



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 83112474.8

 Int. Cl.³: B 03 B 5/44

 Anmeldetag: 12.12.83

 Priorität: 24.01.83 DE 3302691
 14.02.83 DE 3305517

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.08.84 Patentblatt 84/31

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

 Anmelder: Plewinsky, Bodo, Dr.
 Tietzenweg 30
 D-1000 Berlin 45(DE)

 Anmelder: Kamps, Rainer, Dipl.-Chem.
 Genfenbergstrasse 15
 D-1000 Berlin 20(DE)

 Anmelder: Wetz, Klaus, Dr.
 Eppendorfer Stieg 4
 D-2000 Hamburg 60(DE)

 Anmelder: Miehe, Manfred, Dipl.-Chem.
 Falkenried 4
 D-1000 Berlin 33(DE)

 Erfinder: Plewinsky, Bodo, Dr.
 Tietzenweg 30
 D-1000 Berlin 45(DE)

 Erfinder: Kamps, Rainer, Dipl.-Chem.
 Genfenbergstrasse 15
 D-1000 Berlin 20(DE)

 Erfinder: Wetz, Klaus, Dr.
 Eppendorfer Stieg 4
 D-2000 Hamburg 60(DE)

 Erfinder: Miehe, Manfred, Dipl.-Chem.
 Falkenried 4
 D-1000 Berlin 33(DE)

 Vertreter: Miehe, Manfred, Dipl.-Chem.
 Falkenried 4
 D-1000 Berlin 33(DE)

 **Mittel zur Trennung gelöster und/oder ungelöster Stoffe aufgrund unterschiedlicher Auftriebsdichten bzw. Dichten**
 mittels der Lösungen echter Metawolframate.

 Es wird ein Mittel zur Dichtegradienten-Zentrifugation in Form von Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalimetawolframat, gegebenenfalls unter Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten, geschaffen, das Dichten bis zu 3,1 g.cm⁻³ ermöglicht, niedrige Viskosität bei hohen Konzentrationen aufweist, neutral und chemisch inert ist.

Es wird weiterhin ein Mittel zur Trennung von wasserunlöslichen Feststoffgemischen unterschiedlicher Dichte geschaffen. Als Trennmittel finden Lösungen von echten Metawolframat-Anwendungen. Zur Erhöhung der Dichte können den Metawolframat-Lösungen auch Schwerstoffe, wie Wolframcarbid, geeigneter Korngröße unter Ausbilden einer Suspension zugefügt werden.

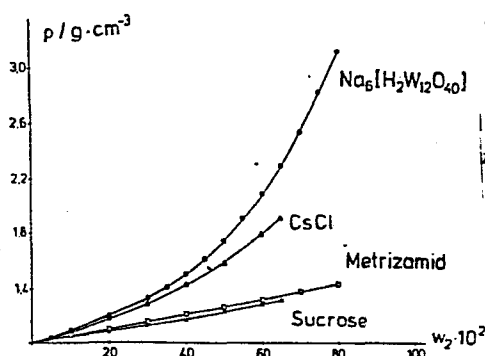


Abbildung 3

Die Dichtegradienten-Zentrifugation stellt eine wichtige analytische und präparative Methode zur Auftrennung und somit zur Identifizierung bzw. Gewinnung von Einzelkomponenten unterschiedlicher Auftriebsdichte bzw. molarer Masse bzw. Sedimentationskoeffizienten dar.

So beruht z.B. das Prinzip der isopyknischen Dichtegradienten-Zentrifugation darauf, daß in Gegenwart eines gelösten Stoffes hinreichend großer molarer Masse unter der Einwirkung eines Zentrifugalfeldes ein Dichtegradient ausgebildet wird. Die maximal erzielbaren Dichteunterschiede hängen exponentiell vom Wert der molaren Masse des gelösten Stoffes und der Zentrifugalbeschleunigung ab.

Jedoch ist die maximal erreichbare Dichte einerseits begrenzt durch die Löslichkeit des gelösten Stoffes am Ort der höchsten Dichte und ist andererseits umgekehrt proportional dem Wert des partiellen spezifischen Volumens des Dichtegradientenmaterials.

In der Praxis werden derartige Dichtegradienten entweder präformiert oder durch Gleichgewichts-Zentrifugation in der Zentrifuge gebildet. Das zu trennende Stoffgemisch kann entweder vor oder nach der Ausbildung des Dichtegradienten zugegeben werden. Die Stoffe banden an den Orten die ihrer Auftriebsdichte in der Dichtegradientenkurve entsprechen.

Man hat bisher als Dichtegradientenmittel für wässrige Lösungen insbesondere Cäsiumchlorid und verwandte Verbindungen sowie Saccharose und Metrizamid angewandt.

Im Hinblick auf das geschilderte Verhältnis zwischen molarer Masse und Steilheit des Dichtegradienten hat man versucht, Verbindungen mit möglichst großer molarer Masse anzuwenden. Außerdem muß neben guter Löslichkeit der Verbindung ein großer Wert der Dichte erreichbar sein. Da die Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes wesentlich von der Viskosität der Lösung abhängt, ist es erforderlich, daß auch bei hohen

Konzentrationen des Dichtegradientenmittels eine möglichst geringe Viskosität der Lösung vorliegt. Das Cäsiumchlorid mit einer molaren Masse von 168 g/mol erlaubt Dichten bis maximal $2,00 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur. In der Absicht, die molare Masse zu erhöhen und somit steile Dichtegradienten zu erreichen, ist das Metrizamid (2-(3-Acetamido-5-N-methyl-acetamido-2,4,6-tri-jodbenzamido)-2-desoxy-D-glukose) mit einer molaren Masse von 789 g/mol entwickelt worden. Die maximale Dichte beträgt hierbei $1,45 \text{ g/cm}^3$. Metrizamid-lösungen sind dem bakteriellen Abbau unterworfen, und die Hersteller warnen davor, eine Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung einmal benutzter Lösungen zu versuchen. Metrizamid ist außerordentlich kostspielig, so daß zahlreiche an sich wünschenswerte Untersuchungen wegen des Kostenfaktors nicht durchgeführt werden können. Cäsiumchlorid ist zwar preiswerter, bedingt aber bei präparativen Arbeiten immer noch erhebliche Kosten.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein neues Mittel für die Dichtegradienten-Zentrifugation zu schaffen, das die Nachteile der vorbekannten Mittel nicht besitzt und insbesondere die folgenden Eigenschaften aufweist: relativ hohe Molmasse zusammen mit guter Löslichkeit und daraus resultierender hoher Dichte, sowie niedrige Viskosität bei der hohen Dichte; nicht toxisch und in der Lösung neutral und chemisch inert ist.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein neues Mittel zur Trennung wasserunlöslicher Feststoffe mit unterschiedlichen Dichten zu schaffen.

Es wurde nun in überraschender Weise gefunden, daß die erste genannte Aufgabe gelöst werden kann durch das Anwenden von Alkali-, Ammonium- und Erdalkalimetawolframaten, und zwar gegebenenfalls unter Zusatz eines niedermolekularen Elektrolyten wie Natriumchlorid bzw. Magnesiumchlorid (ternäre) Dichtegradienten-Zentrifugation.

Bei diesen Isopolywolframaten handelt es sich um die sogenannten echten Metawolframate, die durch die Keggin-Struktur charakterisiert sind. So haben z.B. Natrium- bzw. Magnesiummetawolframat die Formel $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ bzw. $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ und molare Massen von 2986 g.mol^{-1} bzw. 2921 g.mol^{-1} .

So besitzen Natrium- und Magnesiummetawolframate hohe Löslichkeit in Wasser. Im Falle des Natriummetawolframates führt ein Massenanteil von 80% zu einer Dichte von $3,12 \text{ g.cm}^{-3}$ bei 20°C . Die relativ geringe Viskosität der Alkali- und Erdalkalimetawolframate führt zu einer schnellen Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes. Die Alkali-, Ammonium- und Erdalkalimetawolframate sind die einzig stabilen Polywolframate, die gleichzeitig in Lösung monomolekular vorliegen, wobei mit Ausnahme von Ammoniummetawolframat die Lösungen neutral reagieren und in einem pH-Bereich von 2 bis 10 aprotisch sind. Metawolframate sind auch in weiteren hydrophilen Lösungsmitteln, wie Methanol, löslich.

Metawolframat-Lösungen neigen zu Übersättigungen, wobei im Falle des Natrium- und Magnesiummetawolframates bei hoher Rotorfrequenz gearbeitet werden kann, ohne daß ein Auskristallisieren zu befürchten ist. Metawolframat-Lösungen sind auch thermisch stabil und autoklavierbar.

Die Herstellung von Metawolframaten erfolgt in denkbar einfacher Weise durch Umsetzung von Wolframtrioxid mit Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid. Zur Herstellung von z.B. Natriummetawolframat legt man eine konzentrierte Natriumhydroxidlösung vor und setzt derselben unter Rühren eine wässrige Wolframtrioxidsuspension zu. Nachdem die Suspension einige Stunden am Rückfluß gekocht ist, wird filtriert, eingengt und auskristallisiert; gegebenenfalls empfiehlt es sich, ein weiteres Umkristallisieren vorzunehmen, um so einen extrem hohen Reinheitsgrad zu erzielen. Die Alkali-, Ammonium- und Erdalkalimetawolframate sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar.

Aufgrund des durch die erfindungsgemäße Anwendung von z.B. Natriummetawolframat-Lösungen erzielten steilen Dichtegradienten ist es möglich, Trennungen bzw. Messungen hochmolekularer Verbindungen, wie Sedipur (Copolymerisate auf der Grundlage von Acrylamid und Natriumacrylat), DNS (aus der Thymusdrüse vom Kalb), Immungammaglobulin (IgG vom Kaninchen), Murein (Zellmembran von Staphylococcus aureus) usw. mit mittleren Rotorfrequenzen entsprechend mittleren Zentrifugalbeschleunigungen von 80 000 g durchzuführen.

Schlierenaufnahmen von Sedipur enthaltenden Lösungen, die sich im Sedimentationsgleichgewicht befinden, zeigen ausgesprochen scharf ausgebildete Peaks in Natriummetawolframat-Lösung, während dieselben in Cäsiumchlorid-Lösung verschwommen sind. Vermittels der erfindungsgemäßen Anwendung von Metawolframat-Lösungen ist es möglich, auch Substanzen mit sehr kleinen Auftriebsdichten zu untersuchen, wobei man durch Anwendung von z.B. Methanol als Lösungsmittel auch Dichtewerte bis herunter zu $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ erreichen kann.

Untersuchungen haben gezeigt, daß unterschiedliche Proteine zu unterschiedlichen Auftriebsdichten führen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß diese Verbindungsgruppe abhängig von ihrem Ladungszustand Metawolframationen verschieden stark bindet. Somit kann die Dichtegradienten-Zentrifugation von Proteinen unter erfindungsgemäßer Anwendung von Metawolframat-Lösungen als präparatives Trennverfahren eingesetzt werden.

Die Auftriebsdichten von Nukleinsäuren in wässrigen Natriummetawolframat-Lösungen sind wesentlich kleiner als in Cäsiumchlorid-Lösungen. Hieraus ergibt sich, daß Nukleinsäuren keine Metawolframationen binden. Aufgrund der hohen Molmasse der Metawolframate können Untersuchungen von Nukleinsäuren bei niedrigen Rotorfrequenzen von z.B. $20\,000 \text{ min}^{-1}$ durchgeführt werden. Hierdurch kann nun in wässriger Lösung die Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge eingesetzt werden.

Der Erfindungsgegenstand wird anhand der beigelegten Abbildungen erläutert, in denen bedeuten:

- Abbildung 1: Vergleich der unterschiedlichen Dichtegradientenmittel Natriummetawolframat und Cäsiumchlorid in wässriger Lösung nach Einstellung des Sedimentationsgleichgewichts. Die Dichte ρ als Funktion der Fraktionszahl; Temperatur 7°C , Rotorfrequenz 30.000 min^{-1} , Radius des Meniskus $4,60\text{ cm}$, Radius des Bodens $8,90\text{ cm}$ (NamW = Natriummetawolframat).
- Abbildung 2: Vergleich des Sedimentationsverhaltens von Natriummetawolframat in wässriger Lösung sowie wässriger Natriumchlorid enthaltender Natriummetawolframat-Lösung (binäres und ternäres System). Weitere Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 1.
- Abbildung 3: Die Dichte als Funktion des Massenanteils verschiedener Dichtegradientenmittel in wässriger Lösung bei 20°C .
- Abbildung 4: Die Viskosität als Funktion des Masse-Volumen-Verhältnisses verschiedener Dichtegradientenmittel in wässriger Lösung bei 20°C .
- Abbildung 5: Viskosität von Schwertrüben als Funktion des Feststoffvolumenanteils für verschiedene Schwertrüben
a) Baryt Trübe - $60\text{ }\mu\text{m}$; b) Magnetit-Trübe - $200\text{ }\mu\text{m}$;
c) Ferrosilizium-Trübe, frisch - $200\text{ }\mu\text{m}$; d) Ferrosilizium-Trübe, gelatert - $200\text{ }\mu\text{m}$.
- Abbildung 6: Die Viskosität wässriger Natriummetawolframat-Lösungen als Funktion des Massenanteils bei 20°C .
- Abbildung 7: Die Viskosität wässriger Natriummetawolframat-Lösungen als Funktion der Dichte bei 20°C .
- Abbildung 8: Dichte der Schwertrübe: Natriummetawolframatlösung/Wolframcarbid als Funktion des Feststoffvolumenanteils des Wolframcarbids ausgehend von einer gesättigten, wässrigen Natriummetawolframatlösung.

Der Erfindungsgegenstand wird nachfolgend vergleichend mit dem Stand der Technik erläutert.

Beispiel 1

Bildung der Dichtegradienten einer wässrigen Natriummetawolframatlösung und einer wässrigen Cäsiumchloridlösung (binäres System)

Aufgrund der wesentlich höheren molaren Masse von z.B. Natriummetawolframat (2986 g.mol^{-1}) sedimentiert diese Substanz unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich stärker. Es bildet sich somit bei der erfindungsgemäß angewandten Verbindung ein wesentlich steilerer Dichtegradient aus. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Abbildung 1 wiedergegeben, die auf der Ordinate die Dichte und auf der Abszisse die Fraktionszahl wiedergibt.

Beispiel 2

Bildung des Dichtegradienten einer wässrigen Natriumchloridhaltigen Natriummetawolframat-Lösung (ternäres System)

Elektrolyte in reinem Wasser als Lösungsmittel sedimentieren aufgrund ihrer Dissoziation wesentlich geringer als Nicht-elektrolyte gleicher molarer Masse. Der Zusatz eines oder mehrerer Fremdelektrolyte bewirkt, sofern der Fremdelektrolyt eine kleine Molmasse aufweist, näherungsweise ein Sedimentationsverhalten des Elektrolyten wie dasjenige eines Nicht-elektrolyten gleicher molarer Masse. Dieser Effekt steigt mit zunehmender Ladungszahl des schweren Ions des Elektrolyten an. Aufgrund der hohen Ladungszahl des Metawolframat-anions hat somit ein NaCl-Zusatz einen großen Einfluß auf das Sedimentationsverhalten der erfindungsgemäß angewandten Verbindung. Die Abbildung 2 zeigt die erhaltenen Werte.

Beispiel 3

Dichtegradienten-Zentrifugation von Sedipur in wässriger Natriummetawolframat-Lösung im Vergleich zu einer wässrigen Cäsiumchlorid-Lösung.

Sedipur ist ein wasserlösliches Copolymerisat aus Acrylamid und Natriumacrylat und weist eine Molmassenverteilung von 5×10^5 bis 3×10^6 g/mol auf.

In einem Cäsiumchlorid-Dichtegradienten wird eine relativ hohe Auftriebsdichte von $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$ erhalten, wobei von einem Anfangsmassenanteil an Cäsiumchlorid von 39% ausgegangen und mit einer Rotorfrequenz von 56.000 min^{-1} gearbeitet wird. In einem Natriummetawolframat-Dichtegradienten ergibt sich eine Auftriebsdichte von $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$ bei einer Rotorfrequenz von 56.000 min^{-1} , wobei lediglich ein Natriummetawolframat-Massenanteil von 0,25% benötigt wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt:

Tabelle I

	Sedipur in Natriummetawolframat-Lösung	Sedipur in Cäsiumchlorid-Lösung
Rotorfrequenz:	56.000 min^{-1}	56.000 min^{-1}
Massen %:	0,25	39
Temperatur:	25°C	25°C
Auftriebsdichte:	$1,00 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,41 \text{ g.cm}^{-3}$
Rotortyp:	SW 65	SW 65

Beispiel 4

Vergleich des Sedimentationsverhaltens einer DNS in einem Cäsiumchlorid- und einem Natriummetawolframat-Dichtegradienten.

Gemäß Literaturangaben wird in einem Cäsiumchlorid-Dichtegradienten für DNS eine Auftriebsdichte von etwa $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$ (Rotorfrequenz etwa 50.000 min^{-1}) gemessen, wobei der Massenanteil von Cäsiumchlorid bei 56% liegt.

Im Natriummetawolframat-Dichtegradienten wird eine Auftriebsdichte von $1,046 \text{ g.cm}^{-3}$ bei Rotorfrequenzen von nur 20.000 bis 28.000 min^{-1} festgestellt, wobei sich der Massenanteil von Natriummetawolframat auf lediglich 5% beläuft.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

	DNS (Phagen) in Cäsiumchlorid-Lösung	DNS (Kalbsthymus) in Natriummetawolframat-Lösung
Rotorfrequenz:	51.000 min^{-1}	$20.000-28.000 \text{ min}^{-1}$
Massenanteil:	56%	5%
Auftriebsdichte:	$1,699 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,046 \text{ g.cm}^{-3}$
Temperatur:	25°C	25°C
Einsatz der Interferenz-Optik:	nicht möglich	möglich
Rotortyp:	SW 65	SW 65

Die Abbildung 3 ordnet die maximal erreichbaren Dichten den Massenanteilen zu einer der Verbindungen nach dem Stand der Technik, und zum anderen der erfindungsgemäß in Anwendung kommenden Verbindung, zu. Hieraus ist eindrucksvoll die erfindungsgemäß erzielte maximale Dichtezunahme ersichtlich. Die Abbildung 4 gibt ebenfalls vergleichend zu dem Stand der Technik eine Gegenüberstellung der bei der erfindungsgemäßen Anwendung erzielten günstigen Viskositätswerte aufgetragen gegen den Gehalt des Dichtegradientenmittels wieder.

Beispiel 5

Vergleich des Sedimentationsverhaltens von einem Immungammaglobulin (IgG), sowie der Proteinhülle des Poliovirus in einem Cäsiumchlorid- und Natriummetawolframat-Dichtegradienten.

Untersuchungen von einem Immungammaglobulin (Kaninchen) sowie der Proteinhülle (Kapsid) des Poliovirus in einem Cäsiumchlorid-Dichtegradienten ergeben Auftriebsdichten von $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$ bzw. $1,29 \text{ g.cm}^{-3}$.

Eine Trennung dieses Proteins bzw. Proteinkomplexes ist aufgrund der fast gleichen partiellen spezifischen Volumina, deren reziproke Größen die Auftriebsdichten ergeben, in einem Cäsiumchlorid-Dichtegradienten nicht möglich.

Bei Verwendung eines Natriummetawolframat-Dichtegradienten zeigt sich hingegen, daß IgG und Viruskapsid völlig unterschiedliche Auftriebsdichten ergeben, und somit präparativ zu trennen sind.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

	Auftriebsdichte in $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$	Auftriebsdichte in CsCl
IgG	$1,14 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,30 \text{ g.cm}^{-3}$
Virusprotein	$1,97 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,29 \text{ g.cm}^{-3}$
Rotorfrequenz	30.000 min^{-1}	$56.000 \text{ min}^{-1} /$ 40.000 min^{-1}
Temperatur	7°C	7°C

Das erfindungsgemäße Mittel kann ganz allgemein bei allen einschlägigen Verfahren Anwendung finden, also für jede modifizierte Form der Dichtegradienten-Zentrifugation.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Mittel zur Trennung von Feststoffgemischen mit Dichten bis zu etwa $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$ und bei Zusatz von Schwerstoffen, wie z.B. Wolframcarbid bis etwa $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$ untereinander und solchen, deren Komponenten unter bzw. über einer Dichte von $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$ bzw. $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$ liegen.

Der Erfindungsgegenstand ist für das Auftrennen beliebiger wasserunlöslicher Gemische geeignet, soweit deren Komponenten unterschiedliche Dichtewerte besitzen.

Zu bekannten schweren Flüssigkeiten gehört die Clerici-Lösung, ein Gemisch aus Thalliumformiat und Thalliummalonat, die im Hinblick auf die Giftigkeit der Thalliumverbindungen nur im Labormaßstab Anwendung findet.

Nach der DE-OS 29 20 859 ist zum Abtrennen von Diamanten aus begleitendem Kiesgestein das Anwenden einer Suspension von Wolframcarbidpulver in schweren halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrabromethan, Tribrommethan und Dijodmethan bekannt geworden. Dieses Verfahren hat jedoch in die Praxis keinen Eingang gefunden.

Die weitere der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein Mittel zu schaffen, das es ermöglicht, die genannten Trennungen mit geringstmöglichem Aufwand in vorrichtungsmäßiger, verfahrensmäßiger und mittelmäßiger Hinsicht durchzuführen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Trennmittel eine Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalimetawolframatlösung geeigneter Konzentration bzw. Dichte angewandt wird, wobei es sich auch hier um echte Metawolframate mit Keggin-Struktur handelt.

So weist z.B. Natriummetawolframat in Wasser eine außerordentlich gute Löslichkeit auf und es können homogene Lösungen von 78 Massenprozent hergestellt werden, siehe hierzu die Abbildung 3. Von Wichtigkeit ist hierbei, daß selbst bei gesättig-

ten Metawolframatlösungen nur geringe Viskositäten vorliegen. Während die Viskosität von Schwertrüben in der Regel bei einem Feststoffgehalt von 35 Vol.% einen Wert von 30 cP erreicht, siehe hierzu die Abbildung 5, wird ein derartiger Wert bei Natriummetawolframatlösungen erst bei einem Massenanteil von etwa 75% erreicht. Bei einem Massenanteil von 70% liegt die Viskosität unter 10 cP, siehe hierzu Abbildung 6. Die Abbildung 7 ordnet die Dichte wässriger Natriummetawolframatlösungen ihren Viskositätswerten zu und man sieht, daß eine schon relativ hohe Dichte von $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ einer Viskosität von nur etwa 10 cP entspricht.

Da es sich bei den Metawolframatlösungen um echte Lösungen handelt, die bei hoher Dichte geringe Viskositäten zeigen, kann man nicht nur statisch arbeiten, d.h. unter dem Einfluß des Schwerfeldes der Erde, sondern auch unter Anwendung geeigneter Zentrifugalbeschleunigungen Feststofftrennungen vornehmen. Die Anwendung üblicher Schwertrüben schränkt diese Möglichkeit in erheblichem Umfang ein. Die Verwendung von Metawolframatlösungen ermöglicht eine schnelle und nahezu quantitative Auftrennung von nicht in Wasser löslichen Gemischen mit unterschiedlichen Dichten. Der Trennvorgang selbst kann optisch verfolgt werden, da Metawolframatlösungen farblos und klar durchsichtig sind.

Bei der Anwendung einer gesättigten wässrigen z.B. Natriummetawolframatlösung erhält man eine klare, durchsichtige Lösung mit einer Dichte von $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur. Ein Auskristallisieren ist nicht zu befürchten, da Alkali-, Ammonium- und Erdalkalimetawolframatlösungen zu Übersättigungen neigen.

Um nun gegebenenfalls die Dichten dieser homogenen, wässrigen Lösungen zu erhöhen, können aufgrund der günstigen Viskositäten von Metawolframatlösungen zusätzliche Feststoffe wie z.B. Wolframcarbid hinzugesetzt werden. Diese Suspensionen können als Schwertrüben für die z.B. Sink- und Schwimm-

Technik benutzt werden. Ein schnelles Sedimentieren der Feststoffe ist nicht zu beobachten, da bereits hohe Dichte von $3,0 \text{ g.cm}^{-3}$ vorgelegt werden. Die Schwerstofftrüben sind relativ lange beständig, können für statische oder für kontinuierliche Verfahren angewandt werden, sie sind nicht toxisch und damit sehr umweltfreundlich.

In der Abbildung 8 ist die Dichte einer Schwertrübe aus einer gesättigten Natriummetawolframatlösung und Wolframcarbid als Funktion des Feststoffgehaltes angegeben. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, wird z.B. bei einem Volumenanteil von 40% Wolframcarbid, eine Dichte von $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$ erhalten.

Da Zinkblende mit einer Dichte von $3,9 - 4,2 \text{ g.cm}^{-3}$ als Hauptträger von Zink und Bleiglanz mit einer Dichte von $7,4 - 7,6 \text{ g.cm}^{-3}$ in Bleierz-Mineralien meist zusammen auftreten, kommt diesen Erzen eine besondere Bedeutung zu. Bei der erfindungsgemäßen Benutzung von z.B. Natriummetawolframatlösung in der Schwimm-Sink-Anlage ist eine Trennung des genannten Beispiels Bleiglanz-Zinkblende/Gangart weitaus effektiver als nach dem Stand der Technik, da wesentlich kleinere Teilchen getrennt werden. Das gilt insbesondere dann, wenn eine Zentrifugalkraft beaufschlagt wird.

Da die Lösung unbegrenzt haltbar ist, ist eine Regeneration nicht notwendig.

Der Erfindungsgegenstand wird des weiteren anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 6

Auftrennung eines mit Gold versetzten Quarzgemisches durch Verwendung einer wässrigen Natriummetawolframatlösung nach dem Prinzip des Schwimm-Sink-Verfahrens

Es werden 50 g Quarz einer Korngröße von etwa $0,2 - 0,7 \text{ mm}$ mit $0,03 \text{ g}$ Gold der Korngröße von etwa $0,1 - 0,5 \text{ mm}$ versetzt. Vermittels eines automatischen Mischers wird ein Zufallsgemisch erhalten.

Dieses Gemisch wird zunächst mit Wasser aufgeschlämmt und sodann mit 25 ml Wasser versetzt. Anschließend wird portionsweise festes Natriummetawolframat zugesetzt. Um eine möglichst schnelle Flotation des Quarzes zu erreichen, wird eine fast gesättigte Metawolframatkonzentration gewählt. Das am Boden befindliche Gold wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Auswaage ergibt 0,028 g, das entspricht 93% der eingesetzten Menge.

Beispiel 7

Auftrennung eines mit Diamanten versetzten Quarzgemisches durch Verwendung einer wässrigen Natriummetawolframatlösung nach dem Prinzip des Schwimm-Sink-Verfahrens.

Das Beispiel 6 wird mit den dort angegebenen Parametern wiederholt, wobei an die Stelle des Goldes drei Diamanten mit einem Gewicht von je 0,2 g treten. Gleichzeitig mit dem Aufflotieren des Quarzes sedimentieren die Diamanten schlagartig ab, ohne daß es eines Schüttelns des Gemisches bedarf.

Beispiel 8

Dichtentrennung eines Gemisches von Quarz und Sanidin in einer homogenen, wässrigen Natriummetawolframatlösung.

Es wird ein Gemisch bestehend aus Quarz und Sanidin mit Korngrößen von 0,2 - 0,8 mm mit 10 ml H_2O in ein Becherglas überführt. Es wird portionsweise festes Natriummetawolframat hinzugesetzt. Nach kurzem Schütteln werden beide Minerale beobachtet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis nach genügender Zugabe von Natriummetawolframat der Quarz anfängt zu sedimentieren und Sanidin in Richtung Meniskus flotiert. Nach erneutem Schütteln wird das gesamte Gemisch in einen Trichter gegeben. Dieser Trichter wird zuvor mit genau der Menge Quarz kalibriert, die im Gemisch vorhanden ist. Nach etwa 1 h kann durch Ablesen der Eichmarken die Menge Quarz ermittelt werden, die sich aus dem Gemisch trennt. Am Meniskus wird das flotierte Mineral entnommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf einer analytischen Waage gewogen.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Gemisch bestehend aus	Dichte des Minerals g.cm^{-3}	Auftrennung in g
8 g Quarz	2,65	etwa 7,2
2 g Sanidin	2,54 - 2,57	etwa 1,7

Beispiel 9

Vortrennung der Erzetalle Bleiglanz und Zinkblende von deren Gangart Quarz und Feldspat durch das Schwimm-Sink-Verfahren.

Es werden 10 g eines Bleiglanzminerals mit erheblichen Beimengungen von Zinkblende (Abtragungsstätte Irland) zu Korngrößen von 0,2 - 1,5 mm gemahlen und zusätzlich mit 10 g Quarz mit Korngrößen von 0,2 - 1,0 mm versetzt. Dieses Gemisch wird mit 50 ml Wasser aufgeschlämmt und portionsweise mit festem Natriummetawolframat versetzt. Durch die ansteigende Dichte der Lösung flotieren Quarz und Feldspat. Es wird noch etwas Metawolframat zugesetzt und das gesamte Gemisch in einen Trichter überführt. Die Länge des Trichters ist 30 cm, wobei der Auslauf eine Länge von 20 cm und einen Durchmesser von 3 mm hat. Es wird beobachtet, daß Bleiglanz mit einer Dichte von $7,2 - 7,6 \text{ g.cm}^{-3}$ sehr viel schneller sedimentiert als Zinkblende mit einer Dichte von $3,9 - 4,2 \text{ g.cm}^{-3}$. Es entsteht zunächst eine Schicht aus reinem Bleiglanz und später eine solche aus fast reiner Zinkblende. Beide Sedimente sind infolge ihrer Farbunterschiede klar in der farblosen Metawolframatlösung zu unterscheiden.

Zur quantitativen Beurteilung der Trennung werden das aus Bleiglanz und Zinkblende bestehende Sediment und die flo-
~~tierte Gangart~~tierte Gangart gewaschen und ausgewogen. Die Werte ergeben eine praktisch vollständige Trennung.

Mittel zur Trennung gelöster und/oder ungelöster Stoffe aufgrund unterschiedlicher Auftriebsdichten bzw. Dichten vermittels der Lösungen echter Metawolframate.

Patentansprüche

1. Mittel zur Trennung gelöster und ungelöster Stoffe unterschiedlicher Auftriebsdichte vermittels der Dichtegradienten-Zentrifugation, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Gehalt eines Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalimetallmetawolframates.
2. Mittel nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Gehalt eines oder mehrerer niedermolekularer Elektrolyte.
3. Mittel nach Anspruch 2, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Gehalt eines niedermolekularen Elektrolyten, dessen Kation demjenigen des Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalimetawolframates entspricht.
4. Mittel zur Trennung wasserunlöslicher Stoffe unterschiedlicher Dichte vermittels des Schwimm-Sink-Verfahrens, gegebenenfalls unter Beaufschlagen einer Zentrifugalkraft, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Gehalt eines Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalimetall-Metawolframates.

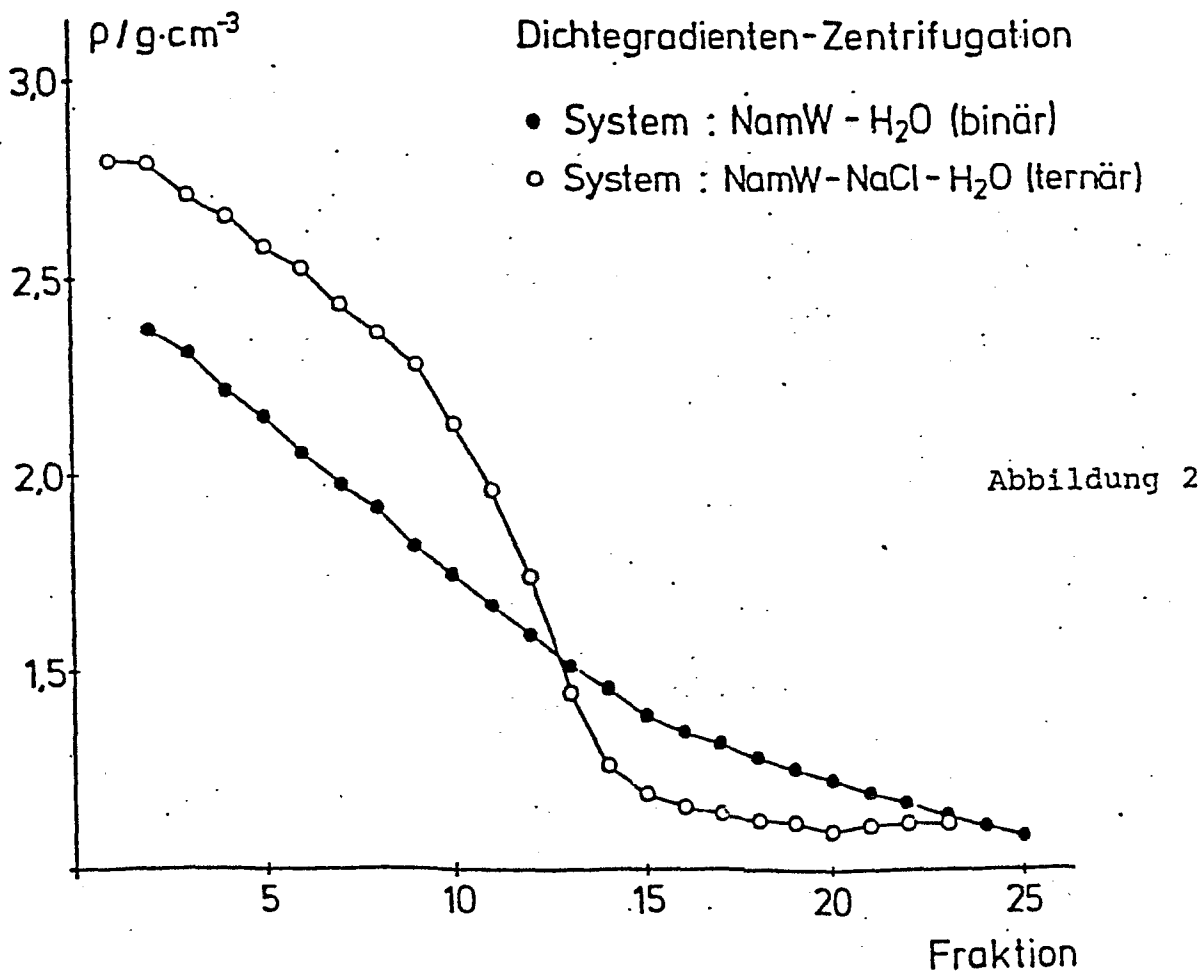
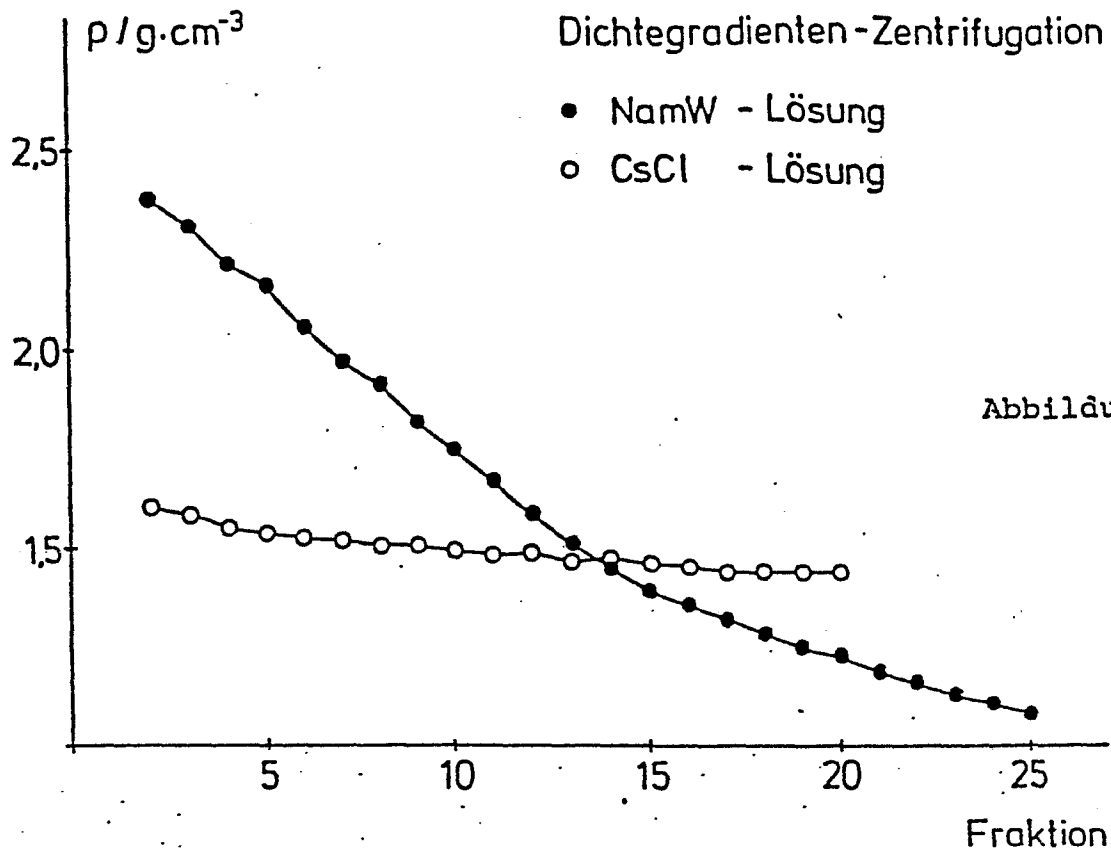
5. Mittel nach Anspruch 4, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Lösung mit einer Dichte, die etwa mittig zwischen den Dichten der zu trennenden Komponenten des Feststoffgemisches liegt.

6. Mittel nach Anspruch 4, für das Trennen von Mineralien bzw. Erzen von deren Gangart, g e k e n n z e i c h n e t durch eine gesättigte Lösung mit einer Dichte von etwa $3,1 \text{ g. cm}^{-3}$.

1/4

- 19 -

0114291



2/4

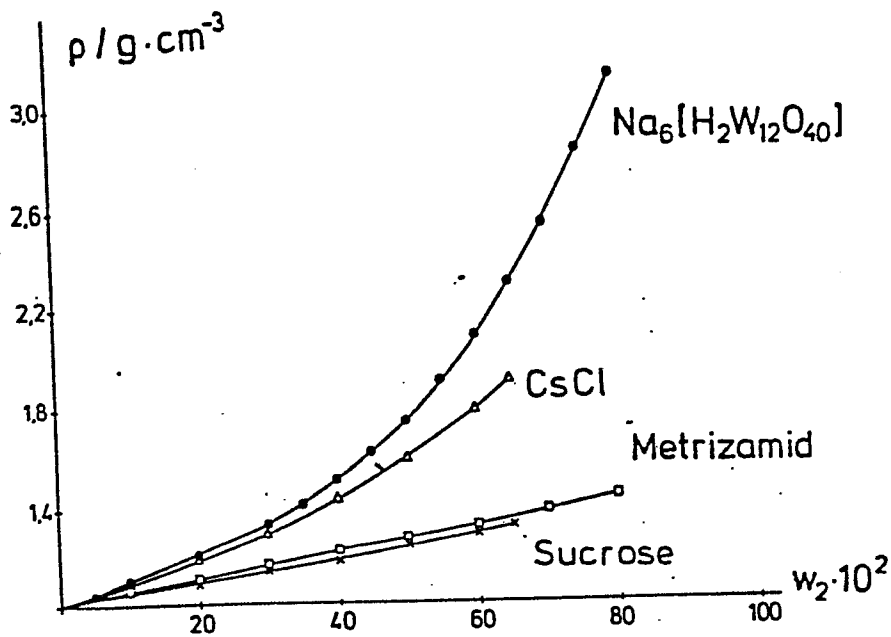


Abbildung 3

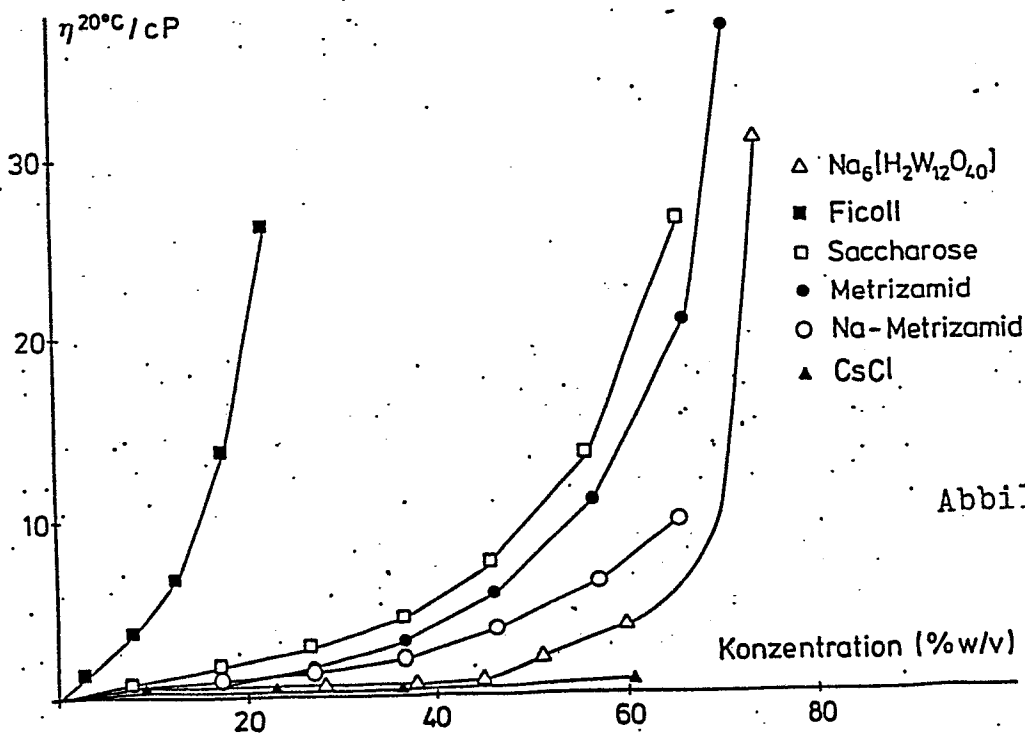


Abbildung 4

3/4

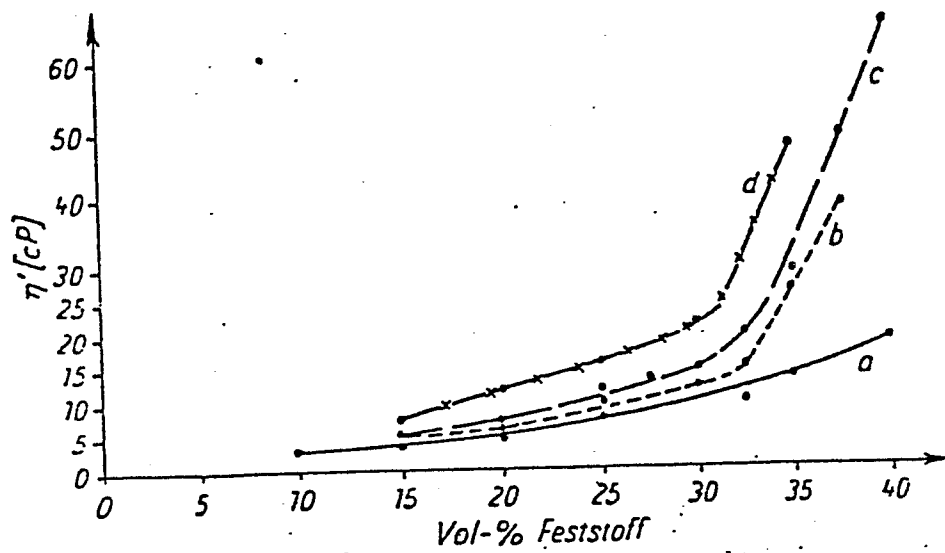


Abbildung 5

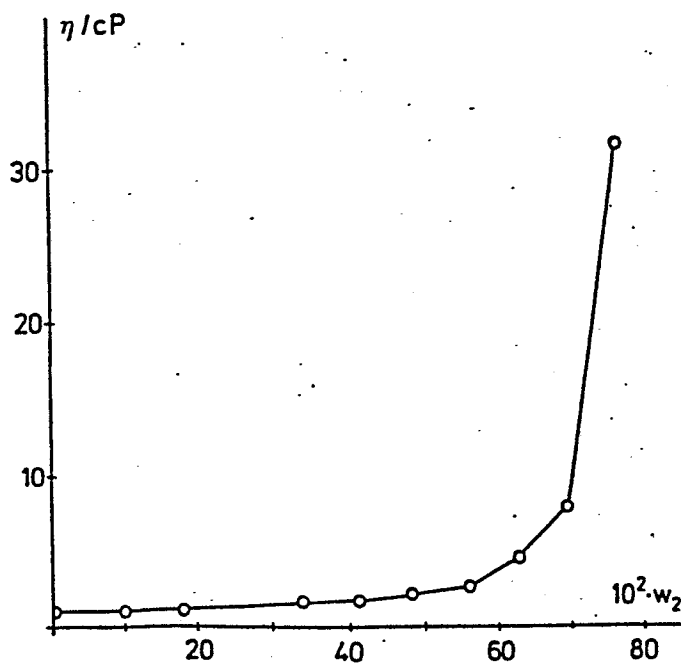


Abbildung 6

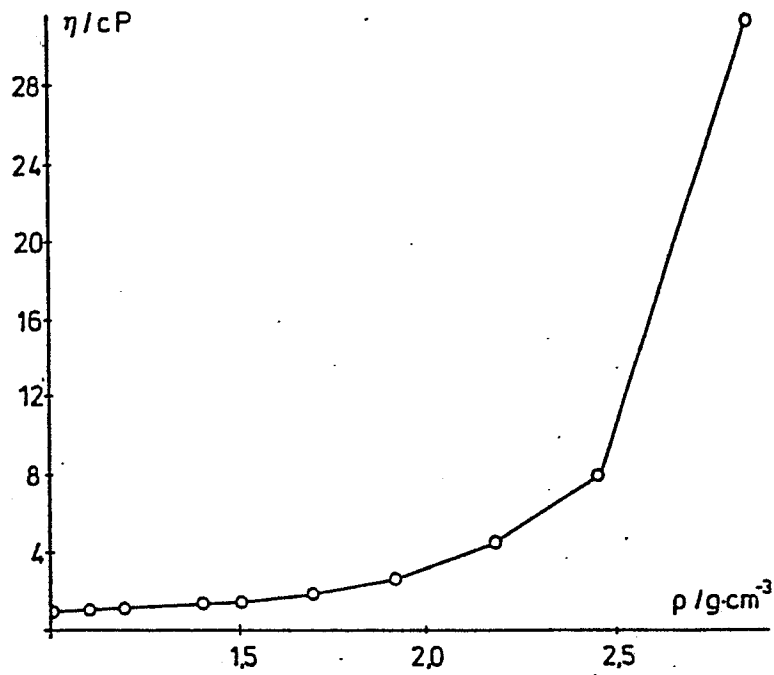


Abbildung 7

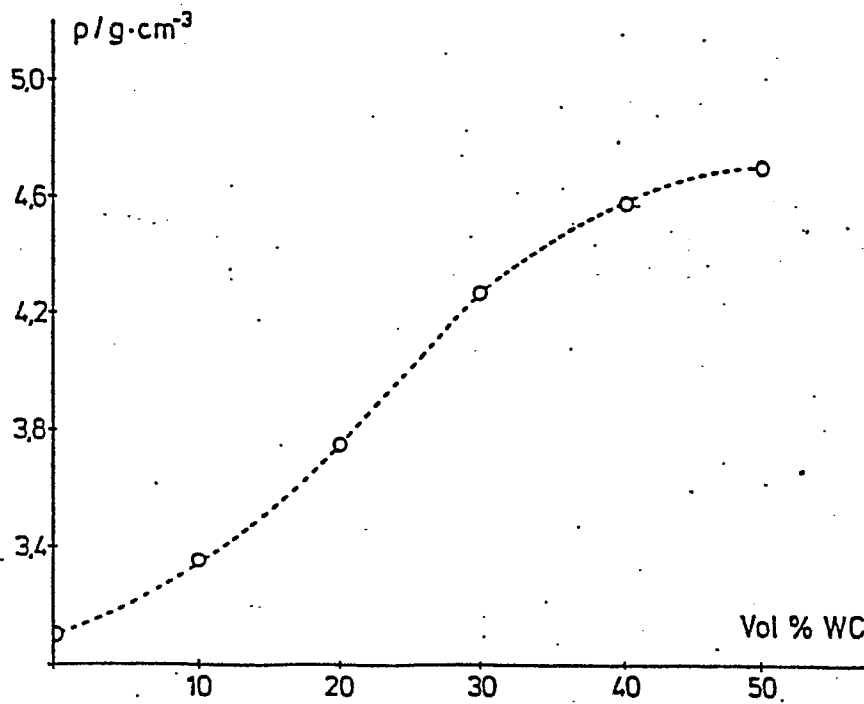


Abbildung 8