

## Untersuchung von Alkalisalzen mit der STA 449 *F5 Jupiter*<sup>®</sup>

Dr. Alexander Schindler und Dr. Michael Schöneich



### Einleitung

Während analytische Verfahren wie EDX oder ICP-MS detaillierte Analysen chemischer Elemente, wie sie z.B. in einer Salzprobe vorkommen [1], ermöglichen, können thermoanalytische Methoden auch zur Identifizierung und Charakterisierung unterschiedlicher chemischer Verbindungen herangezogen werden. Die simultane thermische Analyse (STA), welche sich auf die gleichzeitige Messung von Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an ein und derselben Probe bezieht, wurde bereits zur Untersuchung von Zementrohstoffen – im Besonderen hinsichtlich des Auftretens und des Einflusses von Alkalisalz-Verunreinigung – eingesetzt [2]. Ein weiteres Beispiel ist der Schmelzvorgang und die spezifische Wärmekapazität des Wärmespeichermaterials (PCM) Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , das mittels DSC untersucht wurde [3].

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit wurden STA-Messungen an NaCl, KCl, herkömmlichem Tafelsalz und sogenanntem Himalaya-Salz durchgeführt, wobei der Schmelzvorgang, das teilweise Verdampfen und die Analyse der Zusammensetzung im Vordergrund stehen. Alkalisalze wie NaCl (Halit) und KCl (Sylvin) spielen eine wichtige Rolle in unserem täglichen Leben. Während NaCl Hauptbestandteil von Tafel- oder Kochsalz ist, wird KCl zum Beispiel im Winter als Streusalz eingesetzt. Das ursprünglich aus Pakistan stammende Himalaya-Salz ist ein Natursalz, das neben NaCl verschiedene Minerale und Oxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält [1], welches für die hellrosa Farbe verantwortlich ist (siehe Foto links oben).



1 NETZSCH STA 449 *F5 Jupiter*<sup>®</sup> mit optionalem automatischen Probenwechsler (ASC)

### Experimentelles

Die Messungen wurden mit der STA 449 *F5 Jupiter*<sup>®</sup> (siehe Abb. 1) durchgeführt. Diese Apparatur, ausgestattet mit einem SiC-Ofen, erlaubt eine maximale Probentemperatur von 1600 °C und kann optional mit einem automatischen Probenwechsler (ASC) und Kopplungstechniken für die Emissionsgasanalyse wie MS, FT-IR oder GC-MS erweitert werden. Der Wägebereich der Waage beträgt 35 g mit einer Auflösung von 0,1 µg über den gesamten Bereich.

Ein weiterer Vorteil der STA 449 **F5 Jupiter**<sup>®</sup> ist die Softwarefunktion **TG-BeFlat**<sup>®</sup>, die Auftriebseffekte automatisch berücksichtigt, sodass für Standarduntersuchungen keine Basislinienmessung mehr notwendig ist.

Die hier verwendeten Messbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

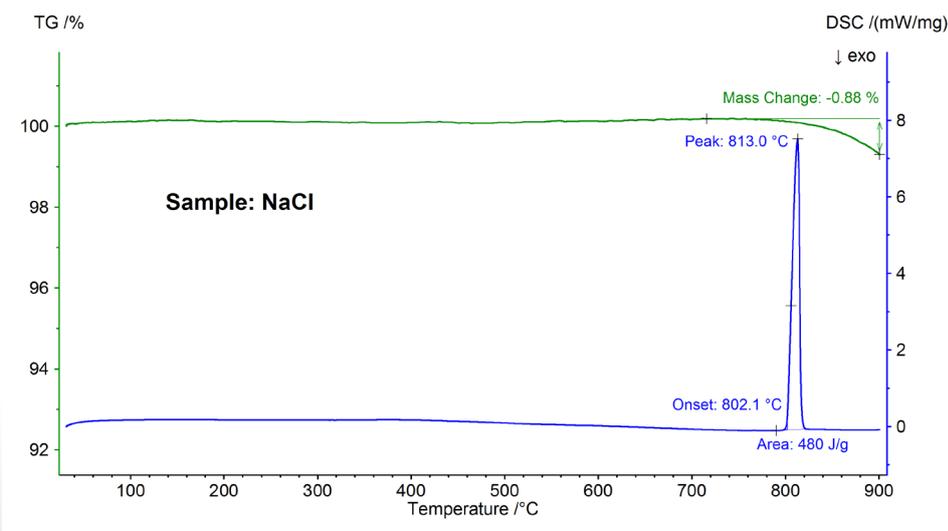
Die Proben NaCl [4] und KCl [5] wiesen beide eine nominale Reinheit von 99,8 % auf, wohingegen für das Tafel- und Himalaya-Salz keine Informationen bezüglich der Reinheit vorlagen. Alle Proben wurde in Form einer dünnen Körnerschicht untersucht, die den Tiegelboden gerade bedeckte; das Probenmaterial wurde weder gemörstert noch verdichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

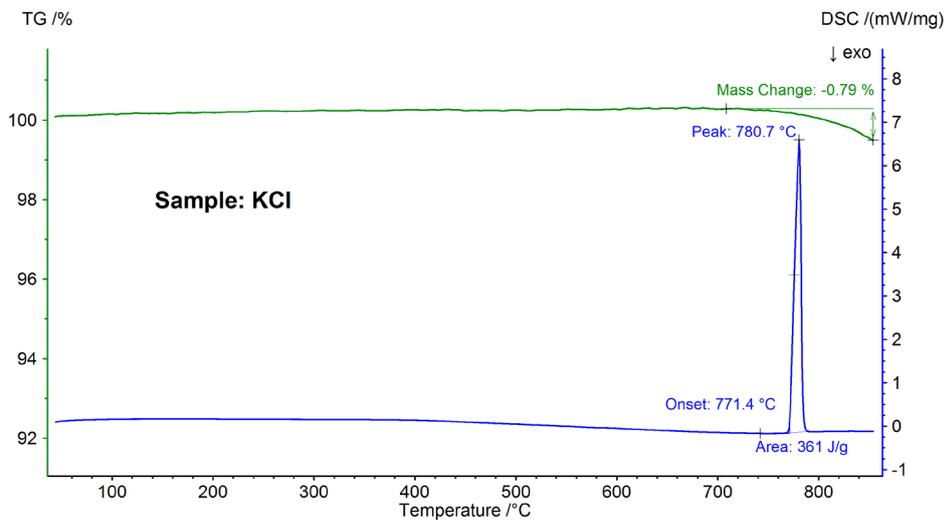
Abbildung 2 zeigt die temperaturabhängige Massenänderung und Wärmeflussrate der Probe NaCl. Bei einer extrapolierten Onsettemperatur von 802,1 °C wurde ein endothermer Effekt mit einer Peaktemperatur von 813 °C und einer Enthalpie von 480 J/g beobachtet, der auf das Schmelzen der Probe zurückzuführen ist. Die Onsettemperatur, die den Schmelzpunkt widerspiegelt, stimmt gut mit dem Literaturwert von 801 °C überein; die Enthalpie von 480 J/g ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für die Reaktionswärme von 484 J/g [6]. Oberhalb von ca. 800 °C konnte ein Massenverlust von 0,9 % beobachtet werden, der dem teilweisen Verdampfen der Probe zuzuschreiben ist.

Tab. 1. Messbedingungen der durchgeführten Messungen

Messbedingungen	
Gerät	STA 449 <b>F5 Jupiter</b> <sup>®</sup>
Probenträger	TG-DSC Typ S
Tiegel	PtRh (0,19 ml)
Heizrate	10 K/min
Probeneinwaagen	23 ± 1 mg
Atmosphäre	N <sub>2</sub>
Spülgasrate	70 ml/min



2 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) und Wärmeflussrate (DSC) der NaCl-Probe

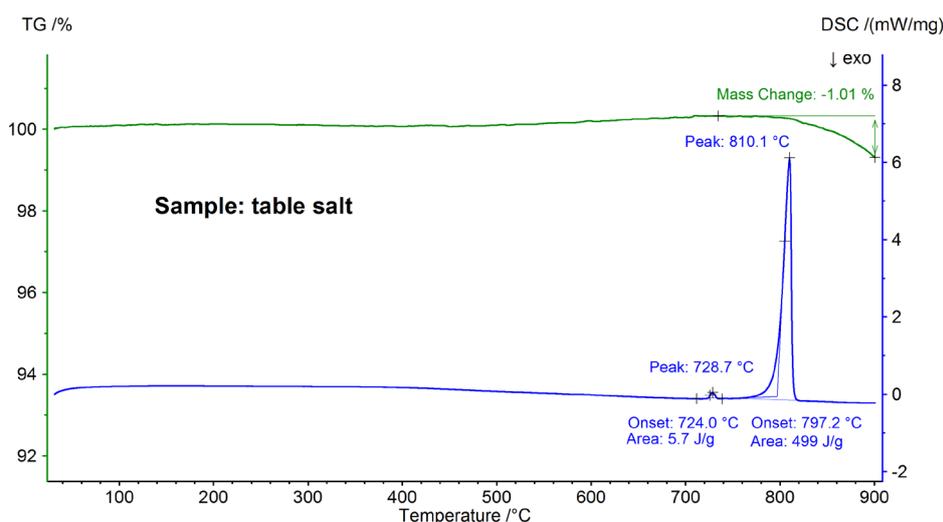


3 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) und Wärmeflussrate (DSC) der KCl-Probe

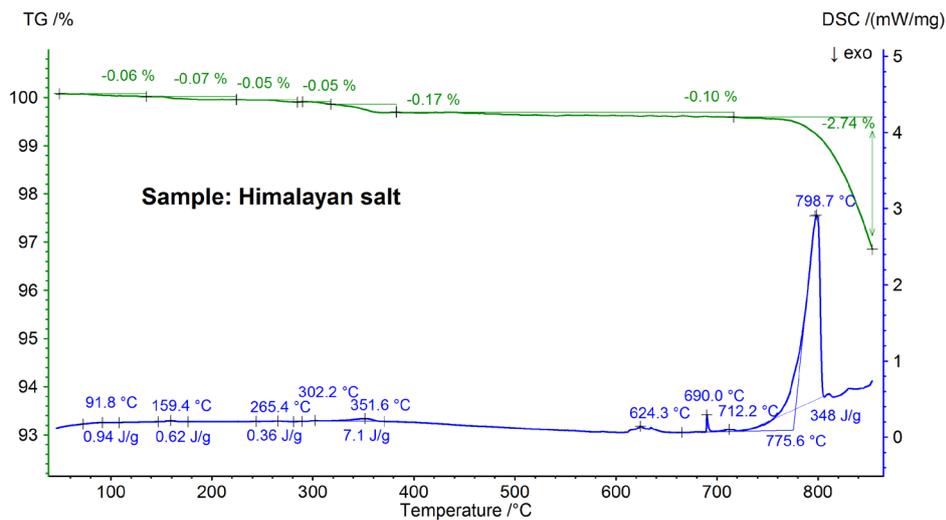
Die STA-Ergebnisse für die KCl-Probe sind in Abbildung 3 dargestellt. Wiederum konnte ein Schmelzen und teilweises Verdampfen beobachtet werden; der bei 771,4 °C detektierte Schmelzpunkt stimmt gut mit dem Literaturwert von 772 °C überein und der Enthalpiewert von 361 J/g ist wiederum in guter Übereinstimmung mit dem in Referenz [6] genannten Wert von 351 J/g.

Abbildung 4 zeigt die für das Tafelsalz erhaltenen Ergebnisse, die sich eindeutig von den Ergebnisse für die reine NaCl-Probe unterscheiden (vergleiche Abbildungen 4 und 2): Der Onset des Haupt-DSC-Peaks tritt bei 797,2 °C auf und liegt somit signifikant unter dem für reines NaCl beob-

achteten Wert von 802,1 °C; ein weiterer endothermer Effekt wurde bei einer extrapolierten Onset-Temperatur von 724 °C detektiert. Die Enthalpie des Hauptschmelzeffekts von 499 J/g ist im gleichen Bereich wie der für reines NaCl beobachtete Wert von 480 J/g; die Enthalpie des ersten Effekts beträgt dagegen nur 6 J/g. Diese Ergebnisse bestätigen, dass es sich bei dem Tafelsalz erwartungsgemäß nicht um reines NaCl handelt; die DSC-Kurve des Tafelsalzes wird typischerweise für binäre Salzmischungen beobachtet [7]. In diesem Fall ist NaI-NaCl mit einer Konzentration von NaI im unteren Prozentbereich der wahrscheinlichste Kandidat [7].



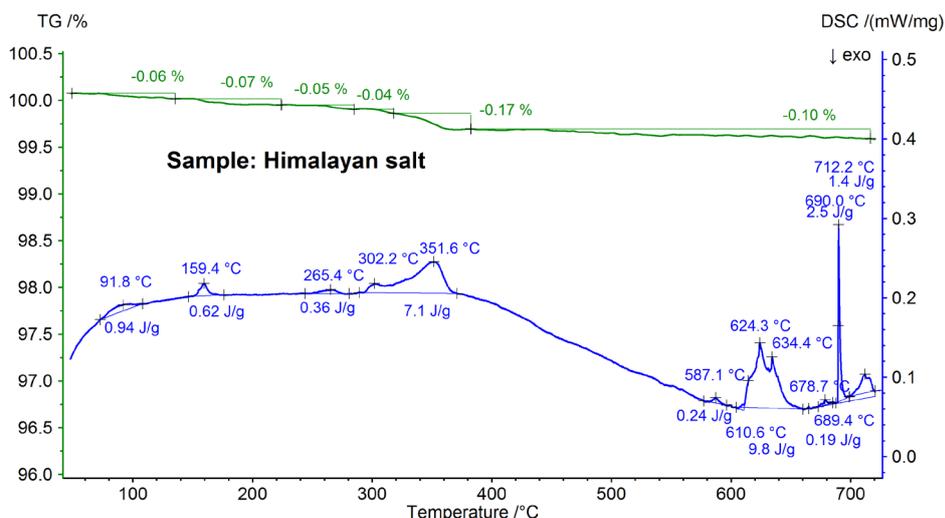
4 Temperaturabhängiger Massenverlust (TG) und Wärmeflussrate (DSC) der Tafelsalzprobe



5a Temperaturabhängige Massenänderung (TG) und Wärmeflussrate (DSC) der Himalaya-Salzprobe

Die für das Himalaya-Salz in Abbildungen 5a und 5b gezeigten STA-Ergebnisse sind noch komplexer als die Messergebnisse für das Tafelsalz. Dies ist bereits an den Massenverluststufen von 0,06 %, 0,07 %, 0,05 %, 0,05 %, 0,17 % und 0,10 % erkennbar, die nur für das Himalaya-Salz unterhalb 700 °C erhalten wurden (Abb. 5b). Unterhalb ca. 400 °C zeigt das DSC-Signal endotherme Effekte, die mit den Massenverluststufen korrelieren und auf diese zurückzuführen sind; Einzelheiten wie Peaktemperaturen und Enthalpien sind der Abbildung 5b zu entnehmen. Der Massenverlust unterhalb von ca. 200 °C ist wahrscheinlich auf die Abgabe von Feuchtigkeit und die Entwässerung von Gips (Mischung aus  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuführen mit einer geschätzten Konzentration im Sub-Prozentbereich. Die Massenverluststufen zwischen ca. 200 °C und 400 °C könnten von der Zersetzung verschiedener Carbonate stammen, während die Massenverluststufe im Bereich von 450 °C auf die Entwässerung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zurückzuführen sein könnte. Für weitere Interpretationen der Massenverluststufen wäre eine Emissionsgasanalyse

sicherlich sehr hilfreich [8]. Auch das DSC-Ergebnis oberhalb ca. 580 °C ist sehr komplex (see Abb. 5b): Es wurden mindestens sieben endotherme DSC-Effekte detektiert. Der Hauptpeak bei 799 °C geht höchstwahrscheinlich wieder auf eine binäre NaCl-reiche Mischung wie NaI-NaCl, KCl-NaCl [7] oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -NaCl [7, 9] zurück, von der auch der DSC-Peak bei 712 °C herrühren könnte. Man kann davon ausgehen, dass die restlichen DSC-Effekte zwischen 580 °C und 720 °C den Schmelzvorgängen unterschiedlicher Jodide, Chloride, Carbonate oder Sulfate sowie Mischungen aus diesen mit NaCl oder KCl zuzuschreiben sind [7, 10]. So könnte beispielsweise der DSC-Peak bei 587 °C auf  $\text{CaI}_2$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , der scharfe Peak bei 690 °C auf KI und der Peak bei 679 °C auf eine strukturelle Umwandlung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10] zurückzuführen sein. Weitere Einzelheiten wie Peaktemperaturen und -enthalpien sind aus der Abbildung 5b ersichtlich. Der Massenverlust des Himalaya-Salzes von 2,74 % oberhalb 700 °C (siehe Abb. 5a), der wiederum von der teilweisen Verdampfung herrührt, ist beträchtlich höher als bei den anderen untersuchten Proben.



**5b** Temperaturabhängiger Massenverlust (TG) und Wärmeflussrate (DSC) der Himalaya-Salzprobe (Teilansicht in vergrößerter Darstellung)

### Zusammenfassung

Die Messungen an NaCl, KCl, Tafelsalz und Himalaya-Salz mit der STA 449 *F5 Jupiter*<sup>®</sup> haben gezeigt, dass diese Apparatur gut geeignet ist, um Substanzen wie Alkalisalze und deren Mischungen zu untersuchen. Besonders das DSC-Signal, das Schmelzprozesse und andere Phasenumwandlungen deutlich widerspiegelt, erlaubt die Untersuchung von Phasendiagrammen mittels Schmelztemperaturen und sogar -enthalpien. Das TG-Signal zeigt nicht nur das Verdampfen einer Probe, sondern auch Massenverluststufen aufgrund der Zersetzung, z.B. von Verunreinigungen, die in einigen Fällen identifiziert und quantifiziert werden können.

### Literatur

[1] S. Yalcin and I.H. Mutlu, Structural Characterization of Some Table Salt Samples by XRD, ICP, FTIR and XRF techniques, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 121, 2012, p.50-52  
 [2] V. K. Klassen and E. P. Ermolenko, Problem of Impurity of Salts of Alkali Metals in Cement Raw Materials, *Middle-East Journal of Scientific Research* 17 (8), 2013, p. 1130-1137  
 [3] T. Bauer, D. Laing and R. Tamme, Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material, *International Journal of Thermophysics* 33, 2012, p.91-104

[4] Caesar & Loretz GmbH, Herderstr. 31, D-40721, Germany  
 [5] Euro OTC Pharma GmbH, Edisonstr. 6, D-59199 Bönen  
 [6] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.  
 [7] FTSalt – FACT Salt Phase Diagrams, Ecole Polytechnique de Montreal, available at [http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/FTSalt/FTSalt\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/FTSalt/FTSalt_Figs.htm)  
 [8] A. Schindler, G. Neumann, A. Rager, E. Füglein, J. Blumm and T. Denner, A novel direct coupling of simultaneous thermal analysis (STA) and Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113, 2013, p.1091-1102, freely available at <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-013-3072-9>  
 [9] K. Iwasawa, S. Yamaguchi and M. Maeda, Phase Relation and Thermodynamic Properties of NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> System as a Basic System for Secondary Fly Ash in Incineration Processes of Municipal Wastes, *Materials Transactions* 42, 2001, p. 2480-2486  
 [10] D'Ans Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer Verlag, Berlin, 1967