

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG DES  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
UNTER DYNAMISCHEN BEDINGUNGEN – EIN BEITRAG  
ZUR KINETISCHEN ANALYSE  
NICHTISOTHERMER FESTKÖRPERREAKTIONEN

K. HEIDE und H. J. EICHHORN

*Otto-Shott Institute der Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena, DDR*

(Eingegangen am 10. September 1973; in revidierter Form am 3. April 1974)

The decomposition of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  has been studied by thermal analysis and mass spectrometry at atmospheric pressure. The effects on the decomposition of experimental parameters, such as heating rate and sample weight are discussed. The results show that over a wide range of temperature the release of water depends upon the analytical conditions. The mechanism of hydrolysis cannot be influenced by variation of the experimental conditions. The kinetics of this process are determined only by the chemical reactions.

Die Kontrolle und Steuerung technologischer Prozesse zwingt in zunehmendem Maße zu einem vertieften Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge, die während der Stoffumwandlung bei Variation der Temperatur, des Druckes und der chemischen Zusammensetzung im gesamten Reaktionsbereich auftreten. Statistische Gleichgewichtsuntersuchungen können nur bedingt zu einer Aufklärung dieser Zusammenhänge beitragen, da hierdurch nur die Gleichgewichtsphasen und nicht die für die Kinetik der Prozesse oft entscheidenden intermediären metastabilen oder instabilen Phasen erfaßt werden. Zur Lösung dieser Fragen werden in zunehmendem Maße dynamische Analyseverfahren, wie die Thermogravimetrie (TG) und die Differentialthermoanalyse (DTA) eingesetzt.

Während die Theorie nichtisothermer Prozesse bereits in einer relativ allgemeinen Form vorliegt [1, 2], fehlen für die Anwendung dieser Theorien oft entscheidende spezielle Informationen, die eine Übertragung der Formalismen auf die real ablaufenden Prozesse möglich machen. Im folgenden wurde versucht, an einer relativ komplexen Reaktion, der thermischen Zersetzung des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , den Einfluß der Einwaage- und Aufheizgeschwindigkeit auf den komplexen Umbildungsprozeß zu analysieren, um neben den oben genannten allgemeinen Gesichtspunkten Informationen über die Kinetik der  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Zersetzung unter Atmosphärenbedingungen zu erhalten.

Dieser Zersetzungs Vorgang besitzt besonderes Interesse, da mit thermogravimetrischen Messungen allein keine Informationen über den stöchiometrischen Abbau gewonnen werden können, eine Situation, wie sie für viele technologische Prozesse charakteristisch sein kann.

Ziel der Untersuchung ist es, aufzuklären, ob und in welchem Maße der Prozeß der  $H_2O$ - und  $HCl$ -Abspaltung durch Variation der äußeren Parameter und damit die Kinetik der Zersetzung beeinflusst werden kann.

### Apparatives

Voraussetzung für die Lösung des oben aufgezeigten Problems war eine mit einer dynamischen Gasanalyse gekoppelte thermogravimetrische Untersuchung.

Als günstige apparative Lösung bietet sich eine Thermowaage in Kopplung mit einem Massenspektrometer an, da hiermit relativ schnell eine größere Anzahl von Gaskomponenten in Zusammenhang mit dem Gewichtsverlust bestimmt werden kann.

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung des verwendeten Analysensystems.

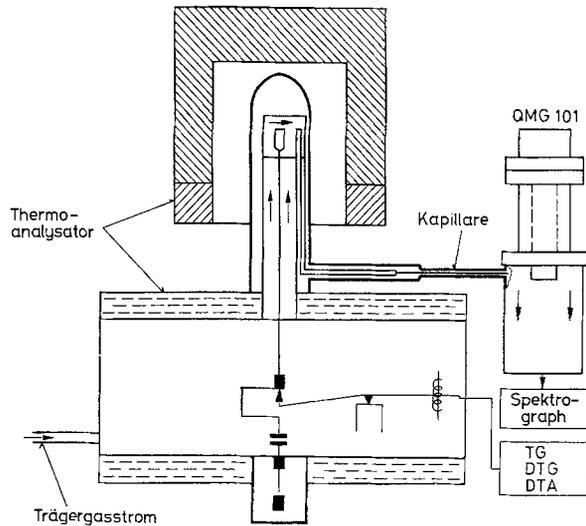


Abb. 1. Prinzip der Kopplung von Thermoanalyse und Massenspektroph

Zur Analyse der unter Normaldruck ablaufenden Zersetzungsreaktionen wird aus dem Raum über der Probe bei Atmosphärendruck kontinuierlich Gas entnommen und über ein spezielles Gaseinlaßsystem in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet.

Die Druckreduktion erfolgt dabei durch eine zweistufige Kombination aus viskosem und molekularem Einlaß, d. h. das Gas strömt viskos durch die Kapillare und molekular über einen Poralkörper in das Hochvakuumsystem des Massenspektrometers, so daß an keiner Stelle eine Entmischung des Gases auftreten kann.

Eine Beheizung schließt Kondensationserscheinungen von Wasser weitgehend aus.

Durch die Wahl geeigneter Analysenbedingungen kann die Zeitverschiebung zwischen dem Freisetzen des Gases in der Probe und der Registrierung durch das Spektrometer vernachlässigbar klein gehalten werden.

Die Aufnahme der DTA – TG-Daten und der Spektren erfolgte unter folgenden Bedingungen (Angaben nach: Empfehlungen für die Mitteilung thermischer Analysendaten. Thermogasanalyse. Anal. Chem., 44, 1972) 3. Empfehlungen für die Mitteilung thermoanalytischer Daten. DTA und TG. Analyt. Chem., 39, 1967, 543.

1.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof; Kristalle, Referenzmaterial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  p.a., Merck Darmstadt. 2. Aufheizgeschwindigkeit ( $^{\circ}/\text{min}$ ): 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 4; 6; 8; 10; 15. 3. Argon, getrocknet, rein; Stickstoff, getrocknet, rein Normaldruck, Strömungsgeschwindigkeit ca. 5 l/h. 4. Mettler-Normaltiegel, Platin. 5. Thermoanalyzer, Mettler, 10 und 100 mg-Bereich, max. Empfindlichkeit 0.01 mg/SKT. 6. Probengewicht: ca. 600 mg, ca. 400 mg, ca. 200 mg, ca. 100 mg, ca. 10 mg, ca. 2 mg. 7. Pt/PtRh-Thermoelemente, Eichung mit ICTA-Standards (Proc. III. ICTA, 1971, Davos). 8. Massenspektrometer, QMG 101, Balzers. 9. Spezialaufsatz über Probe zum Abtransport der Reaktionsgase durch Trägergas, kontinuierliche Gasentnahme durch Kapillare und Gaseinlaßventil (GES 010, Balzers), zeitliche Verzögerung  $<1$  sec.

Die Proben bestanden in jedem Fall aus einzelnen Kristallen, so daß Probleme der Probenaufbereitung bei diesen Untersuchungen nicht zu berücksichtigt werden brauchten.

### Meßergebnisse und Diskussion

Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß unabhängig von den gewählten Analysenbedingungen der Abbau in jedem Fall stufenweise erfolgt und zwar in zwei deutlich getrennten Temperaturbereichen. Im ersten Reaktionsbereich ändert sich das Gewicht um ca. 58%. Dieser Wert ist über einen großen Variationsbereich von Einwaage (vgl. Abb. 2) und Aufheizgeschwindigkeit relativ konstant und liegt deutlich über dem theoretischen Gewichtsverlust von 6 Molen Wasser.

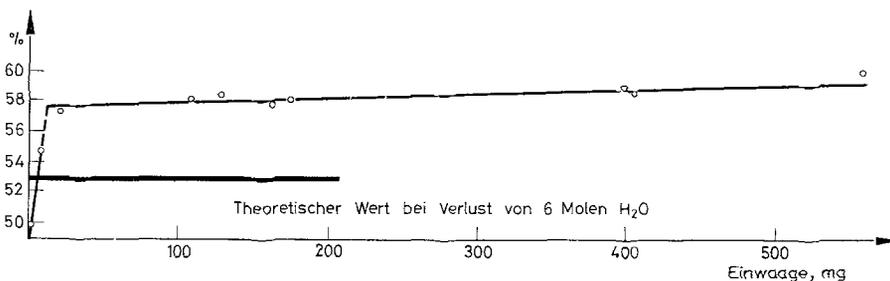


Abb. 2. Abhängigkeit des Gewichtsverlustes im ersten Reaktionsbereich von der Einwaage

Der weitere Abbau erfolgt dann häufig in 2 Stufen in einem größeren Temperaturbereich und wird stärker durch die Aufnahmebedingungen beeinflusst.

Im folgenden soll besonders die Zersetzung bis zu 58% eingehender analysiert

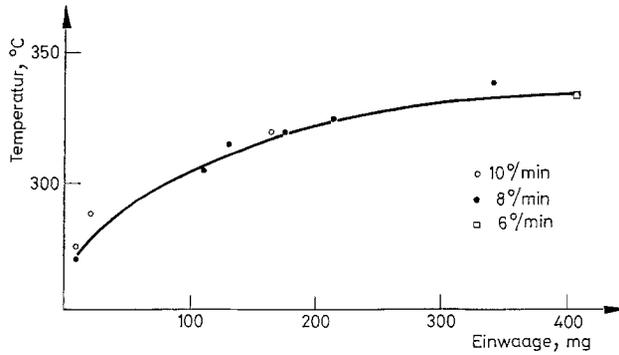


Abb. 3. Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (ca. 58% Gewichtsverlust) von der Einwaage Aufheizgeschwindigkeit 10, 8, und 6°/min. ○ 10°, ● 8°, □ 6°

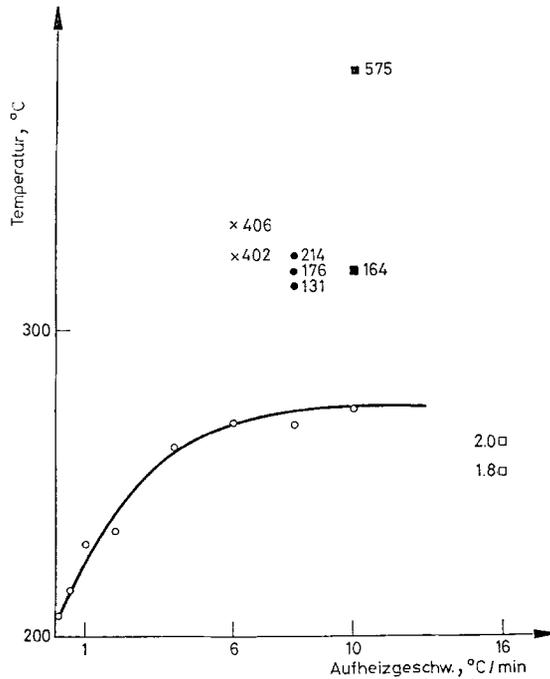
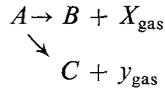


Abb. 4. Abhängigkeit der Reaktionsendtemperatur von der Aufheizgeschwindigkeit (Zahlen an den Meßpunkten geben die Einwaage in mg an). ○ Einwaage ca. 10 mg

werden, da die Kopplung von Wasserabspaltung und Hydrolyse als Modellfall für Reaktionen vom Typ



ein allgemeines Interesse für die Analyse der Kinetik gekoppelter Prozesse besitzt.

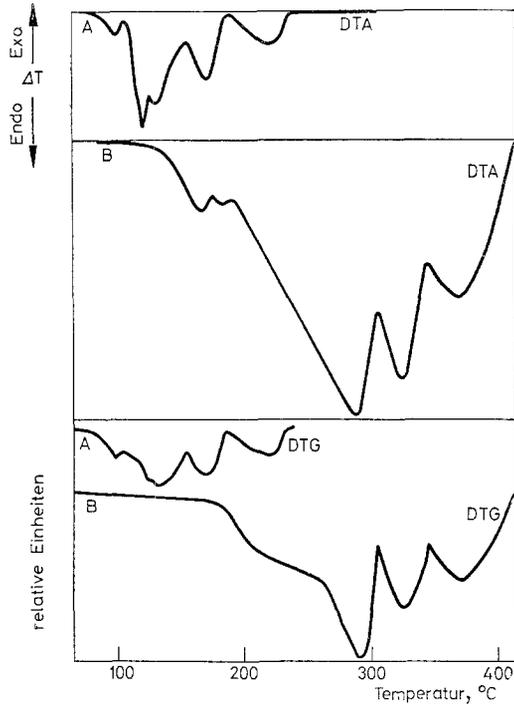


Abb. 5. Thermischer Abbau von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei unterschiedlichen Aufnahmebedingungen (A. Einwaage ca. 10 mg, Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ/\text{min}$ ; B. Einwaage ca. 400 mg, Aufheizgeschwindigkeit  $10^\circ/\text{min}$ )

Durch Veränderung der Analysenparameter (Aufheizgeschwindigkeit und Einwaage) kann die Temperatur, bei der ein Gewichtsverlust von ca. 58% im thermischen Abbau erreicht wird, in überraschend weiten Grenzen variiert werden (vgl. Abb. 3 u. 4), d. h. der Reaktionsablauf erfolgt relativ unabhängig vom Absolutwert der Temperatur. Beachtet man, daß die Extremwerte der Umsetzungstemperatur bis zu 58% bei 210 und  $415^\circ$  liegen, dann ist das ein nachdrücklicher Hinweis auf die Stabilität dieses Zwischenzustandes im gesamten Reaktionsablauf.

Weiterhin zeigt sich, daß diese erste Zersetzung immer nach dem gleichen Mechanismus abläuft. Mehr oder weniger deutlich lassen sich in allen Kurven vier Stufen im Gewichtsverlust nachweisen (vergl. Abb. 5).

Diese Stufen entsprechen in Übereinstimmung mit der Literatur [4] bis zu einem Verlust von ca. 4 Molen Wasser ungefähr den Verhältnissen für die stöchiometrische Abspaltung von  $H_2O$  und damit für die Bildung von Kristallhydraten niederen Wassergehaltes.

Neben diesen für die Entwässerung charakteristischen thermischen Effekten tritt sehr deutlich in der DTA in einem Temperaturbereich von  $110-126^\circ$  ein endothermer Peak auf, der bei erster Betrachtung nicht mit einer sprunghaften Änderung des Gewichts zu verbinden ist. Die Intensität dieses Effektes zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit (vgl. Abb. 6). Bei einer Aufheizgeschwindigkeit kleiner als  $0.5^\circ/\text{min}$  läßt er sich bei Einwaagen von ca. 10 mg nicht mehr nachweisen.

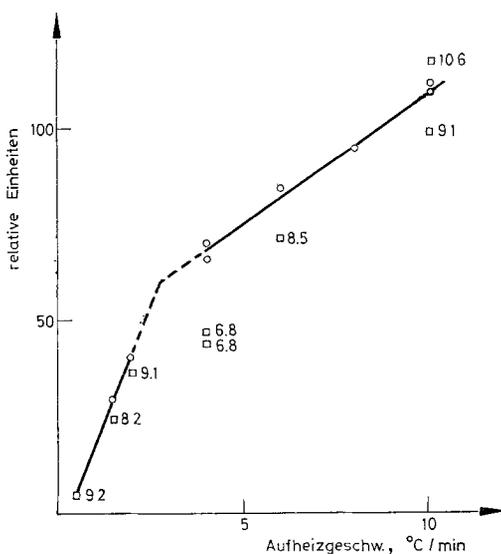


Abb. 6. Abhängigkeit der maximalen Temperaturdifferenz der endothermen Reaktion ( $110-126^\circ$ ) von der Aufheizgeschwindigkeit (□ Zahlen geben die Einwaage umgerechnet in mg an, ○ auf konstante Einwaage 10 mg)

In der Literatur finden sich zu diesem Effekt verschiedene Interpretationen. Nach neueren Untersuchungen von Buzágh und Mitarbeitern [5, 10] soll es sich um einen Schmelzprozeß handeln, der der Zersetzung überlagert ist. Da makroskopisch an entwässerten Einkristallen (ca. 10 mg) keine eindeutigen Schmelzerscheinungen nachgewiesen werden konnten, wurde der Umbildungsvorgang polarisationsoptisch mit einem Heitzischmikroskop direkt beobachtet. Hierbei zeigte sich, daß praktisch gleichzeitig in dem Kristall deutlich sichtbare Lösungsbläschen gebildet werden und dabei die Doppelbrechung (Abb. 7a, b, c) absinkt. Daneben erfolgt eine meist vom Rand ausgehende Trübung (Abb. 8).

Bei schnellerer Aufheizung entweichen diese Lösungen mehr oder weniger gewaltsam aus dem Kristall, um sofort unter Abscheidung einer feinkristallinen Phase zu verdampfen.

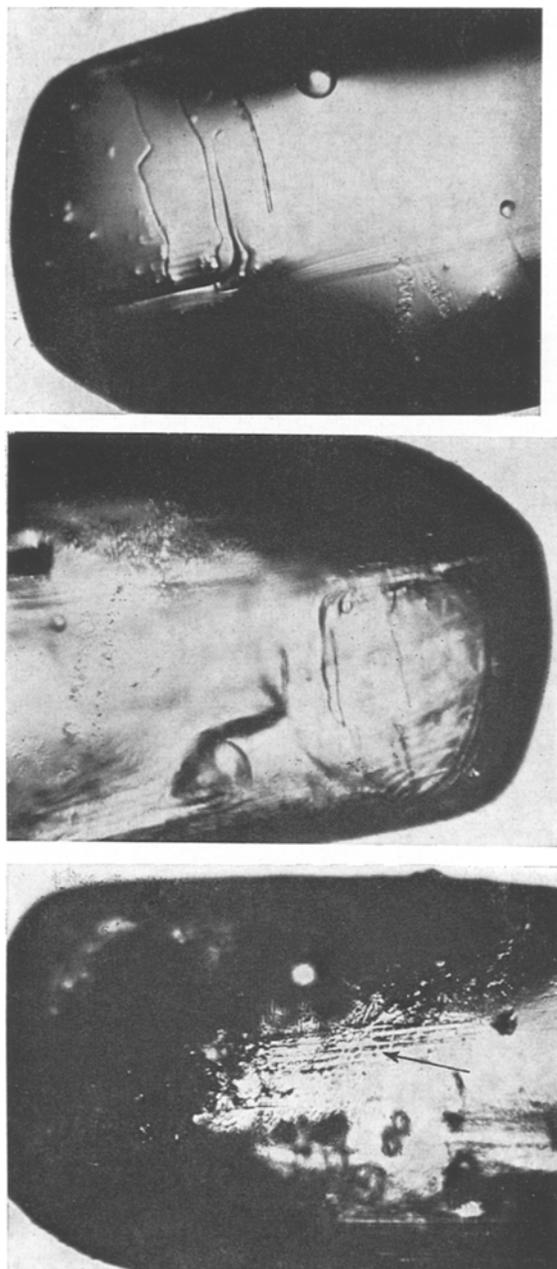


Abb. 7a, b, c. Zersetzung des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter dem Heitzischmikroskop  
Präparat freitragend, seitlich gehalten. Vergrößerung 15fach, ohne Polarisator: a) Zim-  
mertemperatur; b) ca.  $115^\circ\text{C}$ ; c) ca.  $120^\circ\text{C}$ ; Pfeil deutet auf die zellartig angeordneten  
Lösungstropfen im Kristall hin

Somit ist der DTA-Effekt nicht auf einen einfachen Schmelzvorgang, sondern auf eine "inkongruente" Phasenumbildung in eine neue Hydratphase und eine gesättigte Lösung und deren Sieden zurückzuführen.\* Der Siedepunkt einer gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung liegt nach [6] bei  $130.0^\circ$ , die Umbildung des Hexahydrates in Tetrahydrat im Gleichgewichtssystem  $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei  $116.9^\circ$  [6]. Die Aufklärung des Reaktionsprozesses in diesem Temperaturbereich im offenen System machte eine eingehendere thermische Analyse zwischen  $80$  und  $140^\circ$  notwendig. Unter geeigneten Bedingungen ergibt sich, daß dieser Effekt in diesem Fall durch die Überlagerung von 2 Prozessen entsteht (vgl. Abb. 9).

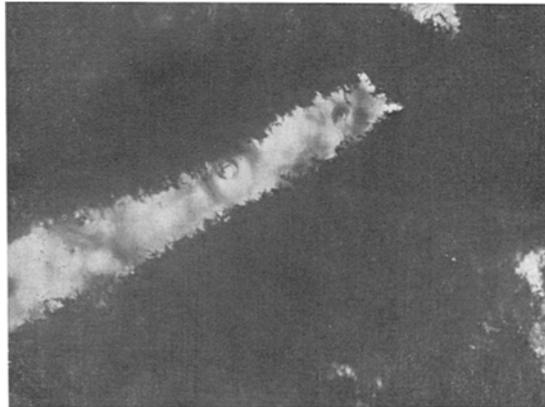


Abb. 8. Vergrößerter Ausschnitt; die Zersetzung erfolgt vom Rande. Einige Lösungstropfen sind zu erkennen. Vergrößerung 150fach ohne Polarisator

Die zyklische Aufheizung und Abkühlung einer Probe von ca. 200 mg zeigt beim Aufheizen mit  $4^\circ/\text{min}$  einen relativ breiten endothermen Effekt zwischen  $110^\circ$  und  $135^\circ$ , der bei der ersten Aufheizung bei ca.  $130^\circ$  von einer scharfen endothermen Reaktion überlagert wird. Beim Abkühlen tritt eine sprungartige Änderung der Temperaturdifferenz bei ca.  $80^\circ$  auf. Bei erneuter Aufheizung läßt sich nur der Effekt bei  $110^\circ - 135^\circ$  nachweisen, wobei sich mit abnehmendem Gewicht die Intensität verringert. Auf Grund der mikroskopischen Befunde und der thermodynamischen Verhältnisse muß der „reversible“ Effekt beim Aufheizen auf die Umwandlung des Hexahydrates in Tetrahydrat mit Verdampfung der gebildeten Lösung und der Effekt beim Abkühlen auf die Kristallisation der übersättigten „Lösung“ zu Hexahydrat zurückgeführt werden.

Die scharfe endotherme Reaktion bei ca.  $130^\circ$  stimmt gut mit der Siedetemperatur einer gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung überein.

\* Nach Abfassung des Manuskriptes wurde die Arbeit von Buzágh-Gere, Gál und Simon [10] bekannt, die bei Analyse unter der eigenen Gasatmosphäre die inkongruente Schmelze von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in der DTA-Kurve nachweisen.

Da bei dem wiederholten Tempervorgang nach der ersten Aufheizung keine kompakten Einkristalle mehr vorliegen, erklärt sich, daß dieser Effekt nur bei der ersten Aufheizung nachweisbar ist. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beobachtet man einen allmählichen Gewichtsverlust der in seiner Gesamtheit weit über die Abgabe von 2 Molen Wasser hinausgeht (Abb. 10). Aus Abb. 10

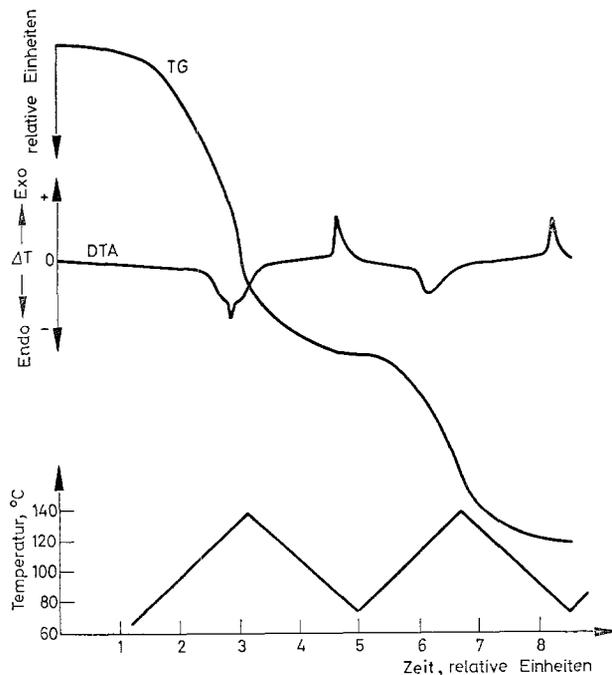


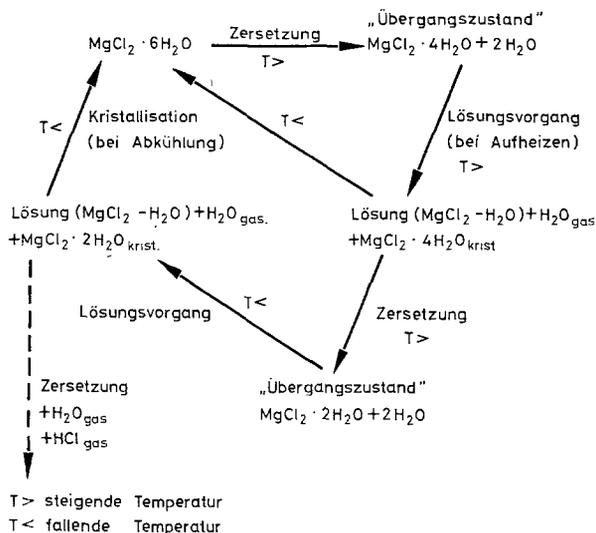
Abb. 9. Überlagerung der Umwandlung und des Verdampfungs- bzw. Siedevorganges im DTA-Effekt zwischen 100 und 140°C. Auf Grund des veränderten Korngefüges ist bei wiederholtem Aufheizen keine makroskopische Lösungsbildung mehr möglich. Es wird nur die Verdampfung registriert. (Ausschnitt des zyklischen Aufheizprogrammes)

ist aber auch zu entnehmen, daß sich der Gewichtsverlust nicht kontinuierlich auf einen Gleichgewichtswert einstellt, sondern daß nach dem Verlust von 2 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  der Gewichtsverlust deutlich geringer wird. Eine ähnliche Stufe läßt sich jedoch weniger ausgeprägt nochmals bei dem Verlust von vier Molen  $\text{H}_2\text{O}$  nachweisen.

Diese Erscheinungen könnten im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Lösungseigenschaften der einzelnen stabilen Hydratphasen verständlich gemacht werden.

Eine quantitative Beschreibung dieser komplizierten Wechselwirkung vom Ausgangsprodukt und Reaktionsprodukt in einem offenen System soll hier nicht im einzelnen dargestellt werden. Das folgende Schema (Tab. 1) gibt lediglich eine

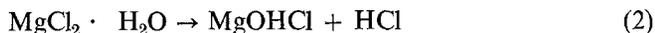
qualitative Beschreibung dieses gekoppelten Reaktionsmechanismus an. Chemisch-analytisch ergab sich, daß bis zu einem Verlust von ca. 42%, d. h. mehr als 4 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $140^\circ$  noch keine  $\text{HCl}$ -Abspaltung auftritt.



Durch die simultane massenspektrometrische  $\text{HCl}$ -Bestimmung konnte nachgewiesen werden, daß die  $\text{HCl}$ -Abspaltung unter Normaldruck unabhängig von Einwaage und Analysenbedingungen mit der "Reaktion III" (vgl. Abb. 11) einsetzt, im deutlichen Unterschied zu der hydrolytischen Spaltung im Hochvakuum [7, 8]. Es zeigt sich, daß in diesem Bereich neben der Entwässerung



die  $\text{HCl}$  Abspaltung



erst dann erfolgen kann, wenn die chemische Umsatzreaktion mindestens bis zum Dihydrat abgelaufen ist. Dabei verschiebt sich der Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der Reaktionszeit stark zu Gunsten der Reaktion (2). Dies deutet alles darauf hin, daß der gesamte Umbildungsvorgang des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bis zu einem Gewichtsverlust von ca. 58% in starkem Maße durch die *chemische* Reaktionskinetik bestimmt wird.

Dadurch wird in überraschend weiten Grenzen ein eindeutiger funktioneller Zusammenhang zwischen der ablaufenden Reaktion und der Temperatur aufgehoben.

Die untere Grenze der  $\text{HCl}$ -Abspaltung liegt nach den Experimenten in Abhängigkeit von den Versuchsparametern zwischen  $140$  und  $190^\circ$ , die obere Grenze bei ca.  $350^\circ$ .

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wird die quantitative Beschreibung der Reaktionskinetik mit dem Formalismus der homogenen Kinetik problema-

tisch. Über die sich hieraus ableitenden Konsequenzen wird ausführlich in anderem Zusammenhang berichtet.

Gleichzeitig ergibt diese Untersuchung einen unmittelbaren Vergleich zu den bisher vorliegenden isothermen Messungen. Es zeigt sich, daß ein Vergleich der

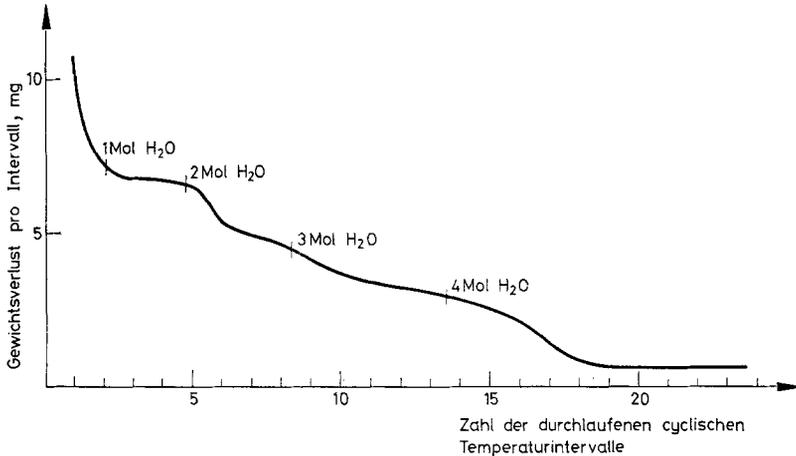


Abb. 10. Darstellung des Gewichtsverlustes in den einzelnen zyklischen Temperaturintervallen über den entsprechenden Intervallen. (Die additiven Gewichtsverluste für die Gesamtwasserabgabe wurde eingezeichnet.)

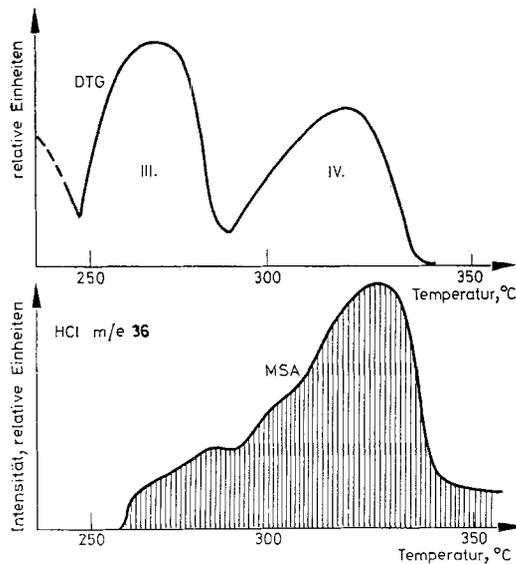


Abb. 11. Massenspektrum mit eingezeichneter DTG-Kurve zur Bestimmung der HCl-Abgabe des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  während der thermischen Zersetzung. Massenintervall 34–37. Empfindlichkeit  $10^{-10}$  A/Torr. Aufheizgeschwindigkeit  $10^\circ/\text{min}$

dynamisch gewonnenen Werte mit einer theoretisch möglichen Extrapolation auf  $\frac{dT}{dt} = 0$  nicht zu identischen Ergebnissen mit der „klassischen“ isothermen Methode führt, d. h. dynamische Methode ist nicht schlechthin eine Erweiterung der isothermen Verfahren, sondern in ihrer Aussage eine selbständige Methode. Damit sind die aus verschiedenen isothermen konstruierten „polythermen“ Phasendiagramme ebensowenig mit den dynamisch gewonnenen Phasendiagrammen zu vergleichen. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache hat verschiedentlich zu Mißverständnissen und scheinbaren Widersprüchen geführt, worauf in anderem Zusammenhang schon Borchert [9] nachdrücklich hingewiesen hat.

### Zusammenfassung

Die Umbildung der Zersetzungsvorgänge von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kann als Modell für die Aufklärung komplizierter Reaktionsabläufe in Festkörpersystemen angesehen werden. Eine Analyse des Einflusses von Versuchsparametern auf die Zersetzung und Hydrolyse ergab, daß ein sehr stabiler Abbaumechanismus vorliegt.

Dadurch wird der eindeutige funktionelle Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur aufgehoben. Mit Hilfe eines spez. thermischen Analysensystems (TG, DTA und Massenspektrometrie) konnte die Kinetik der  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{HCl}$ -Abspaltung verfolgt werden. Der gesamte Abbau wird von einer starken chemischen Kopplung von Reaktant und Reaktionsprodukt charakterisiert, die zu einer relativ temperaturunabhängigen Reaktionsfolge unter entsprechenden Analysenbedingungen führt. Bei der Analyse wurde die Einwaage zwischen ca. 1 mg und 500 mg und die Aufheizgeschwindigkeit zwischen  $0.2^\circ/\text{min}$  und  $15^\circ/\text{min}$  variiert. Eine Extrapolation auf  $\frac{dT}{dt} = 0$  ergab keine Übereinstimmung mit den „klassischen“ thermischen Analysenergebnissen. Die zyklische Aufheizung und Abkühlung einer Probe von ca. 200 mg zeigte mit großer Konstanz beim Aufheizen den schon beschriebenen, mit der Gewichtsänderung konform gehenden endothermen Effekt, aus dem bei der ersten Aufheizung die überlagerte endotherme Reaktion ganz scharf hervortritt. Bei Abkühlung beobachtet man in diesem Temperaturbereich keine Reaktion. Erst bei ca.  $85^\circ$  tritt eine sprunghafte Änderung der Temperatur in der Probe auf.

Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beobachtet man einen allmählichen Gewichtsverlust, der in seiner Gesamtheit weit über die Abgabe von 2 Molen Wasser hinausgeht.

Durch die Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß der Prozeß der  $\text{HCl}$ -Abspaltung in erster Linie ein chemischer Prozeß ist, der in seiner Kinetik in weiten Grenzen von den experimentellen Parametern nicht beeinflusst wird.

### Literaturverzeichnis

1. J. SESTAK, Non-isothermal Kinetics in H. G. Wiedemann "Thermal Analysis". Proc. III. ICTA, 1971, Bd. 2, 3—3. Birkäuser Verlag, Basel, 1972.
2. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HEEK, Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen. Fortschr. Chem. Forschung, 13 3/4 (1970) 601—699.
3. Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. 8. Aufl. Syst.-Nr. 27: Magnesium, Teil B, Lieferung, 4 (1939) 530.
4. G. WEHNER, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 272 (1953) 201—210.
5. E. BUZÁGH-GERE, S. GÁL und J. SIMON in H. G. Wiedemann "Thermal Analysis". Proc. III., ICTA, 1971, Bd. 2, 635—643; Birkhäuser Verlag, Basel, 1972.
6. J. D'ANS, E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 2. Auflage. Springer Verlag, 1949.
7. H. G. LANGER und R. S. GOHLKE, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 4 (1966) 615.
8. H. G. LANGER, Proc. of a Seminar "Some Applications of Thermal Analysis". Cambridge, 1966.
9. H. BORCHERT, Ozeane Salzlagerstätten. Gebr. Bornträger, Berlin (1959).
10. E. BUZÁGH-GERE, S. GÁL und J. SIMON, Z. anorg. allgem. Chem., 400 (1973) 37.

RÉSUMÉ — On a étudié par analyse thermique et spectrométrie de masse la décomposition de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sous la pression atmosphérique. On discute l'influence des paramètres expérimentaux, par ex. la vitesse de chauffage et la prise d'essai, sur la décomposition. Les résultats montrent que le dégagement d'eau dépend des conditions de l'étude dans un large domaine de température. Le mécanisme de l'hydrolyse n'est pas influencé par les conditions expérimentales et seules des réactions chimiques déterminent la cinétique du processus.

ZUSAMMENFASSUNG — Unter dynamischen Bedingungen wurde die thermische Zersetzung des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  thermoanalytisch und massenspektrometrisch unter Normalbedingungen analysiert. Es wurde besonders der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit und des Probengewichtes auf die Entwässerung und die Hydrolyse untersucht. Es ergab sich, daß der Entwässerungsvorgang in relativ weiten Grenzen durch die Analysenbedingungen beeinflusst werden kann. Die Kinetik des Hydrolyseprozesses wird demgegenüber durch die ablaufenden chemischen Reaktionen in relativ weiten Grenzen unabhängig von den äußeren Bedingungen bestimmt.

Резюме — Изучен термораспад  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  атмосферном давлении методами термоанализа и масс-спектрометрии. Обсуждается влияние на термораспад таких параметров эксперимента, как скорость нагрева и количество образца. Показано, что давление воды в широкой области температуры зависит от условий анализа. Условия эксперимента не могут влиять на механизм гидролиза. Кинетика этого процесса определяется только химическими реакциями.