Beiträge zur elektrolytischen Ventilwirkung: II. Die Polarisationskapazität des Tantals.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Von A. Günther-Schulze in Charlottenburg.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1921.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Ursache der elektrolytischen Ventilwirkung eine äußerst dünne „wirksame Schicht“ ist, die sich bei der Formierung des als Anode dienenden Ventilmetalles auf seiner Oberfläche ausbildet und dem Strom einen so hohen Widerstand bietet, daß sie als nahezu isolierendes Dielektrikum eines Kondensators sehr großer Kapazität angesehen werden kann. Die Abhängigkeit der Kapazität dieser wirksamen Schicht von der an ihr liegenden Formierungsspannung war bisher nur für höhere Spannungen von 10 Volt aufwärts untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit sind die Versuche auf das Gebiet sehr geringer positiver und über die Spannung Null hinaus auch auf negative Spannungen ausgedehnt worden.

Es handelt sich also hier um ähnliche Erscheinungen wie die Polarisationskapazität, die von verschiedenen Forschern, wie Helmholtz, Kohlrausch, Warburg, Wien, Nernst, Orlich, Krüger u. a., theoretisch und experimentell untersucht worden ist, worüber sich z. B. in Graetz's Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus II, 3, S. 548 ff., eine ausführliche Zusammenstellung findet.

In zwei Punkten unterscheidet sich jedoch die vorliegende Untersuchung von den bisherigen. Erstens ist die Oberfläche von Tantal ebenso wie z. B. von Aluminium in Luft, selbst unmittelbar nach mechanischer Bearbeitung, mit einer lückenlosen äußerst dünnen, das Metall vor der Berührung mit Luft und damit vor weiterer Oxydation schützenden Oxydschicht überzogen, und da Tantaloxyd elektrolytisch in wässriger Lösung nicht reduzierbar ist, bleibt diese Oxydschicht auch bei negativer Polarisation des Tantals in wässriger Lösung bestehen. Die bisherigen Messungen von Polarisationskapazitäten wurden dagegen stets mit Metallen angestellt, bei denen derartige von der Polarisation unabhängige isolierende Schichten nicht vorhanden waren, vielmehr die Polarisationskapazitäten erst durch die Polarisation, sei es mit besonderem Gleichstrom, sei es mit dem zur Messung dienenden Wechselstrom, gebildet wurden.

¹⁾ Günther-Schulze, Ann. Phys. (4) 23, 226, 1921.

Zweitens wurde bei den vorliegenden Messungen streng darauf gehalten, daß die zur Messung der Kapazität verwandte Wechselspannung klein gegen die Polarisationsspannung war (Messungen mit der Polarisationspannung Null natürlich ausgenommen), so daß sie die Erscheinungen nicht störte.

I. Negative Polarisation. Zunächst wurde die Stromspannungskurve bei negativer Polarisation des Tantals aufgenommen, um zu sehen, wie hoch die negative Polarisation sein durfte.

Vom Tantalstab wurde eine Oberfläche von 0,15 qcm durch einen straff übergezogenen Gummischlauch abgegrenzt und unter Spannung in eine 3n-Lösung getaucht, die sich in einer als Anode dienenden Pt-Schale befand. Die Anodenoberfläche betrug 120 qcm. Infolge des Elektrodenverhältnisses 1:800 war für die e, i -Kurve praktisch nur die Tantalelektrode maßgebend. Als Elektrolyt dienten RbNO_3 und HNO_3 . Zum Vergleich wurden dieselben Versuche mit einer Pt-Elektrode von 0,12 qcm Oberfläche ausgeführt. Tabelle 1 enthält

Tabelle 1.

Kathode	e Volt	i MA	e/i Ohm	Elektrolyt
Ta {	— 2,20	0,01	220 000	3 n RbNO_3
	— 2,35	0,3	7 800	
	— 2,40	0,4	6 000	
Pt {	— 1,80	0,05	36 000	
	— 1,90	0,15	12 600	
	— 2,00	0,4	5 000	
Ta {	— 1,50	0,05	30 000	3 n HNO_3
	— 1,60	0,10	16 000	
	— 1,67	0,40	4 180	
Pt {	— 1,00	0,05	20 000	
	— 1,10	0,10	11 000	
	— 1,20	0,50	2 400	

die Spannungen, zwischen denen der Zersetzungsstrom einsetzt. Die graphische Auftragung der e, i -Kurven ergibt für die Zersetzungsspannungen an der Kathode folgende genaueren Werte:

1.	3 n RbNO_3	2.	3 n HNO_3
Ta	2,20 Volt	Ta	1,55 Volt
Pt	1,80 „	Pt	1,05 „
Differenz . .	0,40 Volt	Differenz . .	0,50 Volt

Tabelle 1 zeigt, daß bei Tantal in RbNO_3 bis 2,20 Volt der Widerstand der Oxydschicht für Kapazitätsmessungen hinreichend hoch ist und leicht durch Vorschaltung eines Widerstandes vor die Vergleichskapazität kompensiert werden kann.

Die Kapazitätsmessungen wurden in der Schaltung der Fig. 1 ausgeführt. In dieser ist S ein Summer, der mit 4 Volt über den Widerstand w (10 Ohm) geschlossen war und die Frequenz 500 hatte. Von w wurde der Wechselstrom unter Zwischenschaltung des Kondensators c ($4\ \mu\text{F}$) der Brücke zugeführt, um den Gleichstrom des Summers von ihr fernzuhalten. C war der Vergleichskondensator, in der Regel $6\ \mu\text{F}$, r diente zum Kompensieren der Energieverluste der zu messenden Kapazität C_x , wozu im allgemeinen 10 bis 20 Ohm erforderlich waren.

Da C_x gemessen werden sollte, während es an einer zwischen 0 und 2,4 Volt beliebig veränderlichen polarisierenden Spannung lag, mußte für eine derartige Spannungsquelle gesorgt werden, die möglichst geringen inneren Widerstand haben mußte, um die Messungen nicht zu komplizieren. Hierzu wurde eine Zelle aus drei positiven und vier negativen Aluminiumplatten von je 4 qdm Oberfläche und je 3 mm Abstand in Ammoniumphosphat mit Hilfe der Batterie E und des Regulierwiderstandes W auf die gewünschte mit dem Voltmeter V ablesbare Spannung polarisiert. Der innere Widerstand der Zelle betrug 0,001 Ohm, die elektrostatische Kapazität $2500\ \mu\text{F}$, so daß beides nicht störte. Die zu messende Tantalzelle C_x lag in der Regel bei geschlossenem Schalter s unmittelbar an e . Nur zur Messung wurde s geöffnet.

Fig. 1.

Das zu den Messungen benutzte Ende des 4 mm dicken Tantalstabes wurde vor jeder Messungsreihe in stets gleicher Weise mit Schmirgelpapier 4/0 trocken poliert und auf ihm durch einen übergezogenen Ventilschlauch eine Länge von etwa 35 mm abgegrenzt, so daß die wirksame makroskopische Oberfläche 4 bis 5 cm² betrug. Die zweite Elektrode war entweder eine Platinschale von 120 cm² oder ein Platinreagenzrohr von 65 cm² wirksamer Oberfläche. Letzteres wurde bevorzugt, weil bei ihm der Elektrolytwiderstand geringer war. Die gemessenen Kapazitäten hatten die Größenordnung von 80 μF . Bei der Frequenz 500 war also $\frac{1}{wC} =$ rund 4 Ohm und es war erwünscht, daß der Widerstand des Elektrolyten klein dagegen war. Deshalb

wurde auch möglichst mit konzentrierten Lösungen gearbeitet, deren spezifische Leitfähigkeit in der Nähe des Maximums lag. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln ergab sich ein gutes, mit dem Kurbelkasten x gut einstellbares Telephonminimum. Die zur Messung dienende Wechselspannung hatte an der Tantalzelle den Wert von etwa 0,04 Volt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Polarisationsspannung auf die Kapazität wurde der Tantalstab unter $-0,5$ Volt in $2,5\text{ n KNO}_3$ -Lösung getaucht, die Spannung dreimal stufenweise zwischen $-0,5$ und $-2,4$ Volt variiert und aus allen Messungen das Mittel gebildet. Bei den Messungen mit der geringsten Spannung von $-0,5$ Volt nahm die Kapazität jedesmal etwas ab, so daß das Mittel aus allen Messungen etwas niedriger liegt, als bei einer frisch eingesetzten Tantalelektrode. Die Messungen ergaben:

Polarisations- spannung Volt	Kapazität eines cm^2 μF
$-0,50$	15,92
$-1,00$	16,13
$-1,50$	16,08
$-2,00$	16,21
$-2,40$	16,72

Danach ist die Kapazität der dielektrischen Schicht von der Polarisationsspannung unabhängig, nur bei geringer Spannung sinkt sie etwas, und bei der höchsten Spannung von $2,4$ Volt, bei der schon der Stromdurchgang durch die Zelle beginnt, ist sie etwas größer.

Messungen mit Hilfe anderer Elektrolyte zeigten ganz den gleichen Verlauf.

Mit der Dauer der Einschaltung änderte sich die Kapazität in der Regel in den ersten drei Minuten nach dem Einschalten um einige Prozent, um dann konstant zu bleiben.

Wurde dagegen die Zelle ohne irgendwelche polarisierende Spannung eingeschaltet, so ergab sich in 1 n CsNO_3 -Lösung bei 26°C folgendes:

Tabelle 2.

Eintauch- dauer	Kapazität pro cm^2 μF	Dicke der Schicht δ/ϵ $\mu\mu$	Eintauch- dauer	Kapazität pro cm^2 μF	Dicke der Schicht δ/ϵ $\mu\mu$
25 sec	17,15	0,0516	10,00 min	11,88	0,0776
1,25 min	15,10	0,0586	15 "	10,97	0,0805
2,25 "	13,73	0,0644	33 "	9,75	0,0906
4,00 "	12,90	0,0685	52 "	9,27	0,0954
7,00 "	11,80	0,0749	940 "	6,86	0,1288

Die relative Schichtdicke δ/ε wurde aus der Formel

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{f}{4\pi C}$$

berechnet, indem für f die makroskopisch gemessene Oberfläche eingesetzt wurde. Die Zahlen haben also nur relativen Wert.

Die Tabelle 2 zeigt deutlich, wie die Oxydschicht auf dem nicht durch negative Polarisation geschützten Tantal dauernd dicker wird, so daß sie nach $\frac{3}{4}$ Tagen bereits die $2\frac{1}{2}$ -fache Dicke erreicht hat. Auch nach dieser Zeit ist der Vorgang noch nicht zum Stillstand gekommen. Andererseits ist er nicht an die Spannung 0 Volt geknüpft, sondern beginnt, bei Zimmertemperatur, bereits bei einer negativen Polarisationsspannung von $-0,5$ Volt. Diese reicht also nicht mehr aus, um das Tantal vor weiterer Oxydation zu schützen.

Die bisherigen Versuche konnten ohne Veränderung der für jede Versuchsreihe einmal hergestellten Tantaloberfläche durchgeführt werden. Bei der Untersuchung verschiedener Elektrolyte ist das nicht mehr möglich. Denn sobald die polarisierende Schutzspannung von der nassen Tantalelektrode abgeschaltet, oder die Elektrode gar gespült wird, setzt Oxy-

dation ein. Ein Verdrängen des einen Elektrolyten durch einen anderen ohne Ausschalten der Spannung empfiehlt sich im allgemeinen nicht, weil, wie sich später zeigen wird, die geringsten Spuren eines fremden Elektrolyten die Ergebnisse empfindlich fälschen können.

Also mußte die Elektrode vor jeder Versuchsreihe möglichst auf gleiche Weise neu abgeschmirgelt werden. Damit kommt der Quotient makroskopisch gemessene Oberfläche : tatsächliche Oberfläche in den Vergleich der Elektrolyte hinein. Da er trotz sorgfältigster Konstanz des Schmirgelverfahrens schwankte, wurden eine ganze Reihe Versuche mit den verschiedenen Elektrolyten angestellt und die Mittel genommen. Die Schwankungen der Einzelwerte geben ein Bild der Veränderlichkeit der erwähnten Oberflächenquotienten.

Fig. 2.

Sämtliche Lösungen waren 3-normale Nitrats bis auf KNO_3 , das 2,5 n und CsNO_3 , das 1 n verwandt werden mußte, da die Löslichkeit nicht weiter reichte. Kontrollversuche zeigten, daß die Kapazität innerhalb dieser Grenzen von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist.

Tabelle 3. Werte in $\mu\mu$.

Versuchsreihe Nr.	H	Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs
1	0,020 51	—	—	—	—	0,050 00	0,048 70
2	0,020 20	0,037 03	0,035 20	0,038 43	0,042 36	0,047 60	0,047 30
3	0,020 10	0,038 23	0,033 00	0,034 30	0,042 50	0,045 10	0,045 70
Mittel 1-3	0,020 27	0,037 63	0,034 10	0,036 37	0,042 43	0,047 8	0,046 6
4	0,025 00	0,053 50	0,046 40	0,054 80	0,045 80	0,070 70	0,070 20
5	0,024 50	0,050 60	0,041 00	0,049 30	0,045 30	0,065 00	0,065 50
6	0,024 00	—	—	—	—	0,067 80	0,069 50
Mittel 4-6	0,024 50	0,052 05	0,043 70	0,052 05	0,045 55	0,067 8	0,068 7

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigt, daß in der Tat nicht unbeträchtliche Schwankungen in den Einzelwerten vorkommen, die jedoch in keiner Weise die starke Änderung der Schichtdicke mit dem Ion verwischen können, wie sie sich in den Mittelwerten besonders deutlich heraushebt.

Bei den Versuchsreihen 4—6 wurde ein neuer Bogen Schmirgelpapier, angeblich gleicher Sorte, verwandt. Die Versuche zeigen überall, daß dieser neue Bogen viel besser poliert als der erste, so daß der Oberflächenquotient kleiner, δ/ϵ also größer war.

Hiernach ist also die relative Schichtdicke δ/ϵ am kleinsten, wenn die Kationen aus Wasserstoff, am größten, wenn sie aus Cäsium oder Rubidium bestehen, während sich für die übrigen Ionen mittlere Werte ergeben.

Tabelle 4 und Fig. 2 zeigen, wie sich die Dicke der dielektrischen Schicht verhält, wenn HNO_3 und KNO_3 gemischt werden.

Tabelle 4.

Gehalt des Elektrolyten an		$\frac{\delta}{\epsilon}$ $\mu\mu$
KNO_3	HNO_3	
Proz.	Proz.	
100,0	0,0	0,0384
99,75	0,25	0,0264
98,32	1,68	0,0227
95,0	5,0	0,0216
84,3	15,7	0,0185
50,0	50,0	0,0192
0,0	100,0	0,0201

Hiernäch bewirken schon Spuren des kleinen H-Ions einen starken Abfall des δ/ϵ des Kaliums.

Mit der Temperatur steigt die Gefahr, daß die negative Polarisation zur Verhinderung der Oxydation nicht mehr ausreicht. Man erkennt eine derartige Weiteroxydation leicht daran, daß die Kapazität bei konstanter Temperatur sich mit der Zeit ändert. Um das festzustellen, muß man aber für jede Temperatur einen neu polierten Stab verwenden und dann wegen der Inkonstanz des Oberflächenfaktors aus vielen Versuchen das Mittel nehmen. Viel einfacher erhält man den Einfluß der Temperatur, wenn man einen frisch polierten Stab bei 0° C einschaltet und, während er an Spannung liegt, die Temperatur bis 100° C steigen läßt, indem man von 5° zu 5° die Kapazität mißt.

Fig. 3.

Auch in diesem Falle hat man ein genaues Kriterium dafür, ob Oxydation stattgefunden hat, indem man die Temperatur wieder bis 0° C sinken läßt. Erhält man bei abnehmender Temperatur die gleichen Kapazitätswerte wie bei steigender, so hat man die Sicherheit, daß die dielektrische Schicht nicht durch Oxydation verdichtet worden ist, denn eine einmal entstandene Oxydschicht bildet sich bei Tantal unter keinen Umständen wieder zurück.

Die obenstehende Fig. 3, die die Abhängigkeit von δ/ϵ in 3 n NH_4NO_3 von der Temperatur zeigt, ist ein gutes Beispiel für eine oxydationsfreie Messungsreihe. Hier ist δ/ϵ bei abnehmender Temperatur durchweg nur 2 Proz. geringer als bei steigender. Die Ursache dieses Unterschiedes ist die Differenz zwischen der Temperatur des im Wasserbade befindlichen Thermometers und der der Tantaloberfläche. Die Temperaturänderung wurde bei diesen Versuchen mit möglichst konstanter Geschwindigkeit vorgenommen. Der Anstieg von 0 bis 100° dauerte etwa 60 Minuten.

Die Versuche der Fig. 3 zeigen, daß die Dicke δ/ε der dielektrischen Schicht mit zunehmender Temperatur abnimmt, und zwar bei einer Temperaturzunahme von 0 bis 100° C beinahe auf die Hälfte.

Mit den anderen Kationen angestellte Versuche zeigten, daß bei den meisten von ihnen die maximal mögliche negative Polarisierung zur Verhinderung der Oxydation bei höheren Temperaturen nicht ausreicht. Die Fig. 4 ist dafür besonders lehrreich. Sie stellt die Temperaturabhängigkeit der Kapazität der dielektrischen Schicht in KNO_3 dar. Die Kurve verläuft vom Punkte *a* ausgehend bei zunehmender

Fig. 4.

Temperatur ganz regelmäßig bis 80° C. Dort beginnt sie nach oben zu biegen, ein Zeichen, daß bei 80° die Dickenzunahme durch Oxydation beginnt. Sie führt bei weiterem Erhitzen zum Punkte *b*. Nun wurde abgekühlt und dabei die Kurve *bc* (*x*) aufgenommen. Die darauffolgende Wiedererwärmung lieferte genau die gleiche Kurve *cb*, ein Zeichen, daß sich inzwischen die Schichtdicke nicht geändert hatte. Die jetzt vorhandene dickere Schicht vertrug auch Temperaturen über 80°, ohne sich weiter zu verstärken. Nachdem die Temperatur bis 95° C gestiegen war, wurde die Schichtdicke absichtlich weiter dadurch gesteigert, daß die polarisierende Spannung abgeschaltet und die kurzgeschlossene Zelle längere Zeit auf 98° C erhalten wurde. Dabei stieg die Schichtdicke auf *d* und die folgende Abkühlung ergab Kurve *de*.

Auch bei den übrigen untersuchten Kationen ist die prozentuale Abnahme der Schichtdicke bei steigender Temperatur anfänglich der des Kaliums gleich und es gibt, ebenso wie beim Kalium bei 80°, bei jedem Kation das Umbiegen der Kurve die Temperatur an, bei der die weitere Oxydation trotz der schützenden negativen Polarisierung einsetzt. So ergibt sich:

Kation	H	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
Temperatur	26	80	35	80	> 100	90	90° C

II. Positive Polarisierung. Bei der Besprechung des Einflusses der negativen Polarisierung auf die Kapazität der dielektrischen Schicht wurde bereits gezeigt, daß die Oxydschicht auf dem nicht durch negative Polarisierung geschützten Tantal, also bei kurzgeschlossener Zelle dauernd dicker wird. Geht man zu positiver Polarisierung über, so erhält man noch dickere, mit der Höhe der Polarisierung steigende Oxydschichten, die bei konstanter Polarisierungsspannung asymptotisch einem konstanten Wert zustreben, der nach eintägiger Einschaltung nahezu erreicht ist. Die folgende Tabelle 5 zeigt dieses asymptotische Wachsen der Oxydschicht bei einer Spannung von +1,00 Volt in HNO₃- und RbNO₃-Lösung und läßt zugleich erkennen, daß hier kein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Elektrolyten mehr besteht.

Tabelle 5.

Zeit	HNO ₃	RbNO ₃
Min.	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1	0,1050	0,1090
5	0,1165	0,1208
10	0,1215	0,1250
20	0,1243	0,1292
30	0,1253	0,1320
70	0,1303	0,1345
1200	0,1432	—

Fig. 5 zeigt zusammenfassend die Abhängigkeit der relativen Dicke δ/ϵ von der Spannung für RbNO₃ und HNO₃. Die positive Polarisierung führt in das Gebiet der elektrolytischen Ventilwirkung hinüber.

Prinzipiell läßt sich bei positiver Polarisierung ebensogut der Einfluß negativer Anionen untersuchen, wie der der positiven Kationen bei negativer Polarisierung. Praktisch stehen dem zwei Schwierigkeiten entgegen, nämlich erstens das zeitliche Anwachsen der Schichtdicke bei konstanter Polarisierung und zweitens die viel größere Dicke der dielektrischen Schicht. Die erste Schwierigkeit läßt sich dadurch über-

winden, daß das Tantal vor Beginn der Versuche so lange eingeschaltet wird, bis die Schicht nicht mehr wächst und mit der so vorbereiteten Oberfläche die verschiedenen Anionen miteinander verglichen werden.

Die zweite Schwierigkeit ist wesentlich unangenehmer. Schon bei $+1,0$ Volt ist δ/ε siebenmal so groß als bei $-1,0$ Volt und Wasserstoff, die Empfindlichkeit der Messung des Anioneneinflusses, also nur ein Siebentel. Sehr sorgfältige Kapazitätsmessungen werden hier erforderlich.

Fig. 5.

Wenn auch die Ermittlung des Einflusses der Anionen über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, die nur ein erster Vorstoß in dieses neue Gebiet sein soll, möge doch folgendes Beispiel gegeben werden: Die Tantalelektrode wurde in HNO_3 -Lösung einen Tag lang mit $+1,00$ Volt polarisiert, bis δ/ε konstant geworden war. Dann wurde abwechselnd bei $+1,00$ Volt (NO_3^- -Ion) und $-1,00$ Volt (H^+ -Ion) gemessen. Es ergab sich

$+1,00$ Volt	$-1,00$ Volt
0,1432 $\mu\mu$	0,1287 $\mu\mu$
0,1417 "	0,1283 "
0,1413 "	— "
Mittel . . . 0,1421 "	0,1285 "
Differenz	0,0136 $\mu\mu$.

δ/ε ist also für das NO_3^- -Ion um $0,0136 \mu\mu$ größer als für das H^+ -Ion.

Die Folgerungen, die sich aus den mitgeteilten Versuchen ziehen lassen, sind in einer besonderen Veröffentlichung besprochen.

Zusammenfassung.

1. Taucht man einen frisch polierten Tantalstab in einen Elektrolyten, so bildet die stets auf Tantal vorhandene äußerst dünne Oxydschicht das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Kapazität sich in der Wechselstrombrücke messen läßt.

2. Wird das Tantal negativ polarisiert, und ist die zur Messung verwandte Wechselspannung klein gegen die polarisierende Spannung, so ist die Kapazität von der polarisierenden Spannung unabhängig und auch zeitlich konstant, sofern die polarisierende Spannung größer als 0,5 Volt ist.

3. Bei der polarisierenden Spannung Null nimmt die Kapazität mit der Dauer der Einschaltung beträchtlich zu.

4. Die Untersuchung des Einflusses der Alkali- und Wasserstoffkationen auf die Kapazität ergibt die größte Kapazität für Wasserstoffkationen, die kleinste für die Kationen des Rubidiums und Cäsiums.

5. Bei Mischung von Elektrolyten mit Kalium- und Wasserstoffkationen bewirken bereits Spuren von Wasserstoffkationen eine starke Zunahme der Kapazität.

6. Die Kapazität nimmt mit der Temperatur stark zu. Die Änderung ist reversibel, solange die Schicht nicht durch Weiteroxydation bei erhöhter Temperatur dicker wird.

7. Bei gegebener negativer Polarisation gibt es für jeden Elektrolyten eine Temperatur, bei der die Polarisation das Dickwerden der Oxydschicht nicht mehr hindern kann.

8. Bei positiver Polarisation ergeben sich dickere mit der Höhe der Polarisation steigende Oxydschichten, die den Übergang zu den bei der elektrolytischen Ventilwirkung beobachteten Schichten bilden.