure 1 bar) under quasiisothermal and dynamic heating conditions, with variation of the crucible type. The temperatures of the stepwise decomposition of H_2O and HCl are influenced by the partial pressures of H_2O and HCl. Depending on the conditions, it is possible to remove 2 moles of water from solid $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ or from a melt in a nonisothermal step. Under quasiisobaric conditions $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ is transformed in isothermal steps to $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and stable basic magnesium chlorides.

Der thermische Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist ein komplexer Prozeß, der im Untersuchungsgebiet bis 400° über Hydratstufen zu basischen Magnesiumchloriden führt [1, 5, 10]. Bei thermoanalytischen Untersuchungen werden unter temperaturdynamischen Bedingungen vier, mit Masseabgabe verbundene endotherme Reaktionen gefunden. Während die Reaktionen 1 und 2 unter H_2O -Abspaltung zu $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ führen, entstehen im Verlauf der Reaktionen 3 und 4 infolge gleichzeitiger HCl-Abspaltung basische Magnesiumchloride [3]. Aufheizgeschwindigkeit, Art und Druck der Gasatmosphäre beeinflussen die Temperatur der Teilreaktionen und den Abbaugrad besonders im Gebiet der entstehenden basischen Magnesiumchloride [1–4], weshalb diesbezügliche Angaben in der Literatur teilweise differieren. Einheitlichkeit besteht in der Interpretation eines zusätzlichen DTA-Effektes bei 117° als Bildung einer inkongruenten Schmelze durch Abspaltung von 2 mol Wasser pro 1 mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Entstehen einer gesättigten MgCl_2 -Lösung mit $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper [2, 3, 4, 9, 11, 12]. Bei Untersuchung unter niedrigem H_2O -HCl-Partialdruck über der Substanz im offenen Tiegel ist der Schmelzvorgang der ersten Dehydrationsstufe überlagert [2, 3], unter höherem H_2O -HCl-Partialdruck, zum Beispiel unter «selbst erzeugter Atmosphäre» im Labyrinthtiegel [2] bzw. bei $p_{\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}} > 1$ bar [4], dieser dagegen vorgelagert und von ihr getrennt. Die Dehydrationsreaktionen werden in ihrer Geschwindigkeit von der Oberflächenverdampfung bestimmt und als Reaktionen nullter Ordnung formuliert [2]. Die differierenden Ergebnisse sind vorwiegend auf Untersuchungsbedingungen zurückzuführen, die jeweils unterschiedlich sind und bei denen Gleichgewichtszustände nicht durchlaufen werden.

Ziel vorliegender Arbeit ist es, den Zersetzungsablauf von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ thermoanalytisch bei $p_{\text{ges}} = 1$ bar unter nahezu Gleichgewichtsbedingungen zu ver-

folgen. Hierzu kam die Methode der «quasiisobaren» Thermogravimetrie mit «quasiisothermem» und temperaturdynamischem Heizprogramm [6] in Kombination mit simultaner Gasanalyse (EGA) zur Anwendung. Resultierende Aussagen werden vergleichend mit Ergebnissen aus Untersuchungen im offenen System diskutiert.

Arbeitsmethoden

Die Untersuchung erfolgte an feinkristallinem $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in lockerer Schüttung in einem Thermoanalysengerät Typ Derivatograph-Q. Während der programmierten Aufheizung entbundene Gase wurden mittels Inert-Spülgas quantitativ einer direkt gekoppelten Gasanalyseneinrichtung zugeführt. Zur Analyse gelangte HCl nach Absorption in H_2O über kontinuierliche automatische Titration der Absorptionslösung auf Potential- bzw. pH-Konstanz. Die Zeitverschiebung zwischen Freisetzen der Gase und Signalregistrierung beträgt ca. 60 bis 100 Sekunden. Die H_2O -Abgabe $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt sich aus $\Delta m_{\text{gesamt}} - \Delta m_{\text{HCl}}$.

Als thermoanalytische Informationen für einen Grundversuch wurden in zwei getrennten Messungen die Kurven TG, DTG und DTA sowie TG, TGT (integrales Ergebnis der EGA) und DTGT (differentielles Ergebnis der EGA) als Funktion der Temperatur registriert und graphisch kombiniert dargestellt (DTG-, DTA- und DTGT-Signale in willkürlichen Einheiten).

Spezielle Bedingungen (Angaben nach IUPAC Empfehlungen [7]):

1. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ VEB Berlin-Chemie; Referenzmaterial: Al_2O_3 p.a. Merck, Darmstadt, 1300° gegläht.

2. Thermoanalysengerät Typ Derivatograph-Q der Fa. MOM, Budapest, bestückt mit Gasspüleinrichtung und kombiniert mit Gasanalysator.

3. Steuerprogramm für Versuche, dargestellt in den Bildern 1 bis 5: dynamische Arbeitsweise: $2.5^\circ/\text{min}$; quasiisotherme Arbeitsweise: max. $0.5 \text{ mg}/\text{min}$, max. $2.5^\circ/\text{min}$.

4. Normaldruck; Spülung des Probenraumes mit N_2 (reinst) ca. $10 \text{ l}/\text{h}$.

5. Original-Derivatograph-Pt-Tiegel: 1. Tiegel ohne Deckel: klein, 2. Labyrinthtiegel (quasiisobare Arbeitsweise)

6. Einstellbereiche: TG: 100 mg ; DTG: $1/5$; DTA: $1/5$; TGT: 50% ; DTGT: $1/3$; QDTG: $1/2$.

7. Probenmasse: 100 bis 150 mg .

8. Pt/PtRh (10%) -Thermoelemente; Messung der Registriertemperatur: Probe.

9. Gasanalysator: Gastitrimeter der Fa. MOM, Budapest; Absorptionslösung pH 9; Titrationslösung: 0.1 N NaOH .

Die fortlaufende Registrierung der in die Gasphase abgegebenen Mengen an H_2O und HCl (TG, TGT) ermöglicht eine rechnerische Ermittlung der Rückstandszusammensetzung in jeder Phase der Zersetzung. Zur Absicherung dieser Werte wurde zusätzlich die Zusammensetzung von Zersetzungsrückständen an Punkten des Abbauverlaufs (Bild 1: A) durch chemisch-analytische Bestimmung von Mg^{2+} und Cl^- ermittelt. Die Präparation dieser Substanzen erfolgte in Wieder-

holungsexperimenten unter thermoanalytischer Kontrolle durch Abbau bis zur interessierenden Stufe, rasche Abkühlung und Isolation des Produktes unter weitgehendem Ausschluß von feuchter Atmosphäre.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Zersetzung von Festkörpern unter quasiisothermen und quasiisobaren (Labyrinthiegel) Bedingungen [6] vollziehen sich die Reaktionen bei $p = 1$ bar unter einer Gasatmosphäre, deren Zusammensetzung in Annäherung jeweils dem Gleichgewichtszustand entspricht. Für den Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden unter diesen Bedingungen fünf endotherme Vorgänge (1 bis 5) mittels DTA' registriert (Bild 1). Im Vorgang 1 bei 117° vollzieht sich ohne jegliche Masseabgabe ein inkongruenter Schmelzvorgang unter Bildung von konzentrierter MgCl_2 -Lösung mit $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Bodenkörper. Mit Temperatursteigerung erhöht sich die MgCl_2 -Konzentration der gesättigten Lösung und gleichzeitig exponentiell deren Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [5]. Bei ca. 140° ist über einer gesättigten MgCl_2 -Lösung $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ bar erreicht, so daß die Wasserabgabe aus der Schmelze als endothermer Vorgang 2 beginnt (Bild 1: DTG' und DTA'). Wasserverdampfung und mit Temperatursteigerung verbundene Löslichkeitserhöhung haben eine ständige MgCl_2 -Aufkonzentration und damit eine Erhöhung des Siedepunktes der Lösung

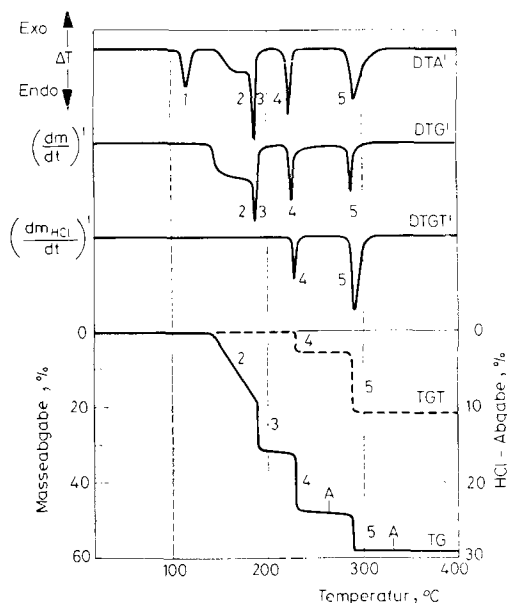


Bild 1. Thermoanalytische Kurven des Abbaus von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei simultaner Gasanalyse. Heizprogramm: quasiisotherm; Tiegel: Labyrinthiegel (quasiisobar)

zur Folge. Um eine weitere konstante Wasserabgabegeschwindigkeit zu gewährleisten, ist eine stetige Erhöhung der Temperatur erforderlich (Arbeitsprinzip). Dieser Prozeß erklärt den endothermen Vorgang 2 als Verdampfung von Wasser in einer nichtisothermen Stufe (Bild 1: TG), die nach Abgabe von 2 mol H_2O pro 1 mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Vorliegen von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ beendet ist (Bild 5).

Unter quasiisothermen und quasiisobaren Bedingungen vollzieht sich die weitere Masseabgabe in den endothermen Vorgängen 3, 4 und 5 (Bild 1) jeweils in getrennten isothermen Stufen bei 190° , 230° und 290° . Im Vorgang 3 erfolgt die Abspaltung von 2 mol H_2O und Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Bild 5). Trotz Vorliegen von nahezu Gleichgewichtsbedingungen führt die Zersetzung des $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Vorgang 4 bei 240° nicht zu formelreinem $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21.4% Mg, 62.7% Cl, 15.9% H_2O), da die H_2O -Abspaltung stets mit einer HCl-Entbindung gekoppelt ist (Bild 1: TGT', DTGT'). Dies wurde auch unter temperaturdynamischen [3, 11] und unter Bedingungen des isobaren Abbaus bei reduziertem Druck [10] beobachtet. Nach Ablauf dieser Reaktion ($\Delta m_{\text{gesamt}} = 48.7\%$) liegt ein Zersetzungsprodukt vor, welches unter «eigener Atmosphäre» im Gebiet 240 bis 290° thermisch beständig ist. Zusammensetzung: 22.6% Mg, 63.0% Cl, 14.4% H_2O ; formal: $20 \text{MgCl}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; Molverhältnis Mg : Cl = 1 : 1.9 (vgl. auch Bild 5). Das Röntgeninterferenzsystem (Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen) ist identisch mit dem in der Literatur für $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angegebenen Daten [14]. Die Existenz des formalreinen $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muß jedoch aus oben genanntem Grund in Frage gestellt werden.

Der endotherme Vorgang 5 führt in isothermer Stufe bei 290° ($\Delta m_{\text{gesamt}} = 58.4\%$) unter vorwiegend HCl-Abspaltung (Bild 5) zu basischem Magnesiumchlorid, welches im Temperaturgebiet 290 bis 420° ebenfalls thermisch stabil ist. Auf die Existenz eines stabilen Zwischenzustandes bei thermoanalytischem Abbau nach einer Gesamtmasseabgabe von 58 bis 60% wurde schon früher [2, 3], jedoch ohne nähere Charakterisierung der Substanz hingewiesen.

Nach thermoanalytischen (TG, EGA) und chemisch-analytischen Ergebnissen handelt es sich bei dem Zwischenprodukt aus dieser Stufe des quasiisothermen, quasiisobaren Abbaus um eine Substanz, welche der stöchiometrischen Zusammensetzung des $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$ weitgehend entspricht (Tabelle 1). Ein basisches Magnesiumchlorid dieser Zusammensetzung, erstmals beim Erhitzen von $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im teilweise geschlossenen Rohr bei 265° erhalten [8], wurde im Ergebnis jedoch in Frage gestellt [5]. Aus dem Röntgeninterferenzsystem folgt, daß das Produkt aus dem quasiisobaren Abbau weitgehend im Gitter des $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ [14] kristallisiert. Infolge statistischer Verteilung der Cl^- - und OH^- -Ionen auf den Gitterplätzen und ihrer teilweisen gegenseitigen Austauschbarkeit, besitzt diese Verbindung eine stöchiometrische Existenzbreite [13]. In vorliegendem Fall stellt sich diese Substanz mit einem höheren als bisher beobachteten Cl^- -Überschuß im $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ -Gitter ein.

Die streng isothermen Abbaustufen und das Fehlen von zusätzlichen DTA-Peaks (Bild 1) lassen darauf schließen, daß unter unseren Versuchsbedingungen die Zersetzungsreaktionen der Vorgänge 3, 4 und 5 ohne weitere Schmelz- bzw. Phasen-

Tabelle 1

Analytische Daten des Zwischenproduktes bei 330° aus dem quasiisothermen, quasiisobaren Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Zwischenprodukt 330°	$2 \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$	$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Analyse:				
Mg in %	29.4	29.3	31.7	21.4
Cl in %	58.3	57.1	46.2	62.7
H_2O in %	12.3	13.6	22.1	15.9
$\text{Cl}^- : \text{Mg}^{2+}$	1.36 : 1	1.33 : 1	1 : 1	2 : 1
$\text{Cl}^- : \text{OH}^-$	2.08 : 1	2 : 1	1 : 1	
Masseabgabe bei TA bezogen auf $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:				
Δm_{res} , in %	58.4	59.2	61.7	44.3
mol Cl : mol Mg	0.64	0.67	1.0	0.0
mol H_2O : mol Mg	5.4	5.3	5.0	5.0

wandlungseffekte als wärmekontrollierte Prozesse (nullter Ordnung) unmittelbar aus der festen Phase heraus erfolgen.

Die Annahme der Abspaltung von H_2O bzw. HCl direkt aus dem Festkörper bei den Vorgängen 3, 4 und 5 wird zusätzlich gestützt durch die Beobachtung [4], daß bei Untersuchungen unter temperaturdynamischen Bedingungen die elektrische Leitfähigkeit der Probe lediglich im Gebiet ab 1. DTA-Peak (117°) bis Ende 1. DTG-Effekt erhöht ist (Existenz einer Schmelze mit hoher Ionenbeweglichkeit).

Bei thermischem Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter quasiisothermen Bedingungen im offenen Tiegel (Bild 2), d.h. bei rascher Abführung gasförmiger Produkte und damit stark erniedrigtem $p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{HCl}$ über der Substanz ist es möglich, die Abspaltung von 2 mol H_2O und Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Bild 5) bereits vollständig bei einer Temperatur unterhalb der inkongruenten Schmelze (117°) unmittelbar aus dem Festkörper zu erwirken (Bild 2: DTA' und TG, Vorgang 2). Ein dem Vorgang 1 entsprechender endothermer DTA-Peak bei 117° bleibt aus. Er tritt nur dann auf, (Bild 6: DTA', Vorgang 1) wenn infolge höherer Abbau- und Aufheizgeschwindigkeit die Temperatur in der Substanz überhöht wird und bei 117° ein Teil des noch nicht zersetzten $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Die restliche H_2O -Abspaltung aus der Schmelze ist dann mit dem Vorgang 3 gekoppelt.

Bei quasiisothermem Abbau im offenen System (Bild 2) sind im Unterschied zu den Verhältnissen unter analogen quasiisobaren Bedingungen (Bild 1) die Zersetzungstufen als Folge der Dampfdruckverhältnisse deutlich nach niedrigeren Temperaturen verschoben. Die HCl -Abspaltung setzt bereits in Verbindung mit der Dehydratisierung von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im Vorgang 3 ein (Bild 5). In den Temperaturgebieten zwischen den nachfolgenden Zersetzungsperioden liegen Rückstände vor, die sich in der Zusammensetzung von den Produkten aus dem analogen

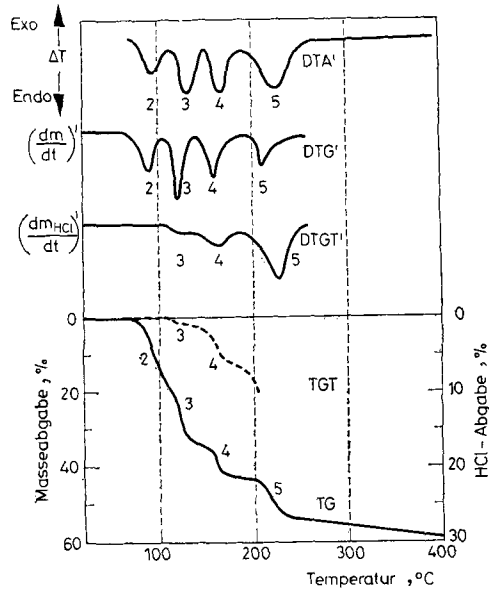


Bild 2. Thermoanalytische Kurven des Abbaus von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei simultaner Gasanalyse
Heizprogramm: quasiisotherm, Tiegel: unbedeckter Tiegel

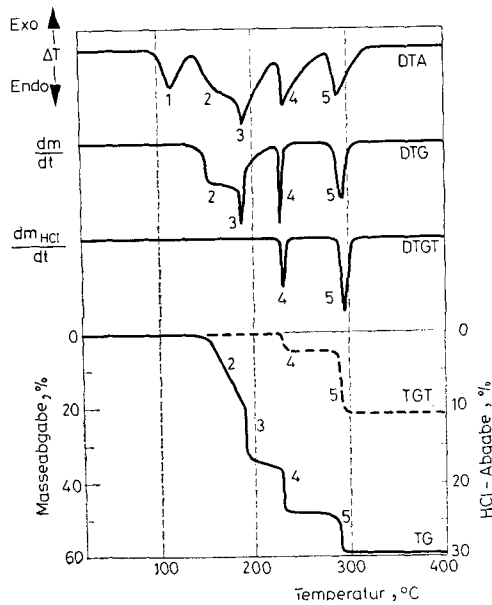


Bild 3. Thermoanalytische Kurven des Abbaus von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei simultaner Gasanalyse.
Heizprogramm: dynamisch; Tiegel: Labyrinthtiegel (quasiisobar)

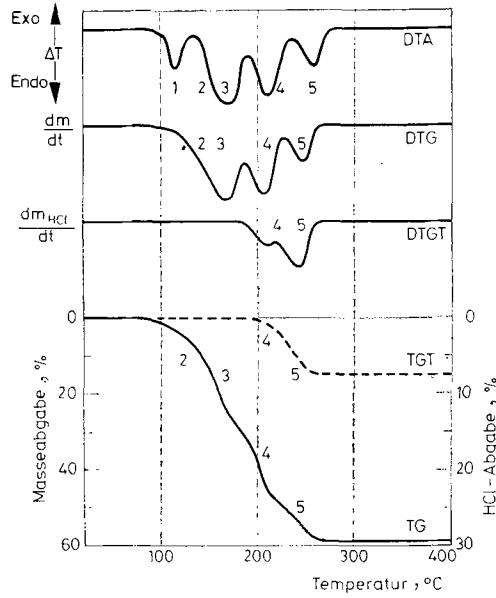


Bild 4. Thermoanalytische Kurven des Abbaus von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ bei simultaner Gasanalyse. Heizprogramm: dynamisch; Tiegel: unbedeckter Tiegel

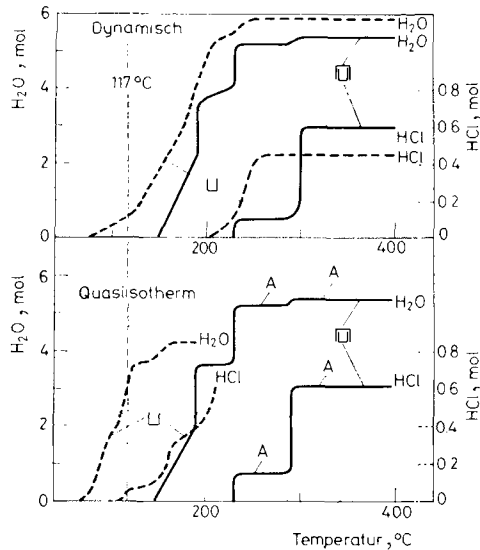


Bild 5. Abgabe von H_2O und HCl beim thermischen Abbau von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur und den Aufnahmebedingungen: Heizprogramm: dynamisch und quasiisotherm; Tiegel: Labyrinthtiegel (quasiisobar) —; unbedeckter Tiegel - - - -

quasiisobaren Abbau unterscheiden, wobei die sich einstellenden Zustände von den Aufnahmebedingungen beeinflusst werden. Die Reaktionen der Vorgänge 4 und 5 sind auch unter diesen Bedingungen noch deutlich getrennt (Bild 2).

Der thermische Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei temperaturdynamischem Aufheizprogramm unter quasiisobaren Bedingungen (Bild 3) führt im Vergleich zur analogen quasiisothermen Arbeitsweise (Bild 1) zu den gleichen Ergebnissen hinsichtlich Lage und Umfang der Zersetzungsstufen (Bild 5). Diese Beobachtung und die Ergebnisse beim temperaturdynamischen Abbau im unbedeckten Tiegel (Bild 4 und 5) belegen sehr deutlich, daß der Zersetzungsverlauf von MgCl_2 -Hydraten im Untersuchungsbereich hauptsächlich von den Dampfdruckverhältnissen in der Gasphase über der Substanz beeinflusst wird. So verschieben sich beim Übergang vom Labyrinthtiegel (quasiisobar) zum unbedeckten Tiegel unter temperaturdynamischen Bedingungen infolge Absenkung der Partialdrucke von H_2O und HCl über der Substanz die Reaktionsstufen stark nach niedrigeren Temperaturen. Weiterhin erscheinen – trotz niedriger Aufheizgeschwindigkeit von $2.5^\circ/\text{min}$ – die mit den Vorgängen 2 und 3 sowie 4 und 5 verbundenen Reaktionen teilweise überlagert.

Zersetzungsbeginn (Vorgang 2) und partielle Zersetzung des Festkörpers bereits vor dem endothermen DTA-Peak (Vorgang 1) sind durch Vorliegen von Ungleichgewichtsbedingungen zwischen Festkörper und Gasphase besonders in oberflächennahen Bereichen der Substanzschüttung infolge raschen Abtransports von H_2O verursacht. Es liegen somit teilweise analoge Zersetzungsbedingungen wie beim Abbau unter quasiisothermen Bedingungen im offenen System vor. Bei dynamischer Temperaturführung vollzieht sich die weitere H_2O -Abgabe im Vorgang 2 besonders im Inneren der Schüttung unter einem höheren H_2O -Partialdruck direkt aus der oberhalb 117° vorliegenden Schmelze. Im Hauptgebiet dieses stark endothermen Vorgangs machen sich zusätzlich noch die Einflüsse der nicht homogenen Temperaturverteilung in der Probe infolge dynamischer Arbeitsweise bemerkbar.

Der Ergebnisvergleich zeigt, daß bei thermoanalytischen Untersuchungen der Zersetzungsablauf von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nur unter quasiisobaren Bedingungen über

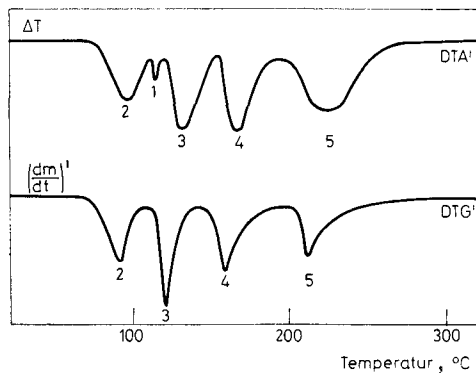
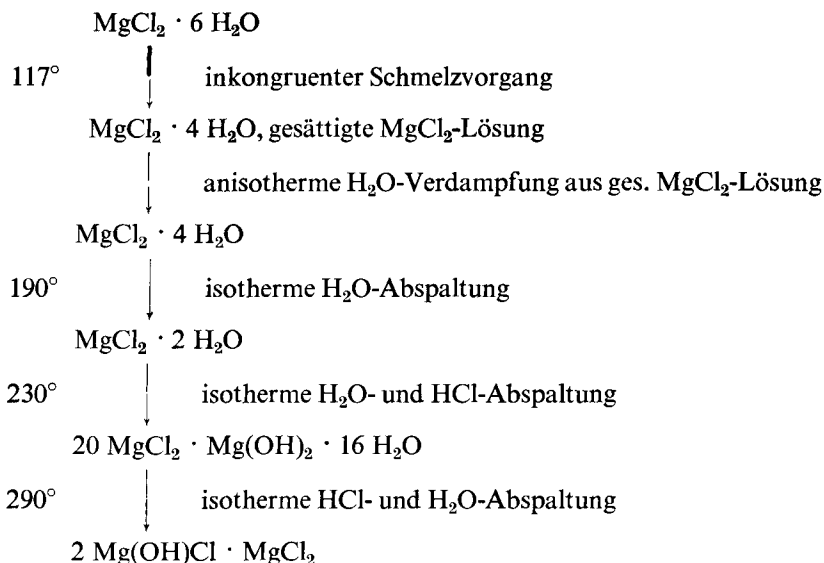


Bild 6. DTA'- und DTG'-Kurven des Abbaus von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter quasiisothermem Heizprogramm im unbedeckten Tiegel. Steuerprogramm: max. 0.7 mg/min , max. 2.5 K/min

definierbare Zwischenverbindungen führt. Für die Zersetzung unter quasiisobaren Bedingungen bei $p = 1$ bar sind nachstehende Vorgänge zu formulieren:



Literaturverzeichnis

1. G. WEHNER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 272 (1953) 201.
2. E. BUZÁGH-GERE, S. GÁL und J. SIMON, Z. Anorg. Allgem. Chem., 400 (1973) 37.
3. K. HEIDE und H. J. EICHORN, J. Thermal Anal., 7 (1975) 397.
4. TSUNEYUKI HOMMA, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., (1975) 1512.
5. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl. Syst.-Nr. 27: Magnesium Teil B S. 114.
6. F. PAULIK und J. PAULIK, J. Thermal Anal., 5 (1973) 253.
7. G. LOMBARDI, For better Thermal Analysis, Publikation des ICTA-Sekretariats, Rom, 1977.
8. Y. KATO und K. TACHIKI, J. Soc. Chem. Ind. Japan Suppl., 31 B (1928) 104.
9. L. G. BERG und N. P. BURMISTROVA, Zh. Neorgan. Khim., 5 (1960) 676.
10. G. GRUBE und W. BRÄUNING, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 44 (1938) 134.
11. L. G. BERG, Differential Thermal Analysis, Vol. 1 Kap. 11, Academic Press, London, New York, 1970, Herausg. R. C. Mackenzie.
12. V. F. ANNOPOLSKI und E. K. BELAJEW, Zh. Fiz. Khim., 46 (1972) 2164.
13. W. FEITKNECHT und F. HELD, Helv. Chim. Acta, 27 (1944) 1480.
14. Index to the Powder Diffraction File 1977, ASTM — Publication Philadelphia.

RÉSUMÉ — On a étudié la décomposition du chlorure de magnésium hexahydraté par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie combinée avec l'analyse des gaz dégagés. On a effectué les examens avec un dérivatographe-Q (entre 20 et 400°, sous une pression de 1 bar) en conditions de chauffage quasi-isotherme et dynamique, en changeant le type de creuset. La température de l'élimination étagée de H_2O et HCl est influencée par le pression

partielle de H_2O et HCl . Suivant les conditions, il est possible d'éliminer deux moles d'eau de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solide ou fondu, en une étape non-isotherme. En conditions quasi-isobares, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ réagit, par étapes isothermes, pour donner $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des chlorures basiques de magnésium stables.

ZUSAMMENFASSUNG — Vergleichende thermoanalytische Untersuchungen der thermischen Zersetzung von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bis 400°C bei $p = 1$ bar unter quasiisothermen und temperaturdynamischen Bedingungen bei simultaner Gasanalyse (EGA) und Variation des H_2O - und HCl -Partialdrucks über der Substanz. Die H_2O - und HCl -Abspaltung erfolgt in Stufen, deren Temperatur vom H_2O - HCl -Partialdruck beeinflusst wird. In Abhängigkeit von den Bedingungen ist die Überführung in $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ direkt aus dem Feststoff oder aus einer Schmelze in einem nichtisothermen Schritt möglich. Die Zersetzung von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vollzieht sich unter quasiisobaren Verhältnissen in weiteren drei isothermen Reaktionen über $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und thermisch stabile basische Magnesiumchloride.

Резюме — Разложение гексагидрата хлорида магния было исследовано с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии в сопряжение с анализом выделенного газа. Исследования было проведены на Q-дериwатографе (область температур $20\text{—}400^\circ$, давление 1 бар) в квазиизотермических условиях и динамическом нагреве при изменении типа тигля. Температура ступенчатого выделения H_2O и HCl зависит от парциального давления H_2O и HCl . Представлялось возможным, в зависимости от условий, удалить 2 моля внешней воды твердого $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или расплава, в неизотермической стадии. В квазиизобарных условиях $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ реагирует стадийноизотермическо до $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и стабильных основных хлоридов магния.