

Elektrolytische Stofftrennung in Kapillarrohren als präparative Methode*

K. WAGENER und B. A. BILAL

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin

(Z. Naturforschg. 21 a, 1352—1358 [1966]; eingegangen am 6. Juni 1966)

Es werden die Eigenschaften und die Verwendbarkeit von Kapillarrohren zur Stofftrennung durch Gegenstromelektrolyse beschrieben. Eine experimentelle Ausführungsform sowie einige Trennergebnisse werden als Beispiele mitgeteilt.

Das Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit in der Ausführung, Vielseitigkeit in der Anwendbarkeit und hohe Trennschärfe aus und ist für Produktmengen bis zu etwa 1/100 Mol geeignet. Es können grundsätzlich alle Ionengemische getrennt werden, deren Komponenten einen Unterschied in der Ionenwanderungsgeschwindigkeit zeigen. Auf einige kernchemische Anwendungsmöglichkeiten wird besonders hingewiesen.

Zur Stofftrennung durch Gegenstrom-Ionenwanderung in wässriger Lösung wurden bisher im wesentlichen zwei Arten von Trennsäulen verwandt: Füllkörpersäulen und gekammernte Tröge¹.

Auf die Störanfälligkeit sowie weitere Nachteile der geschlossenen Füllkörpersäulen wurde bereits an früherer Stelle hingewiesen². Diese Schwierigkeiten konnten durch den Bau offener, gekammerter Tröge beseitigt werden, die zugleich den Vorteil besitzen, daß man sie durch entsprechende Wahl des Querschnitts in weiten Grenzen den jeweiligen Trennaufgaben (vor allem in bezug auf die Produktmenge) anpassen kann¹.

Für kleine Produktmengen, insbesondere wenn sie mit hoher Trennschärfe abgetrennt werden sollen, ist ein Kapillarrohr als Trennsäule die bequemste Lösung. Der bestechende Vorzug besteht darin, daß man mit einem einfachen, käuflichen Kapillarrohr aus Glas praktisch eine fertige Trennsäule besitzt, während alle anderen Ausführungen erst in sorgfältiger und oft sehr zeitraubender Weise hergestellt werden müssen.

LONDON³ hat Anfang der 40er Jahre Uraniylsalzlösungen in Kapillarrohren elektrolysiert und eine Isotopenentmischung beobachtet. Die Arbeitsweise war sehr ähnlich derjenigen von BREWER und MADORSKY⁴ in Füllkörpersäulen: Zur Steuerung des Gegenstrom-„Gleichgewichts“ diente ebenfalls die Beobachtung einer sich zwischen zwei Elektrolytlösungen ausbildenden, stabilen Grenzfläche, die möglichst gut ortsfest zu halten war. Einen auf sehr

ähnlichen Überlegungen beruhenden und ebenfalls gesteuerten Gegenstromprozeß führten auch MARTIN und Mitarbeiter⁵ durch — gleichfalls unter Verwendung von Kapillarrohren. In technischer und methodischer Hinsicht sind beide Ausführungen jedoch nur als Vorversuche anzusehen.

Wie bereits früher ausführlich dargelegt wurde^{2, 6}, erübrigts sich jegliche Steuerung des Gegenstromprozesses, wenn man die Trennung in einem quasi-stationären, sich selbst stabilisierenden Zustand abwartet, der sich bei geeignet gewählten Betriebsdaten in der Trennsäule ausbildet. Nur auf diese Weise ist es möglich, in Kapillarrohren Gegenstromelektrolysen in stetiger Weise zu führen, ohne daß es zu unkontrollierbaren Elektrolytverschiebungen kommt, die den Anreicherungsprozeß erheblich stören oder gar unmöglich machen. Denn gerade in Kapillarrohren mit Endbehältern reagiert der Trennprozeß sehr empfindlich auf Volumenverschiebungen, und zwar infolge des im allgemeinen großen Volumenverhältnisses zwischen Endbehälter und Trennsäule.

Die günstigen Eigenschaften eines Kapillartrennrohres haben uns veranlaßt, seine Verwendbarkeit mit unserem Verfahren der selbststabilisierenden Gegenstromelektrolyse zu prüfen.

1. Die Eigenschaften eines kapillaren Elektrolyserohres

Die wichtigsten Eigenschaften einer Trennsäule sind Trennleistung (Durchsatz) und Trennschärfe.

* VII. Mitteilung über Gegenstromelektrolyse.

¹ Vergleiche hierzu: K. WAGENER, HMI-B44 [1965].

² K. WAGENER, Z. Elektrochem. **64**, 922 [1960].

³ H. LONDON, in: H. LONDON (ed.), Separation of Isotopes, Newnes, London 1961, S. 392.

⁴ A. K. BREWER et al., J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 137 [1947].

⁵ H. MARTIN, Z. Naturforschg. **4a**, 28 [1949]. — H. MARTIN u. E. RUHTZ, Z. Elektrochem. **54**, 560 [1950]. — H. MARTIN, Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1958, S. 285. — H. MARTIN u. E. HARMS, Z. Elektrochem. **62**, 152 [1958]. — H. MARTIN, Chimia **14**, 201 [1960].

⁶ W. THIEMANN u. K. WAGENER, Z. Naturforschg. **18a**, 228 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1.1 Trennleistung

Ein Maß für die Trennleistung einer elektrolytischen Trennsäule ist der erreichbare elektrische Gesamttransport durch die Säule:

$$T_{\text{el}} = q \cdot j / F \quad [\text{mol/s}], \quad (1)$$

$q \quad [\text{cm}^2]$ = freier Querschnitt der Trennsäule,

$j \quad [\text{A/cm}^2]$ = Stromdichte;

$F \quad [\text{As/val}]$ = FARADAY-Konstante.

Der freie Querschnitt einer Trennsäule ist meist durch ihre Bauart weitgehend festgelegt; im vorliegenden Fall also durch ihre Kapillareigenschaft. Im übrigen kann aber ein bestimmter Ionentransport auf verschiedene Weise erreicht werden: etwa durch Anwendung einer hohen elektrischen Feldstärke bei schwacher Ionenkonzentration oder einer geringeren Feldstärke bei höherer Elektrolytkonzentration. Die für eine bestimmte Ionentrennung jeweils günstigsten Konzentrationsverhältnisse können sehr unterschiedlich sein, da die Größe des der Trennung zugrundeliegenden Elementareffektes mitunter von Komplexbildungsgleichgewichten in der Lösung abhängt, was man im Einzelfall berücksichtigen wird (vgl. 7, 8).

Einer Begrenzung unterliegt nun — unabhängig von der speziell gewählten Elektrolytkonzentration — die maximal zulässige, spezifische elektrische Leistung in der Säule [W/cm^3 Elektrolytlösung]. Denn die durch den Stromfluß in der Lösung erzeugte Wärme muß ja abgeführt werden, ohne daß es zu einer unzulässig hohen Erwärmung kommt.

Bei einem Kapillarrohr sind die Kühlverhältnisse leicht zu übersehen. Die Außenfläche wird durch ein Kühlbad auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten. Die maximal zulässige elektrische Leistung in der Säule ist dann dadurch begrenzt, daß die Temperatur an der inneren Kapillarwand einen gewünschten Wert nicht überschreiten soll. Bezeichnen wir die Radien des Rohres mit R_i und R_a , so ist der Zusammenhang zwischen dem Temperatursprung ΔT zwischen Innen- und Außenfläche des Rohres und der spezifischen elektrischen Leistung N in der Elektrolytlösung gegeben durch

$$N_{\text{max}} = \frac{4,186 \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \Delta T_{\text{max}}}{R_i^2 \ln(R_a/R_i)} \quad [\text{W/cm}^3], \quad (2)$$

$\lambda \quad [\text{cal}/(\text{cm s grad})]$ = Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials; 4,186 = Umrechnungsfaktor von cal in Watt sec.

Führt man in Gl. (1) an Stelle der Stromdichte diese spezifische Leistung N ein, so erhält man

$$T_{\text{el}} = (q/F) (N \chi)^{1/2} \quad [\text{mol/s}], \quad (3)$$

$\chi \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ = spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung.

Charakteristisch für die Trennleistung einer elektrolytischen Säule ist also das Produkt

$$q \cdot \sqrt{N_{\text{max}}},$$

aus dem sich durch Multiplikation mit $\sqrt{\chi}$ für ein gegebenes Elektrolytsystem sofort die Stromstärke ergibt, mit der die fragliche Säule maximal belastet werden darf. Zur Veranschaulichung und zum Vergleich zwischen Kapillarrohren und einem gekammernden Trog möge Tab. 1 dienen.

Innen-durchmesser des Kapillarrohres [mm]	freier Querschnitt [cm ²]	spezifische Kühlleistung N^* [W/cm ³ Lös.]	max. Stromstärke [A]
0,2	$0,03 \cdot 10^{-2}$	3250	$0,017 \cdot \sqrt{\chi}^{**}$
0,4	$0,13 \cdot 10^{-2}$	1040	$0,042 \cdot \sqrt{\chi}$
0,6	$0,28 \cdot 10^{-2}$	550	$0,065 \cdot \sqrt{\chi}$
0,8	$0,50 \cdot 10^{-2}$	355	$0,094 \cdot \sqrt{\chi}$
1	$0,78 \cdot 10^{-2}$	260	$0,126 \cdot \sqrt{\chi}$
gekammerter Trog ⁶	~ 25	~ 2	~ $35 \cdot \sqrt{\chi}$

* berechnet nach Gl. (2) unter Annahme folgender Daten:
 $\Delta T_{\text{max}} = 50^\circ \text{C}$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ (Pyrexglas),
** Außen Durchmesser der Kapillare = 5 mm.

Tab. 1. Trennleistung verschiedener Säulen.

1.2 Die Entmischung der Komponenten

Da das Volumen eines Kapillarrohres meist zu klein sein wird, als daß man sich bei Trennungen mit seinem Inhalt allein wird begnügen können (wie es etwa bei Verwendung eines gekammerten Troges als Trennsäule möglich ist), wird man im allgemeinen einen Endbehälter als Produktkammer benutzen. Dabei ist die Ionenkonzentration in der Produktkammer normalerweise gleich derjenigen in der Trennsäule¹.

Von besonderem Interesse ist die Anreicherungsgeschwindigkeit für die interessierende Komponente in der Produktkammer zu Beginn des Trennprozesses. Da das Volumen der Produktkammer im all-

⁷ K. WAGENER, Z. Elektrochem. 64, 1163 [1960].

⁸ D. BEHNE, H. D. FREYER u. K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 69, 893 [1965].

gemeinen groß sein wird gegen dasjenige der kapillaren Trennsäule, wird man gelegentlich (infolge zeitlicher Begrenzung des Versuches) den stationären Zustand (die Endtrennung) nicht erreichen und vornehmlich in dem linearen, d. h. zeit-proportionalen Anfangsverlauf des Anreicherungsprozesses arbeiten. Diese Anreicherungsgeschwindigkeit zu Beginn der Trennung lässt sich leicht mit den Betriebsdaten der Elektrolyse in Beziehung setzen.

Betrachten wir etwa ein binäres Gemisch aus den Komponenten 1 und 2, so ist der Transport der Komponente 1 zu Beginn der Entmischung (d. h. also bei noch fehlendem Konzentrationsgradienten) gegeben durch

$$\begin{aligned} T_1 &= q c E \gamma_1 (1 - \gamma_1) (u_1 - u_2) \\ &= \dot{M} c \gamma_1 (1 - \gamma_1) \cdot \Delta u / \bar{u} \end{aligned} \quad (4)$$

\dot{M} [ml/s] = Zulaufrate an Gegenstromflüssigkeit.
Beides folgt aus der Stationaritätsbedingung

$$E \bar{u} + v_L = 0$$

(v_L = mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Säule), wobei

$$\bar{u} = \gamma_1 \cdot u_1 + (1 - \gamma_1) \cdot u_2$$

(vgl. 1). Dieser Strom T_1 ergießt sich in die Produktkammer (vom Volumen V) und erzeugt in ihr (unter gleichzeitiger Abwanderung der Komponente 2) eine Anreicherung der Komponente 1:

$$V c \cdot d\gamma_1 / dt = T_1. \quad (5)$$

Aus (4) und (5) folgt für $t = 0$ (d. h. ohne Rückdiffusion) nach Integration:

$$\frac{d \ln(\gamma / (1 - \gamma))}{dt} = \pm \frac{\dot{M}}{V} \cdot \frac{\Delta u}{\bar{u}}. \quad (6)$$

Das Vorzeichen gilt je nachdem, ob wir die Zu- oder Abwanderung der Komponente 1 in die Endkammer oder die Abwanderung der Komponente 2 betrachten. Gl. (6) gibt die Neigung der Tangente an die Kurve $\ln(\gamma / (1 - \gamma)) = f(t)$ im Punkt $t = 0$ (beobachtet in der Produktkammer). Arbeitet man in dem angenähert linearen Anfangsverlauf der Entmischung, so kann man in diesem Bereich setzen:

$$\Delta \log \left(\frac{\gamma}{1 - \gamma} \right) \approx 0,434 \cdot \frac{\dot{M}}{V} \cdot \frac{\Delta u}{\bar{u}} \cdot \Delta t. \quad (7)$$

Zur Veranschaulichung der Größenordnungen dient Tab. 2.

$\frac{\Delta u}{\bar{u}}$	Δt^*	Vervielfachung des Elementareffektes
0,1	10 Stdn.	10,6
0,05	20 Stdn.	20
0,01	100 Stdn.	100
0,005	200 Stdn.	200
0,001	1000 Stdn.	1000

* für $\gamma / (1 - \gamma) = 2,718$ bei $\dot{M}/V = 1$ [h⁻¹].

Tab. 2. Zusammenhang zwischen relativem Beweglichkeitsunterschied der Ionen und erforderlicher Trenndauer, um einen Trennfaktor vom Betrage 2,718 zu erreichen
[nach Gl. (7)].

1.3 Die Bodenzahldichte

Bekanntlich wird die Höhe eines theoretischen Bodens einer Trennsäule definiert als diejenige Säulenlänge, längs derer sich im stationären Zustand das Komponentenverhältnis um den Faktor vom Betrage jenes Elementareffektes ändert, der dem fraglichen Trennprozeß zugrundeliegt. Bei einer elektrolytischen Trennsäule ist danach der reziproke Wert, die Bodenzahldichte, gegeben durch

$$v_L / D_{\text{eff}} [\text{cm}^{-1}],$$

wenn D_{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten der Ionen in Längsrichtung der Säule (unter den Bedingungen der Gegenstromelektrolyse) bedeutet.

Das parabolische Strömungsprofil in einem Rohr erzeugt zunächst auch ein entsprechendes, über dem Querschnitt des Rohres uneinheitliches Transportprofil. Dieser ungünstige Sachverhalt wird jedoch gemildert durch die radiale Diffusion. Infolge dieses Zusammenspiels lässt sich eine optimale (mittlere) Strömungsgeschwindigkeit finden, bei der die Höhe eines theoretischen Bodens minimal wird.

WESTHAVER⁹ berechnete in dieser Weise die Bodenhöhen zylindrischer Elektrolyserohre. Für den Grenzfall einer isothermen Kapillare (von 1 mm Innendurchmesser, gefüllt mit 1-n. KCl-Lösung bei 18 °C) errechnet WESTHAVER eine maximale Bodenzahldichte von 70/cm, die bei der optimalen Strömungsgeschwindigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ cm/s erreicht wird, was einem Durchlauf von 0,06 ml/h entspricht. Im realen Fall bildet sich infolge der Stromwärme natürlich ein radialer Temperaturgradient aus, der Anlaß zur Konvektion in der Lösung gibt. Bei vertikal gestelltem Rohr herrscht dann in der Achse ein Auftrieb, während die kältere Flüssigkeit an der Wan-

⁹ J. W. WESTHAVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 169 [1947].

dung nach unten sinkt. Leitet man in diesem Falle die Gegenströmung von oben nach unten durch das Rohr, so kann man wiederum optimale Bedingungen ermitteln, unter denen sich das parabolische Strömungsprofil mit dem Profil der thermischen Konvektion weitgehend kompensiert, so daß die Bodenzahldichte dann noch erheblich über derjenigen des isothermen Grenzfalles liegen sollte (nach der Berechnung von WESTHAVER in der Größenordnung einige $100/\text{cm}^2$).

Die Verwirklichung dieses Falles maximaler Bodenzahldichte ist jedoch für die praktische Anwendung eines kapillaren Elektrolyserohres ziemlich uninteressant, da die zur Optimierung geforderten Durchflußraten sehr klein sind, so daß die Trennung außerordentlich langsam verläuft. Folgendes Beispiel möge das erläutern:

Es sei etwa die Aufgabe gestellt, Na-freies Kalium darzustellen. Wir berechnen nach Gl. (7) die Zeitspanne Δt , nach der der Na-Gehalt in der Produktkammer auf 1/10 seines ursprünglichen Wertes zurückgegangen ist. Mit $(u_{\text{K}^+} - u_{\text{Na}^+})/u_{\text{K}^+} \approx 0,3$ und einem Kamervolumen von 1 ml findet man:

Fall 1: Verwirklichung der maximalen Bodenzahldichte (in Anlehnung an die oben erwähnte Modellrechnung von WESTHAVER nehmen wir dafür eine Durchlaufrate von 0,06 ml/h an). Damit findet man $\Delta t = 130 \text{ h}$;

Fall 2: Durchlaufrate von 2 ml/h, die bei einem 1 mm-Rohr durchaus anwendbar ist: $\Delta t = 3,9 \text{ h}$.

Das Ergebnis kann man sich auch noch in anderer Weise veranschaulichen: Nach einer Betriebsdauer von 12 Stunden ist die Na-Verunreinigung im Fall 1 erst auf 0,8 ihres Anfangswertes zurückgegangen, während im Fall 2 dann bereits eine Abreicherung auf 1/1000 vorliegt.

Wir wollen das Ergebnis der Betrachtungen über die Bodenzahldichte in folgender Weise zusammenfassen:

1. Die Verwirklichung der maximal erreichbaren Bodenzahldichte in kapillaren Elektrolyserohren ist (zumindest bei Verwendung von Endbehältern) aus Gründen der geringen Anreicherungsgeschwindigkeit für die meisten Anwendungen uninteressant. Außerdem entstehen experimentelle Schwierigkeiten daraus, daß bei Vorhandensein freier Flüssigkeitsoberflächen die Verdunstungsraten von gleicher Größenordnung wie die zu erzeugenden, sehr kleinen Durchlaufraten sind.

2. Erhöht man die Durchlaufrate, um zu größeren Anreicherungsgeschwindigkeiten zu kommen, so sinkt zugleich die Bodenzahldichte. Dieser Verlust kann zunächst einfach dadurch kompensiert werden, daß man die Trennkapillare entsprechend verlängert. Eine größere Durchlaufrate führt aber im allgemeinen auch zur Anwendung einer höheren spezifischen Leistung N . Arbeitet man dann im horizontal liegenden Rohr, so führt die intensivere Konvektion senkrecht zur Rohrachse auch zur schnelleren Homogenisierung über den Rohrquerschnitt. Die Folge ist, daß man auch bei Durchlaufraten, die wesentlich größer sind als die der maximalen Bodenzahldichte entsprechende, noch eine Trennschärfe beobachtet, die sich von der optimalen nicht größenordnungsmäßig unterscheidet.

2. Experimentelles

Abb. 1 zeigt als Beispiel einer experimentellen Ausführung eine aus Glas geblasene Zelle mit horizontaler Trennkapillare R 1, die zwischen den beiden Endkammern K 1 und K 2 arbeitet. Sie dient zur Trennung kleiner Substanzmengen; die Kamervolumina sind von der Größenordnung 1 ml. An ihr lassen sich alle experimentell wichtigen Punkte gut erkennen. Will man andererseits aus einem größeren Vorrat eine kleine Produktmenge abtrennen, so hat man K 1 bzw. K 2 entsprechend zu vergrößern, wie bereits an früher Stelle beschrieben wurde (vgl. 1, S. 40).

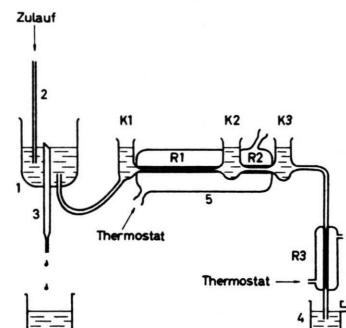


Abb. 1. Beispiel einer experimentellen Ausführungsform: eine aus Glas geblasene Zelle mit horizontaler Trennkapillare R 1. Einzelheiten im Text.

Das experimentelle Hauptproblem besteht darin, einen sehr konstanten Flüssigkeitsstrom durch die Trennsäule zu erzielen. Wir haben bewußt versucht, diese Aufgabe ohne Zuhilfenahme kostspieliger Ausrüstungen (wie Dosierpumpen oder ähnliches) zu lösen. Denn der große Vorteil dieser Trennmethode, apparativ einfach und schnell durchführbar zu sein, wäre sonst fühlbar geschmälert worden.

Die Anordnung in Abb. 1 arbeitet folgendermaßen:

(a) *Flüssigkeitsströmung*: Die Durchlaufarten sind – wie erwähnt – von der Größenordnung 1 ml/h. Man erzeugt sie, indem man die Zelle (und nachgeschaltet als Hauptströmungswiderstand eine sehr enge thermostatierte Kapillare R 3) zwischen zwei Flüssigkeitsbehälter schaltet, deren Niveaus zeitlich konstant gehalten werden.

Das obere Niveau wird durch das Überlaufgefäß 1 realisiert, in das durch das Rohr 2 aus einem größeren Vorratsbehälter ein grob geregelter Zulauf fließt, der größer ist als die durch die Zelle abfließende Rate \dot{M} . Der Überschuß des Zulaufes fließt durch das Überlaufrohr 3 ab. Das Niveau in 1 legt zugleich die Füllhöhen in K 1, K 2 und K 3 fest.

Das untere Niveau wird durch den Überlauf des Gefäßes 4 festgelegt. Die Kapillare R 3 muß in die Flüssigkeit des Gefäßes 4 eintauchen, um einen tropfenden Auslauf aus R 3 zu vermeiden, der zu Unstetigkeiten führen würde.

An die Präzision der Niveaus in 1 und 4 werden sehr unterschiedliche Anforderungen gestellt: Niveauschwankungen in 4 (die durch Änderung der Benetzung am Überlauf des Gefäßes verursacht werden können) haben auf die Durchlaufrate durch die Zelle praktisch keinen Einfluß, solange die Niveaudifferenz zwischen Gefäß 1 und 4 groß ist gegen die Niveauunschärfe in 4. Anders ist es jedoch bei einer Änderung der Füllhöhe im Gefäß 1: Ändert sie sich etwa um den Betrag Δh , so kommt es zu Volumenverschiebungen durch die Kapillaren R 1 und R 2 vom Betrage $F \Delta h$ [ml], wenn F die Größe der freien Flüssigkeitsoberflächen in K 2 und K 3 ist. Da dieses Volumen sehr leicht die Größenordnung des Kapillarrohrinhalts erreichen kann (insbesondere, wenn F groß ist), kann durch solche Verschiebungen das Konzentrationsprofil innerhalb der Kapillare und damit der Trennprozeß stark gestört werden. Man hat also für gute Benetzung des (oben schräg geschliffenen) Überlaufrohres 3 Sorge zu tragen.

(b) *Stromfluß*: Man verwendet im allgemeinen Feldstärken von der Größenordnung 10^2 V/cm in den Kapillaren. K 1 und K 3 sind die Elektrodenkammern. Die Elektroden bestehen aus dünnen, in Glas eingeschmolzenen Platindrähten, die nur sehr wenig in die Flüssigkeit eintauchen, um ein schnelles Entweichen der Gasblasen zu erreichen.

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 Gemisches in der Zelle einstellen (vgl. ¹). Unter den gewählten Betriebsdaten gibt man nun soviel des Gemisches in die Zelle ein, daß die sich ausbildende stationäre Ionenverteilung (von der Kammer K 1 ausgehend) bis in die Kapillare R 2 reicht. Unter diesen Umständen kann der Selbststabilisierungs-Mechanismus besonders wirksam arbeiten: Eine kleine Verschiebung der Elektrolytgrenze in R 2, die nur eine geringfügige Störung des Entmi-

schungsprofils bedeuten würde, ruft (infolge des günstigen Geometriefaktors) eine beträchtliche Änderung des OHMSchen Widerstandes der Zelle hervor. Bezuglich näherer Einzelheiten der Selbststabilisierung vgl. ^{6, 1}.

Außerhalb der Verteilungszone des Gemisches ist die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung geringer (sonst wäre ein selbststabilisierender Prozeß nicht zu erhalten). Um dennoch den maximalen Durchsatz von R 1 für die Trennung des Gemisches ausnutzen zu können (vgl. Abschnitt 1.1), ist es daher zweckmäßig, den Querschnitt von R 2 gegenüber demjenigen von R 1 um den Faktor des Leitfähigkeitsverhältnisses zu vergrößern, welches zwischen der gemischhaltigen und der gemischfreien Elektrolytlösung besteht.

Die Kapillaren und die Mittelkammer K 2 sind von einem Kühlmantel 5 umgeben, durch den thermostatisiertes Wasser geleitet wird. Die Elektrodenkammern befinden sich außerhalb; denn eine Erwärmung der Lösung in ihnen ist erwünscht, da sie die Gaslöslichkeit zurückdrängt. Alle für die Elektrolyse verwendeten Flüssigkeiten werden vorher durch Auskochen luftfrei gemacht.

Muß das fragliche, zu trennende Ionengemisch vor Elektrodenkontakt geschützt werden (wie er bei der Zelle der Abb. 1 in K 1 stattfindet), so hat man zwischen K 1 und K 2 noch eine weitere, separate Produktkammer einzuschalten, wobei die Elektrodenkammer K 1 sowie die Verbindungskapillare zwischen diesen beiden Kammern mit einem geeigneten Schutzelektrolyten gefüllt werden (z. B. K^+ oder SO_4^{2-} ; vgl. ¹).

3. Anwendungsmöglichkeiten kapillarer Elektrolyserohre

3.1 Beispiele

Abb. 2 zeigt zunächst einige Trennergebnisse als Beispiel. Die Abreicherungskurven 1 und 2 wurden in einer Zelle nach Abb. 1 beobachtet, und zwar in der Kammer K 1. Daten: R 1: 0,5 mm Innendurchmesser, 5 cm lang; R 2: 1,6 mm Innendurchmesser, ca. 2 cm lang. Potentialdifferenz zwischen K 1 und K 3 ca. 1000 V; Stromstärke 3...5 mA. Eingegeben wurde ein Gemisch aus Na- und K-Acetat, und zwar (aus Gründen der analytischen Bequemlichkeit) im Verhältnis 1:1. Abhängig von den gewählten Betriebsdaten (Kurve 1: $M/V = 2,2/\text{Stunde}$; Kurve 2: $M/V = 1/\text{h}$) beobachtet man eine Abnahme des Na-Gehaltes auf jeweils 1/10 in 2,25 bzw. 5,25 Stunden.

Völlig gleichartige Abreicherungskurven würde man erhalten, wenn man als Ausgangsgemisch Kaliumsalz vorlegen würde, dessen Na-Verunreinigung gerade noch messbar wäre. Durch Wahl der Betriebsdauer hätte man es dann in der Hand, diese Verunreinigung auf beliebig kleine, unmeßbare Werte abzusenken. (Für diesen speziellen Zweck

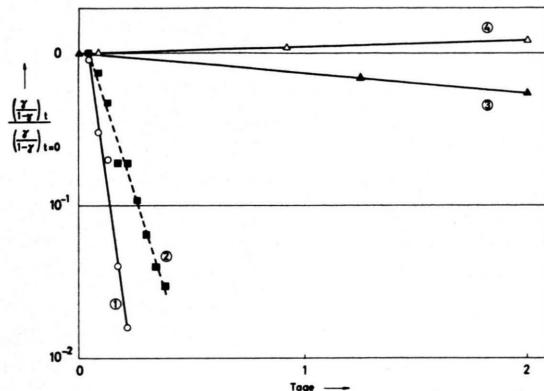


Abb. 2. Einige Trennbeispiele: der zeitliche Verlauf der Komponentenentmischung in der Produktkammer K 1 bzw. K 2. Kurven 1 und 2: Na-K-Entmischung; Kurve 3: Rb-Cs-Entmischung; Kurve 4: Entmischung von ^{12}C - ^{14}C -Formiat.

wäre es allerdings erforderlich, die Kapillaren nebst Endkammern aus Quarz zu wählen und die Gegenstromflüssigkeit vor Eintritt in die Zelle eine als Ionenfilter wirkende Vorzelle passieren zu lassen, um das Einschleppen neuer Verunreinigungen zu vermeiden; vgl. ¹⁾.

Kurve 3 zeigt den Beginn der Entmischung eines Rb-Cs-Gemisches. Aus der Neigung der Kurve ergibt sich nach Gl. (7) ein relativer Beweglichkeitsunterschied von

$$(u_{\text{Rb}^+} - u_{\text{Cs}^+}) / \bar{u}_{\text{Rb}^+, \text{Cs}^+} = 0,92 \cdot 10^{-2}$$

($T \approx 55^\circ\text{C}$, Gesamtkonz. = $9 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Man erkennt, daß man auch in diesem Fall innerhalb erträglicher Zeiten spektralreine Komponenten erzeugen kann.

Kurve 4: Vorgelegt wurde Na-Formiat, dem C-14-substituiertes Formiat beigemischt war. Es sollte der Unterschied in der Ionenwanderungsgeschwindigkeit von C-12- und C-14-Formiat bestimmt werden. Verwandt wurde eine Anordnung, bei der (ähnlich wie in ¹⁾) zwei Kapillaren gegen ein zwischengeschaltetes Vorratsgefäß von etwa 500 ml Inhalt arbeiten. Aus der Neigung der Kurve 4 ergibt sich nach Gl. (7) ein Beweglichkeitsunterschied von 1,1%. Daten: $p_{\text{H}} \approx 3$, $c = 0,05$ n, $T \approx 70^\circ\text{C}$; $\dot{M}/V = 0,4/\text{h}$. Hätte man (ähnlich wie bei der Messung der Kurve 1) eine größere Durchlaufrate gewählt ($\dot{M}/V = 2$), so hätte die Anreicherung des C-14-Formiats im gleichen Zeitraum bereits den fünfzehnfachen Wert erreicht.

3.2 Trennschärfe

Wie man Abb. 2 entnimmt, verlaufen alle angeführten Trennbeispiele noch im linearen Anfangs-

verlauf, obwohl jeweils nur eine wenige Zentimeter lange Kapillare verwendet wurde. Aus Versuchen, die bis zur Endtrennung geführt wurden, ergibt sich, daß man in horizontalen Rohren von 0,7 bis 0,5 mm Innendurchmesser Bodenzahldichten von (30 ... 40) pro cm Kapillarrohr auch bei Durchlaufraten von über 1 ml/h erreicht (vgl. hierzu die Ausführungen im Abschnitt 1.3), so daß die Trennschärfe und damit die in einer Stufe erzielbare Anreicherung im Vergleich zu anderen Trennverfahren ganz ungewöhnlich hoch ist.

3.3 Größe der Substanzmengen

Man hat zu unterscheiden zwischen (a) der Auf trennung einer gegebenen Substanzmenge und (b) der Abtrennung einer gewissen Produktmenge aus einem größeren Vorrat. Im Fall (a) wird die einsetzbare Lösungsmenge begrenzt durch das Volumen der beiden Endkammern, im Fall (b) die Menge an Produktlösung durch das Volumen der Produktkammer. Im übrigen kann jedoch die Konzentration der verwendeten Lösungen in weiten Grenzen schwanken, so daß für die Einsatz- bzw. Produktmenge selbst, die mit einem kapillaren Elektrolyserohr sinnvoll verarbeitet werden kann, großenordnungsmäßig 10^{-2} Mol Substanz als obere Grenze anzusehen ist.

Vergrößert man die Endbehälter noch weiter, so geht zwar nichts an Trennschärfe verloren, jedoch wächst entsprechend die erforderliche Trenndauer. Umgekehrt kann man aber bei besonders kleinem Produktbedarf (etwa für analytische Zwecke) den Endbehälter verkleinern (bzw. das Nettovolumen des vorhandenen durch einen Füllkörper verringern oder es auch teilweise mit einem geeigneten Hilfssalz füllen), was zu einer entsprechend schnelleren Anreicherung führt. Im übrigen kann man – sofern der relative Beweglichkeitsunterschied der Komponenten bekannt bzw. durch einen Versuch nach Abb. 2 ermittelt ist – an Hand von Tab. 2 bzw. Gl. (7) sehr schnell entscheiden, wie große Endbehälter für das fragliche Trennproblem (unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Zeit) zulässig sind. Bei größerem Produktbedarf als etwa 10^{-2} Mol sollte man andere, zweckentsprechendere Trennsäulenformen wählen (vgl. ¹⁾).

3.4 Was für Gemische können getrennt werden?

Alle Molekül-, Nuklid- und Isotopengemische, die in geeignete Ionenform gebracht werden können und einen Beweglichkeitsunterschied der Komponenten aufweisen. Sie müssen allerdings einen nennens-

werten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit der Elektrolytlösung liefern, da andernfalls ein selbststabilisierender Prozeß nicht zu erhalten ist. Auch die Verwendung von Pufferlösungen ist im allgemeinen ohne Schwierigkeiten möglich. Sind Störungen oder Reaktionen an den Elektroden zu befürchten, so sind separate Elektrodenkammern und ein Schutzelektrolyt zu verwenden (s. o.).

3.5 Besondere Verwendungszwecke

Infolge der apparativen Einfachheit und der vielseitigen Anpassungsfähigkeit ist das Verfahren für zahlreiche präparative Aufgaben geeignet. Besonders

hervorgehoben seien einige kernchemische Anwendungen: Herstellung von Substanzen mit anomalem Isotopenverhältnis für Isotopenverdünnungsanalysen, Isotopenanreicherung in Target-Materialien, Darstellung reinster Substanzen für aktivierungsanalytische Zwecke, trägerfreie Abtrennung von Radionukliden, schnelle Bestimmung des Beweglichkeitsunterschiedes zweier Komponenten und dessen Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung u. a.

An den experimentellen Vorarbeiten waren die Herren D. BEHNE und H. D. FREYER beteiligt, deren Erfahrungen hier mitverwendet wurden. Die Kurve 4 in Abb. 2 wurde von Herrn W. THIEMANN gemessen.

Numerische Lösung der 2- und 3-dimensionalen Schrödinger-Gleichung für beliebige Molekülpotentiale durch iterative Variation numerischer Testfunktionen mit einem Digitalrechner

II. Transformation des 3-dimensionalen Potentials in ein überall endliches Pseudopotential durch geeigneten Produktansatz für die Testfunktionen — Rechenprogramm zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in 3-dimensionalen kartesischen Koordinaten

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1358—1367 [1966]; eingegangen am 25. März 1966)

3-dimensional one-electron wave functions are evaluated on the basis of the well-known variational and orthogonality principles, but the test functions are described by the product of an analytical factor, $e^{-\varrho}$, $\varrho = \sum_K Z_K r_{K,e}$ with Z_K =nuclear charge of the K -th atom and $r_{K,e}$ =distance of the K -th nucleus from the electron under consideration) that is common for all states and generates cusps at the loci of the nuclei, and a factor F that is individual for the different states and is submitted to variation. The product inserted into the original 3-dimensional SCHRÖDINGER equation yields several terms, one of which exactly compensates the potential due to the nuclei, thus rendering finally a pseudopotential which is generally discontinuous at the nuclei, but everywhere finite, whereas the true potential goes to $-\infty$ at the nuclei. The function F is defined in a 3-dimensional lattice with constant mesh and the expression for the expectation value of the energy and its variation are formulated for the test function $e^{-\varrho} F$, F being numerical. As the final function thus gained is a molecular orbital that consists of a numerical and an exponential part, it may be called a NEMO (numerical exponential molecular orbital). A temporary program based on these special conditions and written in FORTRAN II is shortly described. As 4 large fields of the same size are stored in core storage (32 K) at the same time, only $20 \times 16 \times 16$ meshpoints are available for the test function. Thus in this relatively coarse mesh excellent results are gained for the ground states of H and H_2^+ as test examples (error in energy less than 0.02%), but less good ones for some excited states (error in energy 0.2 to 2.3%, depending on the compactness of the wave function).

Im vorangegangenen Teil I¹ dieser Reihe konnte das bekannte Variationsprinzip der Quantenmechanik für in einem 3-dimensionalen Raster definierte numerische Testfunktionen in eine Form gebracht werden, die es gestattete, durch iterative Punkt-für-

Punkt-Variation zum Energiedeminimum zu gelangen und so die zum energieärmsten Zustand gehörende Einelektronwellenfunktion zu finden. Die zu höheren Energien gehörenden Wellenfunktionen wurden nach derselben Methode erhalten, aber unter gleichzeitiger Einhaltung der Orthogonalität zu allen bereits gefundenen Funktionen niedrigerer Ener-

¹ F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **20 a**, 416 [1965].