

# Gegenstromelektrolytische Stofftrennung in dünnen Flüssigkeitsschichten

B. A. BILAL

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1791—1794 [1969]; eingegangen am 7. August 1969)

Es wird eine Anordnung beschrieben, in der die gegenstromelektrolytische Stofftrennung in einer dünnen Elektrolytschicht stattfindet. Die Eigenschaften der Anordnung hinsichtlich der Trennschärfe und Trennleistung, sowie die Verwendungsmöglichkeiten insbesondere für Anreicherungen im Bereich hoher Salzkonzentration werden mitgeteilt.

Eine Stofftrennung durch Gegenstromionenwanderung läßt sich optimal durchführen, wenn die angewandte Trennsäule sowohl eine hohe Bodenzahldichte als auch eine große Trennleistung besitzt. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die Abhängigkeit dieser beiden Eigenschaften von der spezifischen Kühlleistung  $N$  und dem Querschnitt  $q$  der Trennsäule gezeigt. Während eine hohe spezifische Kühlleistung die Möglichkeit bietet, die Strömungsgeschwindigkeit bis zu einem optimalen Wert zu steigern und damit die maximale Bodenzahldichte zu erzielen, steigt die Trennleistung der Trennsäule proportional dem Produkt  $q \cdot N^{1/2}$ .

In einem Vergleich wurde dort außerdem gezeigt, wie ein Kapillartrennrohr gegenüber einem gekamerten Trog mittlerer Größe eine um den Faktor 3–4 höhere Bodenzahldichte aufweist, seine Trennleistung aber um 2–3 Größenordnungen kleiner ist.

Eine Möglichkeit, die Trennleistung einer Kapillarsäule zu vergrößern, bestände in der Parallelschaltung mehrerer Kapillarrohre. Dies setzt aber ein Höchstmaß an die Konstanz des Querschnittes aller Kapillaren voraus. Das ist deshalb erforderlich, da sonst in den weiteren Kapillaren der Strömungstransport und in den engeren der elektrische Transport überwiegt. In keinem der beiden Fälle wäre dann das Gegenstromgleichgewicht erfüllt. Da der Durchfluß in einem Rohr der vierten Potenz seines Radius proportional ist, würden auch die in den bestkalibrierten Kapillaren noch vorhandenen minimalen Abweichungen zu erheblichen Störungen führen.

Eine zwischen zwei parallelen Platten strömende Flüssigkeitsschicht ist gegen die Variation der Schichtdicke weniger empfindlich. Hier ist der

Durchsatz nur der dritten Potenz der Schichtdicke proportional. Diese Tatsache sowie die Möglichkeit, den Trennsäulenquerschnitt auf einfache Weise vergrößern zu können, veranlaßten zur Entwicklung einer Anordnung, in der die Gegenstromelektrolyse in einer solchen kapillaren Elektrolytschicht stattfindet.

## 1. Kühl- und Trennleistung eines Elektrolytschichtsystems

Für den Wärmetransport  $\dot{Q}$  zwischen einer Elektrolytschicht mit der Temperatur  $T_s$  und dem Kühlmittel mit der Temperatur  $T_k$  durch eine Kühlplatte der Fläche  $F$  und der Dicke  $x$  gilt

$$\dot{Q} = \frac{F(T_s - T_k)}{1/\alpha_1 + x/\lambda + 1/\alpha_2} \text{ cal s}^{-1}. \quad (1)$$

Darin bedeutet  $\lambda$  [cal cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>] die Wärmeleitfähigkeit des Kühlplattenmaterials und  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  [cal cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>] die Wärmeübergangszahlen von der Elektrolytschicht zu der Kühlplatte bzw. von der Kühlplatte zum Kühlmittel. Will man einen Vergleich mit der Kühlleistung eines Kapillartrennrohres erhalten, so genügt es (gleiche Materialien und Strömungsformen vorausgesetzt), wenn die Wärmeleitung in der Kühlplatte betrachtet wird. Gleichung (1) vereinfacht sich dann zu

$$\dot{Q} = \lambda \cdot F \cdot (T_s - T_k) / x \text{ cal s}^{-1} \quad (2)$$

und es ergibt sich bei einer Elektrolytschichtdicke  $d$ , die von zwei Kühlplatten gekühlt wird, eine spezifische Kühlleistung

$$N = 2 \lambda (T_s - T_k) \cdot 4,18 / d x \text{ Watt cm}^{-3}, \quad (3)$$

wobei 4,18 ein Umrechnungsfaktor von Kalorien in Watt ist.

Das Verhältnis der spezifischen Kühlleistung einer solchen Anordnung zu der einer Kapillare läßt sich

<sup>1</sup> K. WAGENER u. B. A. BILAL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1352 [1966].



	Elektrolytschicht	Trog	Kapillare
Freier Querschnitt [cm <sup>2</sup> ]	$8 \cdot 10^{-1}$	8	$8 \cdot 10^{-3}$
$N_{\max}$ [Watt cm <sup>-3</sup> ]	160	1–2	160
(bei $\Delta T_{\max} = 50^\circ\text{C}$ und $\lambda_{\text{Glas}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ )	(bei $x = 2 \text{ mm}$ u. $d = 0,25 \text{ mm}$ )	(empirisch ermittelt)	(bei $R_a = 3,7 \text{ mm}$ )
$q \cdot N^{\frac{1}{2}}_{\max}$ [Watt cm] <sup>1/2</sup>	$\approx 10$	$\approx 8-11$	$< 0,1$

Tab. 1. Vergleich der Kühl- und Trennleistung verschiedener Trennsäulentypen.

durch den Ausdruck

$$\frac{N_{\text{Schicht}}}{N_{\text{Kapillare}}} = \frac{R_i^2 \ln(R_a/R_i)}{d x} \quad (4)$$

leicht übersehen, wobei  $R_i$  und  $R_a$  der Innen- bzw. Außenradius der Kapillare ist.

Eine Anordnung, in der  $d = 0,25 \text{ mm}$  und  $x = 2 \text{ mm}$  ist, besitzt somit die gleiche spezifische Kühlleistung wie eine Kapillare, deren  $R_i = 0,5 \text{ mm}$  und  $R_a = 3,7 \text{ mm}$  ist. Die Trennleistung aber, die dem Produkt  $q \cdot N^{1/2}$  proportional ist, ist in diesem Falle um den Faktor  $q_{\text{Schicht}}/q_{\text{Kapillare}}$  vergrößert. Die Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen einem Elektrolytschichtsystem, einem gekammerten Trog mittlerer Größe und einem Kapillarrohr.

Man sieht, daß die gleich große spezifische Kühlleistung es ermöglicht, in der Elektrolytschichtanordnung die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie in einer Kapillare anzuwenden, die Trennleistung aber ist um das Hundertfache vergrößert und entspricht damit der eines Troges mittlerer Größe. Ist der effektive Diffusionskoeffizient in einer solchen Anordnung nicht größer als in einer Kapillare, dann kann man erwarten, daß sie etwa gleich hohe Bodenzahldichte aufweist.

## 2. Experimentelles

Die Hauptschwierigkeit bei der Entwicklung der neuen Trennsäule bestand darin, ein quer zur Strömungsrichtung überall einheitliches Strömungsprofil des Elektrolyten zu erhalten. Dies setzt eine senkrecht zu der Strömungsrichtung sehr konstante Elektrolytschichtdicke voraus. Mehrere Anordnungen, in denen der Elektrolyt (ähnlich wie in den Apparaturen für Durchflußionophorese) zwischen zwei horizontal liegenden Platten durchströmte, zeigten eine geringe Bodenzahldichte (4–6 Böden/cm). Der effektive Diffusionskoeffizient lag in der Größenordnung  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und war somit um eine Größenordnung höher als im Kapillartrennröhr. Farbige Ionen wurden der Trennung unterworfen, um das Strömungsprofil sichtbar zu machen. Dieses zeigte

beachtliche Ungleichmäßigkeiten, die den hohen Betrag des effektiven Diffusionskoeffizienten erklären.

Abbildung 1 zeigt eine Anordnung<sup>2</sup>, in der dieser Nachteil durch intensive konvektive Quervermischung (d. h. Vermischung senkrecht zu der Strömungsrichtung) beseitigt ist. In ihr befindet sich die Elek-

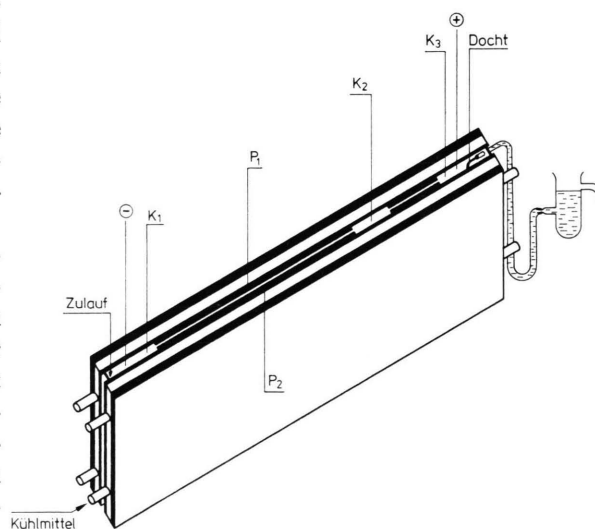


Abb. 1. Anordnung zur gegenstromelektrolytischen Stofftrennung in dünnen Flüssigkeitsschichten.

trolytschicht zwischen zwei plangeschliffenen parallelen senkrecht stehenden, unten und an den beiden Seiten festverklebten Kühlplatten  $p_1$  und  $p_2$ . Die Kühlung der beiden Platten, die aus Glas oder Oxidkeramik sein können, erfolgt dadurch, daß sie als Wandungen zweier Kühlungskammern (s. Abb. 2) fungieren. Vertiefungen<sup>3</sup> an entsprechenden Stellen

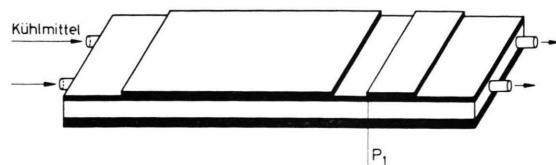


Abb. 2. Kühlsystem.

<sup>2</sup> DBP-Anmeldung Nr. P 16 42 791.1.

in  $p_1$  und  $p_2$  bilden bei der zusammengesetzten Trennsäule die Elektrodenkammern  $K_1$  und  $K_3$  sowie die Vorratskammer  $K_2$ . Mit Hilfe des in der Höhe verstellbaren Überlaufgefäßes läßt sich jede gewünschte Füllhöhe in der Trennsäule einstellen.

Liegt ein gegen Elektrodenkontakt unempfindliches Gemisch vor, so kann man unmittelbar die in Abb. 1 gezeigte Zelle verwenden. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses Stromstärke/Durchlaufrate läßt sich jeder gewünschte Konzentrationswert des zu trennenden Gemisches in der Zelle einstellen (vgl. <sup>1</sup> und <sup>4</sup>). Unter den gewählten Betriebsbedingungen gibt man soviel des Gemisches in die Zelle ein, daß die sich ausbildende stationäre Ionenverteilung von der Kammer  $K_1$  ausgehend bis in die Strecke zwischen  $K_2$  und  $K_3$  reicht. Der Hauptteil dieser Strecke muß jedoch, damit eine Selbststabilisierung stattfindet, salzfrei bleiben.

Muß das fragliche, zu trennende Ionengemisch vor Elektrodenkontakt geschützt werden, so hat man zwischen  $K_1$  und  $K_2$  noch eine weitere Produktkammer einzubringen, wobei die Elektrodenkammer  $K_1$  sowie die Strecke zwischen ihr und der neuen Kammer mit einem geeigneten Schutz elektrolyten gefüllt werden muß.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einiger Testversuche mit der beschriebenen Trennsäule. In einem Gemisch aus den in ihren Beweglichkeiten sich wenig voneinander unterscheidenden Rubidium- und Cäsiumionen wurde Rubidium angereichert. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Ergebnisse eines Anreicherungsversuches, bei dem eine Ausführung der beschriebenen Trennsäule benutzt wurde, in der Diaphragmen aus Nylongaze in einem Abstand von 1 cm vorhanden waren. Die Dicke der Elektrolytschicht betrug in ihr 1 mm.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Füllhöhe [cm]	5	1	4
Dicke der Elektrolytschicht [mm]	0,25	0,25	1
Zulauftrate [ml/h]	20	4	40
Stromstärke [mA]	100	21	180
Trennfaktor	4,3	8	19,5
Bodenzahldichte $\Delta n/\Delta x$ [cm <sup>-1</sup> ]	14,6	21	30
$D_{\text{eff}}$ nach $\Delta n/\Delta x = V_L/D_{\text{eff}}$ [cm <sup>2</sup> /s]	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$

Tab. 2. Ergebnisse einiger Testversuche ( $V_L$  = Strömungsgeschwindigkeit).

### 3. Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der neuen Trennsäule

Die Vorteile dieser vertikalen Anordnung gegenüber der horizontal liegenden werden im folgenden zusammengefaßt:

1. Die Gravitationskonvektion, d. h. der Auftrieb der spezifisch leichteren warmen Lösung in der Mitte der Elektrolytschicht und das Herabsinken an den abgekühlten Wandungen, diese Konvektion ist genau senkrecht zum Gegenstromprozeß gerichtet. Dadurch findet eine intensive Quervermischung statt, so daß die Nachteile des verbeulten Strömungsprofils beseitigt werden.

2. Die eventuell entstehenden Gasblasen in der Elektrolytschicht bleiben nicht mehr eingeschlossen, sondern können leicht aus diesem offenen System entweichen.

3. Es besteht die Möglichkeit einer Messung des Konzentrationsprofils längs der Säule.

4. Die Anordnung ist bezüglich der zu verarbeitenden Elektrolytmenge anpassungsfähig. Durch Verringern der Füllhöhe lassen sich auch kleine Substanzmengen mit einer nicht allzu geringen Konzentration über die gesamte für die Trennung ausnutzbare Säulenlänge verteilen. Außerdem ist bei kleiner Füllhöhe die Möglichkeit einer Verzerrung des Strömungsprofils von vornherein kaum mehr gegeben, so daß die Trennschärfe der Anordnung zunimmt.

Die Ergebnisse der Tab. 2 zeigen, daß die beschriebene Elektrolytschicht-Trennsäule eine mit der eines Kapillartrennrohres vergleichbare Bodenzahldichte besitzt. Ihre Trennleistung aber ist um zwei Größenordnungen höher. Dadurch ist es nun möglich, große Substanzmengen in relativ kurzer Zeit mit hoher Trennschärfe in einer Stufe zu trennen. Der störungsfreie Verlauf des Trennprozesses in der neuen Anordnung, bedingt durch die Betriebssicherheit des offenen Systems, führt effektiv zu einer höheren Anreicherung als in dem Kapillartrennrohr. Die in den beiden Säulentypen ausgezeichnete hohe Kühlleistung erlaubt es, Trennungen im Bereich hoher Salzkonzentration bei genügend hoher Bodenzahldichte durchzuführen. In diesem Konzentrationsbereich wird der kinetische Elementareffekt der zu trennenden Ionen von weiteren Effekten über-

ders vorteilhaft, wenn die Elektrolytschichtdicke  $> 1$  mm sein soll.

<sup>4</sup> K. WAGENER, HMI-B 44 [1965].

<sup>3</sup> In einer anderen Ausführung sind parallel zu diesen Vertiefungen Rillen in gewünschten Abständen vorhanden, in denen Diaphragmen aus Nylongaze stecken. Das ist beson-

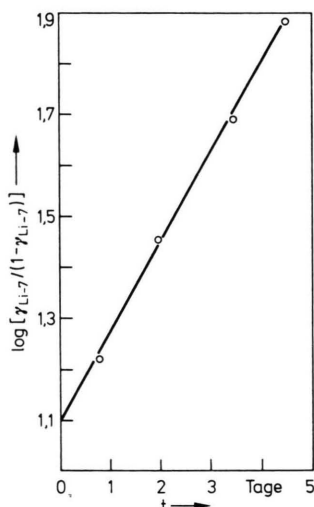


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Li-7-Anreicherung.

lagert, die durch den Einfluß der Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Phase entstehen.

Als Beispiel zeigt die Abb. 3 eine Li-7-Anreicherung im Bereich hoher Konzentration. Die stationäre Konzentration des verwendeten Lithiumacetatsalzes stellte sich den gewählten Betriebsdaten entsprechend auf 0,45 N ein. Das Verhältnis Zulauftrate  $\dot{M}$  / Kammervolumen  $V$  betrug  $2 \text{ h}^{-1}$ . Nach 4,5 Tagen reicherte sich Li-7 in der Kammer  $K_2$  der abgebildeten Trennsäule auf 98,7% an. Bis zu diesem Zeitpunkt verlief die Anreicherung noch im linearen Bereich. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich für den Elementareffekt  $\Delta u/\bar{u}$  der Li-Isotope nach der Gleichung

$$\Delta \log \frac{\gamma_{\text{Li-7}}}{1 - \gamma_{\text{Li-7}}} \approx 0,434 \cdot \frac{\dot{M}}{V} \cdot \frac{\Delta u}{\bar{u}} \Delta t$$

der Wert  $2 \cdot 10^{-2}$ , während er in 0,05 n. Lösung  $2,9 \cdot 10^{-3}$  beträgt (vgl. <sup>4</sup>, S. 72).

## Thermal Properties of Alkaline-Earth-Oxides

### I. Specific heat measurements <sup>1-3</sup>

E. GMELIN <sup>4</sup>

Centre National de Recherches sur les Très Basses Températures, Grenoble, France

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1794—1800 [1969]; received 20 June 1969)

The heat capacities of MgO, CaO, SrO, BaO, having NaCl-structure, have been measured with an adiabatic calorimeter capable to measure heat capacities of solids between 1.2 and 340 °K. A mechanical thermal switch is used for specimen cooling and the temperature calibration above 4 °K is performed with a gas thermometer.

The values of the specific heats,  $C_p$ , are tabulated. The entropies at 273.15 °K are 27.19; 38.3; 51.9; and 66.9 for MgO, CaO, SrO and BaO respectively, in J/mol °K. The accuracy of the measurements is estimated to be better than 0.8% (smoothed curve).

The alkaline earth oxide crystals have a very simple structure which suggests relatively simple interatomic potentials. Consequently their experimental thermal data are particularly suitable for the direct verification of the lattice dynamic theories. They form a class of oxides which have a common cubic face centered NaCl structure, except BeO which has a hexagonal compact structure and was discussed recently <sup>5</sup>. Because these solids have basi-

cally the same ionic binding, a relatively smooth primarily mass dependent relationship should exist between their thermodynamic properties. Similar correlations have been observed in the well established low temperature thermal properties of the alkaline halides (for further references see ref. <sup>6</sup>). Unfortunately the low temperature specific heat of the alkaline-earth-oxides (except those of MgO) are not well known below 70 °K. The existing data

<sup>1</sup> Part I and part II of this work is dedicated to Professor H. GOBRECHT to his 60th birthday.

<sup>2</sup> These results have been communicated partially at the „Frühjahrstagung des Regionalverbandes Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft“, 17—21 March 1969.

<sup>3</sup> This work has been done in a partial-fulfillment of a „Thèse d'Etat ès Science“ at the university of Grenoble.

<sup>4</sup> Reprint requests to present address: Dr. E. GMELIN, Physikalisches Institut, Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Röntgenring 8 (West-Germany).

<sup>5</sup> E. GMELIN, C. R. Acad. Sci. Paris **262**, 1452 [1966].

<sup>6</sup> A. J. KIRKHAM and B. YEATES, J. Phys. C **1**, 1162 [1968]. — M. SOVAI, J. Phys. Soc. Japan **25**, 421 [1968].