

Zur Theorie der Gegenstromelektrolyse

H. GAUS

Sektor Kernchemie, Hahn-Meitner-Institut, Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 1007—1017 [1970]; eingegangen am 12. Januar 1970)

In the case of stationary countercurrent electrolysis the one dimensional space dependence of the different concentrations is governed by a system of nonlinear first order differential equations. Here one takes into account the dependence of the electric field on the concentrations. One considers a mixture of completely dissociating salts with a common anion solved in an aqueous solution of the completely dissociating acid with the same anion. The equations are solved rigorously both in the homogeneous and the inhomogeneous case. One gets the concentrations and the space coordinate explicitly as a function of a parameter w , which is the electric potential divided by the diffusion coefficient. For infinitely long tubes the Kohlrausch-condition remains valid also in regions, where the profiles of the concentrations are influenced by diffusional transport. The results are applied to a process investigated by other authors.

Die Gegenstromelektrolyse wäßriger Lösungen kann als Verfahren zur Trennung von verschiedenen gleichsinnig geladenen Ionen eines Gemisches benutzt werden^{1–8}. Dabei strömt das Lösungsmittel entgegengesetzt der Richtung, in welcher die zu trennenden Ionen durch das elektrische Feld gezogen werden, wie schematisch in Abb. 1 für die Trennung eines Kationengemisches dargestellt. Bei geeigneten Versuchsbedingungen kann sich ein stabiler stationärer Zustand einstellen, in dem die betreffenden Ionen relativ zum Trog in Ruhe bleiben und sich die Ionen mit größerer Beweglichkeit mehr stromauf, die mit geringerer Beweglichkeit mehr stromab befinden. Dieses Verfahren wurde erstmalig von BREWER, MADORSKY, STRAUSS u. a. erfolgreich angewandt¹. Eine zugehörige mathematische Behandlung findet sich in den Arbeiten von WESTHAVER sowie BREIT und FRIEDMANN², in denen mit ortsunabhängigem konstanten elektrischen Feld gerechnet wird. Die Methode wurde auch von KLEMM im Zusammenhang mit Isotopentrennung in Salzkristallen und -Schmelzen³ sowie von MARTIN und Mitarbeitern⁴ entwickelt und experimentell und theoretisch weitergeführt. BREWER hat auf die Möglichkeit hingewiesen, an Stelle der anfänglichen Rohre, die mit Füllungen zur Vermeidung uner-

wünschter Konvektion versehen waren, Behälter mit senkrechten Diaphragmen zu verwenden⁵. Das haben unabhängig hiervon CLUSIUS und RAMIREZ ausgesprochen und experimentell verwirklicht⁶.

Bei der Herausbildung stabiler stationärer Zustände kann die Abhängigkeit der örtlichen elektrischen Feldstärke von der Salzkonzentration, welche die Leitfähigkeit bestimmt, eine besondere Rolle spielen. Dies wurde von WAGENER hervorgehoben⁷ und von ihm und Mitarbeitern systematisch zur Konstruktion von Anordnungen benutzt⁸.

Als Beitrag zu einer quantitativen Beschreibung dieses Effektes wird in der vorliegenden Arbeit der räumliche Verlauf von stationären Salzverteilungen bei vorgegebenem Strom und resultierendem ortsabhängigen elektrischen Feld berechnet. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten wird proportional zur Summe der Konzentrationen mal Beweglichkeiten angenommen, was für hinreichende Verdünnung zutrifft. Es wird vorausgesetzt, daß sich ein stationärer, d. h. zeitunabhängiger Zustand eingestellt hat. Der zeitliche Verlauf wird nicht betrachtet. Es wird mit gleichförmiger Strömung über den ganzen Trog gerechnet. Ferner wird vorausgesetzt, daß Säure und Salze vollständig dissoziiert sind, so daß keine Übergänge bzw. Gleichgewichte nach dem Mas-

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].

² J. W. WESTHAVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 169 [1947]. — G. BREIT u. F. L. FRIEDMAN, J. Res. Nat. Bur. Stand. **39**, 397 [1947].

³ Speziell: A. KLEMM, Z. Physik **123**, 10 [1944]; Z. Naturforsch. **1**, 252 [1946]; **7 a**, 417 [1952]; **3 a**, 127 [1948]. — A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforsch. **12 a**, 319 [1957].

⁴ H. MARTIN, Z. Naturforsch. **4 a**, 28 [1949]. — H. MARTIN u. H. J. LÜBKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 115 [1964].

⁵ A. K. BREWER, US-Patent Nr. 2.566.308, 1951.

⁶ K. CLUSIUS u. E. R. RAMIREZ, Helv. Chim. Acta **36**, 1160 [1953].

⁷ K. WAGENER, HMI-B 44, Juli 1965.

⁸ W. THIEMANN u. K. WAGENER, Z. Naturforsch. **18 a**, 228 [1963]. — K. WAGENER u. B. A. BILAL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1352 [1966]. — K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 627 [1967].



senwirkungsgesetz in den Gleichungen auftreten. Unter diesen Voraussetzungen wird im Rahmen des üblichen Diffusions-Ansatzes streng gerechnet; die Lösungen sind demnach auch für Gemische von Ionen mit beliebig großen Unterschieden der Beweglichkeiten anwendbar.

Der räumlich-zeitliche Verlauf der Konzentrationen auf Grund des erwähnten Zusammenhanges von Feldstärke und Konzentration ist schon von KOHLRAUSCH, WEBER sowie von VON LAUE⁹ u. a. untersucht worden. Neuerdings hat PROKSCH die theoretische Bearbeitung fortgesetzt^{9a}. In diesen Arbeiten wird jedoch der Transport durch Diffusion nicht berücksichtigt, der bei dem genannten Effekt im allgemeinen wesentlich ist.

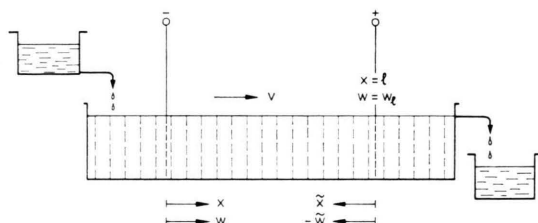


Abb. 1. Trog zur Trennung von Kationen (schematisch). Die w -Skala ist nicht linear, siehe Abschn. 2.

1. Ausgangsgleichungen

Als konkretes Beispiel betrachten wir die stationäre Trennung von zwei Kationen (Indizes 1, 2) eines vollständig dissozzierenden Salzes in einer verdünnten, gleichfalls vollständig dissozzierenden Säure (Kation Index 3). Das Salz hat das gleiche Anion (Index A) wie die Säure und möge mit dem Lösungsmittel keine Komplexe bilden. Dann treten die genannten Ionen in den Bilanzgleichungen für den Transport nur in Form je einer (Äquivalent)-Konzentration auf. Nach BREIT und FRIEDMAN² sowie WAGENER⁷ ergeben sich bei eindimensionaler Ortsabhängigkeit in brauchbarer Näherung folgende Gleichungen:

$$j_A = -E(x) u_A c_A(x) + v c_A(x) - D dc_A(x)/dx, \quad (1)$$

$$j_i = E(x) u_i c_i(x) + v c_i(x) - D \cdot dc_i(x)/dx, \quad (2)$$

worin $i = (1, 2, 3),$

$$\text{und} \quad E(x) = j / (u_A c_A(x) + \sum_i u_i c_i(x)) \quad (3)$$

zu setzen ist. Hierbei bedeuten: $c_i(x)$, $c_A(x)$ die Äquivalentkonzentrationen der betreffenden Ionen, u_i , u_A die Beweglichkeiten, v die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, D ein effektiver Diffusionskoeffizient, j_A stoffliche Äquivalentstromdichte der Anionen in x -Richtung, j_i stoffliche Äquivalentstromdichte der i -ten Kationen in x -Richtung, $E(x)$ elektrische Feldstärke in x -Richtung, j elektrische Stromdichte in x -Richtung dividiert durch Faraday-Konstante.

Bei der (üblichen) Auftragung wie in Abb. 1 ist $E(x)$ und j negativ, v positiv.

Die Gln. (1), (2) sind wegen (3) konsistent mit der praktisch erfüllten Forderung der Elektroneutralität

$$c_A(x) = c_1(x) + c_2(x) + c_3(x). \quad (4)$$

Man erhält nämlich durch Multiplikation von (1) mit -1 und nachfolgende Addition der Gln. (1) und (2) nach Einsetzen von (3) und (4)

$$-j_A + \sum_i j_i = j, \quad (5)$$

was auch unmittelbar gilt (elektrolytische Leitung). Gleichung (4) ist also ein Integral des Systems (1) bis (3). Wir wollen mit (4) rechnen, was der Annahme der Randbedingung entspricht, daß (4) an irgend einem Punkt x_1 erfüllt ist. Man kann dann eine der Konzentrationen, z. B. c_A , außer Betracht lassen und setzen

$$E(x) = j / \sum_i (u_i + u_A) c_i(x). \quad (6)$$

In dem am Anfang dieses Abschnittes erwähnten Beispiel ist

$$j_1 = j_2 = 0; \quad j_3 \neq 0.$$

Im Hinblick auf die weitere experimentelle Entwicklung behandeln wir aber auch den allgemeinen Fall mit möglicherweise mehr als drei Kationen, wobei alle auftretenden Stromdichten ungleich Null sein können.

Die Gln. (1) und (2) gelten sinngemäß auch außerhalb der Elektroden, wobei zur mathematischen Beschreibung mit einem Sprung von j bzw. $E(x)$ und von j_i am Ort der Elektroden gerechnet werden kann. Wenn außerhalb der Elektroden $E(x)$

⁹ F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. Chem. **62**, 209 [1897]. — B. RIEMANN u. H. WEBER, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik I, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1910. — M. VON LAUE, Z. Anorg. Chem. **93**, 329 [1915].

^{9a} E. PROKSCH, Z. Physik. Chem. N.F. **23**, 267, 282 [1960]. Dort weitere Hinweise.

gleich Null ist, sind die Lösungen

$$\text{für } x < 0: \quad c_i(x) = \left(c_i^0 - \frac{j_i^L}{v} \right) e^{\lambda x} + \frac{j_i^L}{v}, \quad (7)$$

$$\text{für } x > l: \quad c_i(x) = \left(c_i^l - \frac{j_i^R}{v} \right) e^{\lambda(x-l)} + \frac{j_i^R}{v}, \quad (8)$$

worin $\lambda = v/D$.

Hierbei bedeuten j_i^L und j_i^R die Werte von j_i für $x < 0$ bzw. $x > l$. Sie können sich von j_i wegen elektrolitischen Prozesse an den Elektroden unterscheiden (ggf. müßte auch v die Indizes L und R erhalten). Weiter bedeuten c_i^0 und c_i^l die Werte des stetigen $c_i(x)$ an den Stellen $x = 0$ und $x = l$. Wenn v

positiv ist, klingt der Exponentialterm in (7) für $x \rightarrow -\infty$ ab, d. h. außen ist die Konzentration gleich (j_i^L/v) , wobei j_i^L unmittelbar durch die zuströmende Lösung gegeben ist. Der Wert von c_i^0 kann hiervon unabhängig noch vorgegeben bzw. physikalisch realisiert werden. Dagegen nimmt in (8) der Exponentialterm mit wachsendem x zu; sofern nicht besondere Anordnungen getroffen werden, muß also aus physikalischen Gründen

$$c_i^l = j_i^R/v \quad (9)$$

sein. Hierbei ist j_i^R durch die abfließende Lösung bestimmt.

2. Lösungsverfahren

Zur Lösung des durch (2) und (6) gegebenen Systems integrieren wir zuerst (2) so, als ob $E(x)$ bekannt wäre. Es ergibt sich

$$c_i(x) = c_i^0 \exp \left[\lambda x + \int_0^x u_i(E(x'))/D \, dx' \right] - (j_i/D) \int_0^x dx' \exp[\lambda(x-x')] + \int_{x'}^x u_i(E(x''))/D \, dx'' \quad (10)$$

Wir setzen

$$-\int_0^x dx' E(x')/D = \varphi(x) = w. \quad (11)$$

Bei Auftragung wie in Abb. 1 ist w positiv. Da allgemein w mit x monoton zu- oder abnimmt, ist hierdurch auch x als Funktion von w definiert, wofür wir kurz $x = x(w)$ schreiben. Evident ist w die negative elektrische Spannung dividiert durch D . Wir betrachten nun w als Parameter und versuchen x als Funktion von w zu bestimmen. Multiplikation von (10) mit $(u_i + u_A)$ und Summation über i ergibt wegen (6) und (11)

$$-\frac{j}{D} \frac{dx}{dw} = \sum_i c_i^0 (u_i + u_A) \exp\{\lambda x - u_i w\} - \sum_i (u_i + u_A) \frac{j_i}{D} \int_0^x dx' \exp[\lambda(x-x') - u_i(\varphi(x) - \varphi(x'))] \quad (12)$$

Wir multiplizieren mit $\exp(-\lambda x)$ und mit dw und integrieren, indem wir rechts x in der Integrationsgrenze und in $\varphi(x)$ als Funktion von w betrachten. Wir integrieren von 0 bis w und bezeichnen rechts die Integrationsvariable mit w'' . Substituieren wir noch statt x' mit Hilfe der durch (11) definierten Funktion eine neue Variable $w' = \varphi(x')$, so erhalten wir rechts in der zweiten Summe das Doppelintegral

$$\int_0^w dw'' \int_0^{w''} dw' \frac{dx'}{dw'} \exp[-\lambda x' - u_i(w'' - w')], \quad (13)$$

worin also x' als Funktion von w' zu betrachten ist. Hier kann man die Reihenfolge der Integrationen vertauschen und über w'' integrieren. Führt man danach wieder x' für w' als Integrationsvariable ein, so erhält man aus (12)

$$1 - e^{-\lambda x} = \sum_i \beta_i (1 - e^{-u_i w}) + \sum_i \alpha_i \lambda \int_0^x dx' e^{-\lambda x'} (1 - \exp[-u_i(\varphi(x) - \varphi(x'))]), \quad (14)$$

worin

$$\beta_i = -c_i^0 \frac{u_i + u_A}{u_i} \frac{v}{j}, \quad (15)$$

$$\alpha_i = \frac{j_i}{j} \frac{u_i + u_A}{u_i}. \quad (16)$$

Wenn die Vorzeichen Abb. 1 entsprechen, ist β_i positiv. Bei dem anfangs genannten Beispiel ist α_3 im allgemeinen positiv. Es können jedoch auch negative Werte vorkommen.

Das in (14) verbliebene Integral läßt sich durch partielle Integration und Substitution $w' = \varphi(x')$ umformen:

$$\int_0^x dx' \dots = \frac{u_i}{\lambda} \int_0^w (1 - e^{-\lambda x'}) \exp[-u_i(w - w')] dw'. \quad (17)$$

Hierbei wurde die Differenz in der runden Klammer als Stammfunktion benutzt. Mit (17) erhält man für die Funktion

$$y(w) = 1 - e^{-\lambda x} \quad (18)$$

folgende Integralgleichung:

$$y(w) = \sum_i \beta_i (1 - e^{-u_i w}) + \sum_i \alpha_i u_i \int_0^w e^{-u_i(w-w')} y(w') dw' \quad (19)$$

oder äquivalent für die Funktion

$$z(w) = e^{-\lambda x}, \quad (20)$$

$$z(w) = 1 - \sum_i (\beta_i + \alpha_i) (1 - e^{-u_i w}) + \sum_i \alpha_i u_i \int_0^w e^{-u_i(w-w')} z(w') dw'. \quad (21)$$

Hat man hieraus y bzw. z als Funktion von w bestimmt, so ist nach (18) bzw. (20) auch x als Funktion von w gegeben. Weiter erhält man auch $c_i(x)$ als Funktion von w durch einfache Integration. Man kann nämlich das im zweiten Term von (10) auftretende äußere Integral wie in (17) in ein Integral über w' umformen, während die übrigen Integrale durch (11) auszudrücken sind. So ergibt sich

$$c_i(x) = c_i^0 e^{\lambda x - u_i w} - \frac{j_i}{v} e^{\lambda x} [y(w) - u_i \int_0^w y(w') e^{-u_i(w-w')} dw']. \quad (22)$$

Für die Anwendungen ist es nützlich, die Lösungen auch durch die Randwerte c_i^l bei $x=l$ festzulegen an Stelle der c_i^0 . Nun sind die Ausgangsgleichungen, wie es sein muß, invariant gegen Koordinaten-Verschiebung und -Spiegelung, wenn man die $c_i(x)$ als Skalare behandelt, und bei den gerichteten (polaren) Größen v, j, λ und $E(x)$ bei Spiegelung das Vorzeichen umkehrt. Definieren wir also

$$\tilde{x} = l - x, \quad \tilde{c}_i(\tilde{x}) = c_i(x) \quad \text{also} \quad \tilde{c}_i(0) = c_i^l, \quad \tilde{v} = -v, \quad \tilde{\lambda} = -\lambda \quad \text{usw.}, \quad \tilde{E}(\tilde{x}) = -E(x), \quad (23)$$

so gelten alle Gleichungen auch für die mit Schlange versehenen Größen. Dabei wird

$$\tilde{\beta}_i = -c_i^l \frac{u_i + u_A}{u_i} \equiv \beta_i^l, \quad (\tilde{\alpha}_i = \alpha_i) \quad (24)$$

$$-\int_0^{\tilde{x}} d\tilde{x}' \tilde{E}(\tilde{x}') / D = \tilde{\varphi}(\tilde{x}) = \varphi(x) - \varphi(l) = \tilde{w} = w - w_l. \quad (25)$$

Schreiben wir nun (22) für die Schlange-Größen auf, so erhalten wir, wenn wir c, λ usw. nach (23) einsetzen

$$c_i(x) = c_i^l e^{-\tilde{\lambda} \tilde{x} - u_i \tilde{w}} - \frac{j_i}{v} e^{-\tilde{\lambda} \tilde{x}} [\tilde{y}(\tilde{w}) - u_i \int_0^{\tilde{w}} \tilde{y}(\tilde{w}') e^{-u_i(\tilde{w}-\tilde{w}')} d\tilde{w}']. \quad (26)$$

3. Unendlich langer Trog

Bei hinreichend langem Trog ergibt sich eine Vereinfachung. Wir setzen voraus, daß Feldstärke und Strömung entgegengesetzt auf die betrachteten Ionen wirken und können dann ohne Einschränkung der Allgemeinheit wie in Abb. 1 λx und $u_i w$ positiv annehmen. Wir setzen in diesem Abschnitt weiter voraus, daß sowohl $\lambda l \gg 1$ als auch $u_i w_l \gg 1$ ist, und daß $|\alpha_i| \lesssim 1$ ist. Dann ist in (21) das Integral für $x=l$ und $w=w_l$ zu vernachlässigen, weil im Integranden jeweils einer der beiden Faktoren praktisch verschwindet. Man kann z. B. abschätzen

$$\begin{aligned} & \int_0^{w_l} \exp\{-u_i(w_l - w')\} \exp\{-\lambda x(w')\} dw' \\ &= \int_0^{w_1} dw' + \int_{w_1}^{w_l} dw' \leq w_1 \exp\{-u_i(w_l - w_1)\} \\ &+ (w_l - w_1) \exp\{-\lambda x(w_1)\}, \end{aligned}$$

wobei nach der Voraussetzung w_1 so wählbar ist, daß beide Terme mal u_i gegen 1 vernachlässigbar sind (etwa $w_1 = w_l/2$). Hiermit folgt für $x=l$ und $w=w_l$ aus (21), daß

$$\sum \alpha_i + \sum \beta_i = 1 \quad (27)$$

ist.

Wenn Gl. (27) exakt gilt, bleibt nun die von KOHLRAUSCH angegebene „beharrliche Funktion“⁹ ein Integral der Ausgangsgleichungen, ist also auch in den Übergangsbereichen konstant, in denen der

Verlauf des Konzentrationsprofils auch durch den Diffusionsterm beeinflusst ist. Um das einzusehen, bilden wir nach (22) die beharrliche Funktion. Multiplikation von (22) mit (15) ergibt mit (16):

$$\beta_i c_i / c_i^0 = e^{\lambda x} \left\{ \beta_i e^{-u_i w} + \alpha_i [y(w) - u_i \int_0^w y(w') e^{-u_i(w-w')} dw'] \right\}.$$

Summiert man nun über i und setzt den letzten Term nach (19) ein, so erhält man nach Ordnen der Terme

$$\sum_i \beta_i c_i(x) / c_i^0 = e^{\lambda x} \left[\sum_i \beta_i + \sum_i \alpha_i y(w) - y(w) \right]. \quad (28)$$

Diese Gleichung gilt noch allgemein. Mit (27) [und (18)] wird die rechte Seite konstant:

$$\sum_i \beta_i c_i(x) / c_i^0 = \sum_i \beta_i = 1 - \sum_i \alpha_i \quad (29)$$

oder

$$\sum_i \frac{u_i + u_a}{u_i} c_i(x) = \frac{-j}{v} + \sum_i \frac{j_i}{v} \frac{u_i + u_A}{u_i} \quad (30)$$

Dies bedeutet gegenüber den Aussagen von KOHLRAUSCH u. a.⁹ eine Verallgemeinerung insofern, als hier auch der Transport durch Diffusion berücksichtigt ist, jedoch eine Einschränkung insofern, als nur stationäre Zustände bei unendlich langem Trog betrachtet werden. Wenn Gl. (27) nicht exakt gilt, kann sich der Fehler in (28) nur für große λx bemerkbar machen. Dann gibt es also einen Bereich (etwa $l/2$), in dem (29) und (30) praktisch erfüllt sind. — Nach der Herleitung ist Voraussetzung für strenge Gültigkeit von (27), daß man sich den Trog nach rechts beliebig verlängert denken kann ($l \rightarrow \infty$), ohne daß sich der Verlauf der Konzentrationen im ursprünglichen Teil und die Transporte j_i ändern. In diesem Fall ist die Aussage von (29) schon in (27) enthalten, da man jeden Punkt x zum Anfangspunkt machen kann. Diese Voraussetzung kann auch nur für einen Teilbereich praktisch erfüllt sein (siehe z. B. Abschnitt 5).

Man kann Gl. (28) auch erhalten, indem man Gl. (2) mit $(u_i + u_A)/u_i$ (und v/j) multipliziert, über i summiert, E nach (6) einsetzt und dann integriert. Setzt man im Sinne der eben erwähnten Verlängerung voraus, daß die $c_j(x)$ für $x \rightarrow \infty$ beschränkt bleiben, so folgt auch aus (28) mit (18) für $x \rightarrow \infty$, daß (27) gelten muß. Gleichung (27) ist eine Art Eigenwert-Bedingung, die von den Parametern erfüllt sein muß, damit die genannten Lösungen existieren.

Die Bedingungen $\lambda l \gg 1$ und $u w_l \gg 1$ lassen sich in der Form

$$v/l \gg D/l^2 \quad \text{bzw.} \quad u |E|/l \gg D/l^2$$

schreiben. Dies bedeutet, wenn man das Reziproke nimmt, daß für ein Teilchen die Zeit zum Passieren des Trogas sowohl mittels der Strömung als auch mittels des elektrischen Feldes (bei ruhendem Elektrolyten) klein sein muß gegen die Zeit, die eine stufenförmige Konzentrationsänderung braucht, um sich durch Diffusion über die Länge des Trogas auszubreiten.

4. Ergebnis bei Transport nur einer Komponente

Wir betrachten nun zunächst den anfangs erwähnten Fall, daß nur ein Stofftransport j_i ungleich Null ist und rechnen mit $i = 1, 2, 3$. Die Erweiterung auf mehr Komponenten mit verschwindendem j_i ist unmittelbar zu erkennen. Es sei also

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0 \quad (\alpha_3 \neq 0). \quad (31)$$

Dann kann man (19) und (21) durch Multiplikation mit $\exp(u_3 w)$ und Differenzieren nach w in eine Differentialgleichung verwandeln, die leicht zu integrieren ist. Das Ergebnis ist

$$e^{-\lambda x} = a_0 + a_1 e^{-u_1 w} + a_2 e^{-u_2 w} + a_3 e^{-u_3 w}, \quad (32)$$

wobei gilt

$$\bar{u}_3 = (1 - \alpha_3) u_3, \quad (33)$$

$$a_1 = \beta_1 \frac{u_3 - u_1}{\bar{u}_3 - u_1}; \quad a_2 = \beta_2 \frac{u_3 - u_2}{\bar{u}_3 - u_2}, \quad (34)$$

$$a_3 = \frac{1}{1 - \alpha_3} \left[\beta_3 - \alpha_3 \beta_1 \frac{u_1}{\bar{u}_3 - u_1} - \alpha_3 \beta_2 \frac{u_2}{\bar{u}_3 - u_2} \right], \quad (35)$$

$$a_0 = 1 - a_1 - a_2 - a_3 = 1 - \frac{1}{1 - \alpha_3} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3). \quad (36)$$

Für $\alpha_3 = 1$ ergibt sich durch Grenzübergang oder direkt aus (19) $\bar{u}_3 = 0$ und

$$e^{-\lambda x} = a_1 (e^{-u_1 w} - 1) + a_2 (e^{-u_2 w} - 1) + 1 - u_3 w (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3). \quad (32a)$$

Durch (32) ist x explizit als Funktion von w gege-

ben, durch numerische Rechnung und graphisches Auftragen läßt sich auch w als Funktion von x be-

stimmen. Dabei sind in den Parametern a_i nach (15) auch die Anfangswerte c_i^0 enthalten.

Wie am Schluß von Abschnitt 2 geschildert, kann man auch zu den Werten c_i^l übergehen. Es ergibt sich

$$e^{\lambda(l-x)} = a_0^l + a_1^l e^{u_1(w_l-w)} + a_2^l e^{u_2(w_l-w)} + a_3^l e^{\bar{u}_3(w_l-w)}. \quad (37)$$

Hierbei sind die Parameter a_0^l, a_i^l wie in (34) bis (36) definiert, wobei nur überall β_i durch β_i^l nach (24) zu ersetzen ist.

In dem durch (31) charakterisierten Fall erhält man bei Kenntnis von $x=x(w)$ die Konzentrationen für $i=1, 2$ schon aus (10) und (11) oder aus (22) bzw. (26) als Funktion von w :

$$c_1(x) = c_1^0 \frac{e^{-u_1 w}}{e^{-\lambda x}} = c_1^l \frac{e^{u_1(w_l-w)}}{e^{\lambda(l-x)}}, \quad c_2(x) = c_2^0 \frac{e^{-u_2 w}}{e^{-\lambda x}} = c_2^l \frac{e^{u_2(w_l-w)}}{e^{\lambda(l-x)}}. \quad (38), (39)$$

In dem genannten Fall läßt sich ferner das in (22) für $i=3$ auftretende Integral direkt aus (19) entnehmen. Es ergeben sich Vereinfachungen, wenn man danach $y(w)$ nach (32) einsetzt und (33) bis (35) benutzt. Entsprechendes gilt für (26). Man erhält

$$c_3(x) = e^{\lambda x} \left[c_3^0 e^{-\bar{u}_3 w} - \beta_1 \frac{j_3}{v} \frac{u_1}{\bar{u}_3 - u_1} (e^{-u_1 w} - e^{-\bar{u}_3 w}) - \beta_2 \frac{j_3}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_3 - u_2} (e^{-u_2 w} - e^{-\bar{u}_3 w}) \right] \quad (40)$$

$$= e^{-\lambda(l-x)} \left[c_3^l e^{\bar{u}_3(w_l-w)} - \beta_1^l \frac{j_3}{v} \frac{u_1}{\bar{u}_3 - u_1} (e^{u_1(w_l-w)} - e^{\bar{u}_3(w_l-w)}) - \beta_2^l \frac{j_3}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_3 - u_2} (e^{u_2(w_l-w)} - e^{\bar{u}_3(w_l-w)}) \right]. \quad (41)$$

Gln. (38) bis (41) stellen die Lösung des Ausgangssystems dar, wobei, wie gesagt, x als Funktion von w nach (32) oder (37) zu betrachten ist, oder w als Funktion von x . Wie man sieht, tritt die Beweglichkeit u_3 nur in der modifizierten Form (33) auf.

Der Übergang von den c_i^0 zu den c_i^l läßt sich ersichtlich auch durchführen, indem man in den ersten der Gln. (38) und (39) sowie in (40) $x=l$ setzt und dann nach den c_i^0 auflöst, wobei in (40) β_i nach (15) einzusetzen ist. Man erhält c_i^0 als lineare Funktionen der c_i^l , wobei in den Koeffizienten l und w_l auftreten.

Setzt man diese Ausdrücke in die β_i von (34) und (35), so erhält man folgende Relationen

$$a_1 = e^{-\lambda l} e^{u_1 w_l} a_1^l; \quad a_2 = e^{-\lambda l} e^{u_2 w_l} a_2^l, \quad (42) \\ a_3 = e^{-\lambda l} e^{\bar{u}_3 w_l} a_3^l.$$

Für unendlich langen Trog wird nach (27) und (36)

$$a_0 = 0 \quad \text{oder} \quad 1 = a_1 + a_2 + a_3. \quad (43)$$

Beide Gleichungen gelten auch für die a_i^l . Dies erkennt man, wenn man in die rechte Gl. (43) die Gln. (42) einsetzt, mit $\exp \lambda l$ multipliziert und das Ergebnis mit (37) für $x=w=0$ vergleicht.

Nach (38) und (39) gilt

$$c_1(x) : c_2(x) = (c_1^0/c_2^0) e^{-(u_1-u_2)w},$$

d. h. für $u_1 > u_2$ und w positiv (Abb. 1) nimmt der Quotient mit wachsendem x monoton ab. Zu einer

Trennung der Komponenten 1 und 2 (bei $u_1 > u_2$; $w > 0$) soll $c_1^0 \gg c_2^0$, aber an einer Stelle x_1 umgekehrt $c_1(x_1) \ll c_2(x_1)$ sein. Nach (38), (39) muß also gelten

$$u_2 w_1 < \lambda x_1 < u_1 w_1 \quad \text{oder} \quad \frac{|V|}{x_1} u_2 < v < \frac{|V|}{x_1} u_1.$$

Hierbei bedeutet V die elektrische Spannung zwischen den Punkten x_1 und 0. Die Strömungsgeschwindigkeit v muß also zwischen den durch das elektrische Feld bewirkten Geschwindigkeiten liegen¹⁻⁸.

Es ist möglich, in den Lösungen zum Grenzwert $v \rightarrow 0$ überzugehen. Man erhält aus (32) durch Entwicklung von $\exp\{-\lambda x\}$

$$x = \frac{D}{v} [a_1(1 - e^{-u_1 w}) + a_2(1 - e^{-u_2 w}) + a_3(1 - e^{-\bar{u}_3 w})],$$

worin v nach (15) und (34), (35) herausfällt. In (38) bis (41) kann λ im Exponenten gleich Null gesetzt werden, weil v wegen (15) sonst nicht auftritt.

5. Eine Anwendung

Im vorigen Abschnitt wurde der Verlauf der Konzentrationen c_i explizit als Funktion des durch (11) definierten Parameters w (minus Spannung durch Diffusionskoeffizient) gewonnen. Um den Verlauf als Funktion des Ortes x zu erhalten, muß nach (32) w als Funktion von x bestimmt werden. Dies kann

nach (32) graphisch geschehen, indem $x = (1/\lambda) \lg \dots$ in einem x, w -Diagramm aufgezeichnet wird, oder durch numerische bzw. approximative Auflösung von (32) nach w . In viele Fällen lassen sich aber die interessierenden Parameter schon aus der Abhängigkeit von w bestimmen. Dies soll an einem Beispiel erläutert werden.

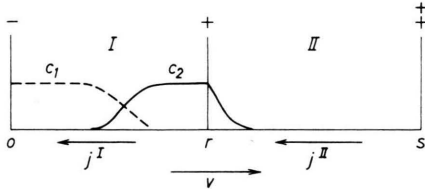


Abb. 2. Konzentrationsverlauf bei Ionen-Trennung in starkem Elektrolyten nach BILAL, MÜHLIG und SCHWARZ¹⁰ (schematisch).

Es sei der in Abb. 2 skizzierte Konzentrationsverlauf angestrebt. Dabei gelte

$$u_2 < u_1 < u_3$$

entsprechend der leichteren Beweglichkeit des H-Ions (c_3). Mit einer derartigen Anordnung wurde von BILAL, MÜHLIG und SCHWARZ Ionen-Anreicherung in starkem Elektrolyten durchgeführt¹⁰. Wir beschreiben dieses System durch zwei hintereinandergeschaltete Tröge I und II, wobei die Konzentrationen, wie am Schluß von Abschnitt 1 geschildert, an den Übergangsstellen stetig sind, während Feldstärke, Strom j und Transport j_3 einen Sprung erleiden.

In diesem System wird der Anionentransport j_A an den Elektroden nicht geändert, weil bei Entladung der Anionen infolge Wasserzersetzung Sauerstoff abgegeben wird. Nach Gl. (5) ist somit die Änderung des Transportes j_3 an den Sprungstellen durch die Änderung des elektrischen Stromes gegeben. Da insgesamt nur ein sehr geringer Bruchteil des durchströmenden Wassers infolge der Elektrolyse zersetzt wird, ist Konzentration und Geschwindigkeit von zuströmender und abströmender Lösung gleich; für diese gilt außerdem $c_3 = c_A$ (4). In beiden Bereichen und außerhalb des Systems ist also mit dem jeweiligen j^*

$$j_3 = j + v c_3^s, \quad (44)$$

wobei (9) benutzt ist.

Wenn die Kohlrausch-Bedingung in beiden Bereichen durchweg gelten würde, so müßte der Sprung von j_3 an den Stellen r und s wegen der Stetigkeit der Konzentrationen nach (30) durch

$$\Delta j_3 = \Delta j u_3 / (u_3 + u_A)$$

gegeben sein. Nach (44) ist jedoch

$$\Delta j_3 = \Delta j,$$

so daß (30) nicht durchweg gelten kann. Bei der praktischen Ausführung sind die Tröge jedoch lang im Sinne des Schlußsatzes von Abschn. 3. Wir können somit in beiden Bereichen von der linken Grenze an für den überwiegenden Teil mit (29), (30) und (43) rechnen. In Abb. 2 kann man hierfür etwa $3/4$ jedes Bereiches annehmen.

Wir wollen in beiden Bereichen die Skala links mit $x = w = 0$ beginnen lassen, im Bereich II aber c_i^r statt c_i^0 schreiben. Dann ist nach (39) und (40) mit $\beta_1 = 0$ und β_2 nach (15)

$$\text{II: } c_3/c_2 = (c_3^r/c_2^r) \exp\{(u_2 - \bar{u}_3) w\} + \frac{j_3}{j} \frac{u_2 + u_A}{\bar{u}_3 - u_2} (1 - \exp\{(u_2 - \bar{u}_3) w\}). \quad (45)$$

Wenn c_2 nach rechts exponentiell abklingen soll, die Substanz 2 also nicht aus dem Trog herausgespült werden soll, muß somit

$$\text{II: } \bar{u}_3 = (1 - a_3) u_3 < u_2 \quad (46)$$

gelten.

Der Verlauf der Konzentration c_3 im salzfreien Teil läßt sich nach (41) und (37) mit $a_1^s = a_2^s = 0$ leicht als Funktion von x angeben. Es wird

$$\text{II: } c_3(x) = (c_3^s/a_3^s)[1 - (1 - a_3^s) \exp\{-\lambda(s - x)\}]. \quad (47)$$

Dabei ist nach den Definitionen (35), (15) und (16)

$$\text{II: } c_3(k) \equiv (c_3^s/a_3^s) = -\frac{j}{v} \frac{u_3}{u_3 + u_A} + \frac{j_3}{v}. \quad (48 a)$$

Mit (44) erhält man (j ist negativ)

$$\text{II: } c_3(k) = c_3^s - \frac{|j|}{v} \frac{u_A}{u_3 + u_A}. \quad (48 b)$$

Die Konzentration c_3 fällt also von rechts nach links vom Randwert c_3^s auf den durch (48 a, b) gegebenen Wert ($k = \text{const}$). Dies ist nach (48 a) der auch aus (30) folgende Wert, wenn außer c_3 alle $c_i = 0$ sind. Nach (48 a) setzt sich der Transport j_3 aus

¹⁰ B. SCHWARZ, Diplomarbeit 1969. Diese Arbeit entstand vor Durchführung obiger Rechnung.

* Nach freundlichem Hinweis von B. MÜHLIG.

den durch Strömung und elektrolytische Überführung gegebenen Anteilen zusammen.

Da $c_3(k)$ jedenfalls positiv sein muß, erhält man für die Parameter eine Bedingung. Formt man auch (47) entsprechend mit (16) und (44) um, so ergibt sich insgesamt:

$$\text{II:} \quad \frac{u_3 + u_A}{u_2 + u_A} < \frac{|j|}{v c_3^s} < \frac{u_3 + u_A}{u_A}. \quad (49)$$

Wegen $u_2 < u_3$ sind beide Seiten der Ungleichung größer als 1; weil j negativ ist, folgt daraus nach (44), daß auch j_3 in Bereich II negativ ist.

Mit Hilfe von Kohlrauschs beharrlicher Funktion erhalten wir sofort eine Gleichung zur Bestimmung von c_2^r und c_3^r :

$$\text{II:} \quad [c_2^r(u_2 + u_A)/u_2] + [c_3^r(u_3 + u_A)/u_3] = c_3(k)(u_3 + u_A)/u_3. \quad (50)$$

Eine weitere Gleichung ergibt sich durch Betrachtung des Bereiches I. Dort mögen zunächst nur die Kationen 2 (und 3) vorhanden sein. Dann erhält man aus (41) und (39) analog zu (45) mit $\eta = w_r - w > 0$:

$$\text{I:} \quad c_3/c_2 = (c_3^r/c_2^r) \exp\{(\bar{u}_3 - u_2) \eta\} + \frac{j_3}{j} \frac{u_2 - u_A}{\bar{u}_3 - u_2} (1 - \exp\{(\bar{u}_3 - u_2) \eta\}). \quad (51)$$

In Bereich I muß nach der Überlegung von (45), (46) jedenfalls $\bar{u}_3 \geq u_2$ gelten. Man erkennt aus (51), daß unter dieser Bedingung für große η ein konstanter Wert von c_3/c_2 sich nur dann ergibt, wenn

$$\text{I:} \quad \bar{u}_3 = (1 - a_3) u_3 > u_2 \quad (52 \text{ a})$$

und

$$\text{I:} \quad \frac{c_3^r}{c_2^r} = \frac{j_3}{j} \frac{u_2 + u_A}{\bar{u}_3 - u_2} \quad (52 \text{ b})$$

ist. In diesem Fall ist also durchweg (für alle η)

$$\text{I:} \quad c_3(x)/c_2(x) = \text{const} = c_3^r/c_2^r. \quad (51 \text{ a})$$

Nach (35) und (15), (16) ist (mit $\beta_1^r = 0$) Gl. (52 b) äquivalent mit

$$\text{I:} \quad a_3^r = 0. \quad (52 \text{ c})$$

Man kann nun c_2^r und c_3^r nach (50) und (52 b) berechnen. Weiter kann man nach (51 a) und (30) (mit $c_1 = 0$) die ortskonstanten Werte von c_2 und c_3 berechnen, die sich für den Bereich der Gültigkeit der Kohlrausch-Bedingung ergeben. Einfacher erhält man diesen Wert $c_2(k)$ direkt aus (39) und (37) mit (52 c) und $a_1^r = 0$; wobei in diesem Bereich der

a_0^r -Term vernachlässigbar ist:

$$\text{I:} \quad c_2(k) = c_2^r/a_2^r = c_3^s \left[\frac{u_3 + u_A}{u_2 + u_A} - \frac{|j|}{v c_3^s} \right] \frac{u_2}{u_3 - u_2}. \quad (53 \text{ a})$$

Dabei ergibt sich der Ausdruck rechts aus den Definitionen (34), (15), (16) und mit (44). Hiermit erhält man für c_3 in dem Bereich des konstanten $c_2 = c_2(k)$ nach (51 a)

$$c_3(k_2) = (c_2^r/a_2^r) \cdot (c_3^r/c_2^r).$$

Setzt man im ersten Faktor die Definitionen, im zweiten (52 b) ein, so wird

$$\text{I:} \quad c_3(k_2) = \frac{-j_3}{v} \frac{u_2}{u_3 - u_2} = c_3^s \left[\frac{|j|}{v c_3^s} - 1 \right] \cdot \frac{u_2}{u_3 - u_2}. \quad (53 \text{ b})$$

Also ist auch in I der Transport j_3 negativ. Das Vorhandensein der Konzentration 1 ändert an (53 a, b) praktisch nichts, wenn beide Konzentrationen einen Bereich einnehmen, der lang im Sinne des Schlußabsatzes von Abschn. 3 ist.

Die durch (53 a, b) gegebenen Werte erfüllen sowohl (30), wenn (44) gilt, als auch das System (2), (6) mit $dc_i/dx = 0$, wobei $c_1 = 0$ zu setzen ist. Sie können auch aus diesen Gleichungen bestimmt werden. Der Übergang von $c_2(k)$ zu dem kleineren c_2^r ist in Abb. 2 nicht gezeichnet.

Ausgehend von der linken Grenze des Troges I kann man in gleicher Weise Bedingungen für ortskonstanten Verlauf von c_1 aufstellen. Dabei kann man sogleich $a_0 = 0$ setzen. Man erhält so unmittelbar aus (38), (32) und (36)

$$\text{I:} \quad a_1 = 1; \quad a_3 = 0.$$

Dies ergibt für $c_1(k)$ und $c_3(k_1)$ wieder (53 a, b), wobei nur der Index 2 durch 1 und der Index r durch 0 zu ersetzen ist. Somit muß im Bereich I im Gegensatz zu (49) gelten

$$\text{I:} \quad 1 < \frac{|j|}{v c_3^s} < \frac{u_3 + u_A}{u_1 + u_A}. \quad (54)$$

Der elektrische Strom muß also in I kleiner als in II sein¹⁰. Der Übergang von $c_1(k)$ und $c_3(k_1)$ auf die Werte der zuströmenden Lösung findet außerhalb der Elektrode nach (7) statt. Bei Berücksichtigung von c_2 ergibt sich der praktisch verschwindende Randwert c_2^0 bzw. $a_2 = c_2^0/c_2(k)$ durch Integration von c_1 über x , also aus der Gesamtmenge 1. In (38), (32) bewirkt der a_2 -Term das exponentielle Abklingen von c_1 .

Der angegebene Verlauf von c_1 und c_2 setzt voraus, daß die Gesamtmengen 1 und 2 der Troglänge r angepaßt sind. Nach (51) existieren auch Lösungen, bei denen c_2 (für $c_1=0$) von rechts nach links vor Erreichen der Troggrenze exponentiell abklingt, praktisch von dem Wert $c_2(k)$. Dies ist der Fall, wenn in (52 b) und folglich in (52 c) das $=$ -Zeichen durch $>$ ersetzt wird. Dann bewirkt in (39), (37) der a_3^r -Term das Abklingen. Entsprechendes gilt für c_1 .

Für die Anwendbarkeit der Lösungen ist Voraussetzung, daß c_3 (H-Ionen) nicht den Wert unterschreitet, bei dem sich die durch Dissoziation des Wassers entstehenden OH-Ionen bemerkbar machen.

Wir wollen für den Bereich I noch approximativ den Verlauf als Funktion des Ortes x bestimmen, um eine Faustregel für die Breite des Übergangsbereiches zu erhalten. Mit der approximativen Lösung $w=w(x)$ kann man auch die erwähnte Bestimmung von a_2 vereinfacht durchführen. Wenn der Beitrag der Säure c_3 zur Leitfähigkeit gering ist, ist genähert ($a_0=0$)

$$\text{I: } e^{-\lambda x} = (1-a_2)e^{-u_1 w} + a_2 e^{-u_2 w}$$

$$\text{oder } e^{-u_1 w} = e^{-\lambda x} \cdot R$$

$$\text{mit } R = [(1-a_2) + a_2 \exp\{(u_1-u_2) w\}]^{-1}.$$

Wenn $(u_1-u_2)/u_1 \ll 1$ ist, kann man durch Iteration $w=w(x)$ bestimmen:

In nullter Näherung ist $w=\lambda x/u_1$.

Dies in R eingesetzt ergibt $w(x)$ und damit nach (38) $c_1(x)$ in erster Näherung

$$\text{I: } c_1(x) = c_1^0 \left[(1-a_2) + a_2 \exp\left\{\frac{u_1-u_2}{u_1} \lambda x\right\} \right]^{-1}. \quad (55)$$

Hiernach sollte für die Breite B des Übergangsbereiches I gelten¹¹

$$B \approx \frac{u_1}{u_1-u_2} \frac{D}{v}. \quad (56)$$

Dies muß bei der Dimensionierung berücksichtigt werden.

6. Transport mehrerer Komponenten

Im allgemeinen Fall, wenn fortlaufend mehrere Kationen transportiert werden, also mehrere j_i und a_i ungleich Null sind, läßt sich (19) und (21), wie

bekannt, durch Laplace-Transformation lösen. Definieren wir

$$\psi(p) = L(y) = \int_0^\infty e^{-pw} y(w) dw,$$

so erhalten wir aus (19)

$$\psi(p) = \frac{1}{p} \sum_i \frac{\beta_i u_i}{p+u_i} \left/ 1 - \sum_j \frac{\alpha_j u_j}{p+u_j} \right. \quad (57)$$

Wir betrachten hier den Verlauf in nur einem Trog und setzen $y(w)=0$ für $w>w_l$ und $w<0$. Gl. (57) läßt sich leicht in den Objektraum zurücktransformieren, wenn die Pole und die zugehörigen Residuen von $\psi(p)$ bekannt sind. Wir bezeichnen jetzt die Komponenten mit verschwindendem Transport mit dem Index k , die mit nichtverschwindendem mit dem Index j . Die Anzahl der letzteren sei n .

$$\alpha_k = 0, \quad \alpha_j \neq 0.$$

Wir bestimmen nun die Pole von $\psi(p)$, wobei wir alle Beweglichkeiten u_i als voneinander verschieden annehmen. Evident ist ein Pol an der Stelle $p=0$. Das zugehörige Residuum ist

$$R_0 = \sum_i \beta_i / (1 - \sum_j \alpha_j) \rightarrow 1, \quad (58)$$

wobei der Grenzwert 1 für „unendlich langen“ Trog im Sinne von Abschnitt 3 gilt. Wir setzen zunächst nur $\sum \alpha_j \neq 1$ voraus.

Weiter hat $\psi(p)$ Pole erster Ordnung an den Stellen $p=-u_k$ mit den Residuen

$$R_k = -\beta_k / \left(1 - \sum_j \frac{\alpha_j u_j}{u_j - u_k} \right). \quad (59)$$

Im Beispiel von Abschn. 3 wird

$$R_1 = -a_1, \quad R_2 = -a_2.$$

Schließlich hat $\psi(p)$ Pole an den Nullstellen des Nenners von (57). Wir betrachten die Funktion

$$F(p) = \sum_j \frac{\alpha_j u_j}{p+u_j} \quad (60)$$

für reelle Werte von p , wobei wir zunächst die α_j positiv annehmen. Die u_j seien der Größe nach geordnet

$$u_l > u_m > \dots > u_q.$$

$F(p)$ ist Null für $p=-\infty$ und fällt mit wachsendem p bis zu der Stelle $p=-u_l$ monoton gegen $-\infty$, springt dann auf $+\infty$ und nimmt wieder monoton ab bis $p=-u_m$ usw. Nach Durchlaufung von $p=-u_q$ kommt die Stelle $p=0$ mit

$$F(0) = \sum_j \alpha_j.$$

¹¹ Siehe auch H. D. FREYER, Dissertation, TU Berlin 1968, Abschn. 4.1.

Somit gibt es bei $\Sigma \alpha_j < 1$ zu jedem u_j eine negative Stelle $p = -\bar{u}_j$, an der $F(p) = 1$ ist, und der Nenner von (57) verschwindet. Wenn $\Sigma \alpha_j > 1$ ist, ist die letzte Nullstelle des Nenners bei positivem $p = -\bar{u}_q$, d. h. \bar{u}_q ist negativ. Im Fall von Abschn. 4 stimmt diese Definition mit (33) überein und das zugehörige Residuum wird

$$R_3 = -a_3.$$

Allgemein ist für $j \neq q$

$$u_j > \bar{u}_j > u_{j+1},$$

wenn die u_j der Größe nach geordnet sind. Daß $\psi(p)$ auch an den Stellen $p = -\bar{u}_j$ Pole erster Ordnung hat, erkennt man, wenn man (57) mit

$$(p + u_l)(p + u_m) \dots (p + u_q) = \prod_j (p + u_j)$$

erweitert. Dann tritt im Nenner ein Polynom n -ten Grades auf, für das wir eben n verschiedene reelle Nullstellen nachgewiesen haben, und das sich folglich in der Form

$$(p + \bar{u}_l)(p + \bar{u}_m) \dots (p + \bar{u}_q)$$

schreiben läßt. Die zugehörigen Residuen von $\psi(p)$ seien R_j ,

$$R_j = -\frac{1}{\bar{u}_j} \sum_i \frac{\beta_i u_i}{u_i - \bar{u}_j} \left(\sum_l \frac{\alpha_l u_l}{(u_l - \bar{u}_j)^2} \right)^{-1}. \quad (61)$$

Somit erhalten wir in bekannter Weise aus

$$y(w) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{pw} \psi(p) dp, \quad (62)$$

wobei $a > -\bar{u}_q$ und > 0 sein muß, durch Schließung des Integrationsweges nach links

$$1 - e^{-x} = y(w) = R_0 + \sum_k R_k e^{-u_k w} + \sum_j R_j e^{-\bar{u}_j w}. \quad (63)$$

Hierbei muß

$$R_0 + \sum_k R_k + \sum_j R_j = 0 \quad (64)$$

sein, weil für $x=0$ auch $w=0$ ist. Tatsächlich folgt (64), wenn man $\psi(p)$ über einen großen Kreis (Radius $\rightarrow \infty$) in der p -Ebene integriert. Gleichung (63) ist die Verallgemeinerung von (32). Für die Konzentrationen mit verschwindendem Transport folgt aus (22) wieder

$$c_k(x) = e^{ix} c_k^0 e^{-u_k w}. \quad (65)$$

Auch die Konzentrationen mit $j \neq 0$ lassen sich nach (22) berechnen. Dabei ist es praktisch, das in (22) auftretende Integral

$$I_j = u_j \int_0^w y(w') e^{-u_j(w-w')} dw'$$

durch Laplace-Transformation zu berechnen. Es ist

$$L(I_j) = \psi(p) \frac{u_j}{p + u_j}. \quad (66)$$

Diese Bildfunktion hat ersichtlich an denselben Stellen wie $\psi(p)$ Pole erster Ordnung und zusätzlich einen solchen an der Stelle $p = -u_j$ mit dem Residuum

$$u_j \psi(p \rightarrow -u_j) = \beta_j / \alpha_j.$$

Somit wird

$$I_j = R_0 + \sum_k R_k \frac{u_j}{u_j - u_k} e^{-u_k w} + \sum_l R_l \frac{u_j}{u_j - \bar{u}_l} e^{-\bar{u}_l w} + \frac{\beta_j}{\alpha_j} e^{-u_j w}. \quad (67)$$

Hierbei geht die Summe über l über die Komponenten mit $j_l \neq 0$. Nach (15), (16) ist

$$\beta_j / \alpha_j = -c_j^0 v / j_j. \quad (68)$$

Hiermit fallen in dem Ausdruck für $c_j(x)$ die Terme mit $\exp\{-u_j w\}$ heraus und in den Exponenten treten wiederum an Stelle der Beweglichkeiten u_l nur die oben als Nullstellen definierten Größen \bar{u}_l auf. Mit (67) und (63) wird nach (22)

$$c_j(x) = e^{ix} \frac{j_j}{v} \left[\sum_k R_k \frac{u_k}{u_j - u_k} e^{-u_k w} + \sum_l R_l \frac{\bar{u}_l}{u_j - \bar{u}_l} e^{-\bar{u}_l w} \right]. \quad (69)$$

Aus (66) erhält man durch Integration analog zu (64)

$$R_0 + \sum_k R_k \frac{u_j}{u_j - u_k} + \sum_l R_l \frac{u_j}{u_j - \bar{u}_l} + \frac{\beta_j}{\alpha_j} = 0. \quad (70)$$

Subtrahiert man hiervon (64) und setzt (68) ein, so erkennt man, daß sich in (69) für $x=w=0$ der

richtige Anfangswert ergibt. Gleichung (69) ist die Verallgemeinerung von (40).

Der Fall $\Sigma \alpha_j = 1$ ist als Grenzfall in obigen Gleichungen enthalten und kann auch direkt berechnet werden. In der Betrachtung nach Gl. (60) wird $\bar{u}_q = 0$, was mit dem schon vorhandenen $1/p$ einen

Pol zweiter Ordnung bei $p=0$ ergibt. Bei Ausrechnung von (62) muß dann auch der Beitrag von $\exp\{p w\} = 1 + p w \dots$ zum Residuum $\bar{R}_0(w)$ des ganzen Integranden berücksichtigt werden. Es wird

$$\bar{R}_0(w) = \frac{-\sum \beta_i / u_i}{\sum \alpha_j / u_j} + \frac{\sum \beta_i \cdot \sum \alpha_j / u_j^2}{(\sum \alpha_j / u_j)^2} + w \frac{\sum \beta_i}{\sum \alpha_j / u_j}. \quad (71)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die im Nenner auftretende Summe ungleich Null ist. Demgemäß hat man in (63) und mit $w=0$ in (64) zu ersetzen

$$R_0 + R_q \exp[-\bar{u}_q w] \rightarrow \bar{R}_0(w). \quad (72)$$

Diese Relation kann man wie gesagt auch als Grenzübergang erhalten, indem man $\sum \alpha_j = 1 + \delta a$ setzt und δa oder das zugehörige \bar{u}_q gegen Null gehen läßt, vgl. den Übergang zu (32 a). Bei der Rücktransformation von (66) ist entsprechend auch der dortige Bruch $= 1 - (p/u_j) \dots$ zu berücksichtigen.

Dies ergibt in der eckigen Klammer von (69) zusätzlich als Summanden

$$- \frac{1}{u_j} \frac{\sum \beta_i}{\sum (\alpha_i / u_i)},$$

während in der Summe über l der Term mit $l=q$ wegfällt. Das erhält man auch sofort, wenn man R_q nach (61) einsetzt, für $\bar{u}_q \rightarrow 0$.

Wenn alle α_j negativ sind, folgt aus dem Verlauf von (60), daß die obigen Formeln (63) bis (70) gültig bleiben und daß jetzt $\bar{u}_j > u_j$ ist. Wenn die α_j teils positiv, teils negativ sind, können die als Nullstellen definierten \bar{u}_j und die zugehörigen R_j komplex sein. Jedoch werden die Summen in (63) und (70) wegen des paarweisen Auftretens reell, wie es sein muß.

Herrn cand. MÜHLIG danke ich für fördernde Diskussionen und Hinweise, Herrn Prof. A. KLEMM für anregende und fördernde Korrespondenz.

Composite States for Fourfermion Interactions by the Method of Broken Symmetries*

HARALD J. W. MÜLLER

Sektion Physik der Universität München **

(Z. Naturforsch. 25 a, 1017—1024 [1970]; received 3 April 1970)

Composite states of quasiparticles are studied in the frame of Bopp's quantum theory of elementary particles in a lattice space. By solving the homogeneous Bethe-Salpeter equations in the combined chain and ladder approximation the theory is found to contain a massless pseudoscalar particle (the Goldstone boson), a scalar particle of mass $2m$ and an axialvector particle of mass $2m-d$, $d > 0$, where m is the mass of the quasiparticles and d a small quantity depending on the number of lattice points (or equivalently the cutoff). The method of summation of chain and ladder diagrams by means of the Fierz formula is treated in some detail. Analogies with the model of Nambu and Jona-Lasinio are pointed out. Finally some remarks on the scattering problem are added.

1. Introduction

In several papers BOPP¹⁻³ has recently formulated a quantum theory of elementary particles in the frame of a three-dimensional lattice space. This theory is completely free of mathematical existence problems (which in any way appear to be physically irrelevant) and offers a direct physical explanation for the cutoff necessary in making a non-renormalizable theory finite. Ordinary three-dimensional space is considered to be a cubic lattice of Z^3

lattice points, Z being a huge but finite number ($\sim 10^{83}$). Lorentz invariance, however, is regained only in the limit $Z \rightarrow \infty$. In particular Bopp applied this approach to a one-field theory of the Heisenberg type. A fundamental fermion or "urfermion" field is assumed to exist whose motion is understood to be such that the creation or annihilation of an urfermion at any lattice point corresponds to the annihilation or creation of an urfermion at a neighbouring lattice point. The fourfermion interaction operator chosen is the same as that of Heisenberg's

Reprints request to Dr. H. J. W. MÜLLER, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California 94 720, USA.

* Supported by the Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung.

** Lehrstuhl Professor Dr. F. BOPP.

¹ F. BOPP, Z. Physik **200**, 117, 133, 142 [1967].

² F. BOPP, S.-B. Bayer. Akad. Wiss., Math.-Naturw. Klasse **1967**, 13.

³ E. G. WEIDEMANN and F. BOPP, Z. Physik **204**, 311 [1967].