

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G.,  
Marl (Kreis Recklinghausen)

## Die Anreicherung sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ionenaustausch\*

Von

**R. WICKBOLD**

Mit 3 Textabbildungen

*(Eingegangen am 23. Mai 1959)*

Kleine Kieselsäurekonzentrationen in Wässern bestimmt man colorimetrisch, wobei man die Silicomolybdänsäure bildet und sie entweder als solche im ultravioletten Spektralbereich mißt oder sie zum Silicomolybdänblau reduziert, dessen Absorption im Sichtbaren gemessen wird. Die Erfassungsgrenze variiert mit der Ausführungsform und der angewendeten Meßeinrichtung, sie dürfte aber allgemein  $20 \mu\text{g/l}$  kaum unterschreiten. Die in modernen Entsalzungsanlagen aufbereiteten Kesselspeisewässer enthalten jedoch Kieselsäure in der Größenordnung von  $1-10 \mu\text{g/l}$ . Ihre Erfassung ist ohne vorherige Anreicherung nicht möglich. Im folgenden wird über ein derartiges Verfahren berichtet.

Nach dem von uns gewählten colorimetrischen Verfahren werden 40 ml Wasserprobe angewendet, die man mit den nötigen Reagentien versieht und auf 50 ml auffüllt. Die oben angegebene Grenze der zuverlässigen Messung bedeutet, daß die 40 ml Wasser etwa  $1 \mu\text{g SiO}_2$  enthalten sollen. Da wir mit Wässern zu rechnen haben, die zuweilen nur  $1 \mu\text{g SiO}_2/\text{l}$  enthalten, hatten wir also eine 20fache Anreicherung anzustreben. Wir bedienten uns des Ionenaustausches und gewannen verschiedene Vorteile gegenüber dem nur auf den ersten Blick einfacheren Eindampfen der Proben. Denn dieses würde eine ziemlich komplizierte Apparatur erfordern, da man Glas als Gerätematerial ausschließen müßte. Bei größeren Probearien, wie wir sie zu bearbeiten haben, käme man außerdem mit einer solchen Apparatur nicht aus. Der geringe apparative Aufwand für den Ionenaustausch gestattet hingegen, die Zahl der Einheiten dem Bedarf beliebig anzupassen.

Es ist naheliegend, den Ionenaustausch in der Form anzuwenden, wie sie in den großtechnischen Entsalzungsanlagen verwirklicht ist: Man gibt das praktisch nur noch geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  enthaltende Wasser über einen stark basischen Anionenaustauscher, der in Form der freien Base vorliegt. Anschließend eluiert man die Belegung mit verdünnter Natronlauge. Eine analytische Anwendung ähnlicher Art beschreiben

---

\* Herrn Professor Dr. ROBERT KLEMENT zum 60. Geburtstag gewidmet.

E. G. BROWN u. T. J. HAYES<sup>1</sup>, denen so die Trennung der Kieselsäure von Natriumalginat gelang. Sie konnten die mit der Eluierlösung unvermeidlich eingeschleppten Kieselsäuremengen vernachlässigen, da sie im Vergleich mit den von ihnen zu bestimmenden Konzentrationen noch tragbar waren. In unserem Falle ist die Relation jedoch wesentlich ungünstiger. Wir würden mit der Natronlauge ein Mehrfaches der zu

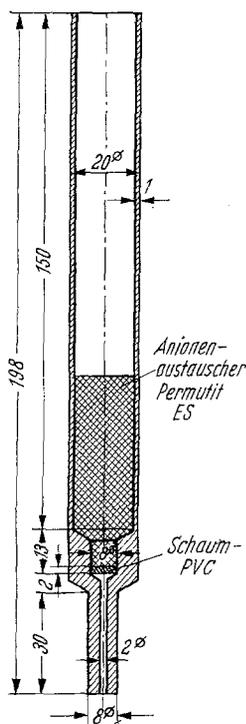


Abb. 1. Austauschersäule zum Anreichern von Kieselsäurespuren. Material: Plexiglas

bestimmenden Kieselsäuremengen einbringen. Weiter spricht gegen diese Arbeitsweise, daß die Bindung zwischen Austauscher und Kieselsäure nur locker ist und daß sie anscheinend nicht momentan erfolgt. Die Kieselsäure wird daher nicht — um in der Terminologie der Säulenchromatographie zu sprechen — in einem schmalen Adsorptionsband aufgenommen, sondern verteilt sich mehr diffus in der Säule. Um die quantitative Aufnahme sicherzustellen, muß man daher entweder die Lösung sehr langsam durchgeben oder eine verhältnismäßig große Säule anwenden. Da ein größeres Austauschervolumen aber auch größere Mengen Eluierlösung und Washwasser bedingen, wird so der angestrebten Anreicherung wieder entgegengewirkt. Wir schlagen daher einen anderen Weg vor.

Wir geben zu der Wasserprobe Flußsäure und bilden so die Fluorokieselsäure  $H_2SiF_6$ , die als zweibasische mittelstarke Säure vom Anionenaustauscher sehr fest gebunden wird. Dadurch kommen wir mit wenig Austauscher aus, womit auch die Volumina an Eluierlösung und Washwasser klein bleiben. Außerdem können wir die Austauschersäule mit hoher Durchflußgeschwindigkeit betreiben. Da wir bei diesem Spuren-

verfahren ohnehin Glasgeräte ausschließen müssen, bedeutet die Anwendung der Flußsäure keine zusätzliche Belastung. Wir verwenden Filterrohre aus Plexiglas, in denen auf einem kleinen Pfropfen aus PVC-Schaumstoff die Austauscherschicht liegt, und zwar 10 ml des stark basischen Anionenaustauschers Permutit ES. Das Ablaufrohr ist mit einem Gummischlauch verbunden, der einen Quetschhahn trägt. Die Maße der Säule sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Für die festzulegende Vorschrift war zunächst zu prüfen, wieviel Flußsäure man den Wasserproben zusetzen muß. Es war zu erwarten, daß die Bildung der Fluorokieselsäure eine Mindestkonzentration und ihre quantitative Aufnahme in den Austauscher eine Höchstkonzentration

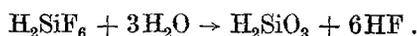
an Flußsäure bedingen. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der hierzu angesetzten Versuche. Wir verwendeten die bereits beschriebene Säule. Der Austauscher befand sich in der Chloridform.

Durch Verdünnen einer Wasserglaslösung mit entkieselem Wasser bereiteten wir uns ein Wasser, das genau 20 µg SiO<sub>2</sub>/l enthielt. Je Versuch wurden hiervon 5 l angewandt.

Wie Tab. 1 zeigt, werden je Liter Wasser 80–200 mg Flußsäure benötigt. Die Ergebnisse bestätigen außerdem, daß die Bedingungen bezüglich Austauschervolumen und Durchflußgeschwindigkeit richtig gewählt worden sind.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen machten wir eine interessante Beobachtung. Das im Austauscher festgelegte Fluorosilicat

neigt zu hydrolytischer Zersetzung. Wäscht man den Austauscher mit reinem Wasser, so wird der Komplex nach und nach vollständig zerlegt:



Die Kieselsäure und ein Teil des Fluorids werden ausgewaschen. In unserem Falle kann man zwar auf das Auswaschen der Säule ganz verzichten und damit Kieselsäureverluste vermeiden. Für eine allgemeinere Anwendung, beispielsweise um Kieselsäurespuren neben Phosphat zu bestimmen, schien es uns aber angebracht, den unerwünschten Auswascheffekt etwas näher zu untersuchen. Wir fanden, wie zu erwarten war, daß ein Zusatz von Salzsäure der Hydrolyse entgegenwirkt. Natürlich ist auch hier ein

Zuviel zu vermeiden, da sonst das Fluorosilicat durch Chlorid verdrängt wird. Tab. 2 gibt darüber nähere Auskunft.

Tabelle 1. *Aufnahme von Fluorosilicat in einem Anionenaustauscher in Abhängigkeit von der HF-Konzentration*  
Filtersäule: 10 ml Permutit ES in der Chloridform; Probelösungen: Je 5 l Wasser mit 20 µg SiO<sub>2</sub>/l; Durchflußgeschwindigkeit: 5 l/Std

mg HF/l zugesetzt	µg SiO <sub>2</sub> (als H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ) im Austauscher gebunden
20	26—39
40	82—94
60	96—98
80	100—100
140	100—101
200	100—100
300	90—91
500	60—72
1000	15—30

Tabelle 2. *Behandlung einer Fluorosilicat-Belegung mit salzsauren Waschlösungen*  
Filtersäule: 10 ml Permutit ES, Chloridform, mit 100 µg SiO<sub>2</sub> (als H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) belegt. Menge der Waschlösung: 1 l; Durchflußgeschwindigkeit: 5 l/Std

Waschlösung Normalität an HCl	pH der Waschlösung	µg SiO <sub>2</sub> (als H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ) im Austauscher verblieben
0,1	1,07	0
0,01	2,02	15
0,005	2,35	78
0,003	2,55	100
0,002	2,73	100
0,001	3,00	100
0,0006	3,24	100
0,0004	3,40	76
0,0003	3,52	64
0,0002	3,70	6
0,0001	4,00	0

Die Waschlösung ist demnach auf  $p_H$  2,5–3,2 einzustellen. Zweckmäßig wäscht man mit 0,001 n Salzsäure.

Den hydrolytischen Zerfall des Fluorosilicats kann man andererseits heranziehen, um die Kieselsäure wieder aus dem Austauscher herauszulösen. Wir fanden, daß hierzu eine gesättigte Borsäurelösung noch besser geeignet ist als Wasser allein, weil damit die primär gebildete Flußsäure zu Fluoroborsäure gebunden wird. Die Bruttoreaktion auf dem Austauscher wäre demnach zu formulieren:



Es ist zweckmäßig, die Borsäurelösung einige Zeit auf den Austauscher einwirken zu lassen. Man kommt dann mit wenig Eluierlösung und wenig Waschwasser aus.

Eluat und Waschwasser werden mit den zur Anfärbung notwendigen Reagentien auf 50 ml aufgefüllt. Wenn man von 1 l Probe ausgegangen ist, hat man damit die gewünschte 20fache Anreicherung erzielt. Da man auch ohne größere zeitliche Belastung mehr Probe anwenden kann, läßt sich die Anreicherung wenn nötig noch weiter treiben.

Der apparative Aufwand ist gering. Wir ließen uns 6 Plexiglassäulen aus Vollmaterial drehen, so daß wir eine Serie von 6 Proben parallel bearbeiten können. Hochgestellte Flaschen aus Polyäthylen nehmen die Proben auf. Sie sind mit Polyäthylenrohren und Stopfen mit den Filtersäulen verbunden. Das Wasser läuft durch Heberwirkung den Filtern zu. Den Durchfluß regelt man am Quetschhahn der Säulen.

Auf das colorimetrische Verfahren, das an die Anreicherung anschließt, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Wir arbeiten nach der von F. G. STRAUB u. H. A. GRABOWSKI<sup>3</sup> veröffentlichten Methode.

Besondere Sorgfalt muß auf die Reinigung des Austauschers und der Reagentien gelegt werden. Hierzu sollen einige Einzelheiten mitgeteilt werden.

### 1. Reinigung des Austauschers

Die offenbar bei der Herstellung in den Anionenaustauscher hineingelangten kleinen Kieselsäuremengen müssen vor der ersten Inbetriebnahme gründlich herausgelöst werden, da sie sonst über viele Analysen hinweg Anlaß zu erhöhten Blindwerten geben. Wir lassen 24 Std lang normale Flußsäure einwirken, waschen kurz aus und lassen weitere 24 Std mit gesättigter Borsäurelösung stehen. Dann wird gründlich ausgewaschen. Die langen Einwirkungszeiten sollen gewährleisten, daß auch das Innere der Körper, das nur durch Diffusion zugänglich ist, durchgreifend entkieselt wird. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird auf diese Weise der Austauscher absolut blindwertfrei.

### 2. Entkieseltes Wasser

In Jenaer Glasgeräten destilliertes Wasser enthält etwa 30  $\mu\text{g}$   $\text{SiO}_2/\text{l}$ , das in unserem Laboratorium zur Verfügung stehende entsalztes Wasser kann bis zu 10  $\mu\text{g}$   $\text{SiO}_2/\text{l}$  enthalten. Es empfiehlt sich daher, das zum Ansetzen der Lösungen, insbesondere aber das zur Kontrolle des Reagentienblindwertes benötigte Wasser

völlig zu entkieseln. Wie schon weiter oben ausgeführt wurde, eignet sich hierzu ein stark basischer Anionenaustauscher in Form der freien Base, sofern die Säule ausreichend dimensioniert ist. Wir geben unser entsalztes Wasser über ein Filter, das 300 ml Permutit ES enthält. Die Durchflußgeschwindigkeit halten wir bei etwa 1 l/Std und können so zwischen zwei Regenerationen einige Kubikmeter völlig entkieseltes Wasser herstellen.

### 3. Die Reinigung der Flußsäure

Obwohl die Lieferfirmen für analysenreine Flußsäure 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> einen relativ hohen Grenzwert für Fluorokieselsäure (0,25 bzw. 0,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) angeben, ist der tatsächliche Gehalt sehr viel niedriger. Mit einer eigens hierzu ausgearbeiteten Methode fanden wir in einer Sendung 40 mg  $\text{SiO}_2/\text{kg} = 0,01\%$   $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Für unsere Zwecke ist diese Menge jedoch noch zu hoch. Wir würden damit je Liter Wasserprobe 15  $\mu\text{g}$   $\text{SiO}_2$

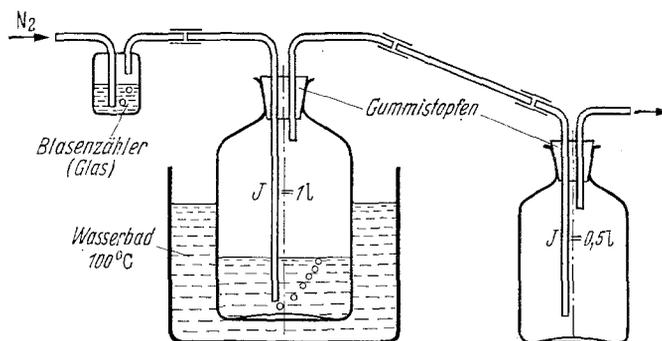


Abb. 2. Flußsäure-Destilliergerät aus Polyäthylen

einschleppen, also mehr, als normalerweise die Probe selbst enthält. Daher sahen wir eine Reinigung durch Destillation vor. Es gelang uns, mit einfachen Mitteln eine Destillationsapparatur zu erstellen, die in Abb. 2 wiedergegeben ist. Sie wurde aus handelsüblichen Polyäthylenspritzflaschen zusammengebaut. In ihr wird eine auf 36<sup>0</sup>/<sub>0</sub> HF eingestellte Säure im lebhaften Stickstoffstrom destilliert. Die Destillationsblase steht in einem siedenden Wasserbad. Die als Blase dienende Flasche und das abgehende Rohr sind mit einem Tuch zur Wärmeisolierung umwickelt. Diese einfache Apparatur hat allerdings keine große Leistung und eine relativ geringe Trennwirkung. Bei einem Stickstoffstrom, den man am Blasenzähler so einstellt, daß man zwar noch einzelne Blasen sieht, sie aber nicht mehr zählen kann, destillieren in 8 Std etwa 100 g Säure über. Wenn etwa die Hälfte der eingesetzten Menge übergegangen ist, bricht man ab. Den Blaseninhalt, in dem sich die Fluorokieselsäure anreichert, verwendet man für andere Zwecke, während das Destillat ein zweites Mal destilliert wird. Hierbei wird wiederum nur die Hälfte übergetrieben. Durch diese doppelte Destillation gelang es uns, den Ausgangsgehalt von 40 über 8 auf 1 mg  $\text{SiO}_2/\text{kg}$  zu senken. Mit der über mehrere Tage laufenden Prozedur stellen wir uns jeweils einen Jahresbedarf her. Diese zusätzliche, über die ganze Zeit gesehen aber tragbare Arbeit müssen wir einstweilen in Kauf nehmen, da unsere Bemühungen, einschlägige Firmen für die Herstellung einer hochgereinigten Flußsäure zu gewinnen, bis jetzt erfolglos geblieben sind.

Das von H. STEGEMANN<sup>2</sup> mitgeteilte Verfahren zur Gewinnung siliciumfreier Flußsäure dürfte, sofern gasförmiger Fluorwasserstoff zur Verfügung steht, ebenfalls geeignet sein. Eigene Erfahrungen hierzu liegen jedoch nicht vor.

Tab.3 gibt einige Ergebnisse wieder, die wir bei der Untersuchung gestellter Wässer fanden.

In dem uns interessierenden Bereich von 1–10  $\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$  kann man also mit etwa  $\pm 10\%$  Fehler rechnen. Der parallel zu den Versuchen mit 1 l entkieselttem Wasser gelaufene Blindversuch ergab 1,5  $\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$ . Er wurde bei den Bestimmungen in Abzug gebracht.

Tabelle 3. Belegzahlen für das Anreicherungsverfahren

$\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$ gegeben	$\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$ gefunden
1	1,0–1,1
3	2,8–3,0
5	4,6–4,8
10	9,6–10
20	20–20
25	24–25
50	50–50

Schließlich sei in Abb.3 eine praktische Anwendung, und zwar die analytische Überwachung eines technischen Mischbettfilters gezeigt.

Normalerweise bricht man den Filterlauf ab und regeneriert, wenn 10  $\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$  erreicht werden. In diesem Falle wurde das Filter etwas länger betrieben, um den Durchbruch deutlich zu machen. Wir erhielten, wie man sieht, eine typische Durchbruchskurve, die ebenfalls die Brauchbarkeit des Verfahrens bestätigt.

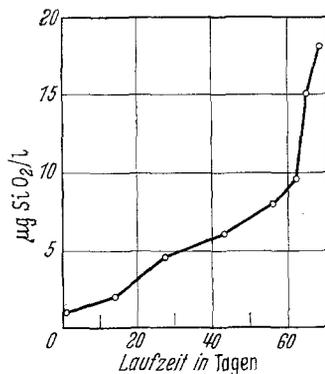


Abb.3. Überwachung eines technischen Mischbettfilters bis zum Durchbruch der Kieselsäure

*Etwas 1 n Flußsäure.* Durch doppelte Destillation (siehe Text) wird eine 36%ige Säure erhalten, von der 56 g auf 1000 g mit entkieselttem Wasser verworfen werden.

*Gesättigte Borsäurelösung.* Man löst 50 g Borsäure p.a. ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) in 1000 ml entkieselttem Wasser und gießt vom ungelöst bleibenden Rest ab.

### Arbeitsvorschrift für die Anreicherung von Kieselsäurespuren

#### Benötigte Geräte

*Austauschersäulen aus Plexiglas* (siehe Text), mit je 10 ml eines stark basischen Anionenaustauschers, z. B. Permutit ES.

*Polyäthylenflaschen*, 5 l Inhalt; desgl. 50 ml Inhalt.

#### Reagentien

*Entkieseltes destilliertes bzw. entsalztes Wasser* (siehe Text).

*5%ige Salzsäure*, durch Destillation einer auf 20% gestellten Säure p.a. und Verdünnen mit entkieselttem Wasser hergestellt. In Polyäthylenflaschen aufzubewahren.

#### Arbeitsweise

*Erste Inbetriebnahme der Austauschersäule* (siehe auch Text). Man spült 10 ml des in Wasser gequollenen Anionenaustauschers in die Säule, senkt den Flüssigkeitsspiegel bis zur Oberfläche des Austauschers und gibt 50 ml 1 n Flußsäure in die Säule. Bei langsamem Durchfluß ( $\sim 1$  Tropfen/sec) wird bis auf 1 cm oberhalb des Austauschers abgelassen. Dann schließt man den Quetschhahn und läßt für 24 Std stehen. Danach wäscht man mit 200 ml entkieselttem Wasser nach. In der gleichen für die Flußsäure beschriebenen Weise gibt man 50 ml Borsäurelösung auf, läßt

teilweise durchlaufen und beläßt den Rest ebenfalls 24 Std in der Säule. Schließlich wäscht man mit 500 ml entkieselttem Wasser aus. Der Austauscher muß noch in die Chloridform gebracht werden (siehe unten).

*Regeneration der Säule (des Austauschers).* Man gibt 50 ml 5%ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 3–5 Tropfen/sec über die Säule und wäscht mit 200 ml entkieselttem Wasser nach.

*Vorbereitung der Wasserprobe.* In einer Polyäthylenflasche gibt man zu einer Wasserprobe von 1 l etwa 7,5 g 1 n Flußsäure und mischt durch Schütteln. Werden mehrere Liter Wasser eingesetzt, so ist der Zusatz an Flußsäure entsprechend zu erhöhen.

*Anreicherung der Kieselsäure.* Aus der Polyäthylenflasche läßt man die Lösung in die Austauschersäule fließen. Mit dem Quetschhahn wird die Durchflußgeschwindigkeit so geregelt, daß 1 l in etwa 20–25 min durchläuft. Der Ablauf wird verworfen.

*Eluieren der Kieselsäure.* Man läßt die Säule völlig leerlaufen. Dann schließt man den Quetschhahn, gibt 5 ml Borsäurelösung auf das Filter, rührt die Austauscher-masse in der Lösung mit einem PVC-Stäbchen auf und spült dieses kurz mit entkieselttem Wasser ab. Nachdem man 15 min gewartet hat, läßt man das Eluat in eine 50 ml Polyäthylenflasche ab, an der man bei 50 ml eine Marke angebracht hat. Man wäscht gleichzeitig mit 30 ml entkieselttem Wasser in kleinen Portionen nach. Das etwa 35–40 ml betragende Eluat wird nach einem der üblichen colorimetrischen Verfahren angefärbt und gemessen.

*Aufbewahrung.* Bis zur nächsten Bestimmung bewahrt man den Austauscher in der Säule im regenerierten Zustand unter entkieselttem Wasser auf und schließt die Säule mit einem Gummistopfen.

### Zusammenfassung

Es wird über ein Anreicherungsverfahren für Kieselsäurespuren aus technisch entsalztem Wasser berichtet. Man bildet die Fluorokieselsäure und bindet sie an einen Anionenaustauscher. Durch Umsetzung mit Borsäure wird die Kieselsäure aus dem Komplex und damit aus dem Austauscher freigesetzt. Sie kann im Eluat, nunmehr stark angereichert, in üblicher Weise colorimetrisch bestimmt werden.

### Literatur

<sup>1</sup> BROWN, E. G., u. T. J. HAYES: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 522; vgl. diese Z. **147**, 389 (1955). — <sup>2</sup> STEGEMANN, H.: Diese Z. **154**, 267 (1957). — <sup>3</sup> STRAUB, F. G., u. H. A. GRABOWSKI: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 574 (1944).

Dr. R. WICKBOLD, Chemische Werke Hüls A.-G., Marl, (Kreis Recklinghausen)