

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 kann¹⁾, 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 sein²⁾.

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.

¹⁾ $L_2 L_1^{-1}$ 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.

²⁾ 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.

Diese Untersuchungstechnik lässt gewisse Merkmale des Passivierungsvorganges nicht deutlich hervortreten, wie im folgenden vorerst am anodischen Verhalten des Nickels gezeigt werden soll.

Es gehörte bisher zum typischen experimentellen Bilde der anodisch hervorgerufenen Passivität, dass eine Anode mit steigender Stromstärke bei steigendem Anodenpotential belastet wird, wobei in einem bestimmten Punkt plötzlich der Strom abzusinken beginnt, ohne dass die dem System aufgedrückte Spannung vermindert worden wäre; in dem Masse wie das Absinken des Stromes fortschreitet, erhöht sich der Wert des Anodenpotentials sehr erheblich (oft um mehrere hundert mV). Es ist ein weiteres typisches Merkmal der so aufgenommenen Passivierungskurve, dass sie nicht in ihrem ganzen Verlauf (durch Absinken der angelegten Spannung) auch rückwärts durchlaufen werden kann. (Vgl. dazu etwa die schemat. Fig. zur Passivität in einigen Lehrbüchern der Elektrochemie, z. B. Kortüm, 1948, die auf *Fredenhagen*¹⁾ zurückgeht.)

Die nähere Betrachtung der Beziehungen der Elektrodenpotentiale und der Spannungsabfälle in der Messzelle und den Zuleitungen zeigt, dass wesentliche Züge des oben skizzierten Bildes des Passivierungseintritts und -verlaufs in der Versuchsanordnung selbst liegen können.

Die dem System: Versuchszelle + Strommesser + Zuleitung aufgedrückte Belastungsspannung verteilt sich auf Anoden- und Kathodenpotential und als Spannungsabfälle auf den Elektrolyten, den Strommesser und die Zuleitungen. Ist die Kathode stark polarisierbar, und sind die genannten inneren und äusseren Widerstände gross, so entfällt ein erheblicher Teil der angelegten Gesamtspannung auf die kathodische Polarisation und die Widerstände. Tritt bei steigender Belastung in einem bestimmten Punkt, als Einleitung des Passivierungsvorganges, der Stromrückgang ein, so werden die auf Kathode und Widerständen liegenden Spannungsanteile mehr und mehr frei und verlagern sich auf die Anode, da ja die aufgedrückte äussere Spannung konstant gehalten wird oder evtl. weiter gesteigert wird. Das Anodenpotential wächst hierdurch rasch an, wodurch der Passivierungsverlauf und damit wieder der Stromrückgang beschleunigt werden. Damit steigert sich das Anodenpotential weiter, und der ganze Vorgang kann so einen sehr raschen Verlauf nehmen und das Gepräge eines Kippvorganges erhalten. Waren die in Kathodenpolarisation und Spannungsabfällen investierten Spannungsbeträge hoch, kann das Gebiet der Vorpassivierung (Gebiet B bzw. β bei *Georgi*²⁾) sehr rasch durchlaufen werden und so die Vollpassivierung, z. B. mit O₂-Entwicklung, erreicht werden.

¹⁾ *Fredenhagen*, Z. physikal. Ch. **63**, 1 (1908).

²⁾ *Georgi*, Z. El. Ch. **38**, 719 (1932); ferner auch *W. I. Müller*, Z. El. Ch. **39**, 872 (1933).

Ausgehend von diesen Erwägungen wurde für unsere Passivitätsstudien am Nickel in der Folge eine Versuchsanordnung entwickelt, bei welcher in der Versuchszelle eine praktisch (in dem in Betracht kommenden Strombereich) unpolarisierbare Ni-Kathode verwendet und durch passende Bauart der Zelle, Wahl des Elektrolyten und des Strommessers Spannungsabfälle und somit auch Kipperscheinungen weitgehend vermieden werden. Das Anodenpotential, bezogen auf das Ruhepotential der Kathode, konnte so annähernd mit der angelegten Spannung in Übereinstimmung gebracht werden, da die enge elektrische Kopplung an Spannungsgrößen, die mit dem untersuchten Vorgang direkt nichts zu tun haben, aufgehoben war.

Mit einer nach diesem Prinzip aufgebauten Anordnung gelang es denn auch, die Passivierungskurve fast quantitativ rückwärts zu durchlaufen. (Vgl. dazu die Dissertation des einen von uns¹⁾.)

Versuchsgruppe 1²⁾).

Die Versuchsanordnung. Hierzu werden hier nur die wichtigsten Angaben gemacht. Bezüglich Einzelheiten wird auf die Diss. *Hch. Meyer*³⁾ verwiesen.

Kathode: Zylindrisches Messgefäß aus Reinnickel (\varnothing 10 cm, Höhe 12 cm, Gesamtfläche ca. 400 cm²) dient als Kathode. Das Gefäß ist von einem Wassermantel umgeben zur Einstellung konstanter Temperatur mit Hilfe eines Umlaufthermostaten.

Anode: Reinstnickel-Stab mit 3,1 mm² Querschnittsfläche, in Kunstharzstab eingebettet, im Kathodengefäß in zentraler Lage angebracht. (Vor jeder Versuchsreihe wurde die Anode geschliffen und poliert.) Anodenfläche horizontal, nach unten gerichtet.

Verhältnis Kathoden- zu Anodenfläche 13000 : 1.

Das Anodenpotential wurde gegen eine ges. Kalomelektrode gemessen.

Elektrolyt: 0,5-n. H₂SO₄ enthaltend 0,2-n. NiSO₄, mit Luft gesättigt, ungerührt. Versuchstemperatur 20°.

Elektrische Messungen: Zellenspannung, Elektrodenpotentiale: mit Röhrenpotentiometer; Belastungsstrom: mit niedrigohmigem Präzisions- μ A- bzw. mA-Meter gemessen.

Ausführung der Messungen. Diese erfolgten nicht nach dem üblichen Schema, nach welchem Stromspannungskurven aufgenommen werden. Der Zelle und damit der Anode wurden feste Spannungen aufgedrückt, und es wurde die zeitliche Einstellung des Stromes aufgenommen. Dies wurde für eine Reihe von Spannungen, die sich in einem relativ engen Bereich um einen bestimmten kritischen Wert (dessen Festlegung sich aus dem Nachstehenden ergibt) gruppierten, in folgender Weise durchgeführt (vgl. Fig. 1):

Es wird eine Spannung, die z. B. + 20 bis + 50 mV oberhalb des erwähnten kritischen Wertes liegt, angelegt. Der sich im ersten Moment einstellende Strom fällt rasch auf einen relativ kleinen Wert von ca. 3 mA/cm²; die anodische Funktion der Elektrode ist gehemmt. Hierauf wird eine feste Spannung von z. B. 50 bis 20 mV unterhalb des kritischen Wertes angelegt. Der Strom steigt rasch an und nähert sich einem konstanten Wert von z. B. 16 mA/cm². Die Anode kann in diesem Zustand als aktiv bezeichnet werden. Der stationäre Strom, der bei der angelegten Spannung fließt, erhöht sich ganz langsam, was zwangslos durch die Oberflächenvergrößerung infolge des anodischen Angriffes erklärt werden kann. Man kann diesen Belastungszustand sehr lange aufrecht erhalten, ohne dass es zur anodischen Hemmung mit entsprechendem Stromrückgang käme.

¹⁾ Diss. *Hch. Meyer*, ETH. 1952, S. 45.

²⁾ Diss. *Hch. Meyer*, ETH. 1952.

³⁾ *Ibid.*, S. 45—47.

Erhöht man von neuem die Spannung auf z. B. + 20 mV über den kritischen Wert, so tritt erneutes Absinken des Stromes auf den oben genannten Wert von ca. 3 mA/cm² ein: die Anode ist wieder gehemmt. Diese Wechselbelastungen können beliebig wiederholt werden (solange die Anode nicht zu stark korrodiert ist). Eine solche Folge von Belastungen im aktiven und gehemnten Zustand der Elektrode, wobei diese Zustände durch die Einstellung des Spannungswertes bestimmt sind, zeigt Fig. 1.

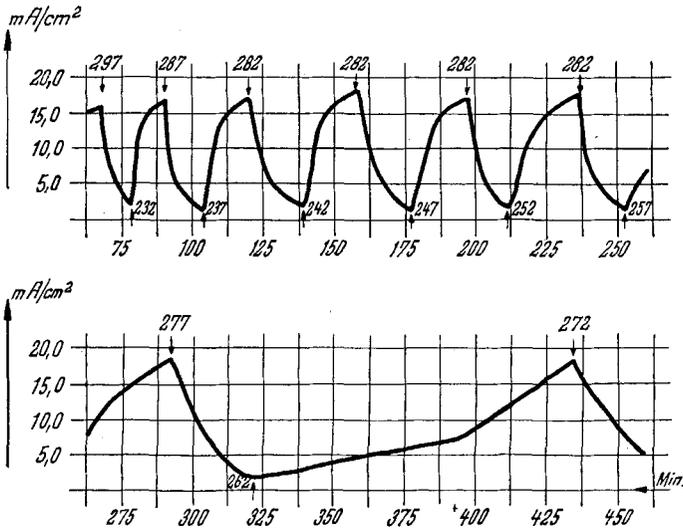


Fig. 1.

Es gelingt, wie das in dieser Fig. dargestellt ist, den Spannungsbereich, innerhalb welchem der Zustand der Elektrode vom aktiven zum passiven hinüberwechselt, weitgehend zu verengen, z. B. in der Fig. auf 10 mV. Eine weitergehende Einengung ist möglich, gestaltet sich praktisch aber als schwierig, da der Übergang zwischen den beiden Zuständen bei sehr engem Potentialbereich sich über viele Std. erstreckt. Man kann aber unschwer durch Interpolation einen Grenzwert des Anodenpotentials, der die beiden Zustände trennt, bis auf wenige mV genau bestimmen. (Über ein besonderes Interpolationsverfahren vgl. Diss. *Hch. Meyer*, ETH. 1952, S. 58.)

Versuchsergebnisse. Für die hier gewählten Versuchsumstände lässt sich auf wenige mV genau ein Grenzanodenpotential ermitteln, bei dem eine Richtungs-umkehr des Vorganges: aktiv \rightleftharpoons gehemmt („passiv“) eintritt, wenn man es unter- bzw. überschreitet.

Dieses Grenzpotential, das wir oben bereits als kritisches Potential einführt und das man auch (mit Einschränkung) als „Passivierungs“-potential bezeichnen dürfte, wurde für die Versuchsgruppe, auf die sich Fig. 1 bezieht, zu 267 bis 268 mV (geg. ges. Kal.-El.) bestimmt.

Die obige Figur zeigt auch deutlich, dass die Geschwindigkeit des Übergangs der beiden Zustände ineinander wesentlich bestimmt ist durch den Abstand des aufgedrückten Anodenpotentials vom kritischen Potential. Bei geringem Abstand (wenige mV) geht die Einstellung des Stromes sehr langsam vor sich, doch ist die Richtung schon kurz nach der Spannungsänderung erkennbar.

Bemerkenswert ist, dass in dem verhältnismässig schmalen untersuchten Spannungsbereich der Gesamtausschlag des Stromes zwischen den beiden Zuständen annähernd gleich gross bleibt, ob bei grossem Potentialabstand der Strom sich rasch, d. h. bereits in einigen Min., oder bei kleiner wirksamer Potentialdifferenz sehr langsam, z. B. erst nach Std., einstellt. (Bei der Versuchsreihe der Fig. 1 war der Stromausschlag nahezu unverändert etwa 14 mA/cm^2 , während der wirksame Abstand des Anodenpotentials vom kritischen Potential, von ca. 30 mV auf 5 mV verringert wurde.)

Versuchsgruppe 2¹⁾.

Die vorstehend beschriebenen Versuche (Gruppe 1), gehören zu einem eng umgrenzten Bereich von Versuchsbedingungen. Die Rolle des kritischen Potentials war unter erweiterten Bedingungen zu prüfen.

Die im folgenden mitgeteilten Teilergebnisse betreffen vor allem den Einfluss der Elektrolytzusammensetzung und der Gasatmosphäre (das vorgesehene erweiterte Versuchsprogramm, das auch den Einfluss der Elektrolytbewegung, der Temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit der Anode und von Adsorptionserscheinungen u. a. umfasst, ist in Ausführung begriffen).

Die Versuchsanordnung wurde unter Beibehaltung der wesentlichen Merkmale der früheren Anordnung in einigen Punkten geändert:

Kathode: Reinnickelblech $28 \times 10 \text{ cm}^2$.

Anode: Stab aus Reinstnickel in Kunstharz gefasst; Querschnittsfläche = Anodenfläche 5 mm^2 . Anode zentral innerhalb dem Kathodenzyylinder angeordnet. Anodenfläche horizontal, nach unten gerichtet, geschliffen und poliert.

Verhältnis von Kathodenfläche zu Anodenfläche = 5600 : 1.

Versuchszelle: Zylindrisches Glasgefäss mit gasdichtem Verschluss mit Gaseinführung, Thermometer, Potentialsonden zur Messung von Anoden- und Kathodenpotential gegen n. Kalomelelektroden.

Temperatur: durch Umlaufthermostat konstant auf 25° gehalten.

Elektrolyt: a) Variation der (H_2SO_4) von 0,1-n. bis 0,8-n. bei konstant (NiSO_4) = 0,1-n. b) Chlorionen enthaltender Elektrolyt: 0,5-n. H_2SO_4 , 0,5-n. NiSO_4 mit (NiCl_2) von 0 bis 0,1-n.

Gasrührung: Rührung mit N_2 , O_2 (und H_2) mit 10 l/h. Die Gase werden durch Fritte unterhalb der Anode eingeführt; Anodenfläche vom Gas gespült.

Ergebnisse der Versuchsgruppe 2. Die Durchführung der Messungen der Gruppe 2 — in gleicher Weise vorgenommen wie bei Gruppe 1 — ergaben Stromdichte-Zeitkurven (mit Anodenpotential als Parameter) von gleichem Typus wie die Kurve der Fig. 1. Auch hier liess sich ohne weiteres durch Eingabelung ein kritisches Potential bestimmen, welches das Gebiet der aktiven Zustände der Anode von dem der gehemmten Zustände trennt, bzw. den Übergangspunkt vom einen zum anderen Gebiet festlegt.

Nach Tab. 1, welche den Einfluss der Variation der H_2SO_4 -Konzentration bei konstant gehaltener NiSO_4 -Konzentration betrifft, zeigt sich eine mässige aber deutliche Verschiebung des kritischen Potentials nach positiveren Werten mit steigendem H_2SO_4 Gehalt, also steigendem pH. Tab. 2 lässt den grossen Einfluss der Chlorionen-

¹⁾ Versuche mit G. Bertossa, H. Ott & W. Saxer (Diplomarbeiten ETH. 1950 und 1951).

konzentration auf das kritische Potential erkennen. Dieses steigt von $(Cl') = 0$ bis $(Cl') = 0,1$ -n. um rund 150 mV. Die Verschiebung des kritischen Potentials nach (+) durch H^+ und Cl^- ist verständlich, da bekanntlich¹⁾ beide Ionen den Eintritt des passiven Zustandes erschweren.

Ein Einfluss der Gasatmosphäre (N_2 oder O_2) ist nach Tab. 1 kaum erkennbar. Eine Reihe anderer hier nicht tabellierter Versuche (auch solche mit H_2) führte zum gleichen Ergebnis.

Tabelle 1.

Krit. (= „Passivierungs“-) Potential (geg. n. H-El.) einer Nickelanode (hochrein) in 0,1-n. $NiSO_4$ mit variabl. (H_2SO_4) bei N_2 bzw. O_2 -Rührung 10 l/h, Temp. 25°.

Gas	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
Konz. der H_2SO_4 . .	0,1-n.	0,1-n.	0,2-n.	0,2-n.	0,8-n.	0,8-n.
Krit. Pot. mV . . .	+ 265	+ 273	+ 293	+ 293	+ 318	+ 318

Tabelle 2.

Krit. (= „Passivierungs“-) Potential (geg. n. H-El.) einer Nickelanode (hochrein) bei N_2 -Rührung 10 l/h; Temp. = 25°.

Elektrolytzusammensetzung	Krit. Pot. V
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$	0,30—0,31
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$ + 0,001-n. $NiCl_2$	0,31—0,32
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$ + 0,005-n. $NiCl_2$	0,32—0,33
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$ + 0,01-n. $NiCl_2$	0,34—0,35
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$ + 0,05-n. $NiCl_2$	0,40—0,45
0,5-n. H_2SO_4 + 0,5-n. $NiSO_4$ + 0,1-n. $NiCl_2$	0,45—0,46

Schlussfolgerungen.

In den überaus zahlreichen Untersuchungen des Schrifttums über Passivität richtete sich das Hauptinteresse vorwiegend auf die Kennzeichnung der Endzustände, während das Zwischengebiet, die Passivierungsvorgänge selbst, wenig beachtet wurde und auch infolge der Untersuchungsmethodik, abgesehen etwa von der Bestimmung der Übergangszeiten, schwer zugänglich war.

Unsere Versuche, die uns zum kritischen Potential führten, zeigen aber, dass man dieses Zwischengebiet bei vorsichtiger Spannungsmanipulierung bearbeiten kann. Auf die Frage, ob und wie weit gerade diese Untersuchungen über das kritische Potential Aufklärungen bezüglich des Übergangsgebietes in kinetischer Hinsicht bringen können, behalten wir uns vor, nach Abschluss der laufenden Untersuchung zurückzukommen.

¹⁾ Georgi, Z. El. Ch. **38**, 681, 714 (1932); **39**, 736 (1933).

Die Langsamkeit des Überganges zwischen aktivem und passivem Zustand im Gebiet des kritischen Potentials ermöglicht eine Untersuchung mit elektrischen Mitteln. Wenn es bisher nach dem Schrifttum oft den Anschein hatte, als ob ein sehr schneller Übergang für die Passivierung charakteristisch sei, so dass sich Gedankenverbindungen zu Auslösungs-Erscheinungen an übersättigten Systemen, beispielsweise Ausscheidung von Salzen aus übersättigten Lösungen, aufdrängten, haben die Versuche, über die hier berichtet wurde, gezeigt, dass oft ein Kipp-Phänomen vorliegt, bedingt durch Spannungsverlagerung aus dem Belastungskreis auf die Anode, welche durch den infolge beginnender Passivierung eintretenden Stromrückgang eingeleitet wird.

Zusammenfassung.

Es wird bei Untersuchungen über das anodische Verhalten des Nickels folgendes gefunden: Durch Vermeidung von Kathodenpolarisation und von Spannungsabfällen im Belastungskreis kann eine Untersuchungsapparatur und -methodik aufgebaut werden, welche gestattet, den Übergang von einem aktiven Zustand zu einem stark gehemmten und zurück zu verfolgen. Es wird ein „kritisches“ Potential gefunden, das einem Zwischenzustand der Elektrode entspricht, dessen Überschreiten nach (+) zur Passivierung und nach (–) zur Aktivierung führt, und wobei für genügend kleine Potentialverschiebungen der Übergang in die beiden Endzustände sehr langsam erfolgt.

Das kritische Potential spricht deutlich auf H^+ und besonders stark auf Cl^- mit einer Verschiebung nach (+) an.

Laboratorium für physikalische Chemie und
Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

162. Herzglykoside der *Digitalis ferruginea* L.

29. Mitteilung über Herzglykoside¹⁾

von A. Stoll und J. Renz.

(26. IV. 52.)

Die *Digitalis ferruginea* L. ist mit der *Digitalis lanata* Ehrh. nahe verwandt, morphologisch indessen gut von ihr differenziert. Beide Arten wachsen im südlichen Balkan an ähnlichen Standorten. Das hauptsächliche Verbreitungsgebiet der *Dig. ferruginea* liegt allerdings östlich vom Areal der *Dig. lanata*. In den gebirgigen Teilen des nördlichen und westlichen Kleinasien findet sich diese meist isoliert, hin und wieder aber auch in Gemeinschaft mit *Dig. orientalis* Lam. Weiter im Osten wird als Standort von *Dig. ferruginea* noch der Kaukasus und das nördliche Persien angegeben.

¹⁾ 28. Mitteilung, Helv. **34**, 2301 (1951).