

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Band: 35 (1957)

Heft: 3

Artikel: Probleme der Bleikabelkorrosion. 4. Mitteilung, die Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetatlösung und die "Phenolkorrosion" = La corrosion des câbles sous plomb. 4e communication, la corrosion du plomb dans une solution d'acétate de plomb et d'a...

Autor: Vögtli, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875069>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Probleme der Bleikabelkorrosion

(4. Mitteilung)*

Die Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetatlösung und die «Phenolkorrosion»

Von K. Vögthli, Bern

621.315.221:620.193

Zusammenfassung. *Es wird über neue Versuche zur Erklärung des interkristallinen Bleizerfalls berichtet. Im besonderen wird auf die auffallende Ähnlichkeit zwischen den Korrosionsformen der sogenannten «Phenolkorrosion» und den Korrosionserscheinungen an Bleiprobe in salpetersaurer Bleiazetatlösung hingewiesen.*

1. Einleitung

Durch einen Zufall entdeckte Heller [1] die ausserordentlich korrodierende Wirkung von salpetersauren Bleiazetatlösungen auf Blei. Im Jahre 1915 veröffentlichte Heller seine Beobachtungen, wonach Bleistücke in einer Lösung der Zusammensetzung:

- 1000 cm³ destilliertes Wasser,
- 400 g Bleiazetat,
- 100 cm³ Salpetersäure der Dichte 1,16

in einigen Wochen zu einem grauen Pulver zerfallen. Heller glaubte den Zerfall damit erklären zu können, dass durch die Einwirkung der «Hellerschen Lösung» das Blei in eine anders kristallisierte Form (eine sogenannte allotrope Modifikation) übergeführt werde. Er nahm an, dass die Dichte des allotropen Bleis grösser sei als die des gewöhnlichen, was einen Schwund der einzelnen Kristallite und damit den Zerfall des Metalls bewirken müsste.

Zunächst wurde diese Auffassung durch einige weitere Arbeiten [2, 3] gestützt, bis schliesslich Thiel [4] 1920 den Beweis erbrachte, dass der Zerfall des Bleis in der «Hellerschen Lösung» nicht durch Bildung einer neuen Bleimodifikation, sondern durch Korrosionsvorgänge bedingt ist. Damit verlor das Problem seine Aktualität für die Festkörperchemie und wurde nicht mehr weiter verfolgt.

Im Zusammenhang mit der Bekämpfung der Korrosionsschäden an eingegrabenen Kabeln, besonders der sogenannten Phenolkorrosion, wurden letzthin neue Versuche mit der «Hellerschen Lösung» unter anderen Gesichtspunkten durchgeführt.

2. Untersuchungsmethode

a) Benutztes Bleimaterial

Für die Versuche wurde zur Hauptsache unlegiertes Kabelblei, daneben auch Reinstblei (99,996%) und mit 0,7% Antimon legiertes Kabelblei benützt. Das Material wurde gewöhnlich von fabrikneuen Bleimänteln genommen und für die Versuche weder umgegossen noch abgebeizt, sondern direkt als etwa 10 cm lange Rohrstücke oder in Form von Schnitzeln mit einer Oberfläche von etwa 1 cm² verwendet. Es sei vorweggenommen, dass die Art der Korrosion bei verschiedenen Legierungen und Vorbehandlungen

* Die Mitteilungen 1...3 erschienen im Jahrgang 1956, Nr. 4, S. 172; Nr. 7, S. 286; Nr. 11, S. 452.

La corrosion des câbles sous plomb

(4^e communication)*

La corrosion du plomb dans une solution d'acétate de plomb et d'acide nitrique et la «corrosion au phénol»

Par K. Vögthli, Berne

Résumé. *L'article ci-dessous traite de nouveaux essais faits en vue d'expliquer la désagrégation intercrystalline du plomb. Il montre en particulier la similitude frappante qui existe entre les formes de la «corrosion au phénol» et celles de la corrosion de fragments de plomb dans une solution d'acétate de plomb et d'acide nitrique.*

1. Introduction

Heller [1] découvrit par hasard l'effet extraordinairement corrosif, sur le plomb, d'une solution d'acétate de plomb et d'acide nitrique. Il publia en 1915 ses observations, desquelles il résulte que, dans une solution composée de:

- 1000 cm³ d'eau distillée,
- 400 g d'acétate de plomb,
- 100 cm³ d'acide nitrique de densité 1,16

des fragments de plomb sont réduits en quelques semaines en une poudre grise. Il crut pouvoir expliquer cette désagrégation par une modification de la cristallisation du plomb (dite modification allotropique) sous l'action de la solution de Heller. Il supposa que la densité du plomb allotropique était supérieure à celle du plomb ordinaire, ce qui provoquait la disparition des cristallites et, partant, la désagrégation du métal.

Cette supposition fut tout d'abord appuyée par les auteurs d'autres travaux [2, 3], jusqu'à ce qu'enfin Thiel [4] prouvât en 1920 que la désagrégation du plomb dans la solution de Heller n'était pas due à une nouvelle modification du plomb, mais à des phénomènes de corrosion. Le problème perdit ainsi son actualité pour la chimie des corps solides et ne fut plus étudié.

La lutte contre la corrosion des câbles enfouis dans le sol, en particulier contre la «corrosion au phénol» a conduit à entreprendre de nouveaux essais avec la solution de Heller en se plaçant à d'autres points de vue.

2. Méthode d'essai

a) Plomb utilisé

Pour les essais, on utilisa surtout du plomb pour câble sans alliage, du plomb très pur (99,996%) et du plomb pour câble allié à 0,7% d'antimoine. Ce plomb fut prélevé généralement de câbles sortant de fabrique et, pour les essais, ne fut ni fondu ni nettoyé, mais employé directement sous la forme de tubes de 10 cm environ de longueur ou de rognures d'une surface d'environ 1 cm². Relevons ici que la nature de la corrosion est en principe identique pour

* Les communications 1...3 ont paru en 1956 dans les nos 4, p. 172; 7, p. 286; 11, p. 452.

grundsätzlich gleich bleibt, die Korrosionsgeschwindigkeit und auch die bevorzugte Ausbildung gewisser Formen sich jedoch je nach dem benützten Material in weitem Rahmen ändern können. Es wird später über diese Zusammenhänge noch berichtet werden.

b) «Hellersche Lösung»

Die von Heller ursprünglich benützte Lösung ist insofern unpraktisch, als infolge der hohen Konzentration sehr rasch Salze auskristallisieren und die Proben verkrusten. Es wurde daher eine Lösung der Zusammensetzung:

1000 cm³ destilliertes Wasser,
200 g Bleiazetat (statt 400 g),
100 cm³ Salpetersäure der Dichte 1,16

verwendet. Die Lösung ist in bezug auf Bleiazetat etwa 0,5-molar, bezüglich der Salpetersäure etwa 0,4-molar. Der pH-Wert der frischen Lösung beträgt 3,3.

c) Auswertung

Während des Korrosionsvorganges verfärbt sich die ursprünglich farblose «Hellersche Lösung» gelblich, da Bleinitrit gebildet wird. Mit einem Kolorimeter kann die Zunahme der Farbintensität verfolgt werden. Man erhält so ein Bild der Reaktionskinetik (vgl. Fig. 1). Die Gewichtsverluste der Bleiprobe können gravimetrisch bestimmt werden.

Durch solche Beobachtungen wird aber die Korrosion noch nicht vollständig erfasst. Geht nämlich eine gewisse Bleimenge infolge eines Korrosionsangriffes

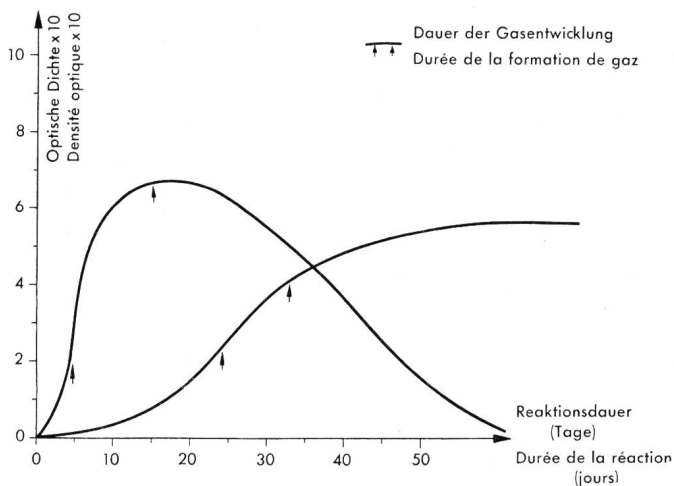


Fig. 1. Verlauf der Gelbfärbung der «Hellerschen Lösung» bei zwei verschiedenen, unlegierten Bleiprobe, gemessen mit einem «Clinical Analyzer» und Blaulicht (440 μ).

Während bei der einen Probe sehr rasch eine intensive Färbung und Gasentwicklung auftritt, verläuft die Reaktion bei einer andern Probe viel langsamer. Das Bleinitrit, das die Gelbfärbung bewirkt, wird mit der Zeit abgebaut, so dass die Lösung wieder farblos wird

Augmentation de la coloration en jaune de la solution de Heller avec deux échantillons de plomb sans alliage, mesurée sous lumière bleue (440 μ) au moyen d'un «Clinical Analyzer».

Alors que, pour l'un des échantillons, une coloration et un dégagement de gaz intenses apparaissent, la réaction avec l'autre échantillon est beaucoup plus lente. Le nitrite de plomb, qui donne la coloration, se dégrade avec le temps et la solution redevient incolore

différents alliages et traitements préliminaires, mais que la rapidité de la corrosion et les formes qu'elle affecte de préférence dépendent dans une large mesure du matériel employé. Nous revenons plus loin sur ce sujet.

b) Solution de Heller

La solution utilisée par Heller présente l'inconvénient que, du fait de sa concentration élevée, des sels se forment très rapidement et forment une croûte sur les échantillons. C'est pourquoi on choisit une solution composée de la manière suivante:

1000 cm³ d'eau distillée,
200 g d'acétate de plomb (au lieu de 400 g)
100 cm³ d'acide nitrique de densité 1,16.

Par rapport à l'acétate de plomb, la solution est à 1 N environ, par rapport à l'acide nitrique à 0,4 N environ. La valeur pH de la solution fraîche est de 3,3.

c) Essais

Pendant le processus de corrosion, la solution de Heller primitivement incolore prend une coloration jaune due à la formation de nitrite de plomb. On peut suivre au colorimètre l'augmentation de l'intensité de la coloration, qui donne une image de la cinétique de la réaction (voir fig. 1). Les pertes en poids des échantillons de plomb peuvent être déterminées gravimétriquement.

Ces observations ne permettent pas cependant d'obtenir un aperçu complet de la corrosion. Si, du fait d'une attaque corrosive, une certaine quantité de plomb est dissoute, cette dissolution peut être sans importance dans la pratique tant que le plomb est enlevé régulièrement de la surface de l'enveloppe, mais aussi très dangereuse lorsque l'attaque se concentre sur quelques points ou seulement aux limites du grain.

Pour déterminer plus exactement la phénoménologie d'une corrosion, on recourt aujourd'hui au microscope. Des examens sous le binoculaire ou le microscope à métaux avec illumination verticale révèlent la structure de la surface des endroits corrodés. C'est en pratiquant des coupes à travers l'endroit atteint qu'on se rend le mieux compte si la corrosion n'a attaqué la structure que superficiellement ou au contraire a agi en profondeur.

Pour pouvoir couper proprement le plomb, très ductile à température normale, on doit le refroidir au moyen de glace sèche ou d'un mélange d'acétone et de glace sèche. A l'aide d'un microtome à os dont le couteau doit être également refroidi à près de -60° C, on peut rogner les échantillons avec un avancement de 5 μ .

Sur les surfaces de coupe du plomb pur, les cristallites sont parfaitement visibles sous illumination oblique, sans traitement chimique. Pour le plomb avec alliage, on ne peut que rarement reconnaître le grain sans traitement chimique supplémentaire. Les fentes, cavernes et fissures fines sont distinguées très distinctement sous une illumination verticale.

in Lösung, so kann dies in der Praxis harmlos sein, solange das Blei gleichmässig von der Oberfläche abgetragen wird, jedoch sehr gefährlich werden, falls der Angriff konzentriert an wenigen Punkten oder nur an den Korngrenzen erfolgt.

Um die Phänomenologie einer Korrosion genauer zu erfassen, benützt man besonders mikroskopische Methoden. Untersuchungen im Auflicht unter dem Binokular oder dem Metallmikroskop geben Aufschluss über die Oberflächenstruktur der korrodierten Stellen. Ob eine Korrosion das Gefüge nur oberflächlich oder auch gegen die Tiefe zu angegriffen hat, lässt sich am besten anhand von Querschnitten durch die Schadenstelle beurteilen.

Um das bei Zimmertemperatur sehr duktile Blei gut schneiden zu können, muss es mit Trockeneis oder einer Mischung von Azeton und Trockeneis gut gekühlt werden. Mit einem Knochenmikrotom, dessen

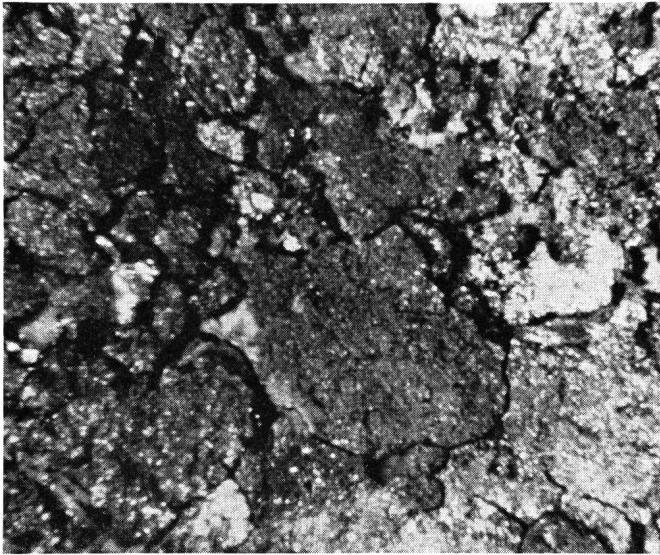


Fig. 3. Interkristalliner Angriff auf der Oberfläche eines Bleimantels nach fünf Tagen in «Hellerscher Lösung». Vergr. 30 ×

Corrosion intercrystalline à la surface d'une gaine de plomb après un séjour de cinq jours dans la solution de Heller. Grossi 30 fois.

Messer ebenfalls auf etwa -60°C gekühlt sein muss, können dann die Proben mit einem Vorschub von rund $5\ \mu$ geschnitten werden.

Auf den Schnittflächen sind bei Reinblei die Kristallite bei schiefer Auflichtbeleuchtung ohne Ätzung gut sichtbar. Bei legiertem Blei dagegen ist die Körnung nur selten ohne eine zusätzliche Ätzung erkennbar. Spalten, Höhlen und feine Risse werden bei fast senkrechter Beleuchtung besonders deutlich sichtbar. Sollen Querschnitte durch Kabel mitsamt der ganzen Papier- und Juteumhüllung gemacht werden, so sind diese zunächst mit flüssigem Paraffin oder Ozokerit zu übergiessen und dann mit einem elastischen Kunststoffband straff zu umwickeln. Beim Abkühlen ergibt das Kunststoffband zusammen mit dem Paraf-

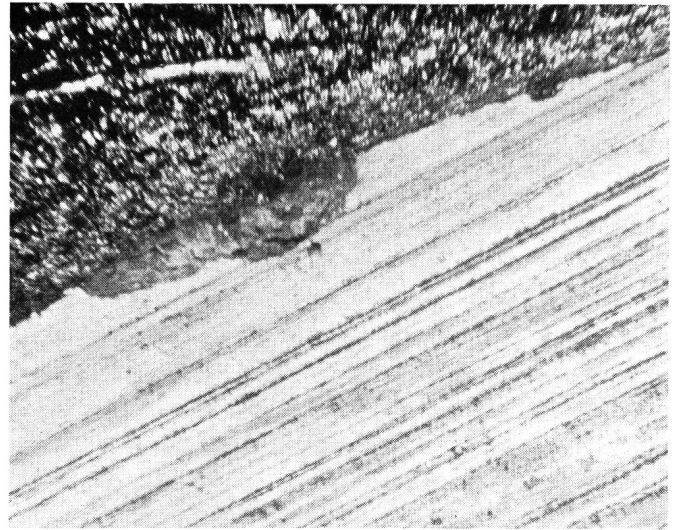


Fig. 2. Querschnitt durch einen elektrolytisch korrodierten Bleimantel und die darüberliegende Papier- und Jutehülle. Vergr. 30 ×

Coupe à travers une gaine de plomb corrodée électrolytiquement et l'enveloppe de papier et de jute. Grossi 30 fois

Si l'on doit couper transversalement des câbles avec toute leur enveloppe de papier et de jute, on enduira ces matières de paraffine ou d'ozocérite liquides et on recouvrira l'enveloppe d'une bande bien serrée de matière synthétique. Au refroidissement, la bande de matière synthétique, avec la paraffine ou l'ozocérite, maintient solidement le jute, particulièrement résistant, qu'on peut alors couper sans qu'il s'effiloche (voir fig. 2).

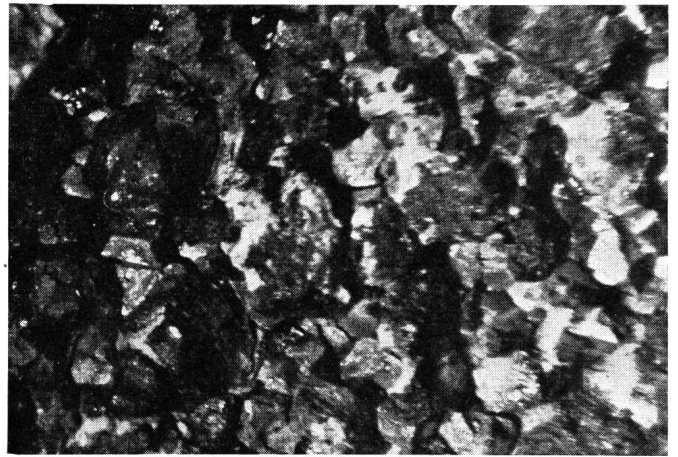


Fig. 4. Oberfläche eines Bleimantels nach zwei Monaten in «Hellerscher Lösung». Die ursprünglich glatte Oberfläche ist nicht mehr zu erkennen, da die Körner bis in eine Tiefe von etwa 1 mm unter dem Eigengewicht herausgefallen sind. Die Kristallite sind nur noch ganz lose miteinander verbunden, so dass das Blei leicht zwischen den Fingern zu einem Pulver zerrieben werden kann. Vergr. 30 ×

Surface d'une gaine de plomb après un séjour de deux mois dans la solution de Heller. On ne reconnaît plus la surface primitivement lisse, les grains s'étant séparés du plomb jusqu'à une profondeur de 1 mm, entraînés par leur propre poids. Les cristallites ne sont plus qu'à peine reliées entre elles et on peut facilement réduire le plomb en poudre en l'écrasant entre les doigts. Grossi 30 fois

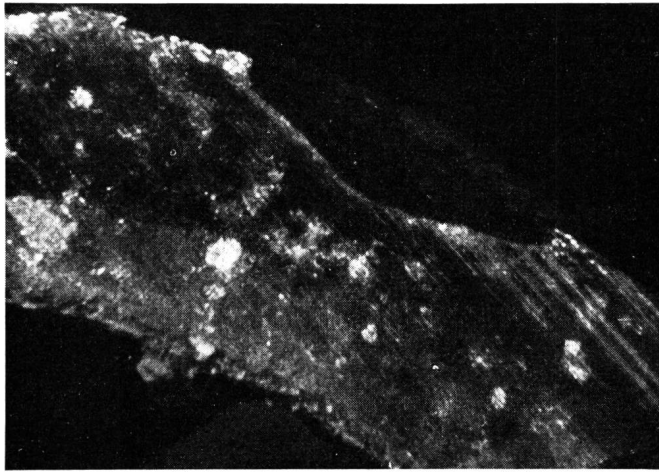


Fig. 5. An einem dünnen Kabel (Durchmesser 1 cm), das während einer Woche in «Hellerscher Lösung» lag, konnten starke lokale, elektrolytische Anfrassungen infolge Elementbildung beobachtet werden (vgl. auch Fig. 6). Der Schnitt lässt die typische Kraterform gut erkennen. Die Innenseite zeigt normale, interkristalline Korrosion. Vergr. 30 ×

Sur un câble mince (1 cm de diamètre) ayant séjourné une semaine dans la solution de Heller, on a pu observer de fortes attaques locales électrolytiques, dues à la formation d'éléments (voir aussi fig. 6). La coupe laisse apparaître la forme typique en cratère. La face intérieure montre la corrosion intercrystalline normale. Grossi 30 fois.

fin bzw. dem Ozokerit einen guten Halt für die sehr zähe Jute, so dass diese ohne auszufransen geschnitten werden kann (vgl. Fig. 2).

3. Korrosionsformen mit «Hellerscher Lösung»

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, wobei die «Hellersche Lösung» auf unbehandelte Bleibleche oder aber auf Bleirohre mit verschiedenen Anstrichen und Schutzhüllen aus Papier und Jute einwirkte.

a) Korrosionsformen bei ungeschütztem Blei

Häufig ist ein Bleiblech schon nach wenigen Tagen deutlich angeätzt, so dass die Kristallite von bloßem Auge sichtbar werden. Die Korrosion schreitet dann entlang den Korngrenzen rasch vorwärts, einzelne Körner fallen heraus und nach einigen Wochen können die Bleistücke zwischen den Fingern zu einem Pulver zerrieben werden (Fig. 3, 4).

Gleichzeitig mit der rein interkristallinen Korrosion wirkt eine elektrolytische Komponente, die sich unter Umständen in der Formgebung stark auswirken kann. Es entstehen dann flache Krater, die typisch für elektrolytische Angriffe (vgl. Fig. 5) sind. Häufig können auch elektrolytisch abgeschiedene Bleiflitterchen beobachtet werden (vgl. Fig. 6). Ferner tritt bei einem nur teilweise eingetauchten Bleistück der stärkste Korrosionsangriff an der Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit auf, indem dort eine tiefe Furche ausgebildet wird.

b) Korrosionsformen an Bleirohren mit Juteumhüllung

Wird ein Bleiblech mit Bitumen bestrichen und dann in die «Hellersche Lösung» gelegt, so wird, wie bei

3. Formes de la corrosion dans la solution de Heller

Il a été fait différents essais, au cours desquels des tôles de plomb non traitées et des tubes de plomb recouverts de différentes peintures et d'enveloppes de papier et de jute ont été soumis à l'action de la solution de Heller.

a) Formes de la corrosion du plomb non protégé

Une tôle de plomb montre fréquemment des traces distinctes d'attaque au bout de quelques jours déjà, et les cristallites sont visibles à l'œil nu. La corrosion progresse rapidement le long des limites du grain, quelques grains tombent et au bout de quelques semaines les fragments de plomb sont assez friables pour qu'on puisse les réduire en poudre entre les doigts (fig. 3, 4).

En même temps que la corrosion intercrystalline agit une composante électrolytique qui, suivant le cas, peut influer fortement sur la forme de la corrosion. Elle produit des cratères plats, caractéristiques de la corrosion électrolytique (voir fig. 5). On observe aussi souvent des paillettes de plomb qui se sont détachées électrolytiquement (voir fig. 6). En outre, lorsque le morceau de plomb n'est pas plongé entièrement dans la solution, la plus forte attaque de la corrosion se produit à la limite entre l'air et le liquide, où se forme un profond sillon.

b) Formes de la corrosion du plomb en tube recouvert de jute

Lorsqu'une tôle de plomb non protégée est recouverte de bitume, puis plongée dans la solution de Heller, toute la surface est attaquée immédiatement par la corrosion intercrystalline. Lorsqu'en revanche un tube de plomb (non protégé ou recouvert de bitume) est entouré d'une corde de jute, on constate une très forte corrosion sous le jute, alors que les



Fig. 6. Zwischen den runden Kratern, die durch die elektrolytische Bleiauflösung entstanden sind, wurde metallisches Blei in Form von Dendriten abgeschieden (gleiches Kabel wie bei Fig. 5). Vergr. 30 ×

Entre les cratères circulaires provenant de la désagrégation électrolytique du plomb, du plomb métallique s'est détaché sous forme de dendrites (même câble qu'à la figure 5). Grossi 30 fois

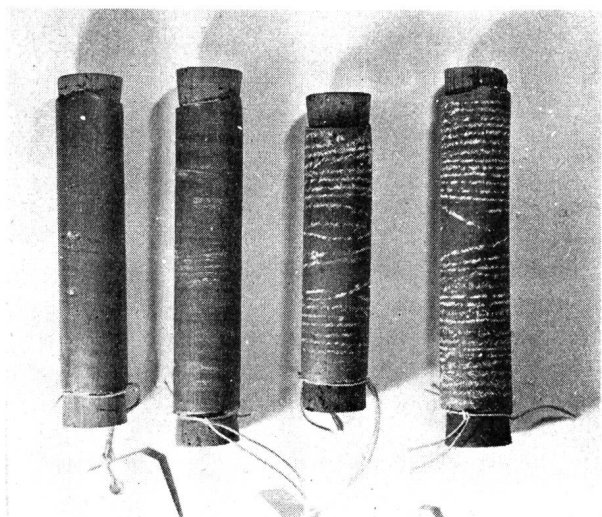


Fig. 7. Stücke von Bleimänteln wurden von Hand mit einigen Windungen Jute umwickelt und dann drei Wochen in «Hellersche Lösung» getaucht. Die Figur zeigt die Proben, nachdem Jute und Bitumen entfernt worden sind. Von links nach rechts, Versuch mit: Blei+Rohjute, Blei+bituminierte Jute, bituminiertes Blei+Rohjute und bituminiertes Blei+bituminierte Jute. 1/3 nat. Grösse
 Des fragments de gaines de plomb ont été entourés de quelques spires de corde de jute et plongés pendant trois semaines dans la solution de Heller. La figure montre ces fragments après que le jute et le bitume ont été enlevés. De gauche à droite, essai avec: plomb et jute brut, plomb et jute bitumé, plomb bitumé et jute brut, plomb bitumé et jute bitumé. 1/3 de la grandeur naturelle.

einer ungeschützten Probe, sogleich die ganze Oberfläche interkristallin angegriffen. Wird dagegen ein Bleirohr (ungeschützt oder bituminiert) mit Juteschnur umwickelt, so tritt unter diesen eine starke Korrosion auf, während die Zwischenräume kaum angegriffen werden. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, ob die Juteschnur roh oder mit Bitumen imprägniert



Fig. 9. Bei den bituminierten Bleiprobe konnten die Korrosionsprodukte nicht vollständig in Lösung gehen. Bleioberfläche unter einer Rohjuteschnur beim Versuch mit bituminiertem Blei. Vergr. 30x
 Sur les fragments de plomb bitumés, les produits de la corrosion n'ont pu se dissoudre entièrement. Surface du plomb sous la corde de jute brut lors d'un essai avec du plomb bitumé. Grossi 30 fois

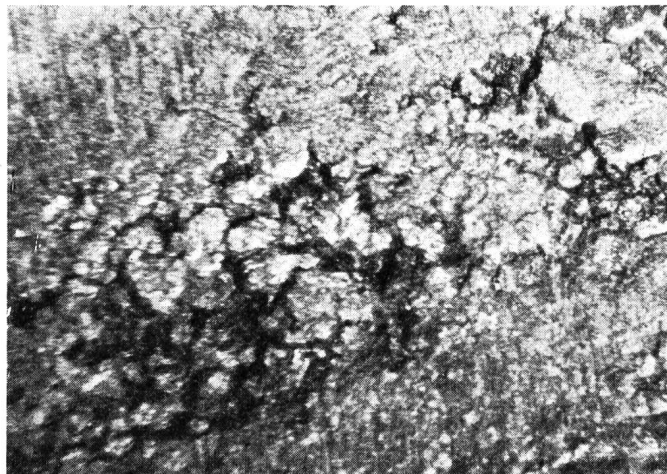


Fig. 8. Unter der Juteschnur (von rechts oben nach links unten) wurde die Bleioberfläche stark interkristallin angegriffen (Versuch: Blei+Rohjute). Vergr. 30x
 Sous la corde de jute (de la droite en haut à la gauche en bas), la surface du plomb a été fortement attaquée par la corrosion intercrystalline (essai: plomb et jute brut). Grossi 30 fois

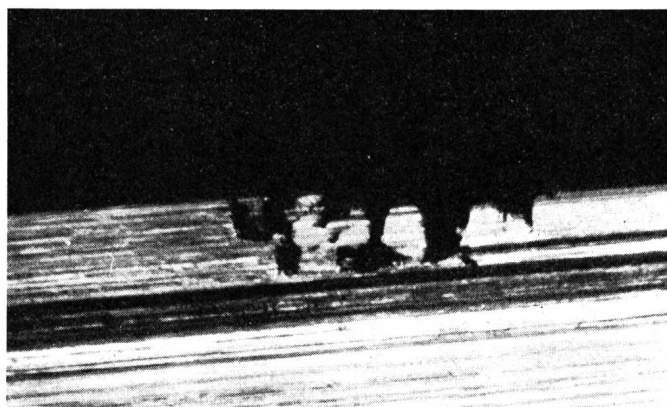


Fig. 10. Querschnitt durch die korrodierte Bleioberfläche unter einer Jutewindung (Versuch: Blei+Rohjute). Vergr. 45x
 Coupe de la surface du plomb corrodée sous la corde de jute (essai: plomb et jute brut). Grossi 45 fois

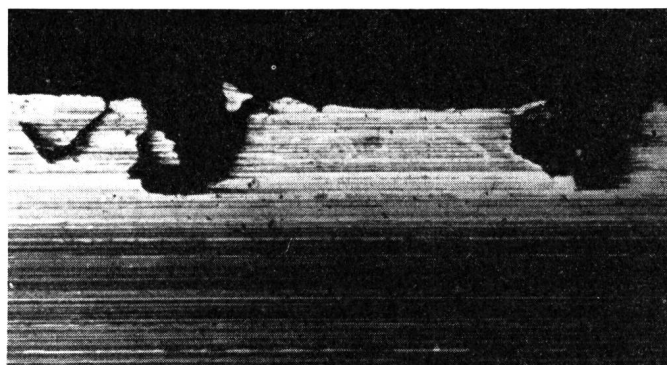


Fig. 11. Eng begrenzte Korrosionen unter bituminierten Juteschnüren (Versuch: Blei+bituminierte Jute). Vergr. 45x
 Corrosions étroitement limitées sous des cordes de jute bitumé (essai: plomb et jute bitumé). Grossi 45 fois

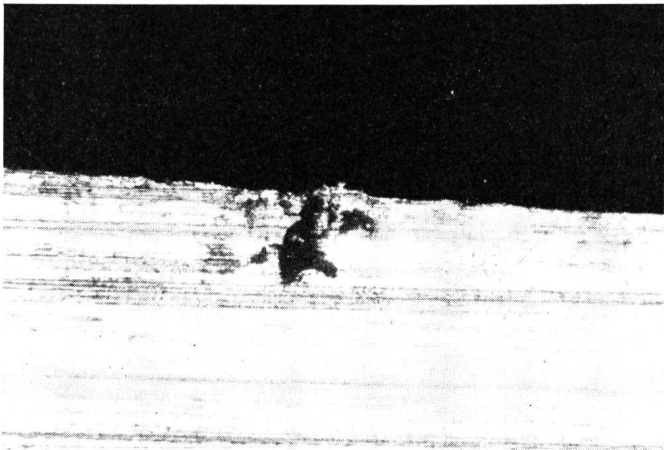


Fig. 12. Höhlenförmige Anfressung unter einer bituminierten Juteschnur (Versuch: Blei + bituminierte Jute). Vergr. 45 ×
 Trou en forme de caverne sous une corde de jute bitumé (essai: plomb et jute bitumé). Grossi 45 fois

ist. Der Habitus der Korrosion ändert nur insofern, als unter der imprägnierten Schnur gewöhnlich noch Korrosionsprodukte gefunden werden, während bei Versuchen mit ungeschütztem Blei, das mit Rohjute umwickelt ist, diese fehlen. Bei den Versuchen mit bituminiertem Blei, umwickelt mit Rohjute, können die Korrosionsprodukte ebenfalls nicht vollständig in Lösung gehen und die entstandenen Bleisalze zeichnen deutlich die Lage der Juteschnüre ab (Fig. 7...12).

Bestreicht man die Bleiprobe zunächst mit Teer und trinkt die Jute ebenfalls mit Teerprodukten, so wird das Blei nicht korrodiert. Über die korrosionshemmende Wirkung gewisser Stoffe, wie z. B. Gasteer, soll später noch berichtet werden.

Vorläufig sei nur festgehalten, dass durch die Umwicklung von Bleirohren mit Jute der bei ungeschütztem Blei mehr oder weniger homogene Korrosionsangriff auf die Gebiete unter den Jutewindungen beschränkt wird. Ähnliche Erscheinungen können oft auch unter den Fugen der Papierbänder beobachtet werden.

4. Natürliche Korrosionsformen der sogenannten «Phenolkorrosion»

Die Korrosionsformen, wie sie bei der sogenannten «Phenolkorrosion» auftreten, wurden von *F. Sandmeier* [5] eingehend beschrieben. Seine Beobachtungen machte er hauptsächlich an Kabeln des schweizerischen Telephonnetzes, die in Zoreskanäle verlegt sind und folgenden Aufbau haben:

Die Adern werden durch einen Bleimantel vor Feuchtigkeit geschützt. Dieser ist seinerseits durch eine Bitumenschicht, verschiedene Lagen von bituminiertem Papier und eine Umhüllung von Juteschnüren gegen die Umgebung isoliert. An solchen Kabeln können besonders folgende charakteristische Formen unterschieden werden:

intervalles libres ne sont presque pas attaqués. Il est indifférent en principe que la corde de jute soit brute ou imprégnée. La forme de la corrosion diffère seulement en ce qu'on trouve encore en général des produits de la corrosion sous la corde imprégnée, tandis que ces produits manquent lorsque les essais sont faits avec du plomb non protégé entouré de jute brut. Dans les essais exécutés avec du plomb recouvert de bitume et entouré de jute brut, les produits de la corrosion ne peuvent pas non plus se dissoudre entièrement et les sels de plomb montrent clairement la position des cordes de jute (fig. 7...12).

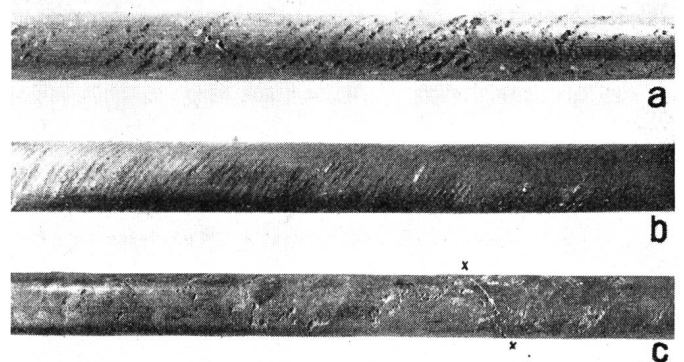


Fig. 13. a) Fortgeschrittene «Phenolkorrosion» mit deutlich spiralförmigen Anfressungen. $\frac{1}{2}$ nat. Grösse
 b) «Phenolkorrosion» im Anfangsstadium. Es sind bereits «Spiralen» zu erkennen. $\frac{1}{3}$ nat. Grösse
 c) «Phenolkorrosion», bei der die Freßstellen nur undeutlich spiralförmig angeordnet sind. Bei der mit ** bezeichneten Stelle ist die Korrosion einer Papierfuge gefolgt. $\frac{1}{3}$ nat. Grösse
 a) Corrosion avancée «sous l'effet du phénol»; attaques distinctes en spirale. $\frac{1}{2}$ grandeur naturelle.
 b) Début de corrosion au phénol. On reconnaît déjà les attaques en spirale. $\frac{1}{3}$ de la grandeur naturelle.
 c) Corrosion au phénol. L'endroit attaqué ne présente qu'indistinctement la forme de spirale. A l'endroit marqué par **, la corrosion a suivi un joint du papier. $\frac{1}{3}$ de la grandeur naturelle.

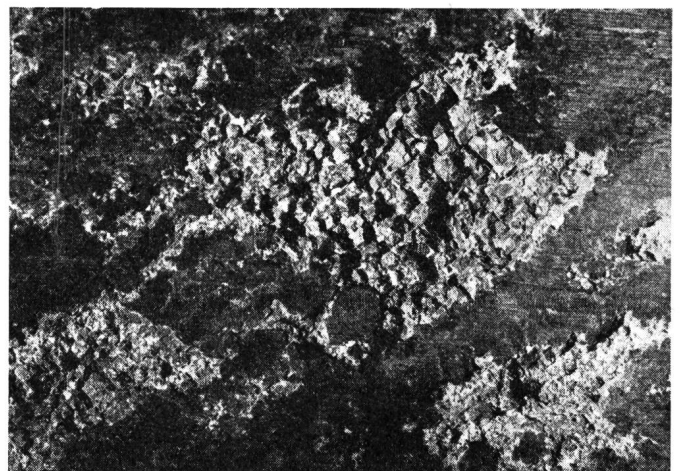


Fig. 14. «Phenolkorrosion». Nester interkristallinen Zerfalls des Bleifüges. Vergr. 4 ×
 Corrosion au phénol. Nids de désagrégation intercrystalline de la structure du plomb. Grossi 4 fois

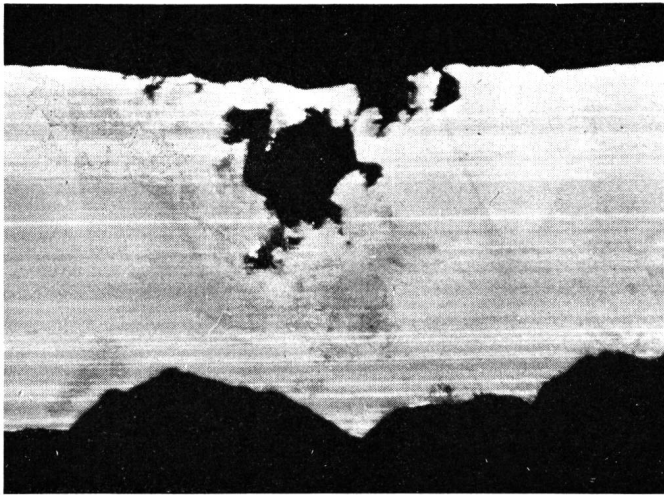


Fig. 15. «Phenolkorrosion». Grössere Höhle, die nur durch einen ganz feinen Kanal mit der Oberfläche verbunden ist. Auf der Innenseite starke Zerstörungen infolge Innenelektrolyse. Vergr. 45 ×

Corrosion au phénol. Grandes cavernes reliées à la surface uniquement par un canal très fin. A la face intérieure, fortes désagrégrations dues à l'électrolyse intérieure. Grossi 45 fois

- Häufig sind die Freistellen spiralig angeordnet, dem Drall der Juteumspinnung folgend. Auch die Lage der Papierfugen ist oft zu erkennen (vgl. Fig. 13).
- Der Angriff erfolgt meistens interkristallin, so dass einzelne Kristallite leicht aus dem Gefüge gelöst werden können (vgl. Fig. 14).

Besonders charakteristisch sind die sogenannten «Nadelstiche». Es sind dies feine Kanäle, die entweder ohne sich stark zu erweitern den Bleimantel durchsetzen oder aber den Eingang zu Kavernen bilden (vgl. Fig. 15). Die Höhlen sind selten vollständig mit Korrosionsprodukten angefüllt, häufiger nur teilweise; oft sind sie ganz leer.

Interessant ist auch noch, dass ausser der interkristallinen Korrosion Formen gefunden werden, die stark an die gerundeten Formen bei elektrolytisch bedingten Angriffen erinnern (Fig. 16).

Damit wird die auffallende Analogie zwischen den Korrosionsformen, wie sie bei Versuchen mit «Hellerscher Lösung» auftreten, und denjenigen der natürlichen «Phenolkorrosion» noch verstärkt. Man darf demnach wohl annehmen, dass der Korrosionsangriff in der «Hellerscher Lösung» und bei der sogenannten «Phenolkorrosion» nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus erfolgt.

Bibliographie

- [1] Heller, H. Über eine allotrope Modifikation des Bleis. Z. f. phys. Chem. 89 (1915), 761...762.
- [2] Cohen, E., und W. D. Helder mann. Physikalisch-chemische Studien am Blei. Z. f. phys. Chem. 89 (1915), 733...747.
- [3] Jänecke, E. Die Umwandlung der Metalle Zinn, Zink, Wismut, Cadmium, Kupfer, Silber, Blei, Antimon, bestimmt mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat. Z. f. phys. Chem. 90 (1915), 313...339.

Lorsqu'on recouvre de goudron les échantillons de plomb et qu'on imprègne également le jute au moyen de produits à base de goudron, le plomb ne se corrode pas. Nous parlerons plus tard, dans un nouveau rapport, de l'action anticorrosive de certains corps, par exemple du goudron de houille.

Relevons pour le moment que, du fait de la présence du jute entourant les tubes de plomb, l'attaque de la corrosion, plus ou moins homogène lorsque le plomb n'est pas protégé, se limite aux endroits se trouvant sous les spires du jute. Des phénomènes semblables peuvent être observés fréquemment sous les joints des rubans de papier.

4. Formes naturelles de la «corrosion au phénol»

Les formes de la corrosion telles qu'elles apparaissent dans la «corrosion au phénol» ont été décrites en détail par F. Sandmeier [5]. Ce dernier fit principalement ses observations sur des câbles téléphoniques du réseau suisse posés dans des caniveaux en fers zorès et constitués de la manière suivante:

Les conducteurs sont protégés contre l'humidité par une gaine de plomb. Celle-ci est recouverte d'une couche de bitume, de plusieurs couches de papier bitumé et d'une enveloppe de cordes de jute. On observe sur ces câbles, en particulier, les formes caractéristiques suivantes de la corrosion:

- Les endroits attaqués sont fréquemment disposés en hélice suivant le sens de l'enroulement du jute. On reconnaît de même très souvent la position des joints du papier (voir fig. 13).
- L'attaque est généralement intercrystalline, et des cristallites peuvent être détachées facilement du plomb (voir fig. 14).

Les attaques en «piqûres d'épingle» sont particulièrement caractéristiques. Il s'agit de canaux très fins qui traversent la gaine de plomb sans s'étendre largement ou alors forment l'entrée de cavernes (voir fig. 15). Les cavernes sont rarement entièrement remplies du produit de la corrosion, plus souvent remplies en partie; elles sont fréquemment tout à fait vides.

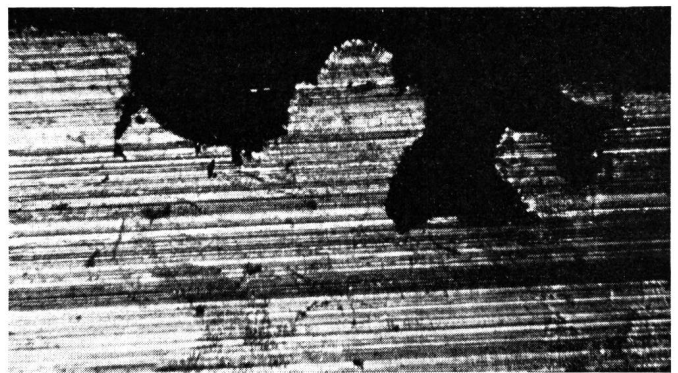


Fig. 16. «Phenolkorrosion» mit Formen, die zum Teil durch elektrolytische Effekte gebildet worden sind. Vergr. 30 ×
Corrosion au phénol avec formes dues en partie à des effets électrolytiques. Grossi 30 fois

- [4] *Thiel, A.* Über die vermeintliche Allotropie des Bleis nach Heller. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53** (1920), 1052...1072.
- [5] *Sandmeier, F.* Wie erkennt man Art und Ursache der Schäden an Bleikabeln? Techn. Mitt. PTT 1944, Nr. 5, S. 187...201; Nr. 6, S. 231...237, und 1945, Nr. 5, S. 203...220; Nr. 6, 256...276.
- Comment reconnaît-on le genre et les causes des détériorations des câbles sous plomb? Bulletin technique PTT 1944, n° 5, p. 187...201; n° 6, p. 231...237, et 1945, n° 5, p. 203...220; n° 6, p. 256...276.

Il est encore intéressant de constater que, outre la corrosion intercrystalline, on trouve des formes de corrosion rappelant les formes circulaires de la corrosion électrolytique (fig. 16).

L'analogie frappante qui existe entre les formes de la corrosion révélées par les essais avec la solution de Heller et les formes présentées par la corrosion naturelle «sous l'effet du phénol» est ainsi renforcée. On peut donc admettre que la corrosion sous l'action de la solution de Heller et la corrosion au phénol ont lieu suivant un mécanisme de réaction semblable.

Fortschritte im Bau von Personensuchanlagen

Von *Walter Stricker*, Solothurn

621.395.632.21

Par *Walter Stricker*, Soleure

In den Technischen Mitteilungen 1934¹ wurde erstmals über ein neues System von Personensuchanlagen berichtet, in dem der zu suchenden Person eine bestimmte Zahl als Suchnummer zugeordnet war. Die Signalisierung der Ziffern erfolgte dabei mittels Licht und Projektion auf den transparenten Schirm eines Suchtableaus. Die Steuereinrichtung hierzu konnte von separaten Gebereinrichtungen sowie von jeder Telefonstation aus erreicht werden.

Im Jahre 1943 hat der gleiche Verfasser in den Technischen Mitteilungen² auf die in der Zwischenzeit erzielten Fortschritte im Bau von Personensuchanlagen hingewiesen; besonders die Konstruktion der Zahlenmelder und Suchtableaux sowie eines neuen Zahlenmelder-Untersatzes für Telefonstationen wurde beschrieben. Bei der damaligen Ausführung des Zahlenmelders erfolgte die Drehung der Zahlenscheibe durch ein Schrittschaltwerk. Die kinetische Energie des Ankers wurde dabei über einen Klinkenhebel und ein Klinkenrad auf die Zahlenscheibe umgesetzt. Die Masse dieser Schaltelemente bestimmte im Prinzip die für die Fortschaltung benötigte elektrische Energie und Schaltzeit. Das in einem weiteren Artikel beschriebene Schaltwerk³ arbeitete bereits ohne Kontakte. Die Synchronisierung der Zahlenscheibe erfolgte durch einen zusätzlichen Magneten. Diese Konstruktion hat sich bewährt.

Wenn in der Folge gleichwohl zu einer Neukonstruktion geschritten wurde, so waren hierfür einerseits die angestrebte Beschleunigung des Suchvorganges, andererseits die Bestrebungen für die Rationalisierung der Fabrikation ausschlaggebend. Ausser einer Vereinfachung der Wartung, bestand das Bemühen nicht zuletzt darin, die Apparatur dem Ideal

Progrès réalisés dans la construction des installations de recherche de personnes

Le Bulletin technique a publié en 1934¹ un premier article sur un nouveau système d'installations de recherche de personnes, dans lequel un numéro de recherche était attribué, sous la forme d'un chiffre donné, à chaque personne à rechercher. La signalisation était lumineuse; les chiffres étaient projetés sur l'écran transparent d'un tableau. Le dispositif de commande pouvait être actionné par des émetteurs spéciaux ou encore depuis chaque poste téléphonique.

En 1943, le même auteur a exposé dans la même revue² les progrès réalisés dans la construction de telles installations; il décrivait en particulier la construction des indicateurs de chiffres et des tableaux de recherche, ainsi que d'un socle à indicateurs de chiffres pour postes téléphoniques. Dans les indicateurs de ce genre, le disque à chiffres était mis en rotation par un mouvement pas à pas. L'énergie cinétique de l'armature était transmise au disque à chiffres par le jeu d'un levier et d'une roue à rochet. Les dimensions de ces éléments déterminaient l'énergie électrique et le temps de connexion nécessaires pour l'avancement. Le mécanisme décrit dans un autre article³ travaillait déjà sans contacts. Le mouvement du disque était synchronisé par un électro-aimant supplémentaire. Ce genre de construction a fait ses preuves.

Si l'on a adopté par la suite une nouvelle construction, c'est, d'une part, pour accélérer le processus de recherche, d'autre part, en vue de rationaliser la fabrication. On chercha non seulement à faciliter l'entretien, mais à simplifier l'appareillage et à

¹ *Otto Tschumi.* Un nouveau système pour installations de recherche de personnes. Bulletin technique PTT 1934, n° 5, p. 170...177.

² *Otto Tschumi.* Progrès réalisés dans la construction des chercheurs de personnes. Bulletin technique PTT 1943, n° 4, p. 137...142.

³ *Otto Tschumi.* Nouveaux mécanismes de commande pour les indicateurs de chiffres, en particulier pour ceux des chercheurs de personnes. Bulletin technique PTT 1943, n° 5, p. 165...170.

¹ *Otto Tschumi.* Ein neues System für Personensuchanlagen. Techn. Mitt. PTT 1934, Nr. 5, S. 170...177.

² *Otto Tschumi.* Fortschritt im Bau von Personensuchanlagen. Techn. Mitt. PTT 1943, Nr. 4, S. 137...142.

³ *Otto Tschumi.* Neue Schaltwerke zu Zahlenmeldern, insbesondere für Personensuchanlagen. Techn. Mitt. PTT 1943, Nr. 5, S. 165...170.