

Zur Selbststabilisierung der Gegenstromelektrolyse bei Verwendung starker Säuren als Gegenstromelektrolyten

B. A. BILAL, B. MÜHLIG und B. SCHWARZ

Sektor Kernchemie, Hahn-Meitner-Institut, Berlin

(Z. Naturforsch. **26 a**, 267—273 [1971]; eingegangen am 29. August 1970)

Es wurden Bedingungen ermittelt, bei denen eine Selbststabilisierung der Salzverteilung bei Verwendung starker Säuren als Gegenstromelektrolyten möglich ist. Die Grenzen, innerhalb derer sich die Selbststabilisierung vollzieht, wurden diskutiert.

Die Gegenstromelektrolyse dient zur Trennung bzw. Anreicherung von gleichsinnig geladenen Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten. Das Trennprinzip ist die Bewegung einer Trägerphase (i. e. Lösungsmittel oder Salzschmelze), die der elektrolytischen Ionenwanderung entgegengesetzt ist. Solche Anordnungen werden erstmalig von BREWER, MADORSKY, STRAUSS et al.¹ sowie von KLEMM² und MARTIN³ zu Isotopentrennungen verwendet. In den mathematischen Behandlungen von WESTHAVER, BREIT und FRIEDMANN⁴ sowie von KLEMM⁵ wird mit ortsunabhängiger konstanter Feldstärke gerechnet. In den Arbeiten von WAGENER und Mitarbeiter⁶ wird erstmalig die „Selbststabilisierung“ in wässrigen Systemen beschrieben, die durch die Abhängigkeit der Feldstärke von der örtlichen Salzkonzentration bewirkt wird, siehe hierzu⁷.

Die Gegenstromflüssigkeit könnte hierbei im Prinzip das Lösungsmittel, also Wasser, sein. Im Falle der Kationentrennung würde diese Flüssigkeit zuerst die Kathode passieren, wo eine Protonenentladung stattfindet. Die zu trennenden Kationen lägen mithin als Hydroxide vor, was in vielen Fällen nicht erwünscht ist. Aus diesem Grunde wird der Gegenstromflüssigkeit ein Protonendonator überschüssig beigemischt. Die in⁶ und⁷ beschriebenen Arbeiten wurden ausschließlich mit Carbonsäuren (meist Essigsäure) durchgeführt, wobei die zu trennenden

Salze in die Carboxylate (Acetate) übergeführt werden.

Wegen der Pufferwirkung ist der p_H in dem Trenngemisch ≤ 7 . Sofern man bei höheren als den (sehr niedrigen) Konzentrationen der Leitfähigkeitsminima dieser Puffergemische arbeitet, tritt — wie in Anm. 7, S. 16, beschrieben ist — zwangsläufig eine Selbststabilisierung ein. Im Endzustand werden sich die Ionen großer Beweglichkeit bevorzugt stromauf, diejenigen geringer Beweglichkeit stromab aufhalten, wodurch bei hinreichend großen Beweglichkeitsunterschieden aneinandergrenzende, teilweise ineinander verlaufende Zonen gebildet werden. In einer anschließenden salzfreien Zone herrscht eine höhere Feldstärke, die der stromab gerichteten Diffusion der Ionen langsamster Komponente entgegenwirkt.

Die Umgebung der Anode muß salzfrei bleiben, weil sich anderenfalls infolge der Diffusion ein Salz-„Schwanz“ bis hinter die Anode erstrecken würde. Eine solche Anordnung könnte nicht statioär werden, weil hinter der Anode gelegenes Salz fortwährend mit dem ablaufenden Gegenstromelektrolyten verlorenginge.

Als Beweglichkeiten sind hierbei natürlich die in der sich einstellenden Elektrolyt-Zusammensetzung aus den Ionen-Äquivalentleitfähigkeiten bestimmbar einzusetzen. Aus diesem Grunde bilden die

¹ A. K. BREWER, S. L. MADORSKY, J. K. TAYLOR u. V. H. DIBELER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 137 [1947]. — S. L. MADORSKY u. S. STRAUSS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 185 [1947]. — S. L. MADORSKY u. A. K. BREWER, US-Patente Nr. 2 566 308 [1951] und Nr. 2 645 610 [1953].

² A. KLEMM, Z. Physik **123**, 10 [1944]; Z. Naturforsch. **1**, 252 [1946]. — A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforsch. **12 a**, 319 [1957]. — W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **13 a**, 7 [1958].

³ H. MARTIN, Z. Naturforsch. **4 a**, 28 [1949]. — H. MARTIN u. E. RUHTZ, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **54**, 560 [1950]. — H. MARTIN u. E. HARMSEN, Z.

Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **62**, 152 [1958]. — H. MARTIN u. H. J. LÜBKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 115 [1964].

⁴ J. W. WESTHAVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 169 [1947]. — G. BREIT u. F. L. FRIEDMANN, J. Res. Nat. Bur. Stand. **39**, 397 [1947].

⁵ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **3 a**, 127 [1948]; **7 a**, 417 [1952].

⁶ K. WAGENER u. Mitarb., Z. Naturforsch. **18 a**, 228 [1963]; **21 a**, 1352 [1966]; Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 378, 893 [1965]; **71**, 627 [1967]; Angew. Chem. **79**, 734 [1967].

⁷ K. WAGENER, HMI-B 44, Juli 1965.



jenigen Protonen der Carbonsäuren, die an der Kathode nicht entladen werden, keine den schnellsten Kationen vorgelagerte „Protonen“-Zone, denn die sehr hohe Beweglichkeit freier Hydronium-Ionen ist hier durch die geringe Säuredissociation stark erniedrigt.

Wenn man eine Trennung aus besonderen Gründen (z. B. zwecks Vermeidung einer Hydrolyse oder einer Fällung) bei niedrigem p_H durchführen will, wird der Gegenstromelektrolyt eine starke Säure enthalten. Man hat dann mit einer sehr hohen wirksamen Protonen-Beweglichkeit zu rechnen. Wenn nicht alle zuströmenden Säure-Protonen entladen werden, muß sich eine „Protonen“-Zone unmittelbar an die Kathode angrenzend bilden, die sich durch den steten Neuzugang dauernd weiter ausdehnt. Ein stationärer Zustand tritt erst ein, wenn diese Zone bis zur Anode reicht, mithin alle Salzkationen (die ja sämtlich „langsamer“ als die Protonen sind), aus der Elektrolyse-Strecke verdrängt sind. Die notwendigerweise bei Verwendung starker Säuren zu erfüllende Bedingung lautet also, daß die Entladungsrate der Protonen mindestens so groß sein muß wie ihre Zugaberate.

Die Erfüllung dieser Bedingung macht einen fest vorgebbaren elektrischen Strom erforderlich.

Experimentelles

Als Trennsäule wurde ein gekammerter Trog, wie er z. B. in⁷ beschrieben ist, benutzt. Wie weiter unten gezeigt wird [Gl. (16)], herrscht, bei Verwendung star-

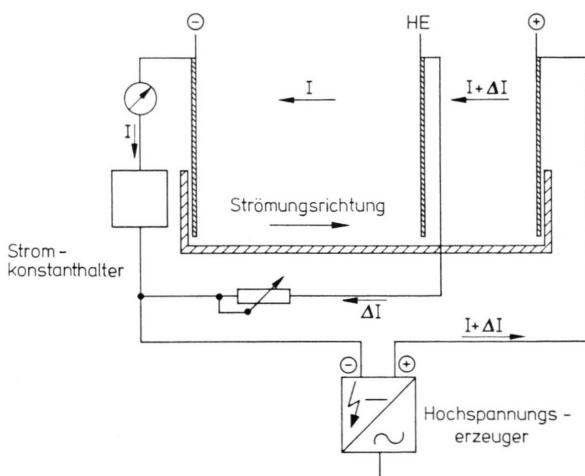


Abb. 1. Anordnung zur Kationentrennung bei Verwendung starker Säuren als Gegenstromelektrolyten (schematisch). Erläuterung im Text.

ker Säuren als Gegenstromelektrolyten, in jenem Teil des Troges, der nicht mit Salz gefüllt ist, eine niedrigere Feldstärke als im Salzbereich. Das Salz würde sich vor der Anode aufbauen. Um wegen der oben erläuterten Gründe die Umgebung der Anode salzfrei zu halten, wurde eine Hilfselektrode HE zwischen Kathode und Anode eingebaut, so daß mittels eines zusätzlichen Stromes ΔI , der nur zwischen Anode und HE fließt, die Feldstärke in diesem Bereich angehoben wurde (Abbildung 1). ΔI betrug immer 0,6 A. Der Gegenstromelektrolyt enthielt $c_0 = 7 \cdot 10^{-5}$ val/ml Schwefelsäure. Die meisten Experimente wurden mit nur einem Kation (Kalium) durchgeführt, um die Bedingungen der Selbststabilisierung erkennbar werden zu lassen. Die Zulaufrate der Schwefelsäure \dot{V} betrug immer $8,35 \cdot 10^{-2}$ ml/s. Bei einer vorgegebenen Salzmenge wurde die Stromstärke I , bei der eine stabile Salzverteilung erhalten wurde, experimentell ermittelt.

Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt eine stabile Verteilung der Kaliumionen, bei der folgende Daten vorlagen:

Stromstärke I [A]	0,92
Salzkonzentration c_k [Val/ml]	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Wasserstoffionenkonzentration [Val/ml]	$2,8 \cdot 10^{-5}$

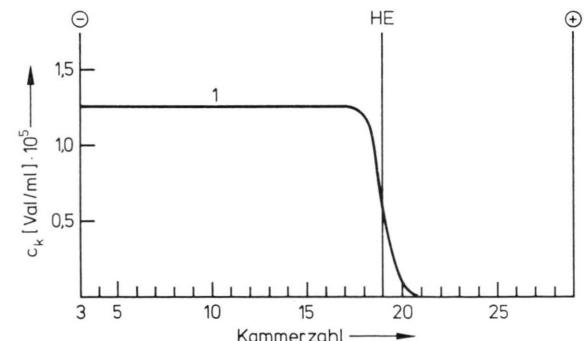


Abb. 2. Stationäre Konzentrationsverteilung der K^+ -Ionen in H_2SO_4 .

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse, die von der obigen Verteilung (Kurve 1) ausgehend, durch schrittweise Stromerhöhung erhalten wurden. Während die Salzkonzentration zunächst im Kathodenraum ansteigt, nimmt die Wasserstoffionenkonzentration gleichzeitig ab (Kurve 2). Die Verhältnisse im übrigen Bereich der Salzverteilung sind umgekehrt. Bei fortgesetzter Erhöhung von I erreicht man eine Grenze, bei der der Elektrolyt im Kathodenraum alkalisch wird (Kurve 3). Der restliche Teil des Salzbereiches bleibt sauer. Weitere Erhöhung der Stromstärke führt zur Verlängerung des alkalischen Bereiches der Salzverteilung (Kurve 4). Der sprung-

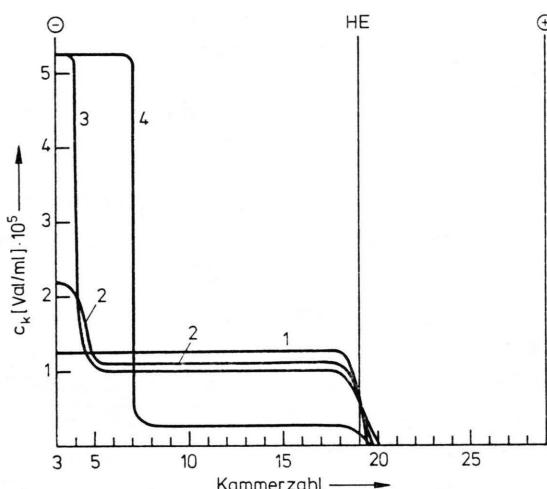


Abb. 3. Konzentrationsverteilung der K^+ -Ionen in H_2SO_4 bei verschiedenen Stromstärken.

hafte Anstieg der Kurven 3 und 4 teilt die jeweilige Salzverteilung in einen von der Kathode ausgehenden alkalischen Bereich mit hoher Salzkonzentration und einen daran angrenzenden sauren Bereich mit niedriger Salz- und hoher Wasserstoffionenkonzentration. Die gesamte Verteilung ist jedoch stationär. Ist die Stromstärke so hoch, daß die gesamte Salzmenge in dem alkalischen Bereich vorhanden ist, dann kann man auf den Einsatz der Hilfselektrode verzichten. In der Neutralisationszone zwischen dem alkalischen und dem sauren Bereich herrscht eine so hohe Feldstärke, daß ein Salzverlust durch Strömung und Diffusion verhindert wird.

Tabelle 1 enthält die Daten der in Abb. 3 dargestellten Verteilungen.

Abbildung 4 zeigt die Änderung der Salzverteilung, die, von einem stationären Zustand (Kurve 1) ausgehend, durch Verringerung der Stromstärke hervorgerufen wurde. Bereits eine Verringerung von etwa 2% führt zu einer Verdrängung des Salzes.

Tab. 1. Experimentelle Daten zur Abb. 3. Es wurden die Konzentrationen der ortsunabhängig verlaufenden Kurventeile gemessen, mit Ausnahme der eingeklammerten Werte, die an der Kathode gemessen wurden.

Verteilung Nr.	I [A]	stationäre Konzentrationen [val/ml]			
1	0,92	$c_k = 1,25 \cdot 10^{-5}$		$c_H = 2,8 \cdot 10^{-5}$	
		kathodennaher Bereich		kathodenferner Bereich	
		c_k [val/ml]	c_{OH} [val/ml]	c_k [val/ml]	c_H [val/ml]
2	0,94	$(2,2 \cdot 10^{-5})$	$(c_H = 2,0 \cdot 10^{-5})$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
3	1,05	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
4	1,30	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$

Die Kurven wurden jeweils bei den Stromstärken 0,92; 0,9; 0,87 und 0,8 A erhalten.

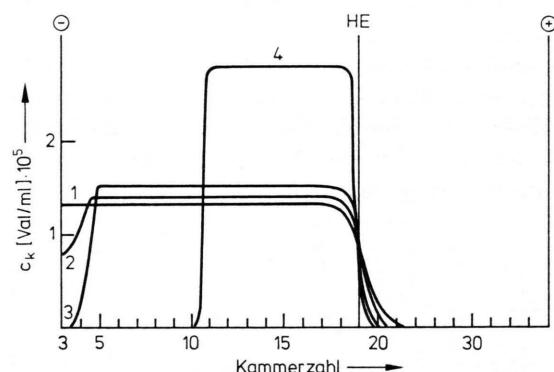


Abb. 4. Konzentrationsverteilung der K^+ -Ionen in H_2SO_4 bei schrittweiser Verringerung der Stromstärke:

1. Salzverteilung bei 0,92 A,
2. Salzverteilung bei 0,90 A,
3. Salzverteilung bei 0,87 A,
4. Salzverteilung bei 0,80 A.

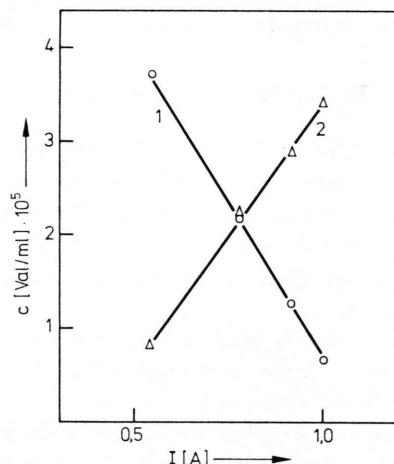


Abb. 5. Abhängigkeit der stationären Salz- bzw. Wasserstoffionenkonzentration (Gerade 1 bzw. Gerade 2) von der Stromstärke.

Der Zusammenhang zwischen der Salz- bzw. Säurekonzentration einerseits und der im stationären Fall zugehörigen Stromstärke andererseits zeigt die Darstellung in Abb. 5. Die Werte für c_k (Kurve 1) und c_H (Kurve 2) wurden aus vier verschiedenen stationären Salzverteilungen gewonnen. Abbildung 6 zeigt schließlich als Beispiel die Trennung eines binären Gemisches (K/Li) bei Verwendung von Schwefelsäure als Gegenstromelektrolyten.

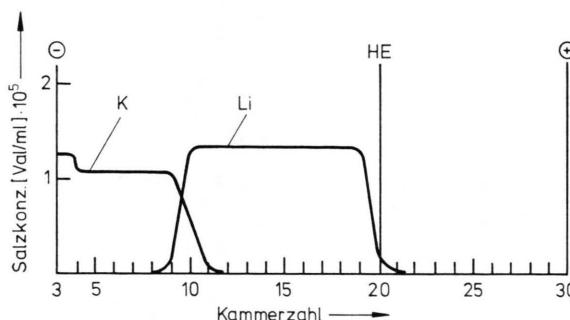


Abb. 6. Trennung von Kalium und Lithium nach wenigen Stunden. Gegenstrom-Elektrolyt 0,07-n. H_2SO_4 , $I=0,92$ A.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß für die Selbststabilisierung bei Verwendung starker Säuren als Gegenstromelektrolyten das Verhältnis der Entladungsrate der Protonen I/\mathcal{F} ($\mathcal{F} [A\ s/Val]$ = die Faradaysche Konstante), zu deren Zulaufrate $\dot{V} c_0$ von großer Bedeutung ist.

Dieses Verhältnis muß größer als Eins gewählt werden, damit keine Akkumulierung der Wasserstoffionen in der Trennsäule stattfindet.

Es lassen sich folgende drei Fälle beobachten:

1. Bei vorgegebener Salzmenge und festem Abstand der HE von der Kathode liegt bei einer bestimmten Stromstärke eine stationäre Salzverteilung in saurer Lösung vor, die bezüglich Salz- und Wasserstoffionenkonzentration „rechteckiges“ Profil aufweist.

2. Bei höheren Stromstärken kumuliert sich ein Teil des Salzes in der kathodennahen Zone, die schwächer sauer ist. Bei weiter erhöhten Stromstärken wird diese Zone alkalisch; sie dehnt sich mit steigender Stromstärke aus.

3. Bei tieferen Stromstärken wird das Salz aus einer kathodennahen Zone verdrängt.

In allen drei Fällen ist $I/\mathcal{F} > \dot{V} c_0$. Bilanzmäßig betrachtet müssen im Trog vorhandene Wasserstoff-

ionen aus der anodischen Oxydation stammen. Die Transportrate, mit der sie sich unter der Einwirkung des elektrischen Feldes stromauf bewegen, sei mit $(T_H)_{A \rightarrow K}$ bezeichnet. Die Größe dieses Transportes bei gegebenen Betriebsdaten folgt aus nachstehender Überlegung:

Innerhalb einer stationären Verteilung von Salzkationen, deren Beweglichkeit⁸ u_k [$cm^2/V\ s$] ist, gilt für die Feldstärke die Bedingung

$$E = v_L/u_k \quad [V/cm], \quad (1)$$

wobei v_L [cm/s] die Strömungsgeschwindigkeit in der Trennsäule bedeutet. Befinden sich Wasserstoffionen in dieser Salzverteilung, dann gilt für ihren Nettotransport die Beziehung

$$T_H = (E u_H - v_L) q c_H \quad [Val/s], \quad (2)$$

aus der unter Berücksichtigung der Gl. (1) die Gleichung

$$T_H = \dot{V} c_H \frac{u_H - u_k}{u_k} \quad [Val/s] \quad (3)$$

folgt. Hierin bedeutet u_H [$cm^2/V\ s$] die Beweglichkeit der Wasserstoffionen, q [cm^2] der Querschnitt der Säule und c_H [Val/ml] die stationäre Wasserstoffionenkonzentration innerhalb der Salzverteilung. Da $u_H > u_k$ ist, folgt aus Gl. (3), daß innerhalb einer stationären Salzverteilung die Wasserstoffionen von der Anode zur Kathode hin „netto“ transportiert und dort, als Voraussetzung der Stationarität, mit der gleichen Rate entladen werden müssen.

In einer stationären Salzverteilung mit einem „Rechteck“-Profil ist die Feldstärke ortsunabhängig; die Wasserstoffionen wandern in dieser Verteilung mit konstanter Geschwindigkeit und weisen deshalb ebenfalls ein rechteckiges Konzentrationsprofil auf. (Andernfalls würden in ein Volumenelement an einem Ende mehr Wasserstoffionen einwandern als am anderen Ende abwanderten, mithin wäre diese Anordnung nicht stationär.) In diesem Fall kann die Diffusion bei der Betrachtung der Ionentransporte unberücksichtigt bleiben. Für die stationäre Konzentration des Salzes c_k , der Wasserstoffionen c_H und der gemeinsamen Anionen c_a lassen sich dann folgende Beziehungen ableiten:

Aus Gl. (3) und der Bedingung $I/\mathcal{F} - \dot{V} c_0 = T_H$ folgt

$$c_H = (I/\mathcal{F} \dot{V} - c_0) \frac{u_k}{u_H - u_k} \quad [Val/ml]. \quad (4)$$

⁸ In den folgenden Ausführungen werden die Ionenbeweglichkeiten konzentrationsunabhängig angenommen, was durch die niedrigen Ionenkonzentrationen in unseren Experimenten hinreichend gerechtfertigt ist.

Für die Feldstärke im Salzbereich gilt

$$E = \frac{v_L}{u_k} = \frac{I}{q \mathcal{F} (c_H u_H + c_k u_k + c_a u_a)} \quad [\text{V/cm}] . \quad (5)$$

Berücksichtigt man die Elektroneutralitätsbedingung ($c_a = c_k + c_H$), so folgt aus (4) und (5) die Beziehung

$$c_k = \left(c_0 \frac{u_H + u_a}{u_k + u_a} - I/\mathcal{F} \dot{V} \right) \frac{u_k}{u_H - u_k} \quad [\text{Val/ml}] . \quad (6)$$

Die Anionentransportbilanz lautet

$$c_0 \dot{V} = (E u_a + v_L) q c_a . \quad (7)$$

Aus Gl. (1) und Gl. (7) folgt

$$c_a = c_0 \frac{u_k}{u_a + u_k} . \quad (8)$$

Geht man von einer Gesamtsalzmenge M [Val] aus, die sich in einem Flüssigkeitsvolumen V [cm³], (begrenzt durch Kathode und HE), mit der ortsabhängigen stationären Konzentration $c_k = M/V$ verteilen soll, so müssen Strom, Zulaufrate und Säurekonzentration des Gegenstromelektrolyten der folgenden Beziehung gehorchen, die sich durch Umformen der Gl. (6) ergibt:

$$I = \mathcal{F} \dot{V} \left(c_0 \frac{u_H + u_a}{u_k + u_a} - \frac{M}{V} \frac{u_H - u_k}{u_k} \right) . \quad (9)$$

Bei konstantem \dot{V} und c_0 sind c_H und c_k nach Gl. (4) und (6) lineare Funktion von I . Die Geraden haben gleiche Steigung, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Ferner ist nach Gl. (8) die stationäre Anionenkonzentration ($= c_k + c_H$) innerhalb der Salzverteilung von I unabhängig. Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 5 bestätigen diese Aussagen. Kleine Abweichungen können darauf zurückgeführt werden, daß die Schwefelsäure bei den betrachteten Konzentrationen, wenn auch in geringem Maße, in der 2. Stufe nicht vollständig dissoziiert ist.

Die bisherigen Betrachtungen gelten nur dort, wo die Hydroxylionenkonzentration zu vernachlässigen ist. In den Gln. (4) und (6) ist einer Stromstärke jeweils eine Konzentration zugeordnet. In allen salzhaltigen sauren Bereichen ohne Konzentrationsgradienten gelten jedoch die Gln. (1) bis (9), auch wenn sich an die Kathode angrenzend eine alkalische bzw. eine salzfreie Zone gebildet hat.

Geht man von der stationären Salzverteilung 1 in Abb. 3 aus, so können sich neue stationäre Zustände bei Erhöhung (Erniedrigung) der Stromstärke nur dann einstellen, wenn in diesen Bereichen die der Gl. (6) entsprechenden niedrigen (höheren) Salz-

konzentrationen herrschen. Bei unverändertem Elektrodenabstand kann das nur durch „Verlagerung“ innerhalb der Verteilung 1 erfolgen, derart, daß sich neben den sauren Bereichen mit den der Gl. (6) gehorgenden Konzentrationen weitere Bereiche bilden, in denen die Voraussetzungen für Gl. (6) durchbrochen werden müssen. So ist im Profil 2 (Abb. 3) im fraglichen Bereich Diffusionstransport als Folge ortsabhängiger Konzentration hinzugekommen, (das gleiche gilt natürlich an den Enden jeder Verteilung, vgl. Profil 1), während in den alkalischen Zonen der Profile 3 und 4 Hydroxyl-Ionen an Stelle oder neben den Wasserstoffionen zu berücksichtigen sind. In den salzfreien Bereichen der Verteilungen 3 und 4 der Abb. 4 gilt ebenfalls Gl. (6) nicht mehr, weil zu deren Aufstellung die Anwesenheit von Salz vorausgesetzt wurde.

Für die Bereiche, in denen sich Konzentrationsgradienten bilden, reicht unsere vereinfachte Betrachtung, die Diffusionsvorgänge unberücksichtigt läßt, zur Beschreibung nicht mehr aus. Der interessierte Leser sei auf die Arbeit von GAUS⁹ hingewiesen.

Die Bildung der Verteilungen 2, 3 und 4 in Abb. 3 kann man wie folgt erklären:

Mit Erhöhung der Stromstärke erhöht sich zunächst die Feldstärke zwischen Kathode und Hilfselektrode über den Wert von Gl. (5) hinaus, wodurch eine Abwanderung des Salzes in den Kathodenraum solange stattfindet, bis seine Konzentration im übrigen Bereich der Verteilung auf den stationären Wert nach Gl. (6) gesunken ist. Da nach Gl. (8) die Konzentration der Säure-Anionen von der Stromstärke unabhängig ist, ist aus Gründen der Elektroneutralität die Zuwanderung der Salzkationen im Kathodenraum zwangsläufig mit einer Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration dort verbunden. Eine Zunahme der Kationenkonzentration über den Wert der Säureanionen-Konzentration hinaus ist wegen der Elektroneutralitätsbedingung nur dann durch das Auftreten von Hydroxylionen möglich. Ist schließlich im sauren Bereich der Konzentrationswert nach Gl. (6) erreicht, dann wird die gesamte Verteilung stationär.

Für $I/\mathcal{F} = \dot{V} c_0 \frac{u_H + u_a}{u_k + u_a}$ wird c_k (im sauren Bereich) = 0; alles Salz befindet sich in der alkalischen Zone. Durch eine solche Anordnung kann natürlich auch ein noch höherer Strom geschickt werden. Sie ist auch ohne Verwendung einer Hilfselektrode sta-

⁹ H. GAUS, Z. Naturforsch. **25a**, 1007 [1970].

bil, weil die hohe Feldstärke in der Neutralisations-Zone den gleichen Effekt bewirkt.

Bei Ionen-Bilanzen bilden Hydroxyl-Ionen, sofern sie in höherer Konzentration als 10^{-7} Val/l vorliegen, einen negativen Betrag in der Wasserstoffionen-Bilanz, wie man sich am Beispiel acidometrischer Berechnungen klarmachen kann.

In diesem Sinne ist also die stromab-Bewegung der Hydroxyl-Ionen äquivalent der stromauf-Bewegung der Wasserstoff-Ionen und reicht $(T_H)_{A \rightarrow K}$ in den stationären Fällen 3 und 4 der Abb. 4 (mindestens virtuell) bis zur Kathode. In Anwendung des Voranstehenden folgt, daß $(T_H)_{A \rightarrow K}$ dem entgegengesetzten Hydroxylionen-Transport

$$\dot{V} c_{OH} + n_{OH} (I/\mathcal{F}) \quad ^{10}$$

äquivalent ist. Aus den Gln. (3) und (4) erhält man dafür

$$\dot{V} c_{OH} + n_{OH} \frac{I}{\mathcal{F}} = (T_H)_{A \rightarrow K} = \frac{I}{\mathcal{F}} - \dot{V} c_0 \quad (10)$$

und

$$c_{OH} = \frac{u_{OH}}{u_k + u_{OH}} \cdot \left(\frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}} - c_0 \right). \quad (11)$$

Gleichung (10) ist auch aus einer Ionen-Bilanz über die gesamte Elektrolyse erhältlich, nach der der stationäre Hydroxylionen-Transport $\dot{V} c_{OH} + n_{OH} (I/\mathcal{F})$ gleich der kathodischen Reduktionsrate I/\mathcal{F} , vermindert um die Zuflußrate $\dot{V} c_0$ der Säure, ist. Da die alkalischen Bereiche der Kurven 3 und 4 in Abb. 3 stationäre Verteilung von Salzkationen darstellen, hat Gl. (1) und damit auch Gl. (8) dort Gültigkeit. Die Säureanionen-Konzentration ist also auch im alkalischen Bereich durch (8) gegeben. Wegen der Elektroneutralität ergibt sich die Kationen-Konzentration im alkalischen Bereich als Summe von (8) und (11):

$$(c_k)_{alk.} = \frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}} - c_0 \cdot \frac{u_a}{u_k + u_a}. \quad (12)$$

Eine Verringerung der Stromstärke hingegen führt zunächst zur Wanderung der Salzkationen in Richtung der Hilfselektrode, wobei eine Abwanderung des Salzes hinter sie durch die dort herrschende hohe Feldstärke nicht möglich ist. Unter gleichzeitiger (von der Kathode ausgehender) Verkürzung der Salzausdehnung nimmt deren Konzentration zu, bis der der Gl. (6) genügende Wert erreicht ist und sich damit ein stationärer Zustand einstellt.

¹⁰ $n_{OH} = \frac{c_{OH} u_{OH}}{c_{OH} u_{OH} + c_a u_a + (c_a + c_{OH}) u_k}$ ist die Hittorf'sche Überführungszahl der Hydroxyl-Ionen im vorliegenden Falle.

In einer solchen Salzverteilung mit „vorgelagerter“ salzfreier Zone muß die Feldstärke im Salzbereich größer sein als im salzfreien Bereich. Wie weiter unten gezeigt wird, ist das auch der Fall.

Die Säurekonzentration in einer salzfreien Zone erhält man aus der Wasserstoffionen-Bilanz.

$$\dot{V} c_0 - \frac{I}{\mathcal{F}} + \frac{u_H}{u_H + u_a} \frac{I}{\mathcal{F}} - \dot{V} (c_H)_{sfr.} = 0 \quad (13)$$

zu

$$(c_H)_{sfr.} = c_0 - \frac{u_a}{u_H + u_a} \frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}}. \quad (14)$$

Damit herrscht in salzfreien Bereichen die Feldstärke [vgl. Gl. (5)]

$$E_{sfr.} = \frac{I}{\mathcal{F} q \left(c_0 - \frac{u_a}{u_H + u_a} \frac{1}{\mathcal{F} \dot{V}} \right) (u_H + u_a)}. \quad (15)$$

Die Feldstärke in der Salzzone ist durch Gl. (1) gegeben. Der Quotient beider Feldstärken ist

$$\frac{E_{sfr.}}{E} = \frac{\frac{I u_k}{\mathcal{F} v_L q c_0 (u_H + u_a) - u_a I}}{\frac{c_0 (u_H + u_a)}{(u_k + u_a)} - \frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}}} = 1 - \frac{\frac{u_H + u_a}{(u_k + u_a)} - \frac{u_a}{(u_k + u_a)} \frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}}}{\frac{u_H + u_a}{(u_k + u_a)} - \frac{u_a}{(u_k + u_a)} \frac{I}{\mathcal{F} \dot{V}}}. \quad (16)$$

Beim Vergleich mit dem eingeklammerten Teil der Gl. (6), der positiv sein muß, erkennt man, daß der letzte Bruch in Gl. (16) zwischen Null und Eins liegt. Mithin ist die Feldstärke in der salzfreien Zone kleiner als im Salz. Die oben angedeutete Funktion der Hilfselektrode ist damit erkennbar. Im Bereich zwischen HE und Anode muß die Feldstärke durch Zuschalten des Stromes ΔI so erhöht werden, daß

$$E_{sfr}/E > 1 \quad (17)$$

wird. Der Zähler lautet jetzt wie Gl. (15), wenn man dort I durch $I + \Delta I$ ersetzt. Mithin gilt diese Änderung auch in Gl. (16) für diesen Bereich. Dann ist die Forderung (17) erfüllt, wenn

$$\frac{I + \Delta I}{\mathcal{F} \dot{V}} > c_0 \frac{(u_H + u_a)}{(u_k + u_a)} > \frac{u_a}{(u_k + u_a)} \frac{I + \Delta I}{\mathcal{F} \dot{V}},$$

also

$$\dot{V} c_0 \mathcal{F} \frac{(u_H + u_a)}{(u_k + u_a)} < I + \Delta I < \dot{V} c_0 \mathcal{F} \frac{(u_H + u_a)}{u_a} \quad (18)$$

gemacht wird. — Unberücksichtigt bleibt wiederum die Diffusion. In der Umgebung der HE ändert sich c_k vom Wert, der durch Gl. (6) bestimmt ist, auf Null. Dieser Konzentrations-Gradient gibt Anlaß zu einem stromab-gerichteten Diffusions-Transport, der bis hinter die HE reicht (s. Abb. 2 bis 4 und 6).

Die Anode muß also so weit von der HE entfernt sein, daß genügend Raum zum Abklingen des Konzentrations-Gradienten besteht.

Eine sehr hohe Feldstärke, die auch eine stabilisierende Wirkung ausübt, herrscht an den Stellen, wo eine alkalische an eine saure Zone grenzt, wegen der niedrigen Leitfähigkeit infolge Neutralisation. An diesen Stellen ist der Konzentrationsgradient der Kationen sehr groß.

Diese Überlegungen zeigen, daß jeder der drei diskutierten Fälle (s. o.) mit jeder Stromstärke, die nur die Grundbedingung $I/F > V c_0$ erfüllt, durch Wahl des Standortes der Hilfselektrode realisierbar ist. Soll bei Veränderung der Stromstärke die Bildung einer alkalischen bzw. einer salzfreien Zone vermieden werden, dann muß man dafür sorgen, daß das Salz mit dem sich nach Gl. (6) ergebenden Konzentrationswert auf der gesamten Strecke zwi-

schen Kathode und Hilfselektrode sich verteilt. Das ist nur dann möglich, wenn im Falle der Stromerhöhung entweder eine entsprechende Salzmenge der Säule entnommen wird oder die Hilfselektrode entsprechend zur Anode hin versetzt wird. Sinngemäß gilt bei Stromerniedrigung das Gegenteil. In der Regel wird der Fall 1 anzustreben sein, weil er die Trennung in durchgehend saurer Lösung bei kleinstmöglichem Raumbedarf darstellt. In einer solchen Salzverteilung wäre z. B. die Isotopenanreicherung eines Kations möglich, das nur bei kleineren p_{H} nicht gefällt wird. Genauso werden verschiedene Elemente bei kleinem p_{H} trennbar. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 6. Hier wurden Kalium und Lithium binnen weniger Stunden sehr sauber getrennt.

Herrn Prof. Dr. K. E. ZIMEN gilt unser verbindlicher Dank für seine großzügige Unterstützung der Arbeit.