

Isotopenaustausch-Untersuchungen an Silicat-Ionenaustauschern

IV. Zur Methodik der Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten durch heterogenen Isotopenaustausch

E. HOINKIS, H. W. LEVI, W. LUTZE, N. MIEKELEY und T. TAMBERG

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforschg. **22 a**, 220—225 [1967]; eingegangen am 27. September 1966)

Die Auswertung heterogener Isotopenaustauschprozesse zwischen Festkörper und Flüssigkeit mit Hilfe der Diffusionsgleichung — insbesondere die experimentellen Voraussetzungen und die Grenzen von Näherungsverfahren — wird diskutiert. Es wird eine Methode angegeben, um Austauschprozesse mit würfelförmigen Körnern, deren Kantenlängen eine GAUSSsche Verteilung aufweisen, auszuwerten. Experimentelle Verfahren zur Messung heterogener Austauschprozesse unter verschiedenen Bedingungen werden diskutiert.

Eine Methode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten, die zuerst von ZIMEN¹ eingehend studiert worden ist, ist der Isotopenaustausch zwischen Lösung und Festkörper unter der Voraussetzung, daß seine Geschwindigkeit durch Diffusion im Korn bestimmt wird. Experimentell ist diese Methode im Prinzip sehr einfach, wenn man ein radioaktives Isotop verwendet. Allerdings kann beträchtlicher experimenteller Aufwand notwendig werden, wenn schnell verlaufende Austauschprozesse gemessen werden sollen.

In dieser Mitteilung werden die methodischen Grundlagen der Selbstdiffusionsmessung mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustausches und ihre Auswertung diskutiert. In weiteren Mitteilungen wird über Messungen hauptsächlich an Silicat-Ionenaustauschern berichtet werden.

1. Experimentelle Verifizierung der Randbedingungen, die den Lösungen der Diffusionsgleichung zugrunde liegen

Für die Auswertung von Isotopenaustauschmessungen werden Lösungen der Diffusionsgleichung benutzt, denen folgende Randbedingungen zugrunde liegen:

- Homogene Verteilung der diffundierenden Teilchen im Festkörper für $t = 0$,
- Konstante Konzentration der diffundierenden Teilchen an der Phasengrenze und — da an der Phasengrenze Gleichgewicht herrschen soll — in der flüssigen Phase für $t > 0$.

Von der ersten Randbedingung wird man annehmen dürfen, daß sie ausreichend erfüllt ist, wenn man einen Ionenaustauscher lange genug mit einer Lösung radioaktiv markierter Ionen in Berührung gebracht hat. Die zweite Bedingung ist praktisch erfüllt, wenn die Menge des betreffenden Elements im Festkörper (\bar{n}) genügend klein ist gegen die in der Flüssigkeit (n).

Aus experimentellen Gründen ist man vielfach gezwungen, unter Bedingungen zu arbeiten, die vom Idealzustand $\bar{n}/n = 0$ merklich abweichen. Für solche Fälle haben DRYDEN und KAY² für kugelförmige Austauschteilchen berechnet, wie sich der Umsatzbruchteil $U(t)$ mit wachsendem \bar{n}/n ändert. Man kann den Resultaten entnehmen, daß die in der Literatur vielfach zu findende Korrektur der gemessenen $U(t)$ -Werte mit einem konstanten Fehler nur über sehr kleine Umsatzbereiche mit einiger Genauigkeit möglich ist. Man kann aber abschätzen, daß bereits bei $\bar{n}/n \leq 0,05$ (≥ 20 -fache Ionenmenge in der Lösung) eine Korrektur überhaupt nicht mehr nötig ist. Dies ist experimentell im allgemeinen leicht realisierbar.

2. Auswertung von Selbstdiffusionsmessungen

2.1 Auswertung mit Hilfe von Näherungslösungen der Diffusionsgleichung

Für den Bereich $U \lesssim 0,3$ gilt die bekannte, auf einer Näherungslösung der Diffusionsgleichung basierende Beziehung zwischen Umsatzbruchteil und Zeit

$$U \approx (2 S/V) \sqrt{D t/\pi}. \quad (1)$$

¹ K. E. ZIMEN, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **20 A**, No. 18 [1945].

² C. E. DRYDEN u. W. B. KAY, Ind. Eng. Chem. **46**, 2294 [1954].



Darin bedeuten S die Oberfläche und V das Volumen der Körner. Die meisten Selbstdiffusionsmessungen, über die in der Literatur berichtet wird, wurden nach dieser Näherungslösung ausgewertet.

Abgesehen davon, daß bei schnellen Austauschprozessen oft gar nicht genügend Meßwerte für $U < 0,3$ zur Verfügung stehen, ist ein grundsätzlicher Einwand gegen diese Auswertung zu machen. Da man nur etwa 30% des Gesamtprozesses mißt und auswertet, kann man leicht Abweichungen vom idealen Verlauf übersehen, die sich meist erst bei größerem Umsatz manifestieren. Solche Abweichungen können darin bestehen, daß der Prozeß aus mehreren sich überlagernden Teilprozessen zusammengesetzt ist oder daß ein Teil der Ionen fixiert ist, also gar nicht am Austausch teilnimmt (vgl. V. Mitteilung³). In beiden Fällen erhält man aus $U(\sqrt{t})$ falsche Werte für den Selbstdiffusionskoeffizienten.

Für den Bereich $U \gtrsim 0,7$ gilt eine asymptotische Näherung der Form

$$\ln(1 - U) = k_1 - k_2 D t. \quad (2)$$

2.2 Auswertung mit Hilfe der exakten Lösungen der Diffusionsgleichung

LAGERWALL und ZIMEN⁴ berechneten aus den exakten Lösungen der Diffusionsgleichung für Parallelepipede und Zylinder verschiedener Form sowie für Kugeln den Umsatz U als Funktion des dimensionslosen Zeitparameters $\alpha^2 = D t / a^2$ (a ist eine charakteristische Länge des Korns, im Falle der Kugel z. B. der Radius). Diesen Tabellen können die zu den gemessenen Umsatzwerten gehörenden α^2 -Werte entnommen werden. α^2 wird als Funktion von t aufgetragen und aus dem Anstieg der resultierenden Geraden D berechnet.

Dann gilt für $0 \leq \tau \leq 1$ mit einem Fehler von höchstens einigen Prozent:

$$\begin{aligned} N \cdot (1 - U)(t) = & \frac{1 + \Phi(s(1 - 2\tau))}{2} \left[(1 - \tau)^3 + \frac{3}{2s^2} (1 - \tau) \right] + \frac{e^{-s^2(2\tau - 1)^2}}{2\sqrt{\pi} \cdot s} \left[1 + \frac{1}{s} - \tau(1 - \tau) \right] \\ & + 0,2731 \left\{ \frac{1}{s} e^{-s^2(1 - \tau)^2} \left[\frac{1}{s^2} + (1 - \tau)^2 + 0,0275 \tau^2 \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{s} e^{-s^2(1 - 2\tau)^2} \left[1 + \frac{1}{s^2} - \tau(1 - \tau) + 0,0275 \tau^2 \right] \right\} \\ & + 0,4841 [\Phi(s(1 - \tau)) + \Phi(s(2\tau - 1))] \cdot \left[(1 - \tau) \left(\frac{3}{2s^2} + (1 - \tau)^2 + 0,0275 \tau^2 \right) + 0,00165 \tau^3 \right], \end{aligned}$$

Dieses Verfahren gestattet eine Auswertung des vollständigen Austauschprozesses. Es setzt voraus, daß die Überschußbedingung mit genügender Annäherung erfüllt ist, da die Anwendung eines konstanten Korrekturfaktors nicht möglich ist, und daß die Körner eine definierte äußere Form haben.

Der Einfluß der Korngeometrie auf die Auswertung wurde für den praktisch wichtigen Fall geprüft, daß eine Unterscheidung zwischen Würfeln mit der Kantenlänge a und Kugeln mit dem Radius $a/2$ nicht möglich ist. Man findet, daß sich die Steigungen von $\alpha^2(t)$ und damit die berechneten Diffusionskoeffizienten um weniger als 10% unterscheiden. Ein solcher Unterschied ist für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von geringer Bedeutung.

2.3 Auswertung von Messungen an Korngemischen mit normalverteilter Korngröße

Alle bisher diskutierten Auswertungsverfahren basieren auf Lösungen bzw. Näherungslösungen der Diffusionsgleichung, die eine einheitliche Korngröße voraussetzen. Diese Bedingung läßt sich experimentell oft nicht erfüllen. Die Auswertung in Fällen, in denen ein Gemisch weniger diskreter Korngrößen vorliegt, wurde von LAGERWALL und SCHMELING⁵ untersucht. Bei kristallinen Ionenaustauschern, die von praktischem Interesse sind, hat man es oft mit einer annähernd normalen (GAUSSschen) Korngrößenverteilung zu tun.

Für würfelförmige Austauschkörner, deren Kantenlängen normal verteilt sind, läßt sich ein großer Bereich des Umsatzes nach einer Approximation darstellen⁶. Die Anzahl dn der Würfel mit Kantenlängen zwischen a und $a + da$ sei gegeben durch

$$dn = \text{const} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{a - a_m}{\sigma_0} \right)^2 \right] da. \quad (3)$$

³ E. HOINKIS u. H. W. LEVI, Z. Naturforschg. **22a**, 226 [1967].

⁴ T. LAGERWALL u. K. E. ZIMEN, The Kinetics of Rare-Gas Diffusion in Solids. Tables and Graphs for the Evaluation of Post-Activation Diffusion Experiments HMI - B 25 (Juni 1963, 29 S.).

⁵ T. LAGERWALL u. P. SCHMELING, Interpretation and Evaluation of Non-Ideal Gas Release in Post-Activation Measurements, EUR 595.e (1964, 51 S.).

⁶ Die Autoren danken Herrn Dr. H. GAUS für die Entwicklung dieser Approximation.

darin sind:

$$N = \frac{1 + \Phi(s)}{2} \left(1 + \frac{3}{2s^2} \right) + \frac{e^{-s^2}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{s^2 + 1}{s^3},$$

$$\Phi(Y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx,$$

$$\tau = (4/a_m) \sqrt{D t / \pi} \quad \text{und} \quad s = a_m / \sqrt{2} \sigma_0,$$

a_m = arithmetischer Mittelwert aller Kantenlängen a ,
 σ_0 = Standardabweichung der Normalverteilung.

In Abb. 1 wurde $\log(1 - U) = f(\tau^2)$ dargestellt. Man erkennt aus diesen Kurven, daß der prinzipielle Verlauf von $\log(1 - U) = f(t)$ mit einer Korngrößen-Normalverteilung der gleiche ist wie mit einheitlicher Korngröße ($s = \infty$).

Aus Abb. 1 können die zu bestimmten Umsatzwerten $U(t)$ gehörenden τ -Werte entnommen werden. Aus einem Diagramm $\tau^2(t)$ ergibt sich mit bekanntem a_m aus dem Anstieg der Geraden der Diffusionskoeffizient.

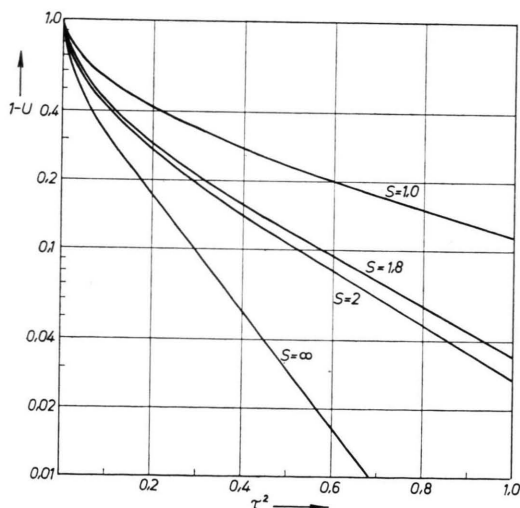


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf von heterogenen Isotopenaustauschprozessen in würfelförmigen Teilchen mit normalverteilten Kantenlängen. $\tau^2 = (16/\pi) \cdot D t / a_m^2$.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes

Als geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte eines Isotopenaustauschprozesses zwischen Lösung und Ionenaustauscher kommen praktisch nur die Diffusion durch den Grenzfilm und die Diffusion im Fest-

körper in Frage. Bei gegebenen Diffusionskoeffizienten und Korngrößen liegt im Falle geschwindigkeitsbestimmender Festkörperdiffusion die Diffusions- und damit die Umsatzgeschwindigkeit eindeutig fest, bei geschwindigkeitsbestimmender Filmdiffusion dagegen hängt sie noch von der Konzentration der Lösung und der Dicke des Films ab. Um sicherzustellen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen Festkörperdiffusion die Austauschgeschwindigkeit bestimmt, ist es zweckmäßig, die Unabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von diesen Parametern zu prüfen. Ein anderes Kriterium ist der Unterbrechungstest von KRESSMANN und KITCHENER⁷, der die Tatsache ausnutzt, daß sich bei geschwindigkeitsbestimmender Korndiffusion ein Konzentrationsgradient im Korn ausbildet, der während einer Unterbrechung des Austausches abgebaut wird, so daß die Austauschgeschwindigkeit nach der Unterbrechung größer ist als vorher.

Zur Durchführung dieser Prüfungen wurde eine einfache, auch für sehr schnelle Austauschprozesse geeignete Methode ausgearbeitet. Das Austauschmaterial wird in feinkörniger Form auf einen mit einem dünnen Klebstofffilm überzogenen Glasstab aufgebracht und dann durch Eintauchen des Stabes in eine entsprechende Lösung mit dem gewünschten radioaktiv markierten Ion beladen. Zur Bestimmung des Umsatzes als Funktion der Zeit wird der Stab in einer Lösung des betreffenden inaktiven Ions gedreht und nach bestimmten Zeiten, die sehr kurz sein können, die Lösung sehr schnell abgesaugt, der Stab abgespült und im Bohrloch-Szintillationskristall gemessen.

Aus den Meßwerten können keine Diffusionskoeffizienten berechnet werden, da die dem Austausch zugängliche Oberfläche der in die Klebstoffschicht eingebetteten Körner nicht bekannt ist. Da man aber die am Stab haftenden Körner nach beendetem Isotopenaustausch durch umgekehrten Isotopenaustausch erneut radioaktiv markieren kann, kann man mit ein und demselben Stab beliebig viele Versuche unter veränderten Bedingungen machen, die sich miteinander vergleichen lassen. Diese Methode ist daher geeignet, den Einfluß irgendwelcher Faktoren, z.B. der Konzentration der Austauschlösung oder einer Unterbrechung, auf die Austauschgeschwindigkeit zu untersuchen. Spezielle Vorteile

⁷ T. R. E. KRESSMANN u. J. A. KITCHENER, Discussions Faraday Soc. 7, 90 [1949].

hat sie insbesondere, wenn man prüfen will, ob sich die Dicke des hydrodynamischen Grenzfilmes, die ja von der Relativgeschwindigkeit zwischen Lösung und Korn abhängt, auf die Austauschgeschwindigkeit auswirkt. Beim Drehen des Stabes ist diese Relativgeschwindigkeit besser definiert als beim Rühren einer Suspension von sehr feinkörnigem Material.

3.2 Selbstdiffusionsmessungen

Den hier beschriebenen fünf Methoden liegt als Arbeitsprinzip zugrunde, daß bei Versuchsbeginn der Festkörper mit einem γ -strahlenden Isotop des Ions markiert ist, dessen Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt werden soll und die Lösung inaktiv ist. Gemessen wird normalerweise die Abnahme der Aktivität im Festkörper, in einem Fall die Zunahme der Aktivität in der Lösung. Die experimentelle Technik wird hauptsächlich durch zwei Forderungen bestimmt:

Verifizierung der Überschußbedingung (vgl. 1),
Anpassung an die Geschwindigkeit des Prozesses.

3.2.1 Methoden mit kleinen Lösungsvolumen

Bei diesen Methoden wurde mit einem Verhältnis $\bar{n}/n \leq 0,01$ gearbeitet. Dieser Wert kann bereits als ideal gelten, da die dadurch bedingten Abweichungen vom idealen $U(t)$ -Verlauf innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Zur Messung langsamer Prozesse werden mehrere kleine Ansätze in Zentrifugengläsern in einem thermostatierten Bad geschüttelt. Es wird dann jeweils ein Glas entnommen, zentrifugiert und nach Entfernen der Lösung und Auswaschen des Rückstandes die Aktivität des Festkörpers im Bohrlochkristall gemessen.

Für schnelle Prozesse wurde die „Druckfiltrationsmethode“ ausgearbeitet (Abb. 2). Diese Methode arbeitet nach folgendem Prinzip: Die Substanz wird in ein Glasrohr eingewogen, das an einem Ende mit einem Millipore-Filter zugeklebt ist. Die Anfangsaktivität wird im Bohrloch-Szintillationskristall gemessen. Dann wird das Rohr in den Apparat eingesetzt (1). Die Lösung befindet sich in dem Vorratsgefäß (2) und wird mit Preßluft (3) sehr schnell in das Austauschgefäß überführt. Nach beendetem Austausch wird sie mit einem Preßluftstoß durch den Filterboden herausgedrückt und die noch anhaftende Lösung sofort durch Einspritzen von Wasser

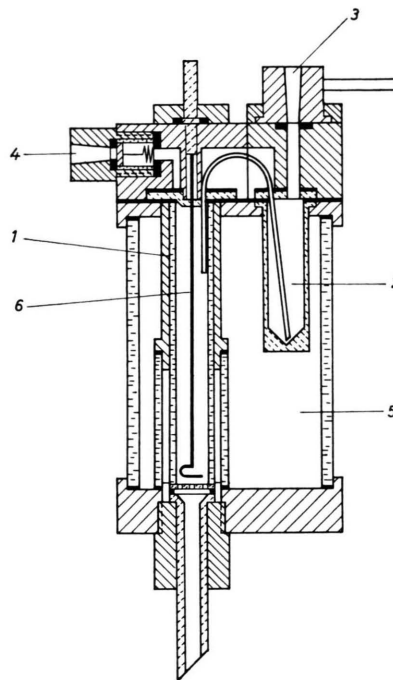


Abb. 2. Druckfiltrations-Apparatur zum Studium schneller heterogener Austauschprozesse mit kleinem Lösungsvolumen durch diskontinuierliche Messung des Festkörpers.

abgespült (4). Die minimale Austauschzeit ist 5 sec. Nach dem Versuch wird die Aktivität der festen Substanz wieder gemessen. Die ganze Apparatur, einschließlich Vorratsgefäß für die Austauschlösung, ist thermostatiert (5). Durch eine Stopfbuchse ist ein Rührer (6) in das Austauschgefäß eingeführt.

3.2.2 Methoden mit großem Lösungsvolumen

Diese Methoden sind dann von Vorteil, wenn mit größeren Substanzmengen gearbeitet werden soll oder man die Konzentration der Lösung nicht beliebig groß machen kann. Außerdem kann kontinuierlich gemessen werden.

Die erste Methode wurde für grobkörniges Material, das langsam austauscht, ausgearbeitet. Die Substanz befindet sich in einem geschlossenen Glasrohr. Die Lösung, die sich in einem thermostatierten Vorratsgefäß befindet und mit einer Schlauchpumpe umgepumpt wird, tritt durch ein bis zum Boden reichendes Rohr in das Reaktionsgefäß ein und durch einen Stutzen am oberen Ende des Gefäßes wieder aus. In diesem Stutzen sitzt ein Thermometer. Über der Substanz befindet sich ein grobes Sieb, um das Mitreißen von Körnern zu verhindern.

Das Reaktionsrohr steht in einem Bohrlochkristall, so daß die Aktivität der festen Substanz repetierend gemessen und ausgedruckt werden kann. Dabei werden $P\%$ der Flüssigkeit mitgemessen. Sofern man durch ausreichend schnelles Umpumpen dafür sorgt, daß die Aktivität immer homogen in der Lösung verteilt ist, findet man den Austauschgrad U jeweils um $P\%$ zu niedrig.

Für schnelle Austauschprozesse mit feinkörnigem Material wurde eine aufwendigere Apparatur verwendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß Austauschlösung aus einem Vorratsgefäß eine in Meßposition über einem Szintillationskristall zwischen zwei feinsmaschigen Nylonsieben angeordnete dünne Austauscherschicht durchströmt, deren Aktivität repetierend gemessen und ausgedruckt wird. Besonderer Wert muß auf die genaue Festlegung des zeitlichen Nullpunktes gelegt werden.

Abb. 3 demonstriert die Arbeitsweise. Der Austauscher befindet sich in dem Präparatehalter P. Aus dem Vorratskolben K 1 fließt die Lösung in den Reaktionskolben K 2 und von dort durch das Präpa-

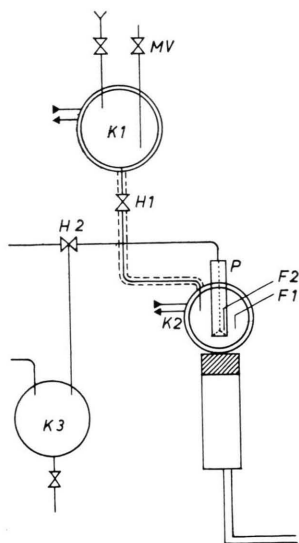


Abb. 3. Apparatur zum Studium schneller heterogener Austauschprozesse durch kontinuierliche Messung des Festkörpers.

rat in P in den Abfallkolben K3. Die doppelwandig gezeichneten Kolben (K 1 und K 2) werden thermostatiert. Vor Versuchsbeginn ist Wasser in P und in dem Ablaufrohr bis K 3. Durch Öffnen von H 1 und H 2 läuft Lösung in den Kolben K 2 und sofort weiter nach K 3 (Heberwirkung der wassergefüllten Bohrleitung). Die Strömungsgeschwindigkeit kann

mit H 2 eingestellt werden. Um zu verhindern, daß der Kolben K 2 überläuft, wird die Luftzufuhr nach K 1 durch ein Magnetventil MV geregelt, das über einen Leitfähigkeits-Niveaufühler F 1 vom Flüssigkeitsstand in K 2 gesteuert wird⁸.

Vor Versuchsbeginn wird die Anfangsimpulsrate des Austauschers repetierend ausgedruckt. Bei Reaktionsbeginn (Berührung von Lösung und Festkörper) gibt der Leitfähigkeitsfühler F 2 über ein Steuerteil einen Rückstell- und Startbefehl an die Zeit- und Impulzzähler sowie an einen Numerator. Damit ist der zeitliche Nullpunkt festgelegt und die Meßwerte werden nun in vorgewählten Zeitabständen ausgedruckt.

Auch bei dieser Methode wird ein Teil der Flüssigkeit mitgemessen. Da das Niveau in K 2 schwankt, ist dieser Teil nicht konstant. Die Apparatur kann daher nur im Durchlauf- und nicht im Umlaufbetrieb verwendet werden, wobei durch ausreichende Strömungsgeschwindigkeit dafür zu sorgen ist, daß die Aktivität der ablaufenden Lösung immer praktisch Null ist.

Sowohl bei dieser als auch bei der vorher beschriebenen Apparatur ist das Kriterium für einwandfreien Betrieb, daß die gemessenen Umsatzgeschwindigkeiten unabhängig sind von der Pumpgeschwindigkeit.

Da es in besonderen Fällen zweckmäßig ist, statt des Festkörpers die Lösung zu messen, wurde außerdem eine Apparatur entwickelt, die eine automatische vorübergehende Entnahme kleiner Flüssigkeitsproben aus dem Reaktionsgefäß und deren Messung gestattet (Abb. 4).

Der Festkörper wird in einem druckdichten, thermostatierten Gefäß in der Austauschlösung gerührt. Der Austausch wird eingeleitet, indem das dünnwandige Gefäß A, das den Festkörper enthält, durch den Rührer zertrümmert wird. Gestartet durch ein variables Repetierschaltwerk im Steuerteil der Apparatur, beginnt ein Meßzyklus, indem durch Öffnen des Magnetventils I Lösung durch die G 4-Fritte F in die spiralförmige Meßzelle Z und darüber hinaus bis in das Auffanggefäß G gepreßt wird. Beim Erreichen der Stahlspitze S kommt es zu einem elektrischen Kontakt, der zur Beendigung des Flüssigkeitstransportes und zur Belüftung des Reaktionsgefäßes ausgenutzt wird. Außerdem wird ein Zähler gestartet, der die von einem Bohrloch-Szintillations-

⁸ K. ZANDER, Kerntechnik 4, 444 [1962].

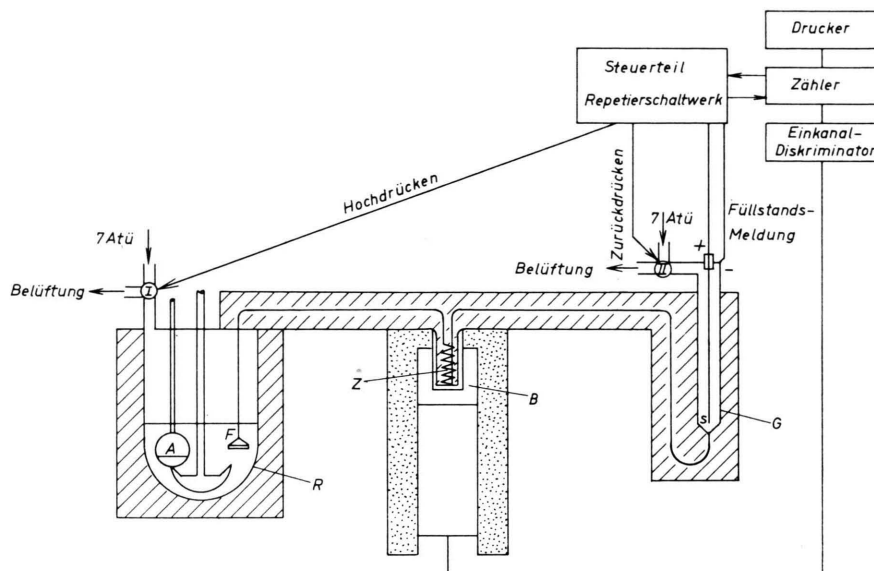


Abb. 4. Apparatur zum Studium mäßig schneller heterogener Austauschprozesse durch automatische, vorübergehende Entnahme und Messung von Flüssigkeitsproben.

kopf B gemessene Aktivität der Lösung in der Meßzelle Z sowie Meßdauer und Meßzeitpunkt registriert und über einen Drucker aufzeichnet. Nach Beendigung der Messung gibt der Zähler ein Fertigsignal an das Steuerteil, wodurch das Zurückdrücken der Lösung bis zur Fritte F ausgelöst wird. Sofort danach kann der Zyklus durch das Repetierschaltwerk erneut gestartet werden. Es können jedoch auch beliebig lange Pausenzeiten dazwischengeschaltet werden. Bei einer Meßdauer von 6 s sind bis zu fünf Messungen pro Minute möglich. Das gesamte zum Flüssigkeitstransport dienende System besteht aus V4A-Kanülrohr und ist voll thermostatiert (Thermo-

statiarmantel schraffiert gezeichnet). Bei jeder Messung werden nur ca. 6 ml von 100 – 150 ml Lösung kurzzeitig aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Der Transport der Lösung bis G sorgt für eine Vorspülung der Meßzelle, so daß immer frische Lösung in Z gemessen wird. Der Bohrloch-Szintillationskopf ist gegenüber dem Reaktionsgefäß durch Blei abgeschirmt.

Herrn Prof. K. E. ZIMEN danken wir für die Förderung der Arbeit. — Dem Sektor Mathematik des Hahn-Meitner-Instituts danken wir für die Berechnung der Umsatzkurven für Normalverteilungen. — Die Arbeit wurde aus ERP- Forschungsmitteln des Senators für Wirtschaft unterstützt.