

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: 6

Artikel: Probleme der Bleikabelkorrosion. 5. Mitteilung, die röntgenographische Untersuchung natürlicher und künstlicher Bleikorrosionsprodukte und die Auswertung der dabei erzielten Ergebnisse = Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb. 5e communication,...

Autor: Mauch, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875080>

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

(5. Mitteilung)

621.315.221: 620.193

Problème de la corrosion des câbles sous plomb

(5^e communication)

Die röntgenographische Untersuchung natürlicher und künstlicher Bleikorrosionsprodukte und die Auswertung der dabei erzielten Ergebnisse

Von H. Mauch, Bern

Zusammenfassung: Der Verfasser führt aus, dass es für die Beurteilung eines Korrosionsschadens an einem Telephonkabel wichtig ist, die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte zu kennen. Zur Untersuchung derselben leisten die röntgenographischen Methoden gute Dienste. Die möglichen Substanzen, die in einem Korrosionsprodukt auftreten können, sind einzeln beschrieben. Weiter wird erläutert, wie sich diese bei einem Korrosionsangriff bilden können.

1. Einleitung

Blei gilt allgemein als korrosionsbeständiger Werkstoff. Daher dient dieses Metall, trotz seinen z. T. recht ungünstigen physikalischen und mechanischen Eigenschaften, als schützender Mantel für Telephon- und Hochspannungskabel. Die chemische Beständigkeit des Bleis ist vor allem dem gegenüber der Normalwasserstoffelektrode nur um 0,12 Volt negativeren Normalpotential zuzuschreiben sowie auch der hohen Wasserstoffüberspannung (etwa 1 Volt) und der schweren Löslichkeit der deckschichtenbildenden Bleiverbindungen. Die Bedingungen, unter denen Blei als korrosionsfestes Material eingesetzt wird, sind für stark korrosiv wirkende Stoffe bekannter als für langsam und schwächer angreifende Substanzen. Bei der Korrosion der Kabelmäntel wirken im allgemeinen sehr verdünnte Lösungen von wechselnder Zusammensetzung auf das Metall ein. Es spielen hierbei oft nebensächlich scheinende Faktoren eine wichtige Rolle. Ein Kabelmantel kann unter Umständen innerhalb kürzester Zeit an einzelnen Stellen sehr starke Korrosionsangriffe zeigen, ohne dass hierfür offensichtliche Gründe zu erkennen wären. Umgekehrt können sich Bleikabel in korrosiv wirkenden Böden oft erstaunlich gut halten. Bei Korrosionsversuchen im Laboratorium lassen sich natürlich nicht alle Ursachen erfassen, welche die Zerstörung des Metalles beeinflussen. Daraus ist aber nicht zu schließen, dass Laboratoriumsversuche nutzlos wären. Die komplexen Probleme der Korrosion und der Korrosionsverhütung sind nur zu ergründen, wenn die Ergebnisse von Korrosionsversuchen im Laboratorium und im Felde mit den Erfahrungen kombiniert werden, die man durch laufende Untersuchungen von natürlich korrodierten Materialien gewinnt.

F. Sandmeier [1] beschrieb sehr eingehend den Gang der Untersuchung von Kabelschäden. Schon damals wurde Wert darauf gelegt, die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte zu kennen. Man ging dabei nach den üblichen qualitativen chemischen Methoden vor. In unserem chemischen

Résultats et interprétation des spectres de rayons X des produits de corrosion naturelle et artificielle du plomb

Par H. Mauch, Berne

Résumé. Selon l'auteur, il est important de connaître la composition des produits issus de la corrosion dans l'expertise des dommages que celle-ci cause aux câbles téléphoniques. A cet effet, l'examen des spectres de rayons X livre des renseignements précieux. Les substances pouvant apparaître dans les produits de corrosion sont décrites séparément. L'auteur traite également de leur formation au cours de l'attaque corrosive.

1. Introduction

Le plomb est généralement considéré comme une matière résistant à la corrosion. Cela explique son emploi dans les revêtements protecteurs des câbles téléphoniques. C'est dans le potentiel normal de $-0,12$ volt du plomb, dans sa surtension ainsi que dans la mauvaise solubilité des films de produits corrodés, que l'on trouve l'explication de la stabilité du plomb. Les conditions, dans lesquelles le plomb est considéré comme matière résistant à la corrosion, sont mieux connues pour les agents fortement corrosifs que pour ceux agissant lentement et faiblement. Ce sont généralement des solutions très diluées et de compositions variables qui agissent sur le métal lors de la corrosion des revêtements de câbles. Des facteurs apparemment accessoires peuvent jouer ici un rôle considérable. Un revêtement de câble peut parfois présenter des points d'attaque avancée après un laps de temps réduit, sans que des causes évidentes puissent être imputées. Inversement, placés dans des terrains manifestement corrosifs, ces mêmes revêtements pourront faire preuve d'une résistance étonnante. Lors d'expériences de laboratoire, on ne peut évidemment pas envisager toutes les causes pouvant influencer la destruction du métal. Cela ne signifie pas l'inutilité de telles expériences. Les problèmes de la corrosion et de son inhibition ne peuvent être démêlés que par la combinaison des résultats de tests de laboratoire et de l'expérience acquise sur les agents naturels de corrosion au cours d'une suite de recherches exécutées sur place.

F. Sandmeier [1] décrivit en détail le cours de l'examen des câbles endommagés. Déjà à cette époque, on reconnut l'importance de la composition chimique des produits de corrosion. On procéda alors à une analyse chimique qualitative ordinaire. Aujourd'hui, par contre, c'est uniquement par les spectres de rayons X que notre laboratoire caractérise les produits de la corrosion. Les résultats sont souvent déterminants dans l'appréciation des causes du phénomène.

Laboratorium werden heute Bleikorrosionsprodukte dagegen fast ausschliesslich nach röntgenographischen Verfahren gekennzeichnet. Die Ergebnisse sind oft massgebend für die Beurteilung der Korrosionsursache.

2. Die röntgenographische Untersuchung der Korrosionsprodukte

Über die allgemeinen Fragen der Feinstrukturuntersuchung wurde in dieser Zeitschrift [2] bereits berichtet. Zur Identifizierung der Bleikorrosionsprodukte wandten wir früher das Verfahren nach *Debye-Scherrer* an. Dieses erwies sich jedoch in vielen Fällen als zu wenig empfindlich. Röntgenlicht wird von den schweren Bleiverbindungen sehr stark absorbiert. Die dadurch bedingte lange Belichtungszeit bewirkt eine starke Untergrundschwärzung des photographischen Filmes, wodurch die Auswertung der Diagramme erschwert wird. Schwache Linien werden überdeckt, so dass sie kaum mehr auszumessen sind. Daher wenden wir heute für Bleiverbindungen ausschliesslich das *Guinier*-Verfahren an. Da bei dieser Methode mit einer fast reinen monochromatischen Strahlung gearbeitet wird, entsteht auf dem photographischen Film trotz der langen Belichtungszeit nur eine geringe Untergrundschwärzung. Es gelingt ohne weiteres, die Bestandteile eines Gemisches, das vier bis fünf Substanzen enthält, noch zu bestimmen, vorausgesetzt, dass die einzelnen Anteile in genügender Konzentration vorliegen.

Für die röntgenographische Untersuchung von Bleiverbindungen verwenden wir ausschliesslich die Kupferstrahlung (CuK_α , $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$). Die Röntgenröhre wird bei einer Spannung von 35 000 V mit einem Strom von 20 mA gespeist. Die Belichtungszeit beträgt 3...4 Stunden.

Die Auswertung der Diagramme geschieht, indem man sie mit solchen bekannter Verbindungen vergleicht. Hierzu verfügen wir über eine Sammlung verschiedener Testaufnahmen von den in Frage kommenden Bleiverbindungen.

3. Beschreibung der verschiedenen möglichen Bestandteile eines Blei-Korrosionsproduktes

In der Literatur findet man zum Beispiel häufig die Angabe, dass normales Bleichlorid (PbCl_2) in Korrosionsprodukten auftreten kann. Diese Behauptung wurde auf Grund von qualitativen Analysen aufgestellt. Nach dieser Untersuchungsmethode lassen sich lediglich die in einem Gemisch vorhandenen Ionen feststellen. Durch eine Röntgenanalyse werden jedoch die Substanzen als solche erfasst. Bei der Untersuchung natürlicher Korrosionsprodukte haben wir normales Bleichlorid noch nie gefunden. Die Chlorionen sind in Bleikorrosionsprodukten immer in Form basischer Chloride vorhanden. Dieses Beispiel zeigt, dass der genauen Untersuchung der Korrosionsprodukte offensichtlich zu wenig Beachtung geschenkt wird.

2. L'examen des spectres de rayons X des produits de corrosion

Un rapport sur l'examen de la microstructure en général a déjà paru dans notre périodique [2]. Nous utilisons au début la méthode des diagrammes de poudre (*Debye-Scherrer*). Celle-ci s'est cependant montrée trop peu sensible dans de nombreux cas. Le faisceau de rayons X est fortement absorbé par les composés du plomb. La prolongation de la durée du temps d'exposition en résultant occasionne un noircissement de la pellicule photographique, rendant difficile l'interprétation du diagramme. C'est ainsi que les lignes de faible intensité ne peuvent plus être caractérisées. Cela nous a conduit à ne plus utiliser aujourd'hui que la méthode de *Guinier*. Cette méthode utilisant un faisceau monochromatique presque pur, le noircissement d'arrière-fond reste négligeable malgré une durée d'exposition prolongée. Si les constituants du mélange sont en quantité suffisante, on peut sans autre en déterminer quatre ou cinq.

Pour l'examen des composés du plomb, nous utilisons uniquement la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,539 \text{ \AA}$). Le tube est alimenté par une tension de 35 000 volts et une intensité de 20 mA. La durée d'exposition est de 3 à 4 heures.

L'identification des diagrammes est établie par comparaison avec ceux de composés connus. Nous disposons à cet effet d'une collection de diagrammes repères des composés du plomb pouvant être envisagés.

3. Description des différents composés du plomb figurant parmi les produits de corrosion

Il est courant de lire dans la bibliographie que le chlorure de plomb PbCl_2 se rencontre parmi les produits de corrosion. Cette affirmation se basait sur les résultats d'analyse qualitative. Selon cette méthode, seule la présence des ions peut être établie dans un mélange, alors que les spectres de rayons X caractérisent la combinaison en tant que telle. L'examen des produits de corrosion n'a jamais permis d'établir la présence du chlorure de plomb normal. L'ion Cl^- est toujours présent sous la forme d'un chlorure basique. Cet exemple montre visiblement que l'on n'a pas attaché assez d'importance à l'étude des produits de corrosion.

La liste suivante mentionne les combinaisons du plomb ayant jusqu'ici pu être caractérisées par la méthode des rayons X. Les conclusions découlant des résultats y sont adjointes.

Oxyhydrate de plomb: Bien que la bibliographie cite souvent un composé correspondant à la formule $\text{Pb}(\text{OH})_2$, un hydroxyde normal du plomb n'est pas connu. *G. Hüttig* et *B. Steiner* [3] abordèrent le problème en étudiant les pressions de vapeur de précipités à différents degrés de dessiccation. Leur travaux prouvent l'existence d'un oxyhydrate de plomb corres-

In der folgenden Zusammenstellung sind sämtliche Bleiverbindungen angeführt, die wir bis anhin auf röntgenographischem Wege gefunden haben. Es ist beschrieben, welche Schlüsse aus den Ergebnissen zu ziehen sind.

Bleioxydhydrat: Ein normales Hydroxyd des Bleis ist nicht bekannt, obwohl in der Literatur oft von einer Verbindung der Formel $Pb(OH)_2$ gesprochen wird. *G. Hüttig* und *B. Steiner* [3], die mit Dampfdruckmessungen an Fällungsprodukten verschiedener Trocknungsgrade dieses Problem studierten, bewiesen, dass nur ein Bleioxydhydrat der Formel $2 PbO \cdot H_2O$ existiert. Eigene Untersuchungen auf röntgenographischem Wege bestätigen dieses Ergebnis. Figur 1 zeigt das Röntgendiagramm von Bleioxydhydrat. Die Verbindung kristallisiert im kubischen System, und zwar in stark lichtbrechenden, farblosen Oktaedern und Rhombendodekaedern. Die Löslichkeit von Bleioxydhydrat beträgt bei $18^\circ C$ etwa $0,01 g/100cm^3$ Wasser. In natürlich entstandenen Korrosionsprodukten konnten wir noch nie Bleioxydhydrat nachweisen. Trotzdem muss dieser Substanz auf dem Gebiete der Bleikorrosion eine ganz besondere Bedeutung beigemessen werden. Bei verschiedenen Korrosionsvorgängen spielt Bleioxydhydrat die Rolle eines Zwischenproduktes. Wird zum Beispiel Blei in sauerstoffhaltiges destilliertes Wasser eingetaucht, so lösen sich innert kurzer Zeit beträchtliche Mengen des Metalls auf. In der Flüssigkeit entsteht sofort eine weisse Trübung, die sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Nach wenigen Tagen haben sich recht ansehnliche Mengen des weissen Niederschlages gebildet. Bei der röntgenographischen Untersuchung erwies sich dieses Reaktionsprodukt als Bleioxydhydrat.

Bleioxydhydrat verbindet sich wegen seines basischen Charakters mit dem Kohlendioxyd der Luft, wobei basische Carbonate oder gewöhnliches Bleicarbonat entstehen. Dies ist der Grund, weshalb Bleioxydhydrat in natürlichen Korrosionsprodukten im allgemeinen nicht vorkommt.

Bleioxydhydrat kann sich zudem über die gelbe in die rote Modifikation des Bleioxyds umwandeln. Korrosionsversuche zeigten, dass in diesem Falle die äusseren Kristallformen der ursprünglichen Verbindung erhalten bleiben. Nach unserer Ansicht entstehen auch unter natürlichen Bedingungen, zum Beispiel beim Angriff von Blei durch aggressive Bodenwässer, Blei-II-Oxyde über das Oxydhydrat. Unsere Beobachtungen über die topochemische Umwandlung des Oxydhydrates widersprechen der Ansicht von *T. Markovic* [4], dass bei der Bleikorrosion in destilliertem Wasser zuerst Bleioxyd und erst hierauf Bleihydroxyd (bzw. Bleioxydhydrat) entstehen soll.

Blei-II-Oxyde: Es sind zwei Oxyde des zweiwertigen Bleis (PbO) bekannt, und zwar:

a) Eine gelbe, rhombisch kristallisierende, bei Zimmertemperatur instabile Modifikation.

pendant à la formule $2 PbO \cdot H_2O$. Nos recherches personnelles par la méthode des spectres de rayons X corroborent ces résultats. La figure 1 montre le diagramme de l'oxyhydrate de plomb. Ce composé cristallise dans le système cubique sous forme d'octaèdres et de dodécaèdres rhomboïdaux incolores et à indice de réfraction élevé. La solubilité dans l'eau est d'environ $0,01 g/100 cm^3$ à $18^\circ C$. Jusqu'ici, nous n'avons pas pu identifier ce composé dans les produits de corrosion naturelle. Il faut toutefois lui accorder une importance particulière dans le domaine de la corrosion du plomb. Il joue un rôle intermédiaire dans la formation de certaines corrosions. C'est ainsi que dans un court délai, des quantités appréciables de plomb se dissolvent si l'on introduit des lames de ce métal dans de l'eau distillée renfermant de l'oxygène. Le liquide se trouble et on observe la formation d'un précipité. Celui-ci est assez considérable après quelques jours. L'examen aux rayons X montre qu'il s'agit de l'oxyhydrate de plomb.

L'oxyhydrate de plomb se combine au gaz carbonique de l'air, formant ainsi des carbonates basiques ou du carbonate de plomb ordinaire. Cela explique l'absence de l'oxyhydrate de plomb dans les produits de corrosion naturelle.

De plus, l'oxyhydrate de plomb peut se convertir en oxyde de plomb rouge après être passé par le stade de la modification jaune. Des essais de corrosion ont montré que dans ce cas, la forme extérieure des cristaux du composé initial est conservée. Nous estimons également que dans le cas de conditions naturelles, comme lors de l'attaque du plomb par des eaux du sol agressives, l'oxyde de plomb divalent se forme par l'intermédiaire de l'oxyhydrate. Nos observations sur la transformation topochemique de l'oxyhydrate contredisent l'opinion de *T. Markovic* [4], selon laquelle la formation de l'hydroxyde (resp. de l'oxyhydrate) lors de la corrosion du plomb dans l'eau distillée aurait l'oxyde de plomb pour stage intermédiaire.

Oxyde de plomb divalent: On en connaît deux répandant à la formule PbO .

- Une modification jaune cristallisant dans le système rhombique, instable à température ordinaire.
- Une modification rouge tétragonale ou pseudo-tétragonale, stable à température ordinaire.

La température critique est $489^\circ C$. Bien qu'étant instable à température ordinaire, la modification jaune est plus ou moins durable. Il suffit cependant de pulvériser la substance pour qu'elle se change en modification rouge. De plus, il est rare de la rencontrer à l'état pur. Il s'agit la plupart du temps d'un mélange d'oxyde rouge et de carbonates. La présence de l'oxyde jaune dans un produit de corrosion laisse présumer une corrosion s'étant effectuée rapidement. La figure 2 montre le diagramme de l'oxyde de plomb jaune à l'état pur.

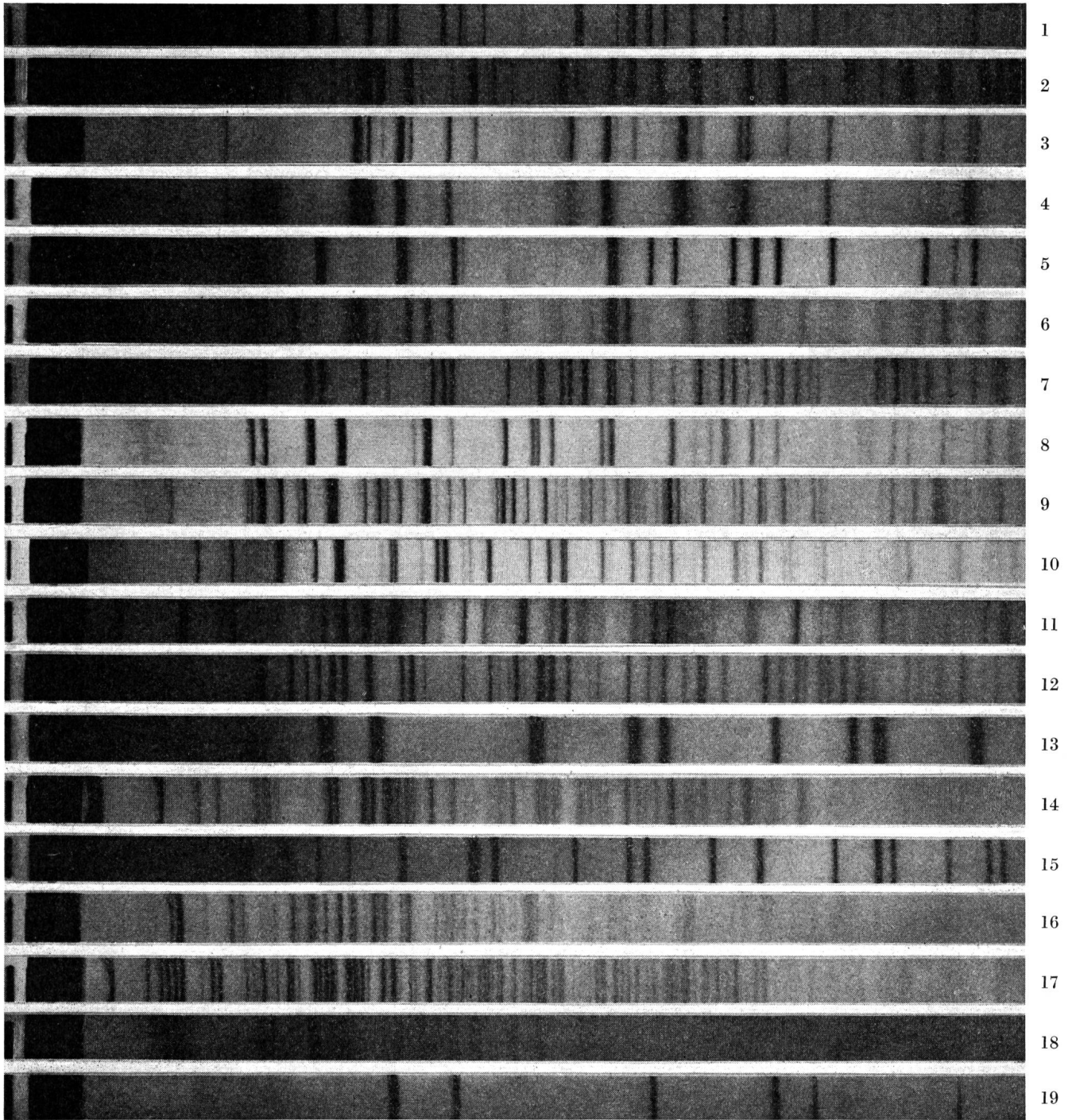


Fig. 1...19. Röntgendiagramme - Diagrammes de rayons X

- | | |
|---|--|
| 1 = $2 \text{ PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 10 = $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ |
| 2 = PbO gelb - jaune | 11 = $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{ PbO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ |
| 3 = PbO rot (tetragonal) - rouge (tétragonal) | 12 = PbSO_4 |
| 4 = PbO rot (pseudotetragonal) - rouge (pseudo-tétragonal) | 13 = PbS |
| 5 = PbO_2 | 14 = $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ Pb}(\text{OH})_2$ |
| 6 = $\text{PbO}_{1,87}$ | 15 = $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ |
| 7 = PbCO_3 | 16 = $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ |
| 8 = $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | 17 = $2 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ |
| 9 = $3 \text{ PbCO}_3 \cdot 2 \text{ Pb}(\text{OH})_2$ | 18 = $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ |
| | 19 = Pb -Metall - Pb métallique |

b) Eine rote, tetragonale oder pseudotetragonale, unter normalen Bedingungen stabile Modifikation.

Die Umwandlungstemperatur liegt bei 489° C. Trotzdem es sich bei der gelben Modifikation um die unbeständige Form handelt, ist sie bei Zimmertemperatur mehr oder weniger haltbar. Es genügt jedoch, die Substanz zu verreiben, damit sie sich teilweise in die rote Form umwandelt. In natürlichen Korrosionsprodukten ist die gelbe Modifikation wegen ihrer Unbeständigkeit weniger häufig zu finden als die rote Form. Sie kommt zudem selten in reiner Form, sondern meistens im Gemisch mit rotem Bleioxyd und Bleicarbonaten vor. Gelbes Bleioxyd in einem Korrosionsprodukt weist auf einen Korrosionsvorgang hin, der sich innerhalb kürzerer Zeit abgespielt hat. Figur 2 zeigt die Röntgenaufnahme eines reinen, gelben Bleioxyds.

Bei röntgenographischen Untersuchungen von natürlichen Korrosionsprodukten, die rotes Bleioxyd enthielten, war ausnahmslos folgende interessante Beobachtung zu machen: Die Röntgendiagramme zeigen neben scharfen, einzelne stark verbreiterte Linien. Diese Erscheinung ist nicht einer hohen Dispersität des Materials zuzuschreiben, da in diesem Falle sämtliche Linien verbreitert wären. Zudem müsste die Verbreiterung mit sinkendem zugehörigem Gitterebenenabstand gleichmässig zunehmen. *Th. Katz* [5] konnte den Grund dieser Erscheinung abklären. Er bewies, dass eine Pseudosymmetrie des roten Bleioxydes vorliegt. Die Verbindung kristallisiert in zwei ähnlichen Formen, nämlich in einer rein tetragonalen, die ausschliesslich scharfe Röntgeninterferenzen liefert, und in einer pseudotetragonalen, bei der gewisse Linien stets verbreitert auftreten. Die Figuren 3 und 4 zeigen die Röntgendiagramme der beiden Formen. Bei der pseudotetragonalen ist die Linienverbreiterung deutlich zu beobachten. *Th. Katz* fand, dass sich die pseudotetragonale Form immer dann bildet, wenn gelbes Bleioxyd sich in die rote Modifikation umwandelt. Diese Reaktion tritt unterhalb des Umwandlungspunktes (489° C) auf. Nach der *Ostwald'schen* Stufenregel entsteht bei einer chemischen Reaktion bei polymorphen Stoffen meistens zuerst die labile (energiereichere) Modifikation, die sich anschliessend von selbst oder unter andern Einflüssen in die stabile Form umwandelt. Die rein tetragonale Form entsteht nur dann, wenn die Reaktion nicht über die Zwischenstufe des gelben Bleioxyds verläuft.

In Bleikorrosionsprodukten wird, wie bereits darauf hingewiesen wurde, stets die pseudotetragonale Form des roten Bleioxydes gefunden. Nach den oben angeführten Überlegungen muss sich somit bei Bleikorrosionen das rote Bleioxyd immer über die Stufe der gelben Modifikation bilden.

Es sei noch erwähnt, dass die pseudotetragonale Form des roten Bleioxydes nicht immer stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Das Oxyd kann nämlich in seinem Kristallgitter noch zusätzliche Sauerstoff-

Lors de l'examen de produits de corrosion naturelle renfermant de l'oxyde de plomb rouge, nous pouvions faire dans tous les cas l'observation suivante: à côté des lignes nettes, on observait la présence de lignes diffuses isolées. Ce phénomène ne peut pas être attribué à une dispersion occasionnée par la substance. Dans ce cas, toutes les lignes seraient diffuses. De plus, la diffusion des lignes augmenterait avec la diminution des constantes réticulaires. *Th. Katz* [5] put éclaircir le phénomène en démontrant l'existence d'une pseudosymétrie de l'oxyde de plomb rouge. Le composé cristallise sous deux formes semblables, l'une purement tétragonale et livrant des interférences nettes, l'autre pseudotétragonale avec interférences diffuses. Les figures 3 et 4 montrent les diagrammes de ces deux modifications. On observe nettement la diffusion des lignes de la modification pseudotétragonale. *Th. Katz* a trouvé que celle-ci se forme lors de la transformation de l'oxyde jaune en oxyde rouge. Cette transformation a lieu en dessous de la température critique (489°C). Selon la règle d'*Ostwald*, il se forme en cas de polymorphie tout d'abord la modification labile (renfermant le plus d'énergie), celle-ci se transformant d'elle-même ou sous l'influence de certains facteurs en modification stable. La modification tétragonale pure ne se produit que si la modification de l'oxyde jaune ne constitue pas un stade intermédiaire.

Ainsi qu'il l'a déjà été mentionné, c'est la modification pseudotétragonale de l'oxyde rouge que l'on observe dans les produits de la corrosion du plomb. Il découle des réflexions faites ci-dessus, que l'oxyde rouge ne se forme au cours d'une corrosion que par le stade intermédiaire de l'oxyde jaune.

Nous devons mentionner également que la modification pseudotétragonale de l'oxyde de plomb rouge n'est pas toujours d'une composition stœchiométrique. L'oxyde peut notamment incorporer des atomes d'oxygène supplémentaires dans son réseau cristallin jusqu'à formation de $PbO_{1,02}$.

On observe très souvent l'oxyde de plomb rouge dans les produits de la corrosion naturelle. En général, il ne constitue cependant pas l'élément principal. Ce n'est qu'en milieu alcalin qu'il se forme des produits de corrosion constitués uniquement ou en majeure partie d'oxyde de plomb rouge. De telles attaques corrosives sont possibles dans les conditions naturelles par l'action de matériaux de construction tels que chaux, ciment ou béton. *F. Sandmeier* [1] décrit deux cas de corrosion semblable. A vrai dire, c'est l'hydroxyde de ce calcium, à réaction fortement alcaline et soluble dans l'eau qui agit comme agent corrosif. Dans ce cas, il se forme intermédiairement du plombite de calcium ($CaPbO_2$) instable, se transformant par le stage de l'oxyde de plomb jaune en oxyde rouge.

Oxydes supérieurs du plomb: La bibliographie décrit de nombreux oxydes de plomb dans lesquels celui-ci apparaît en partie tétravalent. On a démontré l'exis-

atome (bis zur Zusammensetzung $\text{PbO}_{1,02}$) aufnehmen.

Rotes Bleioxyd ist in natürlichen Korrosionsprodukten sehr häufig zu beobachten. Meistens liegt es jedoch nicht als Hauptbestandteil vor. Es bilden sich eigentlich nur in alkalischem Milieu Korrosionsprodukte, die ausschliesslich oder zum grössten Teil aus rotem Bleioxyd bestehen. Korrosionsangriffe dieser Art sind unter natürlichen Bedingungen durch die Einwirkung von Baumaterialien, wie Kalkmörtel, Zementmörtel und Beton möglich. *F. Sandmeier* [1] beschrieb zwei solche Korrosionsfälle. Als eigentliches korrosives Agens wirkt das sehr stark alkalisch reagierende, in Wasser lösliche Calciumhydroxyd. Dabei bildet sich intermediär unbeständiges Calciumplumbit (CaPbO_2), das sich über die Zwischenstufe des gelben Bleioxydes in die rote Form umwandelt.

Höhere Bleioxyde: Es sind in der Literatur zahlreiche Bleioxyde beschrieben, in denen das Blei zum Teil vierwertig auftritt. Die Existenz der folgenden Verbindungen ist erwiesen: Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 sowie $\text{PbO}_{1,87}$. Der Sauerstoffgehalt der Bleioxyde kann innerhalb grosser Grenzen schwanken. *Th. Katz* [5] fand, dass zum Beispiel die Zusammensetzung des Pb_2O_3 innerhalb eines Homogenitätsbereiches von $\text{PbO}_{1,33}$ bis $\text{PbO}_{1,57}$ variieren kann, ohne dass dabei die Kristallstruktur wesentlich beeinflusst wird. Es handelt sich hier um sogenannte Berthollid-Verbindungen mit Leerstellen. Auch der Sauerstoffgehalt des Bleidioxydes ist nicht konstant. Er kann sowohl zu niedrig als auch zu hoch sein.

$\text{PbO}_{1,87}$ zeigt dieselben chemischen Eigenschaften wie Bleidioxyd. Es ist möglich, dass es sich beim $\text{PbO}_{1,87}$ um eine sauerstoffärmere Modifikation des Bleidioxydes handelt. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese beiden Oxyde sich in struktureller Hinsicht unterscheiden.

Für unsere Betrachtungen ist nur Bleidioxyd und $\text{PbO}_{1,87}$ von Bedeutung. Sowohl Pb_2O_3 wie Pb_3O_4 (Mennige) konnten wir in natürlichen Korrosionsprodukten noch nie nachweisen.

Die Figur 5 zeigt das Röntgendiagramm eines elektrolytisch dargestellten Bleidioxydes. Die Verbindung kristallisiert im Rutiltypus (tetragonal). Das $\text{PbO}_{1,87}$ wurde erstmalig von *Th. Katz* [5] dargestellt und untersucht. Eine Röntgenaufnahme dieses Oxydes ist in Figur 6 dargestellt. Beide Verbindungen sind braun bis braunschwarz gefärbt. Sie wurden schon oft in natürlichen Korrosionsprodukten festgestellt. Sie können nebeneinander oder jede für sich auftreten. Sind in einem Korrosionsprodukt höhere Oxyde vorhanden, so ist dies ein untrüglicher Beweis für eine elektrolytische Korrosion. Selbst bei kleinsten Mengen darf dieser Schluss gezogen werden. Erwähnt sei, dass im Laboratorium auf chemischem Wege (ohne Elektrolyse), zum Beispiel durch Oxydation einer Blei-II-Verbindung in alkalischem Milieu, ohne weiteres Bleidioxyd hergestellt werden kann. Auch bei Korrosionsversuchen mit extrem starken Oxyda-

tence des composés suivants: Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 ainsi que $\text{PbO}_{1,87}$. La teneur en oxygène des oxydes peut varier dans une large proportion. *T. Katz* [5] a constaté que la composition du Pb_2O_3 peut varier dans un domaine d'homogénéité allant de $\text{PbO}_{1,33}$ à $\text{PbO}_{1,57}$ sans que la structure cristalline en soit pour cela modifiée de façon notable. Il s'agit ici de «berthollides» présentant des vides. La teneur en oxygène du bioxyde de plomb n'est également pas constante. Elle peut aussi bien être trop basse que trop élevée.

$\text{PbO}_{1,87}$ présente les mêmes propriétés que le bioxyde de plomb. Il est possible qu'il s'agisse d'une modification du bioxyde de plomb moins riche en oxygène. Les rayons X ont montré que ces deux combinaisons se différencient par leur structure.

En ce qui nous concerne, seul le bioxyde de plomb et $\text{PbO}_{1,87}$ retiennent notre attention. Nous n'avons jamais pu identifier Pb_2O_3 ainsi que Pb_3O_4 (minium) dans les produits de corrosion naturelle.

La figure 5 représente le diagramme d'un bioxyde de plomb obtenu par électrolyse. Cette combinaison cristallise dans le type du rutil (tétragonal). Le $\text{PbO}_{1,87}$ fut préparé et étudié pour la première fois par *Th. Katz* [5]. La figure 6 représente le diagramme de cet oxyde. Les deux combinaisons sont de couleur brune à brun noir. On a souvent constaté leur présence dans les produits de la corrosion. Elles peuvent se rencontrer ensemble ou séparément. On a la preuve irréfutable d'une corrosion électrolytique si l'on rencontre des oxydes supérieurs de plomb dans un produit de corrosion. Cette conclusion peut même être tirée s'il ne s'agit que de traces. Il doit être mentionné que le bioxyde de plomb peut être obtenu sans difficulté par voie chimique (sans électrolyse), comme par exemple en milieu alcalin par oxydation d'un composé divalent du plomb. Ces essais de corrosion avec des oxydants extrêmement puissants peuvent également aboutir à la formation d'oxydes supérieurs. Les conditions dans lesquelles a lieu la corrosion des câbles excluent cependant la formation de ces oxydes par une autre voie que celle de l'électrolyse.

L'absence d'oxydes supérieurs dans les produits de la corrosion ne permet pas d'affirmer qu'il ne s'agit point d'une corrosion électrolytique. Les oxydes supérieurs du plomb se forment en effet seulement dans certaines conditions qu'il n'est pas possible d'embrasser au cours des phénomènes complexes de la corrosion des câbles. On peut toutefois mentionner que la densité de courant est très importante. Dans le cas de densités de courant faibles, il ne se forme que des composés divalents, alors que des densités de courant fortes conduisent à la formation de bioxyde de plomb et de $\text{PbO}_{1,87}$. Lors de corrosions internes [1], pour lesquelles le système batterie/eau d'infiltration (électrolyte)/revêtement de plomb constitue une pile, des corrosions particulièrement intenses peuvent se produire sur le revêtement branché comme pôle + par suite de la forte densité de courant due à la grande

tionsmitteln können sich höhere Oxyde des Bleis bilden. Bei Bedingungen, wie sie bei Kabelkorrosionen vorliegen, ist es jedoch ausgeschlossen, dass ohne Elektrolyse eines der erwähnten Oxyde entstehen könnte.

Sind in einem Korrosionsprodukt keine höheren Oxyde vorhanden, so darf nicht die Behauptung aufgestellt werden, dass kein elektrolytischer Korrosionsangriff vorliege. Höhere Bleioxyde entstehen nämlich nur unter besonderen Voraussetzungen, die bei den sehr komplizierten Vorgängen einer Bleikabelkorrosion nicht alle zu überblicken sind. Immerhin darf gesagt werden, dass die Höhe der Stromdichte sehr wichtig ist. Bei geringen Stromdichten entstehen Blei-II-Verbindungen, während hohe Stromdichten Bleidioxid und $PbO_{1,87}$ ergeben. Bei sogenannten Innenkorrosionen [1], bei denen das System Batterie/Kabeladern/eingedrungenes Wasser (Elektrolyt)/Bleimantel eine Elektrolysezelle darstellt, entstehen wegen der grossen Potentialdifferenz, bzw. wegen der entsprechend hohen Stromdichte besonders starke Anfressungen an dem als +Pol geschalteten Bleimantel. In diesen Fällen bilden sich immer höhere Bleioxyde.

Aus Untersuchungen innenkorrodierter Kabel gewannen wir einen Überblick über den Bildungsmechanismus der höheren Bleioxyde. Direkt auf dem Blei aufliegend ist nämlich eine dünne Schicht von gelbem Bleioxyd zu beobachten, die von einer Lage rotem, pseudotetragonalem Bleioxyd bedeckt ist. Darüber liegt eine dicke Schicht eines Gemisches von Bleidioxid und $PbO_{1,87}$ von wechselnder Zusammensetzung. Die einzelnen Schichten sind fest miteinander verbunden. Diese Beobachtungen zeigen, dass die anodische Oxydation des Bleis stufenweise über die Oxyde des zweiwertigen Bleis erfolgt. Oft war zu beobachten, dass die Blei-II-Oxyde teilweise oder sogar vollständig in Carbonate umgewandelt waren.

Bleicarbonate: Es sind folgende Carbonate des Bleis bekannt:

normales Bleicarbonat $PbCO_3$,

$\frac{1}{3}$ -basisches Bleicarbonat $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$,

$\frac{2}{5}$ -basisches Bleicarbonat $3 PbCO_3 \cdot 2 Pb(OH)_2$.

In der Natur kommt normales Bleicarbonat als Mineral vor, das als Cerussit bezeichnet wird. Es kristallisiert in farblosen rhombischen Nadeln und ist mit dem Aragonit isomorph. Die Figur 7 zeigt das Röntgendiagramm des normalen Bleicarbonates.

Die basischen Carbonate bilden farblose, hexagonale Plättchen. Ihre Röntgendiagramme sind in den Figuren 8 und 9 dargestellt. Von den basischen Carbonaten war bis vor kurzem nur das $\frac{1}{3}$ -basische Salz bekannt, welches mit dem sogenannten «Bleiweiss», das als Farbpigment dient, identisch ist. Es gelang uns nun, durch röntgenographische Untersuchungen in natürlichen Bleikorrosionsprodukten, eine neue Verbindung festzustellen, die sich als das $\frac{2}{5}$ -basische Bleicarbonat erwies [6]. Die Substanz wurde durch Einleiten von Luft in eine Lösung von Bleiacetat und Natronlauge rein dargestellt.

chute de potentiel. Dans ce cas, il y a toujours formation d'oxydes supérieurs.

L'examen des câbles présentant des corrosions internes nous a permis d'obtenir une vue d'ensemble sur le mécanisme de la formation des oxydes supérieurs. On observe notamment en contact étroit avec le plomb un mince film d'oxyde jaune pouvant être recouvert d'une couche rouge d'oxyde pseudotétragonal. Une couche épaisse d'un mélange de bioxyde et de $PbO_{1,87}$ de composition variable recouvre le tout. Les différentes couches sont fortement unies les unes aux autres. Ces observations montrent que l'oxydation anodique du plomb a lieu graduellement à partir des oxydes du plomb divalent. On a pu constater souvent que les oxydes divalents étaient transformés totalement ou en partie en carbonates.

Carbonates de plomb: On connaît les carbonates suivants:

carbonate de plomb ordinaire, $PbCO_3$,

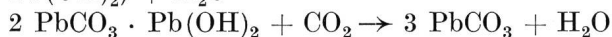
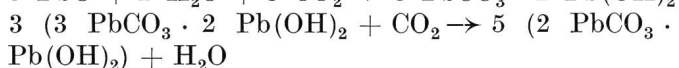
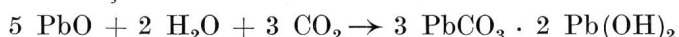
carbonate de plomb basique au $\frac{1}{3}$, $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$,

carbonate de plomb basique aux $\frac{2}{5}$, $3 PbCO_3 \cdot 2 Pb(OH)_2$.

Le carbonate de plomb ordinaire se rencontre dans la nature sous forme de cérusite. Il cristallise sous forme d'aiguilles orthorhombiques isomorphes avec l'aragonite. La figure 7 représente le diagramme du carbonate de plomb ordinaire.

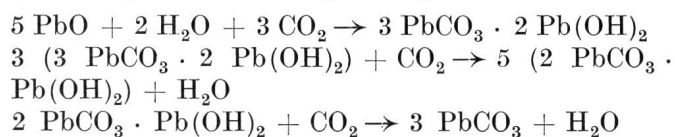
Les carbonates de plomb basiques forment des lamelles hexagonales. Leur diagramme correspondant est représenté aux figures 8 et 9. Il y a peu de temps encore, on ne connaissait que le sel basique à $\frac{1}{3}$ que l'on utilise comme pigment sous le nom de «blanc d'argent». Les examens de diagrammes nous ont permis de constater la présence, dans les produits naturels de corrosion, d'un nouveau composé correspondant au sel basique aux $\frac{2}{5}$ [6]. Cette substance a pu être préparée à l'état pur en introduisant un courant d'air dans une solution d'acétate de plomb et d'hydroxyde de sodium.

Les carbonates de plomb se rencontrent très souvent dans les produits de corrosion du plomb. C'est ainsi que l'on peut constater leur formation lors de la corrosion «sous l'effet du phénol». Ils ne se forment pas directement, mais par degrés. On peut imaginer la transformation de l'oxyde de plomb en carbonate de la façon suivante:



Ces équations montrent que pour la transformation du sel basique aux $\frac{2}{5}$ en sel basique au $\frac{1}{3}$ (2^e phase) une petite quantité de gaz carbonique est suffisante. C'est pourquoi le sel basique aux $\frac{2}{5}$ se rencontre rarement à l'état pur dans les produits de corrosion. Si sa présence est notable, on peut conclure qu'une corrosion rapide a eu lieu.

Bleicarbonate kommen in Bleikorrosionsprodukten sehr häufig vor. So entstehen zum Beispiel bei der sogenannten «Phenolkorrosion» fast ausschliesslich Bleicarbonate. Sie bilden sich nie direkt, sondern stufenweise. Die Carbonatisierung von Bleioxyd kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Diese Gleichungen zeigen, dass für die Umwandlung des $\frac{2}{5}$ -basischen Salzes in das $\frac{1}{3}$ -basische Salz (2. Stufe) nur wenig Kohlendioxyd notwendig ist. Daher tritt das $\frac{2}{5}$ -basische Salz in Korrosionsprodukten selten in reiner Form auf. Sind in einem Korrosionsprodukt wesentliche Mengen des $\frac{2}{5}$ -basischen Salzes vorhanden, so deutet dies darauf hin, dass der Korrosionsangriff schnell erfolgt ist.

Nicht nur Bleioxyd (siehe Gleichungen) wandelt sich durch die Einwirkung des Kohlendioxydes der Luft in Carbonate um. Alle Bleisalze, vor allem diejenigen schwach dissoziierter Säuren können mit Kohlendioxyd reagieren. Als Beispiel sei auf die bereits erwähnte Darstellungsmethode des $\frac{2}{5}$ -basischen Bleicarbonates hingewiesen. Auf ähnliche Art stellte man früher «Bleiweiss» technisch her: Ein gasdurchlässiges Gefäss wurde mit metallischem Blei, das man mit Essig angefeuchtet hatte, gefüllt und in einem Misthaufen vergraben. Die Essigsäure löste das Metall teilweise auf. Das entstandene Bleiacetat reagierte sofort mit dem Kohlendioxyd, das sich bei der Gärung des Mistes in reichlicher Menge gebildet hatte, wobei die Essigsäure wieder freigesetzt wurde. Diese löste weiter Blei auf, so dass mit der Zeit das gesamte Metall in ein Gemisch verschiedener Bleicarbonate umgesetzt wurde. Das Blei wurde somit nicht durch das Kohlendioxyd angegriffen, sondern primär durch die immer wieder zurückgebildete Essigsäure.

Einen analogen Reaktionsmechanismus haben wir bei Korrosionsangriffen durch saure, bodenfremde Stoffe, zum Beispiel durch häusliche und gewerbliche Abwässer, natürliche und künstliche Düngemittel usw., nur dass in diesen Fällen nicht unbedingt Essigsäure, sondern irgend eine andere Substanz primär auf das Blei einwirkt.

Auch bei der sogenannten «Phenolkorrosion», bei der nach neueren Ansichten nicht das Phenol der Bitumen- bzw. Teerimprägnierung die Hauptrolle spielen soll, scheint ein ähnlicher Verlauf des Korrosionsangriffes vorzuliegen. Nach Arbeiten von *W. Hess* und *R. Dubuis* [7, 8] sollen bakteriologische Abbauprodukte der Juteumhüllung (Ameisen-, Essig-, Butter-, Valeriansäure und andere) bei der sogenannten «Phenolkorrosion» eine Rolle spielen, wobei diesen Stoffen, wie früher dem Phenol [9], eine katalytische Wirkung zugeschrieben wird.

Es sind uns einige Korrosionsfälle bekannt, die eindeutig durch Sekrete oder Exkreme von Ameisen

Il n'y a pas que l'oxyde de plomb (voir équations) qui se transforme en carbonates sous l'action du gaz carbonique de l'air. Tous les sels de plomb et en particulier ceux des acides faibles réagissent sous l'action du gaz carbonique. On peut prendre pour exemple la préparation déjà citée du sel basique aux $\frac{2}{5}$. C'est par un procédé analogue que l'on préparait autrefois le blanc d'argent. Un récipient poreux était rempli de plomb imbibé de vinaigre et enfoui dans un fumier. L'acide acétique dissolvait le métal en partie. L'acétate de plomb réagissait aussitôt avec le gaz carbonique, lequel se formait abondamment par fermentation du fumier, libérant ainsi l'acide acétique. Celui-ci dissolvait de nouveau du plomb jusqu'à transformation totale du métal en un mélange de carbonates. Le plomb n'était ainsi jamais attaqué directement par le gaz carbonique, mais d'abord par l'acide acétique toujours régénéré.

On observe une réaction analogue dans la corrosion par des éléments acides étrangers au sol, comme dans le cas des eaux résiduelles ménagères et industrielles, des engrais naturels et artificiels, etc., bien que ce ne soit pas forcément ici l'acide acétique, mais n'importe quelle autre substance pouvant agir initialement.

Un phénomène analogue semble devoir être mis en cause dans le cas de la corrosion sous l'effet du phénol, où les tout derniers travaux montrent que ce n'est vraisemblablement pas le phénol des agents d'imprégnation (bitumes et goudrons) qui joue le rôle essentiel. Les travaux de *W. Hess* et *R. Dubuis* [7], [8] portent à croire en effet que les produits issus de la décomposition du jute par voie bactérielle (acides formique, acétique, butyrique, valériannique et autres) ont une action catalytique semblable à celle que l'on attribuait autrefois au phénol [9].

Nous connaissons quelques cas dans lesquels la corrosion est due manifestement aux sécrétions ou aux excréments de fourmis. Ici également, seuls divers carbonates de plomb purent être identifiés. L'évolution de la corrosion est dans ces cas, semblable à celle décrite plus haut. L'acide formique des insectes devait vraisemblablement être l'agent initial de la corrosion agissant sur le plomb.

Le carbonate de plomb ordinaire constitue la deuxième phase de la corrosion du plomb. En principe, toute combinaison du plomb formée au cours d'une corrosion peut avec le temps et sous l'influence du gaz carbonique se transformer en carbonate par la phase du carbonate basique.

Chlorures du plomb: Les suivants sont connus:

chlorure de plomb ordinaire	PbCl_2
chlorure de plomb basique à $\frac{1}{2}$	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
oxychlorure de plomb	$3 \text{ PbCl}_2 \cdot 2 \text{ PbO}$
dioxychlorure de plomb	$\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{ PbO}$
trioxychlorure de plomb	$\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{ PbO}$
trioxychlorure de plomb hydraté	$\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{ PbO} \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$

verursacht worden sind. Auch hier waren im Korrosionsprodukt nur verschiedene Bleicarbonate nachzuweisen. Es liegt in diesen Fällen ein ähnlicher Korrosionsvorgang vor. Sehr wahrscheinlich wirkte primär die von den Insekten ausgeschiedene Ameisensäure auf den Bleimantel ein.

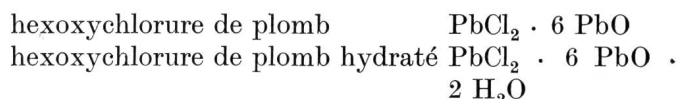
Normales Bleicarbonat ist das Endprodukt der Bleikorrosion. Prinzipiell kann sich jede bei Korrosionsangriffen entstandene Bleiverbindung im Laufe der Zeit durch die Einwirkung des Kohlendioxides über die basischen Carbonate in Bleicarbonat umwandeln.

Bleichloride: Es sind folgende Chloride des Bleis bekannt:

Normales Bleichlorid	PbCl_2
$\frac{1}{2}$ -basisches Bleichlorid	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
Bleioxychlorid	$3 \text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{PbO}$
Bleidioxychlorid	$\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{PbO}$
Bleitrioxychlorid	$\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{PbO}$
Bleitrioxychlorid-Hydrat	$\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{PbO} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Bleihexoxychlorid	$\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{PbO}$
Bleihexoxychlorid-Hydrat	$\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{PbO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Diese Chloride und eine Reihe weiterer Bleiverbindungen wurden von der *Shell Petroleum Company* [10] röntgenographisch untersucht und die Daten in einem Büchlein zusammengefasst. Die wasserfreien Bleioxychloride entstehen durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Mengen Bleichlorid und Blei-II-Oxyd. Die wasserhaltigen Salze lassen sich am einfachsten nach folgenden Methoden rein darstellen: Entweder durch Fällung, indem eine gesättigte Bleichloridlösung mit der berechneten Menge einer Lauge versetzt wird, oder durch Einwirkung einer Alkalichloridlösung auf Bleioxydhydrat oder gelbes Bleioxyd. Es ist naheliegend, dass bei natürlichen Blei-Korrosionsprodukten, die sich immer in Anwesenheit von Wasser bilden, wasserhaltige Chloride entstehen. Tatsächlich konnten wir bis heute in Korrosionsprodukten nur das $\frac{1}{2}$ -basische Bleichlorid und das Bleihexoxychlorid-Hydrat nachweisen. Die Röntgendiagramme der beiden Verbindungen sind in den Figuren 10 und 11 dargestellt. Andere Chloride des Bleis, auch normales Bleichlorid, waren in natürlich gebildeten Korrosionsprodukten nicht zu finden.

Chloridhaltige Korrosionsprodukte entstehen im allgemeinen durch vagabundierende Ströme. Dabei ist nicht eine so hohe Stromdichte erforderlich wie bei der Bildung von Bleidioxyd. Die Bodenwässer brauchen auch keinen grossen Chloridgehalt aufzuweisen. Durch die Elektrolyse werden nämlich die negativ geladenen Chlor-Ionen in der Umgebung der Anode, das heisst in unserem Falle in der Nähe des Kabelmantels, stark angereichert. Nach *Halstrom* [11] ist ein elektrolytischer Angriff mit Sicherheit erwiesen, wenn mehr als 5% Chlorid, berechnet als Chlor-Ion, im Korrosionsprodukt vorhanden ist. Für schweizerische Verhältnisse ist dieser Wert etwas zu hoch angesetzt. In unseren Erdböden beispielsweise



Ces chlorures ainsi qu'une série d'autres combinaisons du plomb furent examinés au moyen de la méthode des rayons X par la *Shell Petroleum Company* [10] et les résultats rassemblés dans un fascicule. Les oxychlorures anhydres de plomb se forment par fusion de quantités stœchiométriques de chlorure de plomb et d'oxyde de plomb divalent. Les sels hydratés peuvent être préparés tout simplement par les méthodes suivantes: soit par précipitation en mélangeant une solution saturée de chlorure de plomb avec la quantité nécessaire d'hydroxyde ou par action d'une solution d'un chlorure alcalin sur l'oxyhydrate de plomb ou sur l'oxyde de plomb jaune. Tout porte à croire qu'il se forme des chlorures hydratés lors de la corrosion naturelle du plomb où l'eau est toujours présente. En fait, seul le chlorure de plomb basique à $\frac{1}{2}$ et l'oxychlorure hydraté ont pu être isolés jusqu'ici dans les produits de corrosion. Les diagrammes de deux composés sont représentés par les figures 10 et 11. D'autres chlorures de plomb ainsi que le chlorure ordinaire ne purent pas être isolés dans les produits de corrosion naturelle.

Les produits de corrosion chlorurés se forment généralement sous l'effet de courants vagabonds. Il n'est pas nécessaire d'avoir dans ce cas des densités de courant de l'ordre de celle qu'exige la formation du bioxyde de plomb. Les eaux du sol n'ont généralement pas besoin d'avoir une teneur en chlorure particulièrement élevée. Par suite de l'électrolyse, les ions Cl^- se concentrent au voisinage de l'anode, c'est-à-dire du revêtement de plomb dans notre cas. Selon *Halstrom* [11], on peut considérer une corrosion électrolytique comme certaine lorsque les ions Cl^- dépassent 5% dans les produits de corrosion. Pour les conditions suisses, cette valeur est quelque peu trop élevée. A la différence des régions maritimes, nos sols n'ont qu'une faible concentration en Cl^- . On peut apporter la preuve d'une corrosion électrolytique si le pourcentage en Cl^- du produit corrodé est supérieur à celui du sol.

Sulfate de plomb: A côté du sulfate de plomb ordinaire (PbSO_4), on connaît en outre quatre oxysulfates, mentionnés également dans le fascicule de la *Shell Petroleum Company* [10]. D'après nos expériences personnelles, le sulfate de plomb ordinaire est le seul existant dans les produits de corrosion naturelle. Il cristallise dans le système orthorhombique comme la barytine. Le diagramme est représenté à la figure 12.

Des quantités appréciables de sulfate de plomb laissent entrevoir une corrosion électrolytique. De même que les ions Cl^- , les ions SO_4^{--} se concentrent autour du câble sous l'influence du courant électrique. Lors d'une corrosion électrolytique, il se forme selon *Halstrom* [11], tout d'abord en majeure partie des ions Cl^- qui au fur et à mesure de la corrosion se

sind, im Gegensatz zu solchen aus Meeresgegenden, im allgemeinen nur geringe Mengen von Chlor-Ionen vorhanden. Der Beweis einer elektrolytischen Korrosion ist erbracht, wenn in einem Korrosionsprodukt prozentual mehr Chlorid nachzuweisen ist als im entsprechenden Boden.

Bleisulfate: Ausser dem normalen Bleisulfat (PbSO_4) sind noch vier Bleioxysulfate bekannt, die im erwähnten Büchlein der *Shell Petroleum Company* [10] ebenfalls aufgeführt sind. Nach unseren Erfahrungen tritt in natürlichen Korrosionsprodukten nur das normale Bleisulfat auf. Die Verbindung kristallisiert rhombisch im Baryt-Typus. Das Röntgendiagramm von Bleisulfat ist in Figur 12 wiedergegeben.

Grössere Mengen Bleisulfat in einem Korrosionsprodukt deuten auf einen elektrolytischen Angriff hin. Die Sulfat-Ionen werden, wie die Chlor-Ionen, durch die Wirkung des elektrischen Stromes in der Umgebung des Kabels angereichert. Nach *Halström* [11] bilden sich bei einer elektrolytischen Korrosion zuerst vorzugsweise Chloride, die sich später mit dem Fortschreiten des Angriffes grösstenteils in Bleisulfat und Bleicarbonat umwandeln. Diese Erscheinung ist dem Unterschied zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und den verschiedenen Löslichkeiten der gebildeten Substanzen zuzuschreiben. Es kann somit aus dem Gehalt eines Korrosionsproduktes an Chloriden und Bleisulfat auf das ungefähre Alter eines Korrosionsangriffes geschlossen werden.

Bleisulfid: Diese Verbindung kommt in der Natur als Bleiglanz vor. Bleisulfid (PbS) kristallisiert kubisch im Steinsalz-Typus. Das Röntgendiagramm ist in Figur 13 dargestellt.

Als Korrosionsprodukt tritt Bleisulfid selten auf. Bis heute haben wir diese Verbindung erst zweimal angetroffen. Im einen Fall entstand sie durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, der sich bei der Zersetzung einer organischen schwefelhaltigen Substanz gebildet hatte. Um was für einen organischen Stoff es sich gehandelt hat, war nicht abzuklären. Wahrscheinlich ist ein Tier (z. B. eine Ratte) im Zoreskanal verendet. Der deutliche Aasgeruch des Korrosionsproduktes wies auf diese Annahme hin.

Weiter wurde Bleisulfid bei einem Korrosionsfall nachgewiesen, der durch Leuchtgas verursacht worden war.

Bleiacetate: Normales Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kann als Korrosionsprodukt in fester Form nicht auftreten, da diese Verbindung in Wasser hydrolysiert und über das $\frac{1}{2}$ -basische in das $\frac{2}{3}$ -basische Bleiacetat umgewandelt wird. Beim Verwittern des normalen Acetates bilden sich ebenfalls basische Salze.

Es ist uns ein Fall bekannt, bei dem $\frac{2}{3}$ -basisches Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$, als Korrosionsprodukt auftrat. Bei einem F-Kabel entstanden durch Abbau der Lackisolation (Celluloseacetobutyl-Lack) der Drähte beträchtliche Mengen Essigsäure, die zu einem ausserordentlich starken Korrosionsangriff des Kabelmantels führten. Im Korrosionspro-

transforment en ions SO_4^{--} et CO_3^{--} . Ce phénomène est imputable à la différence des vitesses de migration des ions et à la différence de solubilité des composés formés. On peut ainsi évaluer l'âge approximatif d'une corrosion à partir de la teneur en Cl^- et en SO_4^{--} d'un produit de corrosion.

Sulfure de plomb: Cette combinaison se présente dans la nature sous forme de galène. Le sulfure de plomb (PbS) cristallise dans le système cubique dans le même type que NaCl . Le diagramme est représenté à la figure 13.

Le sulfure de plomb est rare dans les produits de la corrosion. Jusqu'à ce jour, nous n'avons rencontré cette combinaison que deux fois. Ce fut d'abord sous l'action du sulfure d'hydrogène résultant de la décomposition d'une substance organique renfermant du soufre. Dans ce cas, il ne fut pas possible d'établir de quel composé organique il s'agissait. On peut supposer qu'un animal (un rat par exemple) a succombé en se coinçant dans le canal zorés. L'odeur putride des produits de corrosion confirmerait cette hypothèse.

La seconde fois, le sulfure de plomb était dû à une corrosion par le gaz d'éclairage.

Acétate de plomb: L'acétate normal: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, ne peut se rencontrer à l'état solide dans les produits de corrosion étant donné que cette combinaison se décompose en sel basique à $\frac{1}{2}$, puis en sel basique aux $\frac{2}{3}$ par hydrolyse au contact de l'eau. Par efflorescence, le sel normal se transforme également en sels basiques.

Nous connaissons un cas dans lequel l'acétate de plomb basique aux $\frac{2}{3}$ [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$] apparut dans les produits de corrosion. Par décomposition du revêtement protecteur laqué (acétate de butyl-cellulose) des brins d'un câble, des quantités importantes d'acide acétique prirent naissance, occasionnant une corrosion intense du revêtement de plomb. L'examen des spectres ne permit tout d'abord que l'identification du carbonate de plomb. Seule l'extraction d'une plus grande quantité de matière corrodée permit d'isoler une matière cristallisée blanche qui se révéla comme étant de l'acétate basique aux $\frac{2}{3}$. La figure 14 représente le diagramme de cette substance. La corrosion doit avoir suivi le cours décrit plus haut (voir le paragraphe sur les carbonates).

L'examen des dommages causés par l'action de l'acide acétique ou d'un acide organique est très difficile. Les sels de plomb des acides organiques sont rarement identifiables dans les produits corrodés. Dans presque tous les cas, ils ont été dissous par l'eau, si bien qu'on ne trouve plus que des carbonates difficilement solubles. La sensibilité des méthodes de détection par les rayons X aussi bien que les méthodes de chimie analytique s'avèrent insuffisantes dans la plupart des cas.

Nous pouvions faire l'observation suivante lors de quelques corrosions que l'on pouvait supposer issues secondairement de composés organiques du plomb:

dukt waren auf röntgenographischem Wege vorerst nur Carbonate des Bleis nachzuweisen. Durch Extraktion einer grösseren Menge des Korrosionsproduktes erhielten wir dann aber eine kleine Menge einer weissen, kristallisierten Substanz, die sich als $\frac{2}{3}$ -basisches Bleiacetat erwies. Ein Röntgendiagramm dieser Verbindung ist in Figur 14 abgebildet. Der Korrosionsangriff muss sich nach dem bereits voranstehend beschriebenen Reaktionsmechanismus abgespielt haben (siehe Abschnitt Bleicarbonate).

Die Untersuchung eines durch Essigsäure oder andere organische Säuren erzeugten Korrosionsschadens gestaltet sich sehr schwierig. In den Korrosionsprodukten sind Bleisalze organischer Säuren selten nachzuweisen. Fast immer sind sie durch die Bodenwässer zum grössten Teil herausgelöst worden, so dass nur noch schwerlösliche Bleicarbonate zu finden sind. Die Empfindlichkeit sowohl der röntgenographischen als auch der analytisch-chemischen Nachweisverfahren genügt für die im Korrosionsprodukt noch vorhandenen Spuren an organischen Substanzen in den wenigsten Fällen.

Wir konnten an einigen Korrosionsprodukten, bei denen vermutet wurde, dass sie sekundär aus organischen Bleiverbindungen entstanden sind, folgende Beobachtung machen:

Ein Extrakt aus einer grösseren Menge eines Korrosionsproduktes ergab beim Eindampfen einen geringen Rückstand in Form einer hochviscosen Flüssigkeit. Diese enthielt Blei-Ionen und organische Anteile. Für eine eingehendere Untersuchung stand leider zu wenig Material zur Verfügung. Es sei jedoch erwähnt, dass Bleipropionat und Bleibutyrat, die ausserordentlich gut löslich sind und schlecht kristallisieren, mit Wasser ähnliche, honigartige Lösungen ergeben.

Welche Bedeutung der Essigsäure und anderen organischen Säuren auf dem Gebiete der Kabelkorrosion zukommt, ist noch wenig erforscht. Immerhin ist es bekannt, dass schon sehr geringe Mengen verheerende Korrosionsangriffe erzeugen können.

Bleinitrate: K. Vögli berichtete in dieser Zeitschrift [12] über Versuche zur Erklärung des interkristallinen Bleizerfalls. Dabei diente als korrodierende Flüssigkeit salpetersaure Bleiacetat-Lösung (sog. *Hellersche Lösung*). Bei diesen Versuchen wurden auf röntgenographischem Wege folgende Bleiverbindungen als Korrosionsprodukte festgestellt:

Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,
 $\frac{1}{2}$ -bas. Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$,
 $\frac{3}{5}$ -bas. Bleinitrat $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
sowie ein basisches Nitrit-Nitrat-Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die Röntgendiagramme dieser Verbindungen sind in den Figuren 15 bis 18 festgehalten. In natürlich entstandenen Korrosionsprodukten sind Nitrate selten in so grossen Mengen vorhanden, dass sie auf

L'extract d'une quantité assez importante de produits de corrosion fournissait, lors de l'enrichissement par évaporation, un faible résidu ayant la consistance d'un liquide très visqueux. Ce liquide contenait des ions Pb^{++} ainsi que des substances organiques. Nous avons malheureusement trop peu de produits pour pousser l'analyse plus loin. On mentionnera toutefois que les propionates et butyrates de plomb, très solubles dans l'eau et ne cristallisant que difficilement, fournissent des solutions ayant la consistance du miel.

Le rôle de l'acide acétique et des autres acides organiques dans le domaine de la corrosion de câbles sous plomb n'a été que peu étudié. Il est toutefois connu que de faibles quantités peuvent aboutir à des corrosions dévastatrices.

Nitrates de plomb: K. Vögli a déjà publié dans ce périodique [12] les expériences faites afin d'éclaircir le problème de désagrégation intercrystalline du plomb. On utilisa à cette fin une solution nitrique d'acétate de plomb (liqueur de *Heller*) comme liquide corrosif. Lors de ces expériences, on put établir par les spectres de rayons X l'existence des produits de corrosion suivants:

nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
nitrate de plomb basique à $\frac{1}{2}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
nitrate de plomb basique aux $\frac{3}{5}$ $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

ainsi qu'un sel double basique de composition:
 $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Les diagrammes de ces substances sont représentés aux figures 15 à 18. Dans les produits de corrosion, la quantité de nitrates est rarement suffisante pour permettre une identification par les spectres de rayons X. Par les méthodes analytiques courantes, il est souvent possible d'identifier NO_3^- . Il se présente très probablement sous la forme de sels basiques difficilement solubles.

Nous mentionnerons le cas où nous avons réussi à caractériser par la méthode des spectres des quantités importantes de nitrates dans un produit de corrosion. Il s'agit du sel complexe: $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ce sel se forma par l'action d'excréments d'oiseaux sur le revêtement du câble. Les ions NO_2^- de ce composé sont dus à la réduction du nitrate lors de l'oxydation du plomb. La mise en solution du plomb se fit selon le même mécanisme que pour la solution de *Heller*.

Plomb métallique: Lors de l'examen des produits de la corrosion par la méthode des spectres de rayons X, il apparaît souvent des lignes devant être attribuées au plomb. Celui-ci peut exister alors à l'état de grains très ténus ayant été formés par désagrégation intercrystalline du métal. On a alors généralement à faire à des produits gris foncés dont l'aspect ne permet toutefois pas de dire au premier abord si des particules métalliques sont présentes. D'autre part, si la corrosion s'effectue sur des parties métalliques ayant un potentiel normal plus négatif, celles-ci réagiront

röntgenographischem Wege zu erfassen sind. Nach qualitativen chemischen Methoden gelingt es oft, Nitrat-Ionen in einem Korrosionsprodukt nachzuweisen. Sehr wahrscheinlich liegen sie in Form von schwerlöslichen basischen Salzen vor.

Es sei noch auf einen Fall hingewiesen, bei dem es uns gelang, in einem Korrosionsprodukt grössere Mengen eines Nitrates röntgenographisch nachzuweisen. Es handelte sich um das basische Blei-Nitrit-Nitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz entstand durch die Einwirkung von Vogetalkreimenten auf einen Kabelmantel. Die Nitrit-Ionen dieser Verbindung sind durch Reduktion des Nitrates bei der Oxydation des Bleis entstanden. Die Auflösung des Bleis verlief nach demselben Reaktionsmechanismus wie bei der *Hellerschen* Lösung.

Metallisches Blei: Bei der röntgenographischen Untersuchung von Bleikorrosionsprodukten treten oft noch Linien auf, die dem metallischen Blei zuzuordnen sind. Blei kann in einem Korrosionsprodukt in Form feiner Körner vorliegen, die durch interkristallinen Zerfall des Metalls entstanden sind. Das Untersuchungsmaterial ist dann meistens dunkelgrau gefärbt, wobei aber dem Aussehen nach oft nicht entschieden werden kann, ob metallische Anteile vorhanden sind. Weiter können bei einem Korrosionsvorgang auf unedleren Bezirken des Metalls aus einer Lösung, die Blei-Ionen enthält, dendritische Flitterchen von metallischem Blei abgeschieden werden (sog. sekundäre Bleiabscheidung). Findet man bei einer Röntgenanalyse metallisches Blei in einem Korrosionsprodukt, so darf nicht ohne weiteres auf eine der beiden voranstehend beschriebenen Möglichkeiten geschlossen werden. Bei der Probenahme, die durch Abkratzen des Korrosionsproduktes mit einem geeigneten Instrument geschieht, können mehr oder weniger grosse Anteile des weichen Grundmetalles in das Untersuchungsmaterial gelangen und so das Resultat verfälschen. Figur 19 zeigt das einfache Röntgendiagramm des metallischen Bleis, das flächenzentriert kubisch kristallisiert.

Weitere Bestandteile: In Korrosionsprodukten sind oft als Beimengungen noch Substanzen aus dem Erdboden nachzuweisen. Häufig ist Siliciumdioxid (Quarz, SiO_2) und Calciumcarbonat (Kalk, CaCO_3) zu finden. Zuweilen sind auf den Röntgendiagrammen noch Linien zu sehen, die grossen Gitterebenenabständen entsprechen. Sehr wahrscheinlich stammen diese von organischen Verbindungen (z. B. Humus).

Erwähnt sei, dass Calciumcarbonat bei elektrochemischen Vorgängen entstehen kann. Laboratoriumsversuche, die möglichst unter natürlichen Bedingungen ausgeführt wurden, zeigten, dass Bleiprobe, die in einen Erdboden eingebettet und als Kathode geschaltet wurden, nach der Elektrolyse einen Belag von Calciumcarbonat aufwies. Die Abscheidung dieser Verbindung verläuft unter Wasserstoffentwicklung über das wasserlösliche Calciumhydro-

avec des solutions contenant des ions Pb^{++} , donnant lieu à des dépôts dendritiques du métal. On ne peut toutefois pas conclure à des phénomènes semblables si l'on caractérise par la méthode des spectres de rayons X du plomb métallique dans un produit de corrosion. Il se peut en effet que le métal ait été introduit dans l'échantillon au cours de son isolement, celui-ci s'effectuant par grattage. La figure 19 représente le diagramme du plomb. Le métal possède une cellule cubique à faces centrées.

Composés divers: On peut très souvent identifier dans les produits de corrosion des éléments provenant du sol. On y trouve fréquemment de la silice (SiO_2) ainsi que du carbonate de calcium (chaux, CaCO_3). Il arrive parfois que les diagrammes présentent des lignes correspondant à des constantes réticulaires élevées. On peut très vraisemblablement les attribuer à des substances organiques (humus).

Nous devons mentionner que le carbonate de calcium peut se former par voie électrolytique. Des expériences de laboratoire, au cours desquelles du plomb était placé dans des conditions semblables à celles du sol et connecté comme cathode, ont permis d'observer une couche de carbonate de calcium après électrolyse. Ce dépôt se forme par l'intermédiaire de l'hydroxyde de calcium, lequel se transforme en carbonate sous l'action du gaz carbonique de l'air. On observe un dégagement d'hydrogène lors de l'électrolyse. Ce phénomène peut aussi avoir lieu sur des câbles protégés cathodiquement.

Nous estimons qu'il est indispensable de connaître la composition chimique des produits de corrosion lors de l'expertise de dommages. L'étude présente a montré quelle est l'importance des méthodes de diffraction par rayons X. Malgré les nombreux échantillons que nous possédons aujourd'hui, il arrive cependant que les diagrammes présentent des lignes que nous ne pouvons pas attribuer à des composés du plomb connus de nous. C'est pourquoi nous nous efforçons d'étudier les combinaisons pouvant apparaître au cours de la corrosion du plomb et d'en fixer les diagrammes de rayons X. Cette méthode de travail nous a permis plusieurs fois de prouver la présence de composés encore ignorés de la bibliographie.

Bibliographie

- [1] *F. Sandmeier*. Wie erkennt man Art und Ursache der Schäden an Bleikabeln? *Techn. Mitt.* PTT **22** (1944), 187...201 und 231...237; **23** (1945), 203...220 und 256...276.
— Comment reconnaît-on le genre et les causes des détériorations des câbles sous plomb? *Bull. techn. PTT* **22** (1944), 187...201 et 231...237; **23** (1945), 203...220 et 256...276.
- [2] *H. Mauch*. Die Identifizierung chemischer Stoffe mit Röntgenstrahlen. *Techn. Mitt.* PTT **35** (1957), 67...76.
- [3] *G. Hüttig* und *B. Steiner*. Das System Blei-II-Oxyd/Wasser. *Z. f. anorg. u. allg. Ch.* **197** (1931), 257...269.

xyd, das carbonatisiert und in Calciumcarbonat übergeht. Dieser Vorgang kann auch bei kathodisch geschützten Kabeln auftreten.

Für die Beurteilung eines Korrosionsfalles erachten wir es als unbedingt notwendig, die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte zu kennen. Die vorliegenden Ausführungen zeigen, welche wertvollen Schlüsse oft aus den Ergebnissen einer röntgenographischen Untersuchung gezogen werden können. Obwohl uns heute eine ziemlich umfangreiche Sammlung der verschiedensten Testaufnahmen zur Verfügung steht, kommt es gelegentlich vor, dass auf Röntgendiagrammen Linien vorhanden sind, die sich keiner uns bekannten Bleiverbindung zuordnen lassen. Wir bemühen uns daher stets, weitere Substanzen, die möglicherweise in Bleikorrosionsprodukten auftreten könnten, darzustellen und röntgenographisch zu untersuchen. Auf diese Weise ist es uns schon einige Male gelungen, Verbindungen nachzuweisen, die als Bestandteile natürlicher Korrosionsprodukte in der Literatur noch nicht erwähnt wurden.

Die erste voll-elektronische Telephonzentrale Europas

Von Rolf Metzger, Zürich

621.395.722

Nach zehnjähriger Entwicklungsarbeit hat das Laboratoire Central de Télécommunications (LCT) in Paris, ein Schwesterunternehmen der Standard Telephon & Radio AG in Zürich, anfangs Januar 1957 die erste voll-elektronische Telephonzentrale Europas der Öffentlichkeit vorgeführt. Es handelt sich dabei um einen Automaten mit 20 Teilnehmeranschlüssen, der für den Einsatz auf Kriegsschiffen der französischen Marine bestimmt ist (Figur 1).

Der äusserst rauhe Betrieb auf einem Kriegsschiff mit starken Erschütterungen und hohen Raumtemperaturen bedingt eine Telephonzentrale, die diesen äusseren Einflüssen zu widerstehen vermag. Die üblichen Hausautomaten mit elektromechanischen Schaltelementen (Relais, Sucher) und mechanischen, der Verschmutzung ausgesetzten Kontakten genügen den strengen Anforderungen nicht, so dass bisher die Telephonverbindungen innerhalb eines Kriegsschiffes manuell hergestellt werden mussten.

Die amerikanische Kriegsmarine interessiert sich ebenfalls für die Anwendung elektronischer Schaltmittel in Telephonzentralen. In den Vereinigten Staaten sind deshalb ähnliche Entwicklungsarbeiten unter Verwendung von Transistoren im Gange.

Die Lösung der LCT unterscheidet sich wesentlich von diesen Versuchen, denn sie verzichtet auf Transistoren und verwendet nur Silizium-Dioden, Transformatoren mit leicht zu sättigenden Blechkernen, Kondensatoren und Selen-Gleichrichter. Das Ziel der

- [4] *T. Markovic*. Beitrag zur Kenntnis der Bleikorrosion in destilliertem Wasser. *Werkstoffe und Korrosion* **6** (1955), 133...135.
- [5] *Th. Katz*. Contribution à l'étude du système plomb-oxygène. Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Série A, No 478. Paris 1949.
- [6] *H. Mauch* und *A. Brunold*. Über ein neues Bleihydroxycarbonat. *Helv. Chim. Acta* **40** (1947), 86...87.
- [7] *W. Hess* und *R. Dubuis*. Probleme der Bleikabel-Korrosion. (1. Mitteilung.) *Techn. Mitt.* PTT **34** (1956), 172...179.
- La corrosion des câbles sous plomb. (1^{re} communication.) *Bull. techn. PTT* **34** (1956), 172...179.
- [8] *W. Hess*. Das Phänomen der sog. «Phenolkorrosion» von Telephonkabeln. *Werkstoffe und Korrosion* **7** (1956), 649...652.
- [9] *E. da Fano*. Die katalytische Wirkung des Phenols bei der Korrosion von Bleikabeln. *Telegr. u. Fernspr. Techn.* **21** (1932), 267...270.
- [10] The Shell Petroleum Company Limited: X-ray diffraction patterns of lead compounds. Chester 1954.
- [11] *H. L. Halstrom*. Korrosion og elektrolyse ved kabler. *Tele-teknik* **2** (1954), 162 ff.
- [12] *K. Vöggtli*. Probleme der Bleikabelkorrosion. (4. Mitteilung.) *Techn. Mitt.* PTT **35** (1957), 106...113.
- La corrosion des câbles sous plomb. (4^e communication.) *Bull. techn. PTT* **35** (1957), 106...113.

Le premier autocommutateur téléphonique entièrement électronique existant en Europe

Par Rolf Metzger, Zurich

Après un travail de développement ayant duré 10 ans, le Laboratoire central de télécommunications (LCT) à Paris, une maison associée de la Standard Téléphone & Radio SA à Zurich, a présenté aux intéressés le premier autocommutateur téléphonique entièrement électronique. Il s'agit d'une installation automatique à 20 lignes destinée à la marine de guerre de la République française (fig. 1).

Le service téléphonique est très dur sur un navire de guerre, le matériel étant soumis à des chocs violents et subissant des températures élevées; il exige donc une installation apte à résister à toutes les influences extérieures. Les automates domestiques courants à éléments de commutation électro-mécaniques (relais, chercheurs), dont les contacts mécaniques sont sujets à être souillés, ne répondent pas à des exigences aussi sévères, si bien que jusqu'à maintenant les liaisons téléphoniques internes des navires de guerre se faisaient manuellement.

La marine de guerre américaine s'intéresse également aux techniques électroniques pour la commutation automatique. Des travaux semblables sont actuellement entrepris aux Etats-Unis, reposant sur l'utilisation des transistors.

La solution du LCT est assez différente en ce sens qu'elle n'utilise pas de transistors, mais des diodes au silicium et des inductances à noyau saturable. Le but recherché par le LCT était de ne faire appel qu'à des matériaux de base simples et dont la robustesse et le