

RÉSUMÉ.

Par séparation chromatographique et analyse spectrophotométrique de la fraction neutre du goudron provenant de la fumée de cigarette, nous avons isolé 25 hydrocarbures; la structure exacte de deux d'entre eux n'est pas précisée et la présence de trois autres ne peut être affirmée.

Parmi ces hydrocarbures, quatre (cinq si l'on tient compte de la présence probable du cyclopenténo-6,7-benzo-1,2-anthracène) sont cancérigènes.

Quantitativement, nous avons trouvé dans la fumée provenant de 100 cigarettes: 2,2 γ de benzo-3,4-pyrène; 10,2 γ d'anthracène; 9,7 γ de pyrène; 8,0 γ de benzo-1,2-anthracène.

Les seuls produits trouvés autres que les hydrocarbures aromatiques précités sont, d'une part des paraffines et, d'autre part des polymères de poids moléculaires variables et dont le pouvoir cancérigène doit être encore étudié.

Centre anticancéreux romand (Lausanne).
Service des recherches expérimentales.
Dir. PD. Dr. *S. Neukomm*.

206. Studien zur Passivität des Nickels.**Studien zum anodischen Verhalten des Nickels III**

von **G. Trümpler** und **W. Saxer**.

(24. VIII. 56.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ brachten wir einen Beitrag zur Frage des Einflusses der Verunreinigungen des Nickels auf dessen anodisches Verhalten, aus dem hervorging, in wie hohem Masse gerade auch die Aspekte der Passivierung von diesen Verunreinigungen abhängen.

Im folgenden berichten wir über einige weitere Ergebnisse aus dem gleichen Problemkreis, wieder von sehr spezieller Natur, in der Erwägung, dass in der Frage nach den wirklichen Vorgängen bei der Passivierung des Nickels, nach ihrem Mechanismus, die von den in der Literatur bisher geäußerten theoretischen Ansichten weitgehend offengelassen werden musste, eine Einengung der Möglichkeiten gerade durch möglichst zahlreiche spezielle Versuchsergebnisse am ehesten erreicht werden könnte.

¹⁾ *G. Trümpler & W. Saxer, Helv. 36, 1630 (1953); Diss. W. Saxer ETH., Zürich 1955.*

Wir halten aus unseren früheren Arbeiten¹⁾²⁾ den Ausgangspunkt auch für die vorliegende fest: Von Passivität sprechen wir bei solchen Elektroden-(Anoden-)Zuständen, in denen auf Potentialsteigerung hin ein Rückgang im Belastungsstrom eintritt, wobei wir uns auf ein Potentialgebiet beschränken, das im allgemeinen erheblich unter dem der O₂-Entwicklung liegt.

Die vorliegende Mitteilung bezieht sich in den Abschnitten A und B auf Versuchsergebnisse mit dem sog. Ni,,P“ (Pfanhauser-Nickel) der früheren Arbeit, das eine reine, aber nicht höchstreine Nickel-Qualität darstellt³⁾. Zum Verhalten des höchstreinen Ni,,IM“ (Johnson-Matthey-Nickel für spektrographische Zwecke) berichten wir weitere Ergebnisse im Abschnitt C.

Die Versuchsmethodik ist wieder die potentiostatische: Es werden Stromzeitkurven aufgenommen mit dem Anodenpotential als Parameter. Mit Hilfe eines lichtelektrisch gesteuerten Potentiostaten wird das Potential eingestellt und konstant gehalten. (Beschreibung des Potentiostaten in der Dissertation des einen von uns [Saxer¹⁾]).

Rührung mit N₂ (gereinigt) 10 l/h.

A. Die anodische Passivierung und Aktivierung von Ni,,P“ in chloridhaltiger verdünnter Schwefelsäure.

Der 2. Aktivierungsbereich der Ni,,P“-Elektrode.

In der Literatur findet man eine Reihe von Hinweisen auf die die Passivität verhindernde oder erschwerende Wirkung der Chlorionen⁴⁾, ohne dass jedoch die vorhandenen theoretischen Ansätze eine eindeutige Erklärung dieses Effektes geben könnten.

Die Versuchsanordnung entspricht der in unserer früheren Arbeit beschriebenen, ergänzt durch den Potentiostaten.

Der verwendete Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung: 0,2-n. H₂SO₄, 0,2-n. NiSO₄, 0,05-n. NiCl₂.

Anode war ein Rund-Nickelstab mit 6 mm \varnothing , in Araldit eingebettet. Arbeitsfläche abgedreht, ohne sonstige Oberflächenbehandlung.

Es werden Anoden-Potentiale aufgesucht, die ausgesprochen aktivieren oder passivieren, die also nicht im kritischen Bereich liegen, d. h. nicht in dem bei Ni,,P“ relativ

²⁾ G. Trümpler & Hch. Meyer, *Helv.* **35**, 1304 (1952).

³⁾ Zu den in der früheren Arbeit¹⁾ gegebenen Analysen muss bemerkt werden, dass sie nur die Hauptverunreinigungen umfassten, jedoch nicht den im Metall enthaltenen Sauerstoff, der eventuell von Einfluss auf die Passivierungseigenschaften sein könnte. Eine Zuordnung besonderer Passivitätsaspekte zu bestimmten Verunreinigungen konnte noch nicht erreicht werden, doch sind in unserem Laboratorium entsprechende Arbeiten im Gange. Von käuflichen Nickelqualitäten wurde auch noch das „Mond“-Nickel herangezogen, das nach seinem Verunreinigungsgehalt zwischen den oben bezeichneten Nickelqualitäten steht und diese Zwischenstellung auch in seinem anodischen Verhalten, insbesondere seinem Passivierungsverhalten, einnimmt (in Vorbereitung befindliche Diss. (ETH.) von N. Herzog).

⁴⁾ Etwa bei D. R. Turner, *J. electrochem. Soc.* **98**, 441 (1951); B. Kabanow, *R. Burstein & A. Frumkin*, *Faraday Soc. Disc.* **1**, 259 (1947).

engen Bereich (von der Breite 10 bis 20 mV), in welchem die Elektrode vom Aktiv- in den Passivzustand oder umgekehrt übergeht („kritisches“ oder Passivierungspotential).

Eine Folge von Aktivierungs- und Passivierungskurven wird bei diesen Potentialen aufgenommen, wie in Fig. 1 dargestellt.

(Potentialangaben (mV) beziehen sich hier und in den folgenden Abschnitten B und C auf die NKE.)

Das „kritische“ Potential (d. h. das Passivierungspotential) des Ni₂P⁺ in dem oben angegebenen Elektrolyten liegt oberhalb 100 mV (statt bei ca. 20 mV in der chloridfreien Lösung).

Das Potential von 100 mV ist eindeutig aktivierend. Es führt in den Versuchsabschnitten II, III (Bezeichnungen aus Fig. 1) zu aktiven Strömen von nahe gleicher Höhe von ca. 25 mA/cm² (Stromdichte auf die geometrische Fläche der Elektrode bezogen).

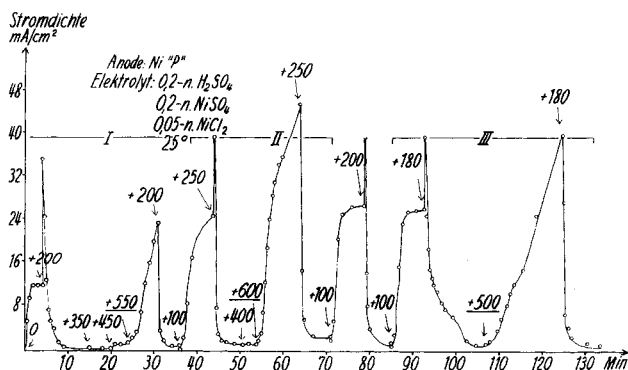


Fig. 1.

Verlauf der Stromdichte-Anodenpotential-Kurve bei Gegenwart von Chlorion an Ni₂P⁺.

(Pfeile geben Potentiale in mV gegen NKE und Zeitpunkte ihrer Einstellung.)

Das Anodenpotential wird auf sicher passivierende Werte 200, 250 und 180 mV erhöht, und es werden die zugehörigen Passivierungskurven aufgenommen. Der Passivierungs-Reststrom wird unter weiterer Potentialsteigerung verfolgt, und es wird festgestellt, dass er bis gegen 450 mV nahezu unverändert niedrig bleibt.

Von ca. 500 mV an setzt bei weiterhin konstant bleibendem Anodenpotential ein rascher Stromanstieg ein: die 2. Aktivierungsphase der Elektrode. Die Aktivierung führt aber zu wesentlich höheren Strömen als in der ersten Phase. Ohne dass dies bereits ein Endwert gewesen wäre, wurden z. B. 40 mA/cm² erreicht.

Die Endentwicklung dieser Ströme in den 3 Versuchsabschnitten wurde nicht abgewartet. Das Anodenpotential wurde vielmehr wieder zurückverlegt auf 200 mV, 250 mV und 180 mV.

Dabei fällt der Strom fast momentan stark zurück. Die Elektrode erreicht rasch wieder die passiven Zustände, die vor der 2. Aktivierungsphase bestanden hatten.

Der relativ kleine Gehalt an Chlorion führte somit zunächst zu der bekannten Verminderung der Passivierbarkeit, bei höheren Potentialen jedoch zu erneuter Aktivität. Abgesehen vom grösseren Ausmass der aktiven Ströme zeigen die Aktivierungskurven der 2. Phase durchaus vergleichbares Aussehen mit denen der ersten. Vor allem ist der rasche Anstieg dieser Kurven bemerkenswert.

Diesen experimentellen Befunden kommt zweifellos für das Verständnis des Passivierungsvorganges erhebliche Bedeutung zu. Ohne bereits hier in eine ausführliche theoretische Auswertung, auf die wir in einer späteren Arbeit zurückkommen werden, einzutreten, sollen doch einige sich aufdrängende Bemerkungen angeschlossen werden.

In chloridfreien Lösungen (H_2SO_4) wird bei hohen Potentialen, über ca. 1000 mV, an Nickelelektroden vom passiven Zustande aus ein neuer, starker Anstieg des Stromes beobachtet: Bei vollständig erhaltenem Passivzustande der Elektrode wird Sauerstoff entwickelt. Offenbar kann dies nicht als eine neue Aktivitätsphase der Elektrode angesprochen werden. Bei den Versuchen, über die wir oben berichteten, liegt das Aktivierungspotential von etwa 550 mV noch tief unter dem Abscheidungspotential des gasförmigen Chlors. Es kann sich somit nicht um einen durch Chlorentwicklung bedingten Stromanstieg handeln.

Dem beobachteten 2. Aktivitätsanstieg der Ni₂P⁺-Anode kann kaum etwas anderes als ein Abbau-Umbau-Lösevorgang in der Passivschicht⁵⁾ zugrunde liegen. Ein einfacher Ionenleitungseffekt innerhalb einer hypothetischen Deckschicht ist unwahrscheinlich, weil die Aktivierungskurve bei konstantem Potential rasch ansteigt. Es wäre schwer, sich ein Material mit der erforderlichen Widerstandscharakteristik vorzustellen. Auch die Annahme einer über 500 mV plötzlich auftretenden und bei konstantem Potential rasch ansteigenden Elektronenleitfähigkeit⁶⁾ ist wenig wahrscheinlich.

Bereits die Überwindung der Chlorionen-Wirkung durch gesteigertes Passivierungspotential zeigt, dass unter Potentialwirkung SO_4 -Ion und Cl-Ion im Widerstreit stehen. Dabei ist der Cl'-Effekt bereits bemerkbar, wenn, wie in unseren Versuchen, die Cl'-Konzentration erst einen relativ kleinen Bruchteil der Sulfat-Anionkonzentration ausmacht ($(\text{Cl}')/(\text{SO}_4)_{1/2} = 1/8$).

Es kann vermutet werden, dass oberhalb 500 mV die Anreicherung der Cl' an der Elektrodenoberfläche (d. h. im Anodenfilm) bereits so weit fortgeschritten ist, dass die für den Passivitätseintritt erforderliche Ordnung im Anodenfilm nicht mehr erreicht wird und ein bereits bestehender Passivfilm seine Beständigkeit durch den unter Potentialwirkung erfolgten „Einbezug“ der Cl'⁷⁾ einbüsst. Die Anreicherung von Cl' bedeutet Verdrängung von SO_4 . Sie muss aus der Verschiedenheit der Raumerfüllung beider Ionenarten folgen⁴⁾.

⁵⁾ Wenn wir hier und im folgenden von „Schicht“, „Deckschicht“, „Film“ (z. B. Anodenfilm) ohne weitere Präzisierung sprechen, verknüpfen wir damit noch keinerlei Vorstellung von chemischer Natur, Aufbau, Ausdehnung, insbesondere Dicke, Homogenität usw. eines solchen Gebildes, sondern meinen lediglich die Zone, die sich zwischen Elektrodenmetall und Elektrolyt befindet und zu deren materiellem Bestand im allgemeinen Bestandteile der beiden angrenzenden Phasen gehören.

⁶⁾ K. Hauße & B. Ilschner, Z. Elektrochem. **58**, 383 (1954).

⁷⁾ Zum Begriff des potentialbedingten Anioneneinbezugs: E. Müller & K. Schwabe, Z. Elektrochem. **39**, 422 (1933), und auch E. Müller, Z. physikal. Chem. **159**, 68 (1932).

Die Annahme eines solchen oder eines ähnlichen Mechanismus drängt sich auf. Vieles spricht dafür, dass die massgebende „Film“-Dicke nur von molekularer Grössenordnung ist.

Das Auftreten von zwei potentialbedingten, verschiedenen Aktivitätsphasen der Nickelelektrode (Ni,,P“) im gleichen Elektrolyten, mit mehrfach höheren Strömen in der 2. gegenüber der 1. Phase zeigt auch, dass die H⁻-Verarmung mit daraus folgender Nickelhydroxyd- oder -oxydfällung vermutlich in unserem System nicht die Ursache der Passivität sein kann, da in der 2. Aktivphase die H⁻-Verarmung wesentlich höher sein muss als in der 1.

B. Stromspitzen beim Übergang von aktivierenden zu passivierenden Potentialen.

Aufgenommen wurden wieder Aktivierungs- und Passivierungskurven an Ni,,P“, wie unter A, jedoch in 1-n. H₂SO₄ (25°, Stickstoffführung). Fig. 2, a und b, zeigt eine solche Messungsreihe.

Lässt man bei einem bestimmten Anodenpotential einen aktiven Strom sich einstellen (aktive Stromkurve) und legt hierauf ein Passivierungsüberpotential an (Potential über dem „kritischen“), so erscheint am Übergang vom aktiven zum passiven Kurvenast eine schnell ansteigende und wieder abfallende Stromspitze, ein Überstrom. In Fig. 1 sind diese Spitzen sehr ausgeprägt zu sehen, aber ebenso in Fig. 2, welche Messungen wiedergibt, die besonders zur Abklärung der Bedeutung dieses an sich bekannten Effektes für den Passivierungsvorgang dienen sollten.

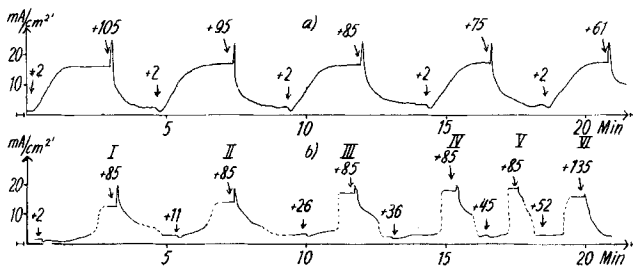


Fig. 2.

Passivierungs-Aktivierungskurven an Ni,,P“ in 1-n. H₂SO₄ (25°) aufgenommen.

(Pfeile geben Potentiale in mV gegen NKE und Zeitpunkte ihrer Einstellung.)

Die Aufnahmen zeigen, dass die Stromspitzen umso höher ausfallen, je tiefer das Aktivierungspotential unter dem kritischen Potentialbereich von 50–60 mV angehört. Dagegen wird die Höhe der Stromspitze von der Höhe des Überpotentials kaum beeinflusst.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der aktiven und passiven Kurvenäste, insbesondere die Höhe der stationären aktiven Ströme (in mA/cm²) bei bestimmt gewählten Potentialen.

In Fig. 2a gehen die Aktivierungskurven immer vom Aktivierungspotential 2,0 mV aus. Die Spitzenhöhen erreichen in diesen Versuchsreihen 1/4 bis 1/3 des jeweiligen stationären Stromes bei einer Breite auf der Zeitbasis von ca. 5 bis 10 sec (entsprechend einer

Überstrommenge von zwischen 10 bis 30 mA sec/cm²). Legt man das Aktivierungspotential immer näher an das kritische Potential heran, so nehmen die Überstromspitzen mehr und mehr ab und verschwinden fast ganz. Es spielt, wie die Kurvenabschnitte V und VI in Fig. 2b zeigen, kaum eine Rolle, ob das Passivierungsüberpotential beträchtlich ist (VI) oder gering, wenn es sich im kritischen Bereich auf der passivierenden Seite befindet (V). Die Höhe des Passivierungsüberpotentials kommt jedoch in der Steilheit der Passivierungskurve und der Höhe des Passivierungsreststromes zum Ausdruck (entsprechend der Erfahrung: hohes Passivierungsüberpotential gibt schnelle und weitgehende Passivierung).

Die Stromspitzen bedeuten offenbar die Stromerhöhung (= Überstrom relativ zum stationären aktiven Strom), die den Polarisationszustand der Elektrode in der Zeit der Umschaltung von der ersten zur zweiten Potentiallage ändert. Die Elektrode reagiert im ersten Moment der Umschaltung noch mit ihrer früheren Gegenspannung, was zu einer Stromspitze führen muss, die im Normalfall abklingt, um in den neuen aktiven, nunmehr erhöhten Strom überzugehen.

Ist jedoch wie in unserem Falle die 2. Potentiallage eine passivierende, so geht der absinkende Ast der Spitze in die absinkende Passivierungskurve über.

Bringen wir das 1. Potential zuerst auf den kritischen Wert (aktive Seite des kritischen Bereiches), so vollzieht sich der Übergang zum passivierenden Potential 2 nur mit sehr geringer Spitzenbildung (Kurve VI), also ohne nennenswerten Überstrom. Die Abschätzung nach Fig. 2b, z. B. Kurve VI, ergibt eine Strommenge von 3 bis 5 mA sec/cm², die vom aktiven zum beginnenden passiven Zustande hinüber führt. Zweifellos ist aber noch der grössere Teil dieser Strommenge als normaler Lösestrom anzusprechen, der nicht direkt in den Passivierungsvorgang eingreift, z. B. durch Bildung von „Deckschichten“-Material.

Der bei Einstellung eines schwach unterkritischen Potentials fliessende Strom (= aktiver Strom) schafft noch keinen passiven Zustand der Elektrode, wie lange auch dieser Strom fließen mag, aber er bereitet doch die Passivierung vor, indem er denjenigen Polarisationszustand erzeugt, von dem aus die Elektrode bei geringer Erhöhung des Potentials mit sehr geringem Stromverbrauch auf den passiven Ast der Stromkurve übergeht.

Wir möchten daraus schliessen, dass der Übergang der Elektrode in den passiven Zustand nicht oder nicht direkt strom- sondern potentialbedingt ist, in dem Sinne, dass die die Passivierung einleitenden und weiterführenden stofflichen Ordnungen in der Elektrodengrenzfläche wesentlich unter Feldwirkung zustande kommen.

Der Vorrang des Potentials gegenüber dem Strom beim Passivierungsvorgang zeigt sich vor allem auch darin, dass, nach Überschreiten des kritischen Potentials, durch die Wahl der Höhe des Überpotentials der Ablauf der Passivierung weitgehend gesteuert werden kann: je höher das Überpotential eingestellt wird, um so

steiler fällt die Stromkurve ab und umso rascher und vollständiger wird ein weitgehend passiver Zustand erreicht. Selbstverständlich sind die der Passivierung zu Grunde liegenden materiellen Vorgänge mit Ladungsverschiebungen, also mit Strömen zwangsläufig verknüpft, aber diese wahren Passivierungsströme sind nicht identisch mit den viel grösseren messbaren Ströme, denen namentlich in der Anfangsphase noch praktisch vollständig der normale elektrolytische Lösevorgang entspricht. Dieser Sachverhalt wird ja gerade dadurch belegt, dass diese messbaren Strommengen umso kleiner ausfallen, je schneller der Passivierungsverlauf sich vollzieht, d. h. wieder, je höher wir das Passivierungs-Überpotential einstellen, während umgekehrt die wahren Passivierungsströme umso höher sein müssen, je schneller der Passivierungsverlauf ist.

C. Das anodische Verhalten der Ni₁₀₀IM¹⁰⁰-Elektrode in 5-n. H₂SO₄ (25°).

In 1-n. und schwächerer H₂SO₄ hatten wir¹⁾ an Ni₁₀₀IM¹⁰⁰, d. h. an höchst reinem Nickel für spektrographische Zwecke von *Johnson & Matthey*, das merkwürdige Phänomen der fortschreitenden „Entwicklung“ des Aktivgrades festgestellt. Dabei wurde die Elektrode, mit nur mechanisch bearbeiteter Oberfläche, in Schwefelsäure einer Folge von Aktivierungs- und Passivierungsoperationen unterworfen. Anfänglich erweist sich die Elektrode von niedrigem Aktivgrad, schon bei Potentialen um 0 mV passivierbar bei nur sehr geringen Stromdichten im aktiven Zustand. Aktive und passive Zustände sind aber deutlich erkennbar, und es gelingt auch einigermaßen durch Eingabelung ein kritisches Potential in der Gegend von 0 mV (NKE) festzustellen.

Bei fortschreitender anodischer Beanspruchung der Elektrode steigt ihr Aktivgrad, ausgewiesen durch die aktive Stromdichte und das Passivierungspotential, mehr und mehr an und erreicht schliesslich Stromdichtewerte von 70 mA/cm² und mehr und Passivierungspotentiale von gegen 1000 mV. Dabei liegt aber das Aktivierungspotential tief, bei ca. 100 mV, so dass hier zwischen Aktivierungs- und Passivierungspotential ein breites Gebiet liegt und ein kritisches Potential wie bei Ni₁₀₀P¹⁰⁰ sich nicht bestimmen lässt. Die Elektrode zeigt anfänglich ausgesprochenen Lochfrass, jedoch breitet sich die Korrosion allmählich über die ganze Elektrode aus.

Folgende Gegenüberstellung zeigt die ausserordentliche Verschiedenheit im Verhalten des Ni₁₀₀P¹⁰⁰ und des Ni₁₀₀IM¹⁰⁰ in 1-n. H₂SO₄ (25°, Stickstoffführung):

Ni₁₀₀P¹⁰⁰: kritisches Potential = Passivierungspotential (= kritischer (Potential-) Bereich): 50–60 mV.

Strom im kritischen Bereich, aktive Seite: 15 bis 20 mA/cm².

Ni₁₀₀IM¹⁰⁰: Bei voller Entwicklung:

Passivierungspotential: bis ca. 1000 mV.

Aktivierungspotential: ca. 100 mV.

Scheinbarer kritischer Bereich: mehrere 100 mV.

Aktiver Strom, nahe dem Passivierungspotential: ca. 70 mA/cm².

Die Untersuchung des Ni₂IM in 5-n. H₂SO₄ gab den überraschenden Befund, dass die Entwicklungsphase fast ganz wegfällt, die Elektrode fast von Anfang an gleichförmige Korrosion, bei völliger Abwesenheit von Lochfrass, zeigt, und sich beim Aufnehmen von Passivierungs- und Aktivierungskurven dem Ni₂P ähnlich verhält, also die Bestimmung eines kritischen Potentials bzw. eines relativ engen kritischen Bereiches gestattet.

Das kritische Potential liegt bei ca. 120 mV und die höchste aktive Stromdichte bei ca. 300 mA/cm².

Der Aktivgrad des Ni₂IM in 5-n. H₂SO₄ ist nach der Stromaufnahme-fähigkeit in der aktiven Phase beurteilt, ausserordentlich hoch, d. h. mehrfach höher als in 1-n. H₂SO₄ (und auch höher als der von Ni₂P in 5-n. H₂SO₄).

Das Passivierungspotential ist jedoch (obwohl höher als dasjenige von Ni₂P) ganz wesentlich niedriger als dasjenige in 1-n. H₂SO₄. Die gewöhnlich geltende Regel, dass steigende Säurestärke den Eintritt der Passivität erschwert, gilt also hier nicht: Ni₂IM ist in 5-n. H₂SO₄ viel leichter, d. h. bei viel niedrigeren Potentialen zu passivieren als in 1-n. H₂SO₄ (nach stattgefundener Entwicklung).

Weitere Arbeiten zu diesem interessanten Verhalten des Ni₂IM werden hier durchgeführt. Offenbar gehört auch dieses in den Kreis der Verunreinigungseffekte.

Es kommt dabei ja nicht in erster Linie auf die durch Analyse erfassten Verunreinigungen des kompakten Metalles, sondern auf diejenigen in der Oberfläche an: auch bei höchst reinem Ni₂IM können durch die relativen Korrosionen der Verunreinigungen und des Grundmetalles in der Elektrodenoberfläche andere Verunreinigungs-Verteilungen und Konzentrationen sich ausbilden, als sie durch Analyse für das kompakte Metall ausgewiesen sind.

Die ausschlaggebende Wichtigkeit der Verunreinigungen im konkreten Einzelfalle für das anodische und das Passivitätsverhalten ist durch diese Ergebnisse erneut unter Beweis gestellt.

Über Versuche, in denen das Ni₂IM in Benzolsulfosäure untersucht wurde, wobei es sich auch dem Ni₂P ähnlich verhielt, aber nur einen niedrigen Aktivgrad erreichte, wird später berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass für reines Nickel (Qualität für galvanotechnische Zwecke, hier bezeichnet mit Ni₂P) in chloridhaltiger verdünnter Schwefelsäure die Passivierung bei Überschreitung einer Potentialschwelle (z. B. 500 mV (NKE)) aufgehoben und ein zweites Gebiet echter Aktivität eingeleitet wird.

2. Die Überstromspitzen, die sich beim Übergang vom aktiven zum passiven Zustande unter bestimmten Umständen (z. B. verdünnte Schwefelsäure, Ni₁,P⁴, ZT) beobachten lassen, verschwinden fast vollständig, wenn das Aktivierungspotential nahe am kritischen Potential der Elektrode liegt. Der Übergang von einem wenig unterkritischen Potential zu einem überkritischen, also zu einem passivierenden Potential, geht unter sehr geringer Stromaufnahme, auch bei höheren Überpotentialen, vor sich.

3. Höchst reines Nickel (vom Typus: Elektroden für spektrophotographische Zwecke von *Johnson-Matthey*, hier mit Ni₁,IM⁴ bezeichnet) zeigt in 5-n. H₂SO₄ ein gegenüber 1-n. und verdünnterer H₂SO₄ weitgehend verändertes anodisches und Passivierungsverhalten. Es verhält sich wie ein viel stärker verunreinigtes Nickel, ähnlich wie etwa Ni₁,P⁴, und ist gekennzeichnet durch einen relativ schmalen „kritischen“ Bereich, also enger umgrenztes kritisches Potential (= Passivierungs- ~ Aktivierungspotential), relativ tiefe Lage des kritischen Potentials (100 mV bis 150 mV gegen 1000 mV), gleichmässige Korrosion von Anfang an (kein Lochfrass), keine „Entwicklung“ zu hohen Passivierungspotentialen, sehr hoher Aktivgrad, d. h. hohe aktive Stromaufnahme bei schwach unterkritischen Potentialen.

Physikal.-chem. und Elektrochem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

207. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe.

15. Mitteilung¹).

Pyridazine VIII.

1,4-Dihydro-4-oxo-pyridazin-3-carbonsäureester, eine neue Gruppe analeptisch wirksamer Verbindungen

von A. Stachelin, K. Eichenberger und J. Druey.

(22. VIII. 56.)

Dem Ausbau der Chemie des Pyridazins sind insofern Schranken gesetzt, als dieses Ringsystem schwer der Substitution zugänglich ist. Im Gegensatz zur reaktiven 5-Stellung des Pyrimidins, welche die Gewinnung einer Vielfalt von Derivaten erlaubt, besitzt der Pyridazinring kein analog aktiviertes Zentrum.

Wenn wir einerseits versuchten, durch weitere Pyridazin-Synthesen neue Variationsmöglichkeiten zu schaffen²), haben wir uns

¹) 14. Mitt.: P. Schmidt & J. Druey, *Helv.* **39**, 986 (1956).

²) P. Schmidt & J. Druey, *Helv.* **37**, 134, 1467 (1954).