

Tabelle 6.

Nickelchlorid und Hydrazin in 0,5-m.  $N_2H_5Cl$  bei  $20^\circ$ ;  $pK = 8,03$ .

$[Ni]_t \cdot 10^2$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
$[N_2H_4]_t \cdot 10^2$	2,03	4,05	5,05	6,08	7,09	9,11	10,13	11,14	12,21	13,22	15,19
pH	4,99	5,79	6,39	6,67	6,82	7,03	7,09	7,15	7,19	7,23	7,31
$P_{[N_2H_4]}$	3,34	2,54	1,94	1,66	1,51	1,30	1,24	1,18	1,14	1,10	1,02
g	1,01	1,92	1,99	1,99	2,05	2,10	2,24	2,33	2,55	2,71	2,88

Tabelle 7.

Nickeljodid und Hydrazin in 0,5-m.  $N_2H_5J$  bei  $20^\circ$ ;  $pK = 8,02(7)$ .

$[Ni]_t \cdot 10^2$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96		
$[N_2H_4]_t \cdot 10^2$	1,84	2,77	3,69	4,61	5,53	6,45	7,38	8,30	9,22	10,14	11,06	11,99	12,91
pH	6,05	6,26	6,45	6,60	6,74	6,85	6,95	7,03	7,10	7,16	7,21	7,26	7,30
$P_{[N_2H_4]}$	2,28	2,07	1,88	1,73	1,59	1,48	1,38	1,30	1,23	1,17	1,12	1,07	1,03
g	0,67	0,96	1,21	1,40	1,51	1,59	1,63	1,66	1,68	1,71	1,76	1,80	1,80

## SUMMARY.

No precipitation occurs if hydrazine is added to solutions of the fluoroborates of Ni and Zn. The amount of hydrazine taken up by the metal cation in such solutions has been determined with the aid of pH measurements and it has been found, that  $Ni^{+2}$  adds 6 molecules of  $N_2H_4$  in equal steps and  $Zn^{+2}$  four molecules, hydrazine functioning therefore as a monodentate group. The formation constants of all of the individual complexes have been evaluated. The solubility products of  $\{Ni(N_2H_4)_2Cl_2\}$ ,  $\{Ni(N_2H_4)_3Cl_2\}$  and  $\{Ni(N_2H_4)_3SO_4\}$  have been determined.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 160. Eine algebraische Methode zur Berechnung von Destillierkolonnen für Mehrstoffgemische

von T. Gäumann, Hs. H. Günthard, E. Heilbronner und B. Messikommer.

(25. IV. 52.)

In neuerer Zeit ist in der Literatur<sup>1)</sup> häufig die Anwendung von Rechenmaschinen auf die numerische Berechnung von Kolonnen für kompliziertere Aufgaben der Destilliertechnik erwähnt worden. Nachdem verhältnismässig einfache elektronische Rechenmaschinen für die numerische Multiplikation von Matrizen entwickelt worden sind, möchten wir über eine Berechnungsmethode für ideale Zwei- oder Mehrstoffsysteme berichten, die mit nur elementaren Opera-

<sup>1)</sup> Symposium on Computing Machines in Chemical Engineering, Ind. Eng. Chem. **43**, 2436 (1951), speziell S. 2459 und 2465. — A. Rose & Th. J. Williams, Ind. Eng. Chem. **42**, 2494 (1950).

tionen von Matrizen auskommt und auf derartige Rechengерäte zugeschnitten ist.

Zeichenerklärung:

- $\Phi_k$ : Dampfstrom von der Platte  $k$  zur Platte  $k + 1$  (mol/sec.).
- $X_k$ : Flüssigkeitsstrom von der Platte  $k$  zur Platte  $k - 1$  (mol/sec.).
- $x_{k,j}$ : Molenbruch des Stoffes  $i$  in der flüssigen Phase der Platte  $k$ .
- $y_{k,i}$ : Molenbruch des Stoffes  $i$  in der Dampfphase der Platte  $k$ .
- $o$ : Rücklaufverhältnis  $0 < o \leq \infty$ .
- $\gamma$ :  $o/(1 + o)$ .
- $X_R$ : Strom der aus dem Kühler in die Kolonne zurückfließenden Substanz (mol/sec.).
- $t$ : Index für die oberste Platte.
- $F$ : Index für die Speisung.
- $D$ : Index für das Destillat.
- $\alpha_i$ : Relative Flüchtigkeit des Stoffes  $i$  bezüglich der schwerstflüchtigen Substanz;  $\alpha_i \geq 1$ .
- $\lambda_{jj'}$ : Elemente von Diagonalmatrizen.
- $\delta_{jj'}$ : Kronecker-Symbol  $\begin{cases} = 0 & j \neq j' \\ = 1 & j = j' \end{cases}$ .

Voraussetzungen:

Für die folgende Berechnungsmethode werden die üblichen vereinfachenden Annahmen gemacht:

1.  $\Phi_k = \Phi$  und  $X_k = X$  sollen in den Kolonnenabschnitten oberhalb, resp. unterhalb des Speisungspunktes konstant sein (constant overflow).
2. In jeder Platte stehe der Dampf mit der Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht.
3. Mischungswärmen sollen gegenüber Verdampfungswärmen vernachlässigbar klein sein und die Kolonnenabschnitte zwischen Fuss und Speisungspunkt resp. Speisungspunkt und Kopf sollen adiabatisch arbeiten.
4. Dampf- und Flüssigkeitsphasen besitzen die Eigenschaften idealer Mischungen<sup>1)</sup>.
5. Die Temperatur soll in der ganzen Kolonne dieselbe sein.
6. Die Kolonne arbeite mit einem Totalkondensator.

Unter diesen Voraussetzungen folgt in der üblichen Weise für den stationären Zustand

1. aus dem Gesetz der Erhaltung der Masse für den Kolonnenabschnitt oberhalb der Flüssigkeit der Platte  $k$ :

$$y_{k,i} = \frac{X}{\Phi} x_{k+1,i} + \frac{X_D}{\Phi} x_{D,i} \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, t \\ t + 1 = D \end{matrix}$$

Wegen

$$\sum_{j=1}^n x_{k,j} = \sum_{j=1}^n y_{k,j} = 1 \text{ ist auch } \Phi = X + X_D,$$

<sup>1)</sup> Die Annahme 4 kann ohne Änderung des Formalismus fallengelassen werden, wenn an Stelle der für ideale Systeme geltenden Relationen (2) zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung, die von *A. M. Clark*, Trans. Far. Soc. **41**, 718 (1945), vorgeschlagenen Formeln für nicht ideale Systeme verwendet werden, da diese noch immer den Charakter beliebiger linearer Transformationen besitzen. Beispielsweise sind für binäre, nicht ideale Systeme Relationen der folgenden Form gut geeignet:

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{ax}{1 - x} + b.$$

und somit unter Benützung des Rücklaufverhältnisses  $o = X_R/X_D = X/X_D$ .

$$y_{k,i} = \frac{o}{1+o} x_{k+1,i} + \frac{1}{1+o} x_{D,i} \quad (1)$$

2. Aus den Gesetzen der idealen Mischungen und Gasmischungen (bei fester Temperatur T):

$$y_{k,i} = \frac{p^{(i)} \cdot x_{k,i}}{\sum_{j=1}^n p^{(j)} \cdot x_{k,j}} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, t \end{array} \quad (2)$$

als Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf in der Platte k.

Nach Wahl der Grössen  $x_{D,i} = y_{t,i}$  (Zusammensetzung des Destillates) geben die Gleichungen (1) und (2) die Möglichkeit, sukzessiv die Zusammensetzung des Dampfes von Platte zu Platte vom Kopf der Kolonne an abwärts bis zum Speisungspunkt zu berechnen<sup>1)</sup>.

Dieses schrittweise Verfahren lässt sich mittels weniger Sätze über lineare Transformationen und deren Gruppeneigenschaften in eine formal einfache und für die maschinelle numerische Behandlung übersichtliche Form bringen. Es sind dazu keine weiteren Annahmen nötig. Zunächst seien alle Flüssigkeits- und Dampfphasen in der Kolonne durch die Molenbrüche der  $n-1$  leichtestflüchtigsten Komponenten (und die Nebenbedingungen  $\sum_{j=1}^{n-1} x_{k,j}, \sum_{j=1}^{n-1} y_{k,j} < 1$ ) beschrieben. Dann definieren die Gleichungen (2) in der Gestalt

$$y_{k,i} = \frac{p^{(i)} x_{k,i}}{\sum_{j=1}^{n-1} (p^{(j)} - p^{(n)}) x_{k,j} + p^{(n)}} = \frac{(p^{(i)}/p^{(n)}) x_{k,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{p^{(j)}}{p^{(n)}} - 1 \right) x_{k,j}} = \frac{\alpha_i x_{k,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n-1} (\alpha_j - 1) x_{k,j}}$$

$$\begin{array}{l} k = 1, 2, \dots, t \\ i = 1, 2, n-1 \end{array}$$

ein System von  $n-1$  linearen Transformationen, das symbolisch geschrieben werden kann:

$$(y_k) = \mathcal{L}_1(x_k)^2 \quad (2')$$

<sup>1)</sup> Das graphische Analogon dieses Iterationsprozesses für binäre Systeme bildet das bekannte Verfahren von *MacCabe & Thiele*, siehe z. B. *A. Weissberger*, ed. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IV, N. Y. 1951. Der (oberen) Arbeitsgeraden bei diesem Verfahren entsprechen die Gleichungen (1) für die obere Arbeitsebene, dem Dampfdruckdiagramm die  $n-1$ -dimensionale kollineare Abbildung (2).

<sup>2)</sup> Die Matrix des Systems  $\mathcal{L}_1$ :

$$L_1 = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \alpha_{n-1} & 0 \\ \alpha_1 - 1 & \dots & \dots & \alpha_{n-1} - 1 & 1 \end{bmatrix}$$

ist nicht singular, da  $|L_1| = \prod_{i=1}^{n-1} \alpha_i$ ; somit ist die Abbildung (2') umkehrbar.

Die Gleichungen (1) lassen sich analog in die Gestalt

$$(y_k) = \mathfrak{L}_2(x_{k+1}) \tag{1'}$$

bringen, wobei das System  $\mathfrak{L}_2$  gemäss den Gleichungen

$$y_{k,i} = \gamma x_{k+1,i} + (1-\gamma)x_{D,i}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1$$

die Matrix

$$L_2 = \begin{bmatrix} \gamma & \dots & \dots & 0 & (1-\gamma)x_{D,1} \\ 0 & \gamma & & 0 & (1-\gamma)x_{D,2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \gamma & (1-\gamma)x_{D,n-1} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

besitzt<sup>1)</sup>.

Dem Berechnungsverfahren in t Schritten entspricht jetzt symbolisch der t-malige Iterationsprozess der zusammengesetzten Transformation

$$(y_{k-1}) = \mathfrak{L}_2(x_k) = \mathfrak{L}_2\mathfrak{L}_1^{-1}(y_k), \tag{3}$$

d. i. die iterierte lineare Transformation

$$(y_0) = (\mathfrak{L}_2\mathfrak{L}_1^{-1})^t (y_t)^{2)3)} \tag{4}$$

Die Matrix dieser iterierten Transformation, welche die Zusammensetzung des Destillates mit der Zusammensetzung des Dampfes über dem Speisungspunkt verknüpft, ist  $(L_2L_1^{-1})^t$ . Ihre numerische Berechnung kann auf zwei Wegen erfolgen. Zunächst ist die Reziproke von  $L_1^4)$ .

$$L_1^{-1} = \begin{bmatrix} \alpha_1^{-1} & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2^{-1} & & & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \alpha_{n-1}^{-1} & & 0 \\ -\frac{\alpha_1-1}{\alpha_1} & \dots & \dots & -\frac{\alpha_{n-1}-1}{\alpha_{n-1}} & & 1 \end{bmatrix} \tag{2''}$$

Somit hat die zusammengesetzte Transformation (3) die Matrix

$$L_2L_1^{-1} = \begin{bmatrix} \{\gamma + (\gamma-1)(\alpha_1-1)x_{D,1}\}\alpha_1^{-1} & (\gamma-1)(\alpha_2-1)\alpha_2^{-1}x_{D,1} & \dots & (\gamma-1)(\alpha_{n-1}-1)\alpha_{n-1}^{-1}x_{D,1} & (1-\gamma)x_{D,1} \\ (\gamma-1)(\alpha_1-1)\alpha_1^{-1}x_{D,2} & \{\gamma + (\gamma-1)(\alpha_2-1)x_{D,2}\}\alpha_2^{-1} & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ (1-\alpha_1)\alpha_1^{-1} & (1-\alpha_2)\alpha_2^{-1} & \dots & (1-\alpha_{n-1})\alpha_{n-1}^{-1} & 1 \end{bmatrix}$$

1) Die Determinante von  $L_2$  ist:  $|L_2| = \gamma^{n-1} > 0$  für  $\gamma > 0$ ; für  $\gamma = 0$  sind die Formeln (1) sinnlos.  
 2)  $(y_0)$  beschreibt die Dampfzusammensetzung über der Flüssigkeit der gespiessenen Platte.  
 3) Über die Darstellung des Zusammensetzens linearer Transformationen durch Matrizen siehe z.B. *v. Mangoldt-Knopp*, Einführung in die höhere Mathematik, Leipzig 1942, Band 2, oder *K. Kommerell*, Vorlesungen über analytische Geometrie, Leipzig.  
 4) Der Beweis wird am leichtesten mittels der Forderung  $L_1L_1^{-1} = L_1^{-1}L_1 = E$  geführt.

Für die numerische Berechnung von  $(L_2 L_1^{-1})^t$  kann

a)  $(L_2 L_1^{-1})$  nach den elementaren Regeln der Matrizenrechnung in die Potenz  $t$  erhoben werden, oder

b) falls  $L_2 L_1^{-1}$  mittels einer Ähnlichkeitstransformation  $X^{-1} L_2 L_1^{-1} X$  auf Diagonalform gebracht werden kann<sup>1)</sup>, die Diagonalmatrix

$$X^{-1}(L_2 L_1^{-1})X = (\lambda_{jj'} \cdot \delta_{jj'})$$

gemäss

$$(\lambda_{jj'} \cdot \delta_{jj'})^t = (\lambda_{jj'}^t \cdot \delta_{jj'})$$

potenziert und vermittelt

$$(L_2 L_1^{-1})^t = X(\lambda_{jj'}^t \cdot \delta_{jj'})X^{-1}$$

die gesuchte Potenz  $t$  von  $(L_2 L_1^{-1})$  berechnet werden. Das letztere Verfahren wird hauptsächlich bei hohen Plattenzahlen vorteilhaft sein<sup>2)</sup>.

Für den Kolonnenabschnitt unterhalb des Speisungspunktes verläuft die Rechnung ganz analog.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch Mittel aus Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode der Berechnung von Destillierkolonnen idealer Mehrstoffsysteme unter gewissen Bedingungen angegeben, die nur elementare Operationen mit Matrizen benützt und für numerische Berechnungen besonders übersichtlich ist.

Organ.-chem. Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 161. Studien zum anodischen Verhalten des Nickels I

von G. Trümpler und Hch. Meyer.

(26. IV. 52.)

Die Erscheinungen, die sich bei starker anodischer Polarisierbarkeit einer Elektrode als Vorstufe und Übergang zur Passivierung beobachten lassen, werden meist durch Aufnahme von Stromdichte-Anodenpotentialkurven untersucht. Gelegentlich wird auch die Potentialzeitkurve bei konstantem Strom aufgenommen.

<sup>1)</sup>  $L_2 L_1^{-1}$  lässt sich in jedem Fall auf Dreiecksform bringen, im zweidimensionalen Fall ( $n = 2$ ), wie man sich durch Ausrechnen überzeugen kann, sogar auf Diagonalform. Da diese Matrix mit ihrer Transponierten nicht vertauschbar ist, lässt sich mittels des Kriteriums  $A\tilde{A} = \tilde{A}A$  die Diagonalisierbarkeit nicht allgemein feststellen.

<sup>2)</sup> In dieser Weise lässt sich ein eleganter Beweis für die von *Smoker*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **34**, 165, 583 (1938), durch Analogieschluss hergeleitete Formel für binäre Systeme und endliches Rücklaufverhältnis geben.