

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

Herausgeber: Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe

Band: 38 (1960)

Heft: 4

Artikel: Probleme der Bleikabelkorrosion. 11. Mitteilung, Methoden zur Untersuchung von Wasser- und Erdproben sowie von Bleimänteln und Kabelumhüllungen = La corrosion des câbles sous plomb. 11e communication, méthodes servant à analyser des échantillons d'eau e...

Autor: Brunold, A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-874607>

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: 15.03.2025

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

stromnetz. Der Firma Tettex AG. in Zürich, die die Fabrikation der Messgeräte übernommen hatte, ist es gelungen, durch besondere Anstrengungen gerade in dieser Hinsicht unsere hohen Anforderungen zu erfüllen.

Selbstverständlich liegt auch die Präzision der Messwiderstände auf dem üblichen hohen Niveau, so dass mit dieser Einrichtung dem Messbeamten ein zuverlässiges und zweckmässiges Instrument in die Hand gegeben werden konnte.

A. BRUNOLD, Bern

Probleme der Bleikabelkorrosion (11. Mitteilung)

Methoden zur Untersuchung von Wasser- und Erdproben sowie von Bleimänteln und Kabelumhüllungen

La corrosion des câbles sous plomb (11^e communication)

Méthodes servant à analyser des échantillons d'eau et de terre, ainsi que des gaines de plomb et des enveloppes de câbles

621.315.221:620.193

631.42:543.3

Zusammenfassung. Zur Abklärung der Korrosionsvorgänge und deren Ursachen müssen Felduntersuchungen durchgeführt werden, zu welchem Zwecke ein fahrbares Laboratorium geschaffen wurde. Dieser Laborwagen wird nachstehend beschrieben, und die Methoden werden angegeben, nach denen die verschiedenen Prüfungen auszuführen sind.

1. Einleitung

Eine grosse Anzahl von Korrosionsversuchen im Laboratorium und Untersuchungen an korrodierten Kabeln haben bereits aufschlussreiche Ergebnisse gezeigt, über die hier schon verschiedentlich berichtet wurde [1, 2, 3, 4, 5 und 10]. Um gewisse, mit Modellversuchen erhaltene Resultate richtig auswerten zu können, bedarf es aber noch ausgedehnter Untersuchungen an natürlich aufgetretenen Korrosionen im Feld. Dabei will man besonders auch den Einfluss der jeweiligen örtlichen Verhältnisse auf die Korrosionsvorgänge studieren. Dass dazu möglichst viele Faktoren sofort an Ort und Stelle untersucht werden sollten, ergibt sich aus dem Umstand, dass das Probenmaterial (Erde, Wasser, Jute) rasch austrocknen oder infolge Bakterientätigkeit sich in unkontrollierbarer Weise verändern kann. Es ist daher ein Mercedes-Kastenwagen als Feldlaboratorium ausgerüstet und eine Methodik ausgearbeitet worden, nach der die Untersuchung von Wasser- und Erdproben sowie von Kabelumhüllungen und Bleimänteln im Feld durchgeführt werden kann.

2. Ausrüstung des Korrosionslaborwagens

Der Laderaum des Mercedes L 319 D von 3 m Länge, 1,9 m Breite und 1,6 m Höhe ist wie folgt ausgestattet (vergleiche dazu die Figuren 1...5):

An der einen Längswand ist ein Laborcorpus mit drei Schubladenstöcken aufgestellt (Fig. 2). Die Schubladen sind mit Schaumkunststoff ausgekleidet, um die darin untergebrachten Glaswaren vor Bruch zu schützen. An die andere Längswand sind überein-

ment du redresseur contre terre et, par conséquent, contre le réseau à courant fort. Les établissements Tettex S.A. à Zurich, qui se sont chargés de fabriquer les ponts de mesure, ont réussi à ce point de vue à satisfaire aux exigences sévères de l'administration en prenant des précautions toutes particulières.

Il est entendu que la précision des résistances de mesure atteint son niveau élevé usuel, de sorte que ce pont est un instrument sûr et utile pour le fonctionnaire chargé des mesures.

Résumé. Pour élucider les processus de corrosion et leurs causes, il faut procéder à des analyses en campagne; un laboratoire ambulatoire a été acquis à cet effet. L'auteur décrit ci-dessous cette voiture-laboratoire et indique les méthodes qui servent à faire les divers essais.

1. Introduction

Un grand nombre d'essais de corrosion en laboratoire et d'analyses de câbles corrodés ont déjà donné des résultats très instructifs; le bulletin technique PTT a publié à diverses reprises des articles à ce sujet [1, 2, 3, 4, 5 et 10]. Mais, pour pouvoir interpréter de façon correcte les résultats obtenus avec des essais modèles, il est indispensable de procéder à des analyses poussées de corrosions survenues naturellement en campagne. En l'occurrence, on veut spécialement aussi étudier l'influence des conditions locales sur les processus de corrosion. Le fait que les échantillons (terre, eau, jute) se dessèchent rapidement ou peuvent se modifier de façon incontrôlable par suite de l'activité des bactéries, montre qu'un nombre aussi grand que possible de facteurs devraient être analysés immédiatement sur place. C'est pourquoi une fourgonnette Mercedes a été équipée en laboratoire de campagne et une méthodologie a été mise au point pour permettre d'analyser dans le terrain des échantillons d'eau et de terre, ainsi que des enveloppes de câble et des gaines de plomb.

2. Equipement de la voiture-laboratoire

Le fourgon de la voiture Mercedes L 319 D de 3 m de long, 1,9 m de large et 1,6 m de haut, est équipé comme il suit (voir à ce propos les figures 1 à 5):

Un corps de laboratoire avec trois rangées de tiroirs installé contre une des parois longitudinales (fig. 2). L'intérieur des tiroirs est garni de mousse-plastique, ce qui protège les instruments de verre qui y sont serrés contre le bris. Une tablette et une table, pou-



Fig. 1. Frontansicht des Feldlaborwagens Mercedes Typ L 319 D. Die Kastentüren hinten sind geöffnet und mit dem Vordach bespannt

Vue frontale de la voiture-laboratoire de campagne Mercedes type L 319 D. Les portes arrière du fourgon sont ouvertes et la tente qui sert d'avant-toit est tendue par-dessus

ander ein Tablar und ein Tischblatt montiert, die aufgeklappt werden können. Darüber ist ein Wassertank von etwa 60 Litern Inhalt aus glasfaserverstärktem Polyester material eingebaut. Da für die chemischen Analysen destilliertes Wasser benötigt wird, ist auch eine kleine Wasserentsalzungsanlage vorhanden. Dadurch ist es möglich, irgend ein Brunnenwasser über eine Schlauchleitung durch den Ionenaustauscher fließen zu lassen. Das derart entsalzte Wasser ist in der Reinheit dem destillierten gleichwertig und wird im Kunststofftank gespeichert. Der Entleerungshahn des Wasserbehälters ist über einem kleinen Brunnenrog aus armiertem Polyester befestigt, dessen Ablauf durch den Kastenboden führt und neben dem rechten Hinterrad endet (Fig. 3 und 4). An Trägerschienen, die an der Wand über dem Laborkorpus senkrecht angebracht sind, können Stativstangen und Geräte beliebig befestigt werden (Fig. 5). Die in die Trennwand gegen die Führerkabine und in den Kastenboden eingelassenen TT-Schienen dienen der Halterung schwererer Apparate. Die Kastentüren können in geöffnetem Zustand durch eine an den oberen Türecke aufsteckbare Stange verstrebt und mittels einer am Dachrand aufsetzbaren Zeltstoffrolle überdeckt werden. Dadurch wird ein vor Regen geschützter Vorplatz gewonnen. Je ein aufklappbares Tischchen an beiden Türflügeln, wovon eines mit Asbestbelag, erweitern den Arbeitsplatz, so dass im Kasteninnern nicht mit offener Flamme gearbeitet werden muss. Ein griffbereit angeordneter Kohlendioxidlöscher und ein grosses Asbesttuch stehen zur Brandbekämpfung bereit. Die für den Betrieb eines Wasserbades, eines Kolorimeters und eines Trockenschrankes sowie allenfalls der Neonbeleuchtung notwendige Wechselspannung von 220 V wird je nach Situation dem Netz entnommen oder dann von einem transportablen Benzingerator erzeugt und über ein flexibles Kabel einem Verteilerkästchen im Wagen zugeführt. Die

vant se rabattre, sont posées l'une au-dessus de l'autre contre l'autre paroi longitudinale. En dessus, se trouve un réservoir d'une contenance d'environ 60 litres, en polyester renforcé de fibres de verre. L'eau distillée étant nécessaire aux analyses chimiques, il existe aussi une petite installation de dessalement de l'eau. De ce fait, il est possible de faire couler n'importe quelle eau de fontaine au moyen d'un tuyau souple à travers le convertisseur ionique. La pureté de l'eau ainsi dessalée équivaut à l'eau distillée et cette eau est conservée dans le réservoir en plastique. Le robinet de vidange du réservoir d'eau est fixé au-dessus d'un petit bassin en polyester armé dont l'écoulement traverse le plancher du fourgon et aboutit à côté de la roue arrière droite (fig. 3 et 4). Des tiges de supports et des appareils peuvent être fixés à volonté aux barres porteuses qui sont placées verticalement contre la paroi au-dessus du corps du laboratoire. Les barres TT posées contre la paroi qui sépare la cabine du conducteur et sur le plancher du fourgon servent à maintenir en place les appareils lourds. Les portes du fourgon ouvertes peuvent être amarrées par une barre qui se place aux coins supérieurs, et recouvertes d'une bâche en toile de tente se crochant au bord du toit du fourgon. Cela permet de créer une place à l'abri des intempéries. Deux petites tables escamotables, dont l'une est recouverte d'une plaque d'amiante, sont suspendues aux portes, ce qui agrandit la place disponible et permet d'éviter tout travail à l'intérieur du fourgon avec une flamme nue. Un extincteur à acide carbonique se trouvant à portée de main et une grande couverture d'amiante servent à lutter contre les incendies. La tension alternative

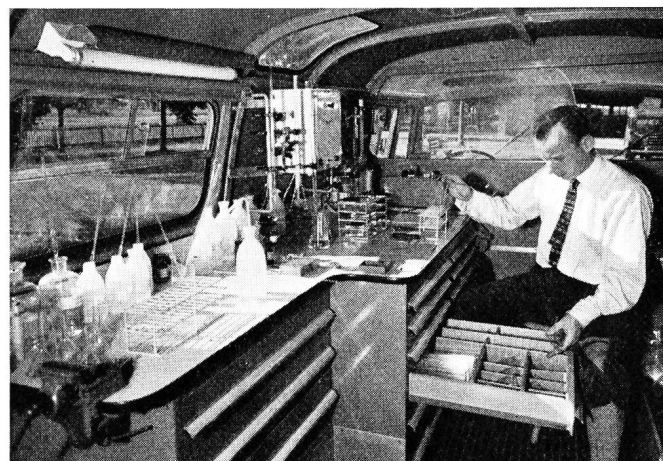


Fig. 2. Drei «Trippel»-Schränke sind der einen Längswand entlang zu einem Laborkorpus zusammengebaut. Das Seitenwandfenster, ein Dachfenster und das Schiebefenster gegen die Führerkabine ermöglichen eine gute Beleuchtung des Arbeitsplatzes. Über dem Seitenwandfenster ist zudem eine Leuchtstoffröhre montiert

Trois armoires «Trippel» sont réunies le long d'une paroi latérale pour former un corps de laboratoire. La fenêtre de la paroi latérale, une fenêtre de toit et la fenêtre coulissante ouvrant sur la cabine du conducteur permettent un bon éclairage de la place de travail. En outre, un tube fluorescent est monté au-dessus de la fenêtre de la paroi latérale



Fig. 3. In der Dachwölbung erkennt man den Wassertank aus Kunststoff, der über den 2-Säulen-Ionenaustauscher im Vordergrund gefüllt wird. Unter dem Wassereinsatzsalzer sieht man auch einen kleinen Brunnentrog aus Polyester. Die aufklappbare Tischplatte und das darunter befindliche Tablar dienen als Abstellflächen und als zusätzlicher Arbeitsplatz. Quer zum Profil des Bodenbelages aus Gummi ist noch eine der TT-Schienen zur Befestigung schwerer Geräte sichtbar

Sous le toit, on reconnaît le réservoir d'eau en matière synthétique qui est rempli par l'entremise des deux convertisseurs ioniques au premier plan. Au-dessous de l'appareil à dessaler l'eau, on voit un petit bassin en polyester. La table escamotable et la tablette qui se trouve dessous servent de dépôt et en même temps de place de travail supplémentaire. Une des barres TT servant à fixer les appareils lourds, coupe transversalement le profil du revêtement en caoutchouc du plancher

fünf verschiedenen Kastenfenster sind so angeordnet, dass während des Tages ohne Kunstlicht gearbeitet werden kann. An künstlicher Beleuchtung stehen eine Neonröhre über dem Arbeitsplatz (220 V~) und zwei Hilfsleuchter (12 V=) zur Verfügung. Ein ungefähr in der Dachmitte eingebauter Ventilator mit Umschalter erlaubt, je nach Bedarf, Frischluft einzublasen oder Abluft abzuziehen. In *Tabelle I* sind noch die wichtigsten Geräte, Instrumente und Glaswaren aufgezeichnet, die zu einer Untersuchung im Feld mitgeführt werden.

3. Organisatorisches

Soll zum Beispiel der Korrosionszustand eines Bezirkskabels auf einer längeren Strecke untersucht

nécessaire au fonctionnement d'un bain-marie, d'un colorimètre et d'une étuve, ainsi que, éventuellement, de l'éclairage au néon est, selon la situation, prise au secteur ou produite par une génératrice à essence transportable et amenée par un câble flexible à une petite armoire de distribution placée dans le véhicule. Les cinq fenêtres du fourgon sont disposées de telle sorte que, pendant le jour, on puisse travailler sans lumière artificielle. L'éclairage artificiel comprend un tube au néon au-dessus de la place de travail (220 V~) et deux lampes auxiliaires (12 V=). Un ventilateur muni d'un commutateur et encastré à peu près au milieu du toit permet, selon les besoins, d'amener de l'air frais ou de chasser l'air vicié. Le *tableau I* mentionne les appareils, instruments et articles en verre les plus importants que l'on emporte pour une analyse dans le terrain.

3. Organisation

Si, par exemple, on doit étudier l'état de corrosion d'un câble rural sur un long tronçon, on fixe d'abord à l'aide d'une carte, en se fondant sur les conditions topographiques et géologiques, en combien d'endroits et où le câble sera dégagé. La section des mesures de protection et des services techniques qui, d'entente avec le service de construction de la direction des téléphones intéressée, fait procéder chaque fois aux travaux de fouille nécessaires, nous avise dès que l'installation de câble est dégagée aux endroits prévus sur une longueur de caniveau zorés au moins. Les



Fig. 4. Das über die offene Kastentüren gespannte Vordach dient nicht nur als Wetterschutz, sondern auch als Verstrebung. Beide Türflügel sind mit je einem Aufklapptischchen versehen. Das Tischchen links, das mit einem hitzebeständigen Material belegt ist, trägt einen Trockenschrank der mit Butagas oder, wie auf dem Bild, mit einem Azetylenbrenner betrieben wird. Auf dem Boden steht ein Kessel unter dem Ablaufrohr des Brunnentroges

L'avant-toit tendu au-dessus des portes du fourgon ouvertes ne sert pas seulement à protéger contre les intempéries, mais aussi à amarrer les portes. Les deux vantaux de porte sont équipés de petites tables escamotables. La petite table de gauche, recouverte d'un revêtement résistant à la chaleur, supporte une étuve alimentée au butagaz ou, comme le montre la figure, avec un brûleur à acétylène. Sur le sol, un seau est placé sous le tuyau d'écoulement du bassin

Tabelle I**Verzeichnis der wichtigsten Instrumente, Geräte und Glaswaren**

Benzingenerator:
Leistung 1200 W bei 50 HZ

Spannungsstabilisator:
Eingang 180...250 V
Ausgang regulierbar 215...235 V
Belastung 1000 VA
Frequenzbereich 45...55 Hz

Röhrenvoltmeter:
Batterie gespeist, Ri $10^{14}\Omega$
Empfindlichkeit 8 mV ... 20 V Endausschlag
dazu Spannungsteiler 1: 10 und 1: 100

Doppelinstrument für Streustrommessung:
Voltmeter 0,1...100 Volt
10 000 Ω/V
Amperemeter 0,1...30 Amp. (145...44 m Ω)

Widerstandsmessbrücke:
Netz gespeist 220 V
Messbereich 0,1 Ω ... 10 M Ω
Genauigkeit 2%

pH-Messgerät:
Batteriegespeist
Genauigkeit $\pm 0,1$ pH

Gläselektroden zur pH-Messung
Elektrode zur pH-Messung
Kupfer/Kupfersulfat-Elektroden
Widerstandsmesszellen
Photoelektrisches Kolorimeter
Elektrisches Wasserbad mit Thermostat bis $60^\circ C \pm 1^\circ C$
Elektrischer Trockenschrank 220 V bis $120^\circ C$ mit Thermostat
Handzentrifuge
Federwaage:
Bereiche 1...100 g und 100...1000 g
Genauigkeit ± 1 g
Hornschaalenwaage mit Gewichtssatz, Genauigkeit $\pm 0,05$ g
Butangasflasche mit Bunsenbrennern
verschiedenes Handwerkzeug
Spleißerwerkzeug
Gaslichtlampe als Notbeleuchtung
Spleißerzelt
Probenahmematerial (Polythensäcke, Flaschen, Becher, Kunststoffpipetten usw.)
Putzmaterial
CO₂-Bestimmungsapparatur nach *Passon*
Destillationsapparat zur Wasserbestimmung
Verschiedene Glaswaren:
Büretten
Pipetten
Messzylinder
Messkolben
Erlenmeyerkolben
Bechergläser
Reagensgläser
Glasflaschen
Glastrichter
Porzellanschalen
Thermometer

Tableau I**Liste des appareils, instruments et articles de verre les plus importants**

Génératrice à essence:
puissance 1200 W à 50 Hz

Stabilisateur de tension:
Entrée 180...250 V,
Sortie réglable 215...235 V,
Charge 1000 VA,
Gamme de fréquences 45...55 Hz

Voltmètre à lampes:
alimenté par batterie, Ri 10^{14} ,
sensibilité 8 mV ... 20 V d'amplitude de sortie,
potentiomètre 1: 10 et 1: 100

Instrument double pour mesure des courants vagabonds
voltmètre 0,1... 100 volts,
10 000 ohms/V,
ampèremètre 0,1...30 amp. (145...44 m Ω)

Ponts de mesure de la résistance:
alimentés par secteur 220 V,
gamme de mesure 0,1...10 M Ω ,
exactitude 2%

Appareil de mesure pH:
alimenté par batterie,
exactitude $\pm 0,1$ pH

Electrodes de verre pour mesure pH
Electrode pour mesure rH
Electrodes cuivre/sulfate de cuivre
Cellules de mesure de la résistance
Colorimètre photoélectrique
Bain-marie électrique avec thermostat jusqu'à $60^\circ \pm 1^\circ C$
Etuve électrique 220 V jusqu'à $120^\circ C$ avec thermostat
Centrifugeur à main
Balance à ressort:
pesées de 1...100 g et 100...1000 g,
précision: ± 1 g
Balance à fléau avec jeu de poids, précision $\pm 0,05$ g
Bouteille de butagaz avec becs Bunsen
Outillage divers
Outillage d'épisseur
Lampe à gaz pour éclairage de secours
Tente d'épisseur
Matériel de prélèvement des échantillons (sachets de polyéthylène, flacons, récipients, pipettes en matière synthétique, etc.)
Matériel de nettoyage
Appareil à déterminer le CO₂ selon *Passon*
Appareil à distiller l'eau
Articles en verre:
Burettes
Pipettes,
Cylindres de mesure,
Ballons à jauge,
Ballons d'Erlenmeyer
Eprouvettes
Flacons en verre,
Entonnoirs en verre,
Mortiers de porcelaine,
Thermomètres

werden, so wird zuerst mit Hilfe einer Karte auf Grund der topographischen und geologischen Verhältnisse festgestellt, an wievielen und an welchen Stellen das Kabel freigelegt werden soll. Die Sektion Schutzmassnahmen und technische Dienste, die mit dem Baudienst der betreffenden Telephondirektion jeweils die notwendigen Grabarbeiten vornehmen lässt, meldet uns, sobald an den vorgesehenen Sondierstellen die Kabelanlage über mindestens eine Zoreslänge freigelegt ist. Die Kanäle selbst werden aber erst anlässlich der Untersuchung an Ort und Stelle geöffnet.

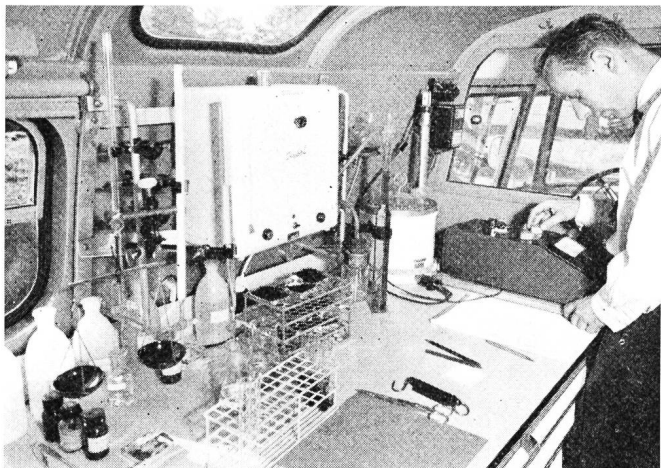


Fig. 5. Die Aufnahme zeigt, von rechts nach links, ein photoelektrisches Kolorimeter, ein Wasserbad mit Thermostat und, abnehmbar befestigt an senkrechten Trägerschienen, eine Gasbürette zur Bestimmung des Kalkgehaltes von Erdproben, ein kleiner elektrischer Trockenschrank zur Bestimmung des Wassergehaltes von Kabelumhüllungsmaterial und eine Stativstange zur Befestigung verschiedener Büretten und einer Hornschalenwaage

De droite à gauche, un colorimètre photoélectrique, un bain-marie à thermostat et, fixée de façon amovible aux barres porteuses verticales, une burette à gaz servant à déterminer la teneur en chaux d'échantillons de terre, un petit séchoir électrique pour la détermination de la teneur en eau d'enveloppes de câbles et une tige de support servant à fixer diverses burettes et une balance à fléau

Bei Untersuchungen, die mehr als zwei Tage dauern, wird der Laborwagen im Zentrum des zu untersuchenden Gebietes, möglichst bei einer Telephonzentrale, aufgestellt. Dadurch kann als Stromquelle das Wechselstromnetz der Zentrale benützt werden. Wo dies nicht möglich ist, wird der Benzingerator in Betrieb genommen. Dann wird das Vordach über den geöffneten Kastentüren installiert, das Wasserbad und der Trockenschrank angeheizt, die Butagasbrenner bereitgestellt, die Waage eingerichtet, die Reagenzien vorbereitet usw. Inzwischen wird bereits das erste Probenmaterial eingetroffen sein, das vom Leiter der Untersuchung zurückgeschickt worden ist, der mit einem zweiten Wagen (Willys oder VW) sofort den Sondierstellen nachfährt und die Probenahme vornimmt.

Bei Untersuchungen, die auf ein kleineres Gebiet beschränkt sind und nur ein bis zwei Tage dauern,

caniveaux eux-mêmes ne seront ouverts que lors de l'examen sur place.

Pour des recherches qui durent plus de deux jours, la voiture-laboratoire est stationnée au centre de la région en cause, et aussi près que possible d'un central téléphonique. Cela permet d'utiliser, comme source de courant, le secteur à courant alternatif du central. Lorsque cela n'est pas possible, la génératrice à essence est mise en marche. Puis, on place l'avant-toit mobile sur les portes du fourgon ouvertes, on chauffe le bain-marie et l'étuve, on allume les brûleurs à butagaz, on règle la balance, on prépare les réactifs, etc. Entre temps, le premier échantillon sera déjà arrivé, envoyé qu'il aura été par le chef des recherches qui, avec un deuxième véhicule (Willys ou VW) se rend aux endroits déterminés et prélève les échantillons.

Lorsque les recherches se limitent à une petite région et qu'elles ne durent qu'un ou deux jours, on se rend avec la voiture-laboratoire directement à l'endroit déterminé et on prélève immédiatement les divers échantillons. Etant donné que le prélèvement des échantillons de terre, d'eau et de jute, et que l'appréciation de l'état de corrosion de la gaine de plomb peuvent, dans nombre de cas, se faire en une trentaine de minutes, mais que l'analyse chimique des échantillons dans la voiture-laboratoire demande au moins deux heures, la génératrice à essence n'est pas mise en marche et les échantillons ne sont traités que dans la mesure où il n'est pas nécessaire d'avoir recours au courant. Puis on se rend sans retard au prochain endroit où il faut couper du câble des bouts de gaine de plomb, ce qui exige un arrêt assez long, de sorte qu'il est possible durant ce temps d'analyser chimiquement les échantillons rassemblés et préparés.

Pour faire rationnellement une analyse, il faut au moins deux personnes: le chef des recherches qui se charge de tous les travaux ayant trait au prélèvement des échantillons et à l'appréciation de l'état du câble, et un chimiste qui fait les analyses chimiques dans la voiture-laboratoire.

4. Prélèvement des échantillons et mesures des potentiels

Divers échantillons sont prélevés à chaque endroit prévu:

Echantillons de terre: Dans la fouille du câble, à la hauteur du caniveau, on ramasse à l'aide d'une petite pelle un échantillon de terre d'environ un kilogramme qu'on met dans un sachet de polyéthylène.

Contenu du caniveau: On ramasse la boue ou un produit semblable qui se trouve éventuellement dans le caniveau et on la met également dans un sachet en polyéthylène. S'il existe de l'eau s'égouttant, on en aspire autant que possible dans un flacon avec une pipette en plastique.

Enveloppe de câble: De chaque câble, on détache avec précaution environ 50...100 grammes de jute. Si possible, on enlève aussi, sans chauffer, des échan-

fährt man mit dem Laborwagen direkt zur Sondierstelle und nimmt sofort die verschiedenen Proben. Da die Entnahme der Erd-, Wasser- und Juteproben und die Beurteilung des Korrosionszustandes des Bleimantels in vielen Fällen innerhalb etwa 30 Minuten durchgeführt werden kann, die chemische Untersuchung der Proben im Laborwagen aber mindestens zwei Stunden Zeit beansprucht, wird der Benzingerator nicht in Betrieb gesetzt und die Proben nur soweit behandelt, als hiezu noch kein Strom nötig ist. Man fährt dann sofort zur nächsten Sondierstelle, an der vom Kabel Bleimantelstücke herausgeschnitten werden müssen, was einen längeren Aufenthalt bedingt, so dass in der gleichen Zeit eine chemische Analyse der gesammelten und vorbereiteten Proben möglich ist.

Zur rationellen Durchführung einer Untersuchung sind also mindestens zwei Personen erforderlich, nämlich: der Untersuchungsleiter, der alle mit der Probenahme und der Beurteilung zusammenhängenden Arbeiten übernimmt, und der Laborant, der die chemischen Analysen im Laborwagen ausführt.

4. Probenahme und Potentialmessungen

Bei jeder Sondierstelle werden verschiedene Proben wie folgt genommen:

Erdproben: Im Kabelgraben, auf der Höhe des Kanals, sammelt man mittels eines Gartenschäufelchens eine Erdprobe von etwa einem kg und füllt sie in ein Polyäthylensäcklein ab.

Kanalinhalt: Eventuell im Kanal vorhandener Schlamm oder dergleichen wird gesammelt und ebenfalls in ein Polyäthylensäcklein gebracht. Wird tropfbares Wasser angetroffen, so saugt man davon mit einer Kunststoffpipette soviel als möglich in ein Fläschchen ab.

Kabelumhüllung: Von jedem Kabel löst man sorgfältig etwa 50...100 g Jute. Wenn möglich werden auch Proben von mindestens 10 g des darunterliegenden Papiers, ohne zu erwärmen, abgelöst. Ist aber das Papier, wie in den meisten Fällen, derart verrottet, dass es nicht mehr direkt abgerissen werden kann, wickelt man eine Aluminiumfolie mit bekanntem, aufgeprägtem Gewicht um das von der Jute befreite Kabel, erwärmt mit dem Brenner leicht und streift dann durch drehende, reibende Bewegungen die Papier-Bitumenmasse mit der Al-Folie ab. Die Folie wird darauf so zusammengefaltet, dass die auf einer Seite klebende Papiermasse nach innen zu liegen kommt. Daraufhin wird das Ganze noch in ein Polyäthylensäcklein gesteckt.

Wasserproben: Ausser einer eventuell direkt aus dem Kanal abgesaugten Wasserprobe werden wo möglich grössere Mengen (etwa ein Liter) aus der nächsten Umgebung gesammelt, beispielsweise Brunnen-, Bach- oder Flusswässer oder noch besser Wässer aus Drainagegräben, Schächten oder Leitungen.

Blei-proben: Dort, wo nicht ein ganzes Bleimantelstück (gewöhnlich etwa 30 cm) zur genauen Bestim-

tillons d'au moins 10 grammes de papier sous-jacent. Mais si le papier est, comme dans la plupart des cas, pourri au point qu'il n'est plus possible de le détacher directement, on enveloppe le câble libéré du jute, d'une feuille d'aluminium ayant un poids connu et marqué, on chauffe légèrement au brûleur et on enlève la masse de papier-bitume avec la feuille d'aluminium en procédant par mouvements de rotation et de friction. On plie ensuite la feuille de façon que la masse de papier adhérant à un côté soit placée à l'intérieur et on met le tout dans un sachet en polyéthylène.

Echantillons d'eau: A part un échantillon d'eau éventuellement aspiré directement du caniveau, on s'efforce d'en récolter de plus grandes quantités (environ un litre) dans le voisinage immédiat, par exemple eaux de fontaine, de ruisseau ou de rivière, ou encore mieux eaux de rigoles de drainage, de chambres ou de conduites.

Echantillons de plomb: Lorsqu'on ne doit pas couper tout un bout de gaine de plomb (d'ordinaire environ 30 cm) pour déterminer exactement la profondeur de corrosion, on râcle superficiellement à peu près 3 grammes de copeaux de plomb pour établir la nature du plomb et analyser le spectre.

Tous les échantillons sont immédiatement portés au laboratoire de campagne où ils sont traités comme nous le décrivons plus loin. Pendant le prélèvement des échantillons, on note les observations faites sur les particularités du terrain, la nature et l'état de la corrosion des caniveaux et de la gaine de plomb, etc. En même temps, on mesure aussi les potentiels et les courants qui se présentent dans l'enveloppe métallique.

Mesures du potentiel et du courant: Bien qu'on ait déjà constaté à maintes reprises que les mesures de potentiel contre une électrode de comparaison de $\text{Cu}/\text{CuSO}_4^{\text{sat}}$ ne fournissent aucune valeur qui ait une relation précise avec l'intensité de la corrosion et que l'on puisse encore beaucoup moins compter avec un seuil de potentiel critique à $-0,55$ volt au-dessous duquel toute corrosion de nature électrochimique serait impossible, ces mesures sont néanmoins toujours exécutées. Il est en effet possible qu'aucune importance ne soit attribuée aux potentiels isolés, toutefois, dans certains cas, de grandes différences de potentiel se produisent entre le plomb de la gaine de câble et le fer du caniveau en fer zorrès, le plomb devenant plus négatif et, partant, moins noble que le fer des caniveaux zorrès. Cela veut dire que, en pareils cas, le plomb n'est plus protégé cathodiquement. Malgré cela, cette différence de potentiel n'est pas une mesure de l'importance du danger de la corrosion, du fait que ce n'est pas la différence de tension, mais l'intensité de courant d'un élément qui détermine la force de la corrosion. Des valeurs ΔE élevées entre la gaine de plomb et le fer zorrès indiquent que, au moment où la gaine de plomb entre en contact métallique par endroits avec le fer zorrès, de fortes composantes de corrosion électrolytique peuvent être libérées.

mung der Korrosionstiefe herausgeschnitten werden muss, schabt man oberflächlich etwa 3 g Bleispäne zur Ermittlung der Bleiart und für die Spektralanalyse ab.

Sämtliches Probematerial wird sofort zum Feldlaborwagen gebracht und dort wie später beschrieben verarbeitet. Während der Probenahme werden Beobachtungen über die Bodenbeschaffenheit, über die Art und den Korrosionszustand der Kanäle und Bleimäntel usw. protokolliert. Gleichzeitig werden auch die Potentiale und Mantelströme gemessen.

Potential- und Strommessungen: Obwohl schon mehrfach festgestellt wurde, dass Potentialmessungen gegen eine $\text{Cu}/\text{CuSO}_4_{\text{ges.}}$ -Bezugselektrode keine Werte liefern, die in einer eindeutigen Beziehung zur Korrosionsstärke stehen, und dass noch viel weniger mit einer kritischen Potentialschwelle bei $-0,55 \text{ V}$ gerechnet werden kann, unterhalb der jede Korrosion elektrochemischer Art unmöglich wäre, werden diese Messungen dennoch weiter durchgeführt. Es ist nämlich möglich, dass zwar den Einzelpotentialen keinerlei Bedeutung zukommt, hingegen aber in gewissen Fällen grössere Potentialdifferenzen zwischen dem Blei des Kabelmantels und dem Eisen des Zoreskanals auftreten, wobei das Blei negativer und demnach unedler als das Eisen der Zoreskanäle wird. Das heisst, in solchen Fällen ist das Blei nicht mehr kathodisch geschützt. Trotzdem ist auch diese Potentialdifferenz kein Mass für die Grösse der Korrosionsgefährdung, weil ja nicht die Spannungsdifferenz, sondern die Stromstärke eines Elementes für die Korrosionsstärke massgebend ist. Hohe Δ_E -Werte zwischen Bleimantel und Zoreseisen bedeuten aber, dass im Moment, wo der Bleimantel mit dem Zoreseisen stellenweise in metallisch leitende Berührung kommt, starke elektrolytische Korrosionskomponenten ausgelöst werden können.

Die Messung wird so ausgeführt, dass man den positiven Pol eines Röhrenvoltmeters mit dem Kupferstab einer $\text{Cu}/\text{CuSO}_4_{\text{ges.}}$ -Elektrode verbindet, die auf den Boden neben dem Zoreskanal leicht aufgedrückt wird. Der Minuspol des Instrumentes wird mit dem blanken Bleimantel oder mit dem Zoreseisen verbunden. Hat man den Kabelmantel durch Herausheben einer Bleiprobe unterbrochen, so misst man auch die Potentiale beider Mantelenden sowie den Mantelstrom, indem die Trennstelle mit einem Ampèremeter überbrückt wird.

5. Untersuchungsmethoden

a) Bleiprobe

Da bisher nur vereinzelt Korrosionsfälle an Kabeln mit legierten Bleimänteln angetroffen wurden, muss bei Untersuchungen stets auch festgestellt werden, ob allenfalls legierte Bleimäntel vorliegen. Dazu übergiesst man einen kleinen Span der Bleiprobe in einem Reagenzglas mit etwa 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure (HCl) und erhitzt zum Sieden. Bildet sich nach einigen Minuten auf dem Span ein schwarzer Niederschlag, so liegt antimonlegiertes Blei vor.

On fait la mesure en reliant le pôle positif d'un voltmètre à lampes à la tige de cuivre d'une électrode de $\text{Cu}/\text{CuSO}_4_{\text{sat.}}$ qui est légèrement pressée sur le sol à côté du caniveau zorès. Le pôle négatif de l'instrument est raccordé à la gaine de câble nue ou au fer zorès. Si l'on a interrompu la gaine de câble en coupant un échantillon de plomb, on mesure aussi les potentiels des deux extrémités de la gaine ainsi que le courant de gaine en pontant le point de coupure avec un ampèremètre.

5. Méthodes d'analyse

a) Echantillons de plomb

Des cas de corrosion ne s'étant produits jusqu'ici qu'isolément sur des câbles avec gaines à alliage de plomb, il y a toujours lieu, lors des analyses, de fixer si, le cas échéant, il existe des gaines à alliage de plomb. Pour ce faire, on verse sur un petit copeau de l'échantillon de plomb introduit dans une éprouvette environ 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré (HCl) et on chauffe jusqu'à ébullition. Si, après quelques minutes, un précipité noir se forme sur le copeau, le plomb est allié à de l'antimoine.

Un second copeau est cuit dans une éprouvette avec 5 cm^3 d'acide nitrique (HNO_3) 2:1 et complètement dissous. Si l'étain est en quantité supérieure à 1% environ, il se forme un trouble blanc insoluble de SnO_2 .

Si les deux essais restent négatifs, c'est-à-dire que le copeau ne se modifie [pas dans l'acide chlorhydrique concentré et que la solution reste claire dans l'acide nitrique, on a affaire à du plomb ordinaire sans alliage. Les petites quantités d'antimoine et d'étain à considérer comme impuretés ne sont pas retenues dans l'étude. Elles seront déterminées par la suite au laboratoire par l'analyse spectrale.

b) Enveloppes

Détermination de l'état de pourriture du jute

Même si, jusqu'ici, on n'a pas trouvé de corrélation entre le degré de pourriture et l'intensité de corrosion on doit continuer à rechercher s'il existe une relation éventuelle entre l'état de l'enveloppe et la nature ou l'intensité de la corrosion. C'est pourquoi le jute à analyser est désigné par un des numéros distinctifs indiqués à la page suivante, selon sa résistance à la rupture.

On détermine la résistance à la traction en rompant un fil de jute sur une balance à ressort. On calcule la moyenne d'au moins trois essais de rupture.

Détermination de la nature du produit d'imprégnation

Se fondant sur divers essais, on a pu constater que des produits d'imprégnation à base de goudron contiennent, contrairement aux produits à base de bitume, des substances anticorrosives et, de ce fait, entravent la corrosion ou tout au moins retardent sa progression. C'est pourquoi il est très utile, dans les cas de corrosion naturelle, de savoir si l'enveloppe de câble considérée, a été imprégnée au goudron ou au bitume.

Ein zweiter Span wird in einem Reagenzglas mit 5 cm³ Salpetersäure (HNO₃) 2:1 gekocht und vollständig aufgelöst. Ist Zinn in Mengen von mehr als etwa 1% vorhanden, bildet sich eine unlösliche weisse Trübung von SnO₂.

Bleiben beide Teste negativ, das heisst, in konzentrierter HCl bleibt der Span blank und in HNO₃ erhält man eine klare Lösung, liegt gewöhnliches, unlegiertes Kabelblei vor. Kleine, als Verunreinigung zu betrachtende Mengen von Sb und Sn werden nicht erfasst. Diese werden später im Laboratorium spektral-analytisch bestimmt.

b) Umhüllungsmaterial

Bestimmen des Zerrottungsgrades der Jute

Wenn auch bisher keine Korrelation zwischen Zerrottungsgrad und Korrosionsstärke gefunden wurde, muss trotzdem weiter verfolgt werden, ob eventuell doch eine Beziehung zwischen dem Zustand der Umhüllung und der Korrosionsart oder Stärke besteht. Es wird daher der zu untersuchenden Jute, je nach ihrer Zerreiissfestigkeit, eine Kennziffer nach folgendem Schema zugeordnet:

Verrottungs-grad	Zustand der Jute
1	Jute in sehr gutem Zustand, kaum zerreiissbar, Zugfestigkeit einer Juteschnur > 10 kg*.
2	Jute in gutem Zustand, schwer zerreiissbar, Zugfestigkeit 5-10 kg*.
3	Jute deutlich verrottet, leicht zerreiissbar, Zugfestigkeit < 5 kg*. Es können vom Kabel noch beliebig lange Stücke abgewickelt werden.
4	Jute stark verrottet, sehr leicht zerreiissbar, kann zerpupft werden. Längere Stücke können nicht mehr gut abgewickelt werden, da die aneinanderklebenden Fasern immer wieder zerreiissen. Kleinere Schnurstücke von ca. 5 cm Länge können aber noch leicht gewonnen werden.
5	Jute total verrottet. Fasern und Schnüre sind kaum mehr zu erkennen. Das Imprägniermaterial und die Jute bilden eine einzige Masse, die je nach Art des Bitumens oder Teers schmierig bis spröde ist. Schnurstücklein können nicht mehr isoliert werden.

Degré de pourriture	Etat du jute
1	jute en très bon état, pouvant être très difficilement rompu, résistance à la traction d'un lacet de jute supérieure à 10 kg*.
2	jute en bon état, pouvant être difficilement rompu, résistance à la traction: 5-10 kg*
3	jute nettement pourri, pouvant être facilement rompu, résistance à la traction inférieure à 5 kg*. On peut encore à volonté détacher du câble de longs bouts de jute.
4	jute très pourri, pouvant être facilement rompu et réduit en charpie. Il est difficile de détacher de longs bouts, les fibres collées les unes aux autres se rompant sans cesse. Mais on peut encore obtenir facilement des petits bouts de lacet de 5 cm de long environ.
5	jute totalement pourri. Les fibres et les fils ne peuvent plus être reconnus. Le matériel d'imprégnation et le jute forment une masse compacte qui est visqueuse ou cassante suivant la nature du bitume ou du goudron. Il n'est plus possible de séparer des petits bouts de lacets.

Pour la détermination, on introduit dans une éprouvette un bout de jute d'un centimètre environ de long ou une quantité correspondante de papier et on y verse environ 5 cm³ de benzol. Si le produit d'imprégnation se décompose instantanément en une solution brune opaque, il s'agit de bitume.

Mais si le produit d'imprégnation se dissout plutôt lentement et que la solution a un aspect jaune brun, transparente, à fluorescence verte, on se trouve en présence de produits d'imprégnation à base de goudron.

De plus, on peut chauffer à la flamme d'un bec Bunsen un petit échantillon et fixer l'odeur qui se dégage. Mais à ce sujet, les produits de goudron anciens et délavés ne se différencient plus d'une façon absolument sûre des bitumes.

En cas de doute, on verse, par la suite au laboratoire, une goutte de chacun des produits d'imprégnation dissous dans du benzol sur du papier de filtre et on compare sous la lampe à rayons ultra-violet leur fluorescence avec celle de bitumes et de solutions de goudrons.

Die Zugfestigkeit wird durch Zerreißen einer Juteschnur an einer Federwaage bestimmt. Es wird das Mittel aus mindestens drei Zerreißproben ermittelt.

Bestimmen der Art des Imprägniermittels

Es konnte anhand verschiedener Versuche festgestellt werden, dass Imprägniermittel aus Teerprodukten, im Gegensatz zu solchen aus Bitumen, korrosionshemmende Stoffe enthalten und dadurch eine Korrosion verhindern oder mindestens ihr Fortschreiten verzögern können. Es ist daher wertvoll, bei natürlichen Korrosionsfällen zu wissen, ob die betreffende Kabelumhüllung mit Teer oder mit Bitumen imprägniert worden war.

Zur Bestimmung wird ein etwa 1 cm langer Juteabschnitt oder eine entsprechende Menge Papier in einem Reagenzglas mit etwa 5 cm³ Benzol übergossen. Löst sich das Imprägniermittel augenblicklich zu einer undurchsichtigen braunen Lösung auf, so handelt es sich um Bitumen.

Löst sich das Imprägniermittel aber eher langsam zu einer gelbbraunen, durchsichtigen, grünlich fluoreszierenden Lösung auf, so liegen Imprägniermittel aus Teerprodukten vor.

Zusätzlich kann eine kleine Probe in der Bunsenflamme erhitzt und der entstehende Geruch festgestellt werden. Dabei lassen sich allerdings alte, ausgewaschene Teerprodukte nicht mehr sicher von Bitumen unterscheiden.

In Zweifelsfällen wird nachher im Laboratorium je ein Tropfen der in Benzol gelösten Imprägniermittel auf Filterpapier gebracht und unter der UV-Lampe ihre Fluoreszenz mit derjenigen von Bitumen und Teerlösungen verglichen.

Bestimmen des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Jute und besonders des darunterliegenden Papiers einer Kabelumhüllung kann als Kriterium dafür betrachtet werden, wie weit jeweils Bodenwasser bis zum Bleimantel vordringen konnten. Zugleich soll mit diesen Bestimmungen ermittelt werden, ob zwischen bituminösen und teerhaltigen Imprägniermitteln Unterschiede in ihrer Emulgierbarkeit mit Wasser bestehen.

Der Wassergehalt lässt sich auf etwa $\pm 10\%$ genau durch zweistündiges Trocknen einer eingewogenen Probe bei 120°C und Bestimmung des Gewichtsverlustes ermitteln. Genauere Werte erhält man mit der Destillationsmethode. Da sie aber für den Feldbetrieb etwas umständlich ist und zuviel Zeit beansprucht, wird sie nur angewendet, wenn Jutematerial vorliegt, das mit einer Masse von öligem Konsistenz imprägniert worden ist, die beim Trocknen bei 120°C leichtflüchtige Bestandteile abgeben würde.

Nach der Trocknungsmethode werden 10 g Jute- oder Papiermaterial auf Schälchen aus Aluminiumfolien mit aufgeprägtem Gewicht eingewogen, während zwei Stunden im Trockenschrank bei 120°C belassen und zurückgewogen. Kann der Trockenschrank wegen zu kurzem Aufenthalt nicht in Betrieb genommen werden, so wägt man die Proben trotz-

Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau du jute et en particulier du papier sous-jacent d'une enveloppe de câble peut être considérée comme critère servant à fixer dans quelle mesure les eaux de sol peuvent pénétrer dans la gaine de plomb. En même temps, ces déterminations permettent de découvrir si, entre les produits d'imprégnation bitumeux et goudronneux, il existe des différences dans leur pouvoir d'émulsion avec l'eau.

La teneur en eau se calcule avec une précision d'environ $\pm 10\%$ par séchage de deux heures d'un échantillon pesé à 120°C et détermination de la perte de poids. On obtient des valeurs plus précises par la méthode de distillation. Mais étant donné qu'elle est quelque peu compliquée pour le service en campagne et qu'elle demande beaucoup de temps, elle ne peut être appliquée que s'il existe du jute qui a été imprégné avec une masse de consistance oléagineuse qui libérerait des particules volatiles lors du séchage à 120°C.

Selon la méthode de séchage, on place 10 grammes de jute ou de papier sur de petites coupes en feuilles d'aluminium avec poids marqué, on les laisse pendant deux heures dans l'étuve à 120°C et on les repèse. Si l'arrêt trop court ne permet pas de faire fonctionner l'étuve, on pèse néanmoins sans retard les échantillons pour éviter qu'une modification ultérieure de leur teneur en eau ne fausse les résultats.

D'après la méthode de distillation, on introduit 10 grammes de matériel d'enveloppe dans un ballon à jauge de 250 cm³ avec 125 cm³ de toluène, on ajoute un corps facilitant l'ébullition, on fixe le tube de débordement vers le refroidisseur et le récipient gradué et on chauffe jusqu'à ébullition à la flamme de gaz le toluène dans le ballon à travers un entonnoir de Babo (fig. 6). Le toluène bouillant à 110°C s'évapore en même temps que l'eau du matériel d'enveloppe; le mélange se condense dans le refroidisseur et se sépare dans le récipient en forme d'éprouvette divisé en $\frac{1}{10}$ de cm³, l'eau plus lourde s'accumule au fond, tandis que le toluène plus léger surnage et retourne dans le ballon de distillation.

c) Analyse de l'eau

Détermination de la valeur pH

Dans 10⁷ litres d'eau très pure, une molécule-gramme d'eau se scinde, à 20°C, en ses ions. La concentration moléculaire en ions H et en ions OH est donc de 10⁻⁷ molécules · l⁻¹. Selon la loi d'action de masse, on a donc:



introduit, on a pour

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

La valeur de 10⁻¹⁴ est désignée comme produit ionique de l'eau et est constante à 22°C. Si, par exemple, la concentration de ions H augmente, la concentration des ions OH diminue.

La valeur pH a été introduite comme unité de grandeur plus pratique pour désigner la concentra-

dem sofort ein und vermeidet dadurch, dass eine nachfolgende Änderung des Wassergehaltes der Proben die Resultate verfälscht.

Nach der Destillationsmethode werden 10 g Hüllmaterial in einem 250-cm³-Schliffkolben mit 150 cm³ Toluol übergossen, Siedesteine zugesetzt, das Überlaufrohr zum Kühler und zur graduierten Vorlage aufgesteckt und das Toluol im Kolben über einem Babo-Trichter mit der Gasflamme zum Sieden erhitzt (Fig. 6). Das bei 110° C siedende Toluol verdampft zugleich mit dem Wasser des Hüllmaterials. Das Gemisch kondensiert dann im Kühler und trennt sich in der reagenzglasförmigen, in 1/10 cm³ geteilten Vorlage, wobei das schwerere Wasser sich unten ansammelt, während das leichtere Toluol sich überschichtet und oben wieder in den Siedekolben überläuft.

c) Wasseranalyse

Bestimmen des pH-Wertes

In 10⁷ Litern reinsten Wassers ist bei 20° C ein Grammoll Wasser in seine Ionen gespalten. Die molare Konzentration an H-Ionen und an OH-Ionen beträgt somit 10⁻⁷ Mol · l⁻¹. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt daher:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

eingesetzt erhält man für

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

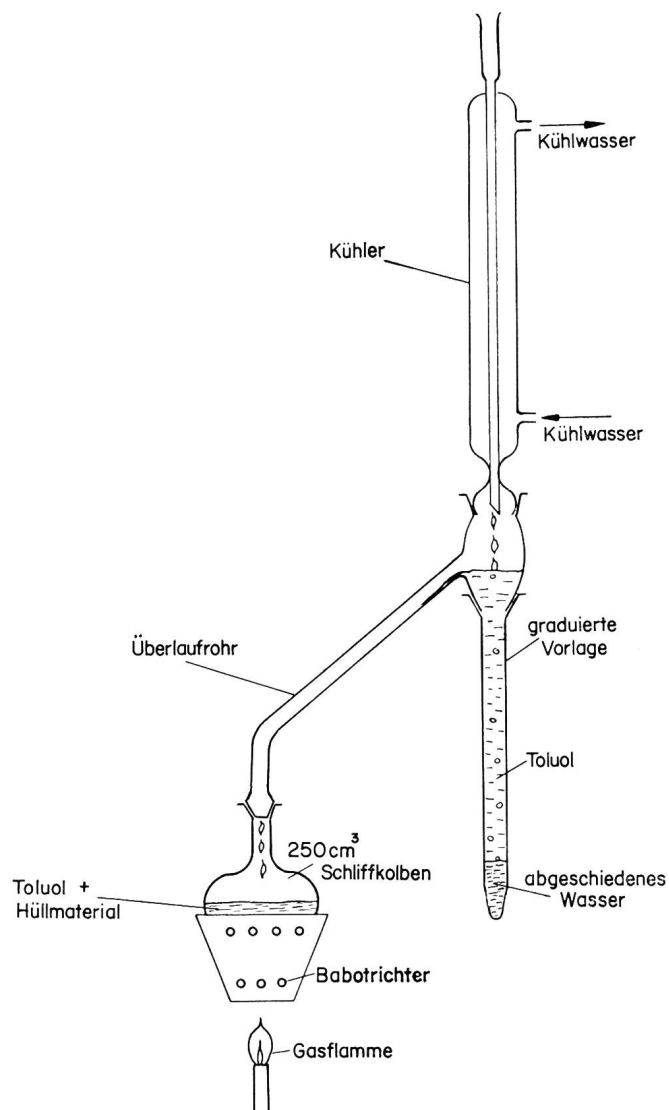
Der Wert von 10⁻¹⁴ wird als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet und ist bei 22° C konstant. Wird zum Beispiel die H-Ionen-Konzentration vergrößert, so verringert sich entsprechend die Konzentration der OH-Ionen.

Als übersichtlichere Grösse für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration wurde der pH-Wert eingeführt. Dieser entspricht dem Logarithmus der H-Ionen-Konzentration multipliziert mit -1. Ein Wert von pH 7 entspricht dann einer neutralen Reaktion. Ist der pH-Wert kleiner als 7, so liegt eine saure Lösung vor, während ein Wert über 7 eine alkalische Reaktion der Lösung bedeutet.

pH-Werte lassen sich nach verschiedenen Methoden messen. Allgemein werden heute elektrometrische Verfahren angewandt, wobei die Messung mit der sogenannten Glaselektrode am verbreitetsten ist. Auch wir verwenden für unsere Feldmessungen eine Glaselektrode. Auf die Funktionsweise einer solchen soll hier nicht näher eingetreten werden. Immerhin kann gesagt werden, dass sie aus einer in eine kugelförmige Glasmembran eingeschlossenen Redoxelektrode besteht. Diese pH-abhängige Elektrode folgt weitgehend dem *Nernstschen* Gesetz. Einer pH-Einheit kommen Potentialunterschiede von 58 mV zu. Ihr Grundpotential ist jedoch infolge des bei ihr auftretenden sogenannten Asymmetriepotentials nicht genau definiert. Sie verlangt daher vor jeder Messung eine Eichung mit einer Pufferlösung von bekanntem pH-Wert.

Für die praktische pH-Messung benötigt man noch eine Bezugslektrode. Meistens dient hiezu eine Hg/

tion des Ions d'hydrogène. Elle correspond au logarithme de la concentration des ions H multiplié par -1. Une valeur de pH 7 équivaut donc à une réaction neutre. Si la valeur pH est inférieure à 7, la solution est acide, tandis qu'une valeur supérieure à 7 indique une réaction alcaline.



Légende: Kühlwasser = Eau de refroidissement
 graduierte Vorlage = Récipient gradué
 Überlaufrohr = Tube de débordement
 Toluol + Hüllmaterial = toluène + matériel d'enveloppe
 abgeschiedenes Wasser = Eau résultant de la séparation de la combinaison eau/toluène
 Gasflamme = flamme de gaz
 Kühler = Refroidisseur
 Toluol = Toluène
 Babotrichter = Entonnoir de Babo
 250 m³ Schliffkolben = Ballon à jauge de 250 cm³

Fig. 6. Skizze einer Apparatur zur Bestimmung des Wassergehaltes in Hüllmaterial nach der Destillationsmethode
 Dessin d'un dispositif servant à déterminer la teneur en eau du matériel d'enveloppe selon la méthode de distillation

On mesure les valeurs pH selon diverses méthodes. En général, on applique actuellement des procédés électrométriques, la mesure avec l'électrode de verre étant la plus répandue. Nous employons aussi une électrode de verre pour nos mesures dans le terrain. Nous n'entrerons pas plus en détail ici sur le fonctionnement de cette électrode. Nous pouvons néanmoins dire qu'elle se compose d'une électrode redox enfermée dans une membrane de verre sphérique.

Hg-Elektrode (Kalomelelektrode). Wegen dem sehr hohen elektrischen Widerstand (100...1000 MΩ) einer Glaselektrode muss zur Messung der Potentiale ein Röhrenvoltmeter mit sehr hohem Eingangswiderstand herangezogen werden.

Oschon bis jetzt keine Abhängigkeit der Bleikabelkorrosion vom pH-Wert der Umgebung gefunden werden konnte, wurde immerhin festgestellt, dass normalerweise die im Zoreskanalinhalt gemessenen Werte gegenüber denjenigen der umgebenden Böden um einige Zehntel niedriger (saurer) sind. Es ist möglich, dass dies von bakteriellen Abbauprodukten des organischen Hüllmaterials herrührt.

Bestimmen des rH-Wertes

Oxydations- und Reduktionsvorgänge nehmen in der Chemie einen bedeutenden Platz ein. Beide Vorgänge sind immer miteinander verknüpft, das heisst wenn ein Stoff oxydiert wird, so wird ein anderer reduziert und umgekehrt. Man spricht in einem solchen Fall von einem Redoxsystem.

Taucht man in ein solches System eine Edelmetallelektrode ein, so nimmt diese gegenüber der Lösung ein definiertes Potential an, das als sogenanntes Redoxpotential bezeichnet wird. Zur Messung des Redoxpotentials benötigt man noch eine Bezugselektrode. Wir verwenden hierfür eine Ag/AgCl-Elektrode, die gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode ein konstantes Potential von +206 mV annimmt.

Um die Reduktions- bzw. Oxydationskraft eines Systems zu beurteilen, führte Clark den sogenannten rH-Wert ein. Der rH-Wert entspricht dem Logarithmus des hypothetischen Wasserstoffdrucks multipliziert mit -1. Zwischen dem Redoxpotential in Volt und dem rH-Wert besteht die Beziehung, dass jeder rH-Einheit ein Unterschied von 0,029 Volt im Redoxpotential entspricht. Zudem ist das Redoxpotential vom pH-Wert abhängig, und zwar bildet sich je pH-Einheit ein Potentialunterschied von 0,058 Volt. Daraus ergibt sich folgende einfache Beziehung:

$$rH = \frac{E + 0,058 \cdot pH}{0,029}$$

Ein rH-Wert 0 entspricht einer Reduktionswirkung von aktiviertem Wasserstoff unter Atmosphärendruck und ein solcher von rH 42 einer Oxydationswirkung von aktiviertem Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Als Neutralpunkt gilt der rH-Wert 28,3, das heisst, ein System mit diesem Wert wirkt weder reduzierend noch oxydierend.

Das Redoxpotential muss stets an Ort und Stelle gemessen werden, da es sich beim Umrühren und Schütteln des betreffenden Wassers in der Probeflasche durch Gasaustausch sofort verändert.

Bis heute konnten wir zwar keinen direkten Einfluss des rH-Wertes auf den Korrosionszustand der Bleimäntel beobachten, es ist aber gut möglich, dass in gewissen Fällen Wässer mit extremen rH-Werten korrosiv wirken können.

Cette électrode dépendante de pH obéit à la loi de Nernst. Des différences de potentiel de 58 mV sont attribuées à une unité pH. Son potentiel fondamental n'est toutefois pas exactement défini, du fait du potentiel dit d'asymétrie qui y apparaît. C'est pourquoi elle exige, avant chaque mesure, un étalonnage avec une solution de tampon de valeur pH connue.

Pour mesurer pratiquement la valeur pH, on a encore besoin d'une électrode de comparaison. On se sert généralement à cet effet d'une électrode Hg/Hg⁺ (électrode en calomel). Vu la résistance électrique très élevée (100...1000 MΩ) d'une électrode de verre, il faut avoir recours, pour mesurer les potentiels, à un voltmètre à lampes avec résistance d'entrée très élevée.

Bien que, jusqu'ici, on n'ait trouvé aucune dépendance de la corrosion des câbles sous plomb de la valeur pH du voisinage, on a néanmoins constaté que, normalement, les valeurs mesurées dans le contenu des caniveaux en fer zorès sont inférieures (acide) de quelques dixièmes à celles des terrains environnants. Il est possible que cela provienne des produits de destruction bactériens de l'enveloppe organique.

Détermination de la valeur rH

Les processus d'oxydation et de réduction occupent en chimie une place importante. Ces deux processus sont toujours étroitement liés l'un à l'autre, c'est-à-dire que lorsqu'une substance est oxydée, une autre est réduite et inversement. On parle en pareil cas d'un système redox.

Une électrode en métal précieux est-elle plongée dans un système de ce genre, elle prend, par rapport à la solution, un potentiel défini qui est désigné par potentiel redox. Pour mesurer le potentiel redox, il est nécessaire d'avoir encore une électrode de comparaison. Nous utilisons à cet effet une électrode Ag/AgCl qui, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, accuse un potentiel constant de + 206 mV.

Pour juger la puissance de réduction ou d'oxydation, Clark a introduit la valeur rH. La valeur rH correspond au logarithme de la pression d'hydrogène hypothétique multiplié par - 1. Entre le potentiel redox en volts et la valeur rH, il existe la relation: une différence de 0,029 volt en potentiel redox correspond à chaque unité rH. En outre, le potentiel redox dépend de la valeur pH et une différence de potentiel de 0,058 volt se constitue pour chaque unité pH. Il en résulte la relation simple:

$$rH = \frac{E + 0,058 \cdot pH}{0,029}$$

Une valeur rH 0 correspond à un effet de réduction d'hydrogène activé sous pression atmosphérique et une valeur rH 42 à un effet d'oxydation d'oxygène activé sous pression atmosphérique. La valeur rH 28,3 équivaut au point neutre, c'est-à-dire qu'un système ayant cette valeur n'est ni réducteur, ni oxydant.

Bestimmen des spezifischen Widerstandes

Der spezifische Widerstand eines Wassers, ausgedrückt in Ωcm ist ein Mass für dessen Gehalt an gelösten anorganischen Stoffen. Die Grösse des spezifischen Widerstandes ist aber nicht nur von der Salzkonzentration des Wassers abhängig, sondern auch von der Art der gelösten Stoffe. Da aber in normalen Wässern der Kalkgehalt den überwiegenden Anteil aller gelösten Salze ausmacht, kann nach einer auf Grund einer grossen Anzahl von Analysen gefundenen, empirischen Annäherungsformel auf ihre ungefähr zu erwartende Gesamthärte geschlossen werden. Ist nun die nach der Formel

$$\frac{59000}{\text{gemessener spez. Widerstand in } \Omega\text{cm}} = \text{° fr. H.}$$

zu erwartende Gesamthärte viel grösser als die wirkliche Härte, so kann dies ein Hinweis dafür sein, dass noch wesentliche Mengen anderer, eventuell korrosiv wirkender Stoffe anwesend sind.

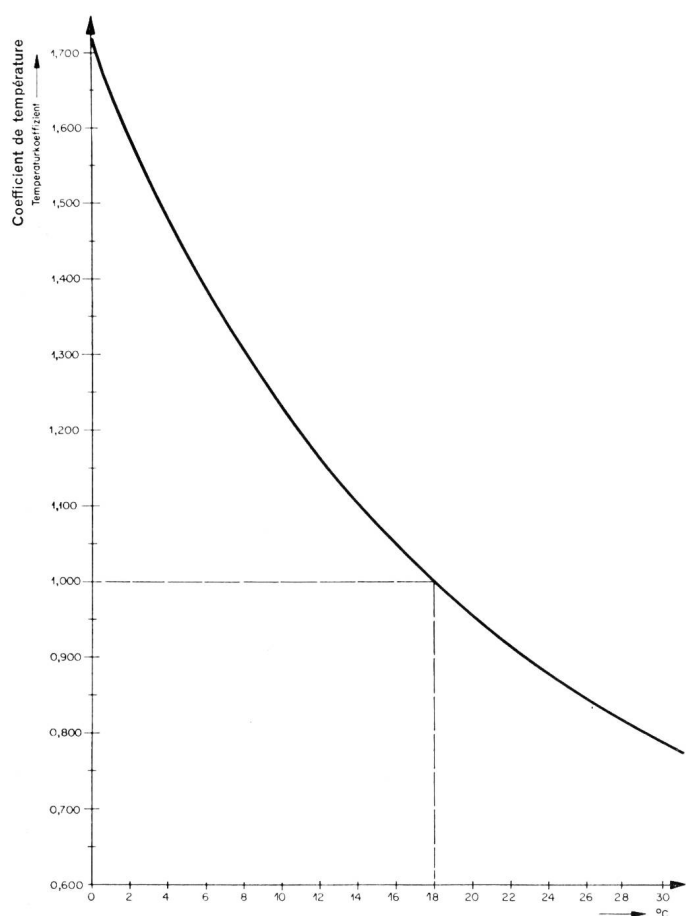


Fig. 7. Kurve zur Ermittlung des Temperaturkorrekturfaktors für die Messung des spezifischen Widerstandes von Wässern

Courbe destinée à calculer le facteur de correction de température, pour la mesure de la résistance spécifique des eaux

Gemessen wird der spezifische Widerstand mit einer in das zu prüfende Wasser eingetauchten Elektrode, bestehend aus zwei platinieren Platinblechen von je 1 cm^2 Oberfläche, die in etwa 1 cm Abstand voneinander entfernt in ein offenes Glasrohr

Le potentiel redox doit toujours être mesuré sur place, étant donné qu'il se modifie instantanément par l'échange de gaz lorsque l'eau est agitée dans le flacon d'essai.

Jusqu'ici, nous n'avons à vrai dire pas pu observer d'influence directe de la valeur rH sur l'état de corrosion des gaines de plomb, mais il est bien possible que, dans certains cas, des eaux ayant des valeurs rH extrêmes ont un effet corrosif.

Détermination de la résistance spécifique

La résistance spécifique d'une eau, exprimée en ohms-centimètre, sert à mesurer la teneur en substances anorganiques dissoutes. L'importance de la résistance spécifique ne dépend pas seulement de la concentration saline de l'eau, mais aussi de la nature des substances dissoutes. Etant donné que, dans des eaux normales, la teneur en chaux est la partie essentielle de tous les sels dissous, on peut conclure à leur dureté totale à laquelle il faut à peu près s'attendre d'après une formule d'approximation empirique trouvée à la suite d'un grand nombre d'analyses. Si la dureté totale à atteindre est, d'après la formule

$$\frac{59\ 000}{\text{résistance spécifique mesurée en } \Omega\text{cm}} = \text{° de dureté}$$

française, beaucoup plus grande que la dureté réelle, cela peut être une indication qu'il y a encore d'importantes quantités d'autres matières éventuellement corrosives.

La résistance spécifique est mesurée avec une électrode plongée dans l'eau à analyser, qui se compose de deux lames de platine d'un centimètre carré de surface et qui sont montées dans un tube de verre ouvert à une distance d'environ 1 cm l'une de l'autre. Comme instrument de mesure de la résistance, nous employons un philosophe avec un émetteur de fréquences de 1000 Hz . La résistance spécifique dépendant de la température, il faut corriger à 18° C la valeur lue d'après la courbe reproduite à la figure 7 [6].

L'électrode possède, en outre, une constante de la cellule qui est déterminée par un étalonnage unique avec une solution de sulfate de calcium saturée de résistance spécifique connue. La résistance spécifique à 18° C se calcule à partir de la résistance mesurée, multipliée par la constante de la cellule et divisée par le facteur de correction de température nécessaire.

Détermination de la dureté totale

La dureté d'une eau est déterminée par sa teneur en sels alcalino-terreux. Etant donné que, des sels alcalino-terreux que l'on rencontre, ceux de calcium et plus particulièrement ceux de carbonate de calcium sont de loin les plus nombreux, la dureté s'exprime en parties de carbonate de calcium. Si une eau contient une partie de carbonate de calcium dans $100\ 000$ parties, on parle d'un degré de dureté française. En de nombreux endroits, les degrés de dureté allemande sont aussi en usage. Ils indiquent des parties d'oxyde de calcium dans $100\ 000$ parties d'eau. En d'autres termes, cela signifie:

montiert sind. Als Widerstandsmessinstrument verwenden wir ein Philoskop mit einem 1000-Hz-Frequenzgeber. Da der spezifische Widerstand temperaturabhängig ist, muss der abgelesene Wert nach der in Figur 7 wiedergegebenen Kurve [6] auf 18°C korrigiert werden.

Die Elektrode besitzt zudem eine Zellenkonstante, die durch eine einmalige Eichung mit einer gesättigten Kalziumsulfatlösung von bekanntem spezifischen Widerstand bestimmt wird. Der spezifische Widerstand bei 18°C errechnet sich nun aus dem gemessenen Widerstand multipliziert mit der Zellenkonstante und dividiert durch den entsprechenden Temperaturkorrekturfaktor.

Bestimmen der Gesamthärte

Die Härte eines Wassers wird durch dessen Gehalt an Erdalkalisalzen bestimmt. Da von den vorkommenden Erdalkalisalzen die des Kalziums, und zwar des Kalziumkarbonates weitaus vorwiegen, wird die Härte in Teilen Kalziumkarbonat ausgedrückt. Enthält ein Wasser in 100 000 Teilen 1 Teil Kalziumkarbonat so spricht man von 1 Grad französischer Härte. Vielerorts sind auch sogenannte deutsche Härtegrade gebräuchlich. Diese geben Teile Kalziumoxyd in 100 000 Teilen Wasser an. Anders ausgedrückt, entspricht:

1° fr.H. = 10 mg CaCO₃ in 1 Liter Wasser

1° dH = 10 mg CaO in 1 Liter Wasser

Auf Grund ihrer Molekulargewichtsverhältnisse von CaCO₃: CaO = 100,1:56,08 entspricht:

1° fr.H. = 0,56° dH oder 1° dH = 1,785° fr.H.

Auch wenn Magnesiumsalze vorhanden sind, drückt man diese in äquivalenten Mengen CaCO₃ oder CaO aus. Der dadurch verursachte Fehler kann vernachlässigt werden, weil die Mg-Salze gegenüber den Ca-Salzen nur in kleinen Mengen vorkommen.

Wird Wasser erhitzt, so zersetzt sich das als Kalziumbikarbonat gelöste Ca-Salz unter Abgabe von Kohlendioxidgas und Ausflocken von festem Kalziumkarbonat, während das als Kalziumsulfat gelöste Kalziumsalz in Lösung bleibt.

Man unterscheidet daher:

die temporäre, vorübergehende oder Karbonathärte (die beim Kochen verschwindet)

die permanente, bleibende oder Sulfathärte und die Gesamthärte als Summe der Karbonat- und der Sulfathärte.

Wir bestimmen im Feld nur die Gesamthärte, das heisst die Summe aller vorhandenen Kalzium- und Magnesiumsalze. Am einfachsten und sichersten lässt sich diese mit Hilfe des komplexometrischen Verfahrens nach Schwarzenbach bestimmen. Kalzium- und Magnesiumsalze bilden mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) innere Komplexsalze. Zuerst wird das Kalzium-, dann das Magnesiumion gebunden. Der Endpunkt dieser Umsetzung wird durch Eriochromschwarz T, einem auf Mg-Ionen spezifischen Indikator angezeigt. Die Reaktion erfordert einen pH-Wert von 10, der durch

1 degré de dureté française = 10 mg de CaCO₃
dans 1 litre d'eau.

1 degré de dureté allemande = 10 mg de CaO
dans 1 litre d'eau.

D'après leurs rapports en poids moléculaire de

CaCO₃: CaO = 100,1: 56,08 correspond à:

1 degré de dureté française = 0,56° de dureté allemande = 1,785° de dureté française.

Même s'il existe des sels de magnésium, on les exprime en quantités équivalentes de CaCO₃ ou CaO. L'erreur qui en résulte peut être négligée, du fait que les sels de magnésium ne se rencontrent, par rapport aux sels de calcium, qu'en faibles quantités.

Lorsqu'on chauffe l'eau, le sel de calcium dissous comme bicarbonate de calcium se décompose en dégageant du gaz carbonique et en faisant des flocons de carbonate de calcium solide, tandis que le sel de calcium dissous comme sulfate de calcium reste dans la solution.

C'est pourquoi on distingue:

la dureté temporaire, passagère ou de carbonate (qui disparaît à la cuisson),

la dureté permanente, persistante ou de sulfate et la dureté totale qui est la somme de la dureté du carbonate et de celle du sulfate.

Dans le terrain, nous ne déterminons que la dureté totale, c'est-à-dire la somme de tous les sels de calcium et de magnésium existants, qui s'obtiennent de la façon la plus simple et la plus sûre à l'aide de la méthode complexométrique selon Schwarzenbach. Les sels de calcium et de magnésium forment avec le disodium-éthylène-diamine-tétraacétique (complexe III) des sels complexes internes. La fin de cette réaction est indiquée par l'ériochrome T, un indicateur spécifique sur ions de magnésium. La réaction exige une valeur pH de 10 qui est obtenue par l'adjonction d'un tampon de chlorure d'ammonium-ammoniac. Pour que des perturbations dues à des ions métalliques lourds soient exclues, quelques gouttes de solutions à dix pour cent de sulfure de sodium et de cyanure de potassium sont ajoutées.

Pour déterminer la teneur, on mélange 100 cm³ de l'eau à analyser avec une pointe de spatule d'ériochrome et environ 100 milligrammes de complexe magnésium (pour le cas où l'eau ne contiendrait pas d'ions de magnésium), puis on ajoute 5 cm³ de solution de tampon, on chauffe à 50° C et on titre immédiatement avec une solution complexe de 0,02 m réglée jusqu'au passage de couleur de lie de vin à bleu. 1 cm³ de la solution complexe utilisée correspond alors à 2° de dureté française ou 1,12° de dureté allemande.

Détermination de la teneur en nitrate

Les résultats de nombreux essais en laboratoire et les observations faites sur ces cas de corrosions naturelles permettent de conclure qu'il y a lieu d'attribuer une importance primordiale à la teneur en nitrate des sols et des eaux de sol. C'est pourquoi nous avons

Zugabe eines Ammonchlorid-Ammoniakpuffers erhalten wird. Um Störungen durch Schwermetallionen auszuschalten, werden einige Tropfen zehnpromzentiger Lösungen von Natriumsulfid und Kaliumcyanid zugegeben.

Zur Bestimmung werden 100 cm³ des zu prüfenden Wassers mit einer Spatelspitze Eriochromschwarz und etwa 100 mg Magnesiumkomplexzusatz (für den Fall, dass im Wasser keine Mg-Ionen vorhanden wären) vermischt, 5 cm³ Pufferlösung zugesetzt, auf 50° C erwärmt und sofort mit einer eingestellten 0,02 m Komplexonlösung bis zum Farbumschlag von weinrot nach blau titriert. 1 cm³ der verbrauchten Komplexonlösung entspricht dann 2° fr.H. oder 1,12° dH.

Bestimmen des Nitratgehaltes

Aus den Ergebnissen vieler Laborversuche und aus Beobachtungen an natürlichen Korrosionsfällen ist zu schliessen, dass dem Nitratgehalt der Böden und Bodenwässer eine wesentliche Bedeutung zukommt. Wir haben daher eine kolorimetrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die es erlaubt, Nitratgehalte im Feld mit einer Streuung von $\pm 10\%$ zu bestimmen [7].

Nitrate erzeugen mit Diphenylamin in Schwefelsäure eine blaue Färbung. Es entsteht dabei durch Oxydation ein Salz von Diphenylbenzidin, wobei die Oxydation stufenweise vom Diphenylamin über das farblose Diphenylbenzidin zum blauen Alkalisalz führt. Da also die Reaktion auf Oxydation beruht, dürfen andere stark oxydierende Stoffe nicht vorhanden sein, was auch bedeutet, dass die Methode nicht sehr spezifisch ist.

Die Ausführung der Bestimmung ist gegenüber dem früher beschriebenen Verfahren [7] insofern abgeändert worden, als das Kaliumchlorid nicht mehr als gesättigte Lösung, sondern in fester Form zugesetzt wird. Der Grund dieser Änderung wird weiter unten, bei der Beschreibung der Nitratbestimmung in den Erdproben, angeführt.

In einem Reagenzglas gibt man zu genau 1 cm³ des zu prüfenden Wassers etwa 50 mg festes Kaliumchlorid und lässt unter Umschütteln aus einer Pipette genau 5 cm³ Diphenylaminreagens zufließen. Die Lösung wird dann während einer Stunde (± 2 Min) in einem Wasserbad von 30° C ($\pm 1^\circ$ C) stehen gelassen. Nachher giesst man die Lösung in eine 5-cm³-Küvette und bestimmt sofort die Intensität der entstandenen Blaufärbung gegen ein Filter von 560 m μ mit Hilfe eines photoelektrischen Kolorimeters.

Um Störungen zu erkennen, wird nach Zugabe einer bekannten Nitratmenge zugleich eine zweite Bestimmung angesetzt:

In einem Messkölbchen von 25 cm³ Inhalt verdünnt man 1,25 g KCl und genau 0,5 cm³ einer $\frac{1}{100}$ -m-Kaliumnitratlösung mit dem zu prüfenden Wasser. In dieser Lösung wird, wie beschrieben, der Nitratgehalt bestimmt, der dann um 12 mg/Liter höher sein muss als bei der Bestimmung ohne Zusatz.

mis au point une méthode de détermination colorimétrique qui détermine en campagne des teneurs en nitrate avec des fuites de ± 10 [7].

Les nitrates produisent avec la diphenylamine dissoute dans de l'acide sulfurique une coloration bleue intense. L'oxydation engendre un sel de diphenylbenzidine, en passant successivement de la diphenylamine à la diphenylbenzidine incolore et au sel alcalin bleu. La réaction reposant sur l'oxydation, d'autres substances très oxydées ne peuvent pas exister, ce qui revient à dire que la méthode n'est pas très spécifique.

Contrairement à la façon de procéder décrite antérieurement [7], on a modifié la détermination en ce sens que le chlorure de potassium n'est plus ajouté comme solution saturée, mais sous forme solide. Le motif de cette modification est indiqué plus loin sous la description de la détermination du nitrate dans les échantillons de terre.

Dans une éprouvette, on ajoute à un cm³ précis de l'eau à analyser environ 50 mg de chlorure de potassium solide et, en agitant l'éprouvette, on fait couler d'une pipette environ 5 cm³ de réactif de diphenylamine. La solution est ensuite laissée pendant une heure (\pm deux minutes) au bain-marie à 30° C ($\pm 1^\circ$ C). Sur ce, on verse la solution dans un bassin de 5 cm³ et on détermine immédiatement l'intensité de la coloration bleue produite sur un filtre de 560 m μ à l'aide d'un colorimètre photoélectrique.

Pour reconnaître les perturbations, on procède simultanément, après adjonction d'une quantité de nitrate connue, à une deuxième détermination:

Dans un ballon à jauge de 25 cm³, on dilue 1,25 g de chlorure de potassium et exactement 0,5 cm³ d'une solution de nitrate de potasse à $\frac{1}{100}$ m avec l'eau à analyser. Dans cette solution, on détermine, comme décrit, la teneur en nitrate qui doit être de 12 mg par litre plus élevée que lors de la détermination sans adjonction.

D'après une courbe étalon obtenue préalablement (fig. 8), on peut conclure directement à la teneur en nitrate en milligrammes par litre d'après la densité optique mesurée de la coloration. (Limite de la détermination inférieure = 1 mg par litre).

Détermination de la teneur en silicate

Nous déterminons la teneur en silicate des échantillons d'eau, du fait que la littérature est toujours d'avis que les eaux naturelles sont moins agressives sur le plomb que l'eau distillée parce qu'elles contiennent plus ou moins de silicate. Les essais que nous avons faits en laboratoire n'ont donné jusqu'ici aucun résultat probant. C'est pourquoi il est d'autant plus important de connaître la teneur en silicate des eaux dans les cas de corrosions naturelles.

Pour déterminer la teneur en silicate, nous avons modifié un procédé colorimétrique selon Lange [8], qui peut être appliqué même en présence de phosphates. Les silicates et les phosphates se combinent avec le molybdate d'ammonium en molybdate de

Auf Grund einer vorher ermittelten Eichkurve (Fig. 8) kann aus der gemessenen optischen Dichte der Färbung direkt auf den Nitratgehalt in mg/Liter geschlossen werden (untere Erfassungsgrenze = 1 mg/Liter).

Bestimmen des Silikatgehaltes

Wir bestimmen den Silikatgehalt der Wasserproben, weil in der Literatur immer wieder die Meinung vertreten wird, natürliche Wässer seien deshalb weniger aggressiv auf Blei als destilliertes Wasser, weil sie stets mehr oder weniger silikathaltig seien. Unsere Laborversuche führten bisher allerdings nicht zu einem entsprechenden Ergebnis. Umso wichtiger ist es daher, bei natürlichen Korrosionsfällen den Silikatgehalt der vorhandenen Wässer zu kennen.

Zur Bestimmung des Silikatgehaltes haben wir ein kolorimetrisches Verfahren nach Lange [8] modifiziert, das auch bei Anwesenheit von Phosphaten angewandt werden kann. Silikate und Phosphate setzen sich mit Ammoniummolybdat zu Siliziummolybdat beziehungsweise Phosphormolybdat um, wobei beide durch geeignete Reduktionsmittel in die stark gefärbten Molybdänblau-Verbindungen überführt werden können. Da aber Siliziummolybdänblau sich in alkalischer Lösung bildet, während zur Bildung von Phosphormolybdänblau ein stark saures Milieu erforderlich ist, können Silikate und Phosphate nach prinzipiell gleichen Verfahren nebeneinander bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Silikatgehaltes werden 5 cm³ des zu untersuchenden Wassers in einem Reagensglas der Reihe nach mit 1 cm³ 5%iger Ammoniummolybdatlösung, 0,1 cm³ konzentrierter Salzsäure, 1 cm³ 25%ige Ammoniumzitratlösung und 0,5 cm³ einer in 25%igem Ammoniak gesättigten Natriumbisulfidlösung zugesetzt. Nach jedem Zusatz wird umgeschüttelt und 1–2 Minuten gewartet. Dann wird die Lösung in einem Wasserbad bei 30° C während etwa 30 Minuten stehen gelassen und anschliessend in einer 5-cm³-Küvette gegen ein Filter von 560 m μ kolorimetriert.

Mit Hilfe der vorher bestimmten Eichkurven (Fig. 9) kann der SiO₂-Gehalt direkt in mg SiO₂/Liter Wasser abgelesen werden (untere Erfassungsgrenze = 1 mg SiO₂/Liter).

Bestimmen des Phosphatgehaltes

Es ist denkbar, dass natürlich vorkommende Phosphate in Bodenwässern deren Aggressivität auf Blei vermindern könnten. Vorläufig fehlen uns zwar entsprechende Hinweise. Die Bestimmung der Phosphatgehalte bei Felduntersuchungen kann daher vielleicht entsprechende Anhaltspunkte liefern.

Zur Bestimmung werden 5 cm³ des zu untersuchenden Wassers im Reagensglas mit 1 cm³ einer schwefelsauren Ammoniummolybdatlösung versetzt, etwa 0,2 g einer Reduktionspulvermischung zugegeben, geschüttelt und im Wasserbad von 30° C während einer Stunde stehen gelassen. Aus der gegen ein Filter von 560 μ m gemessenen Intensität der Blaufärbung kann

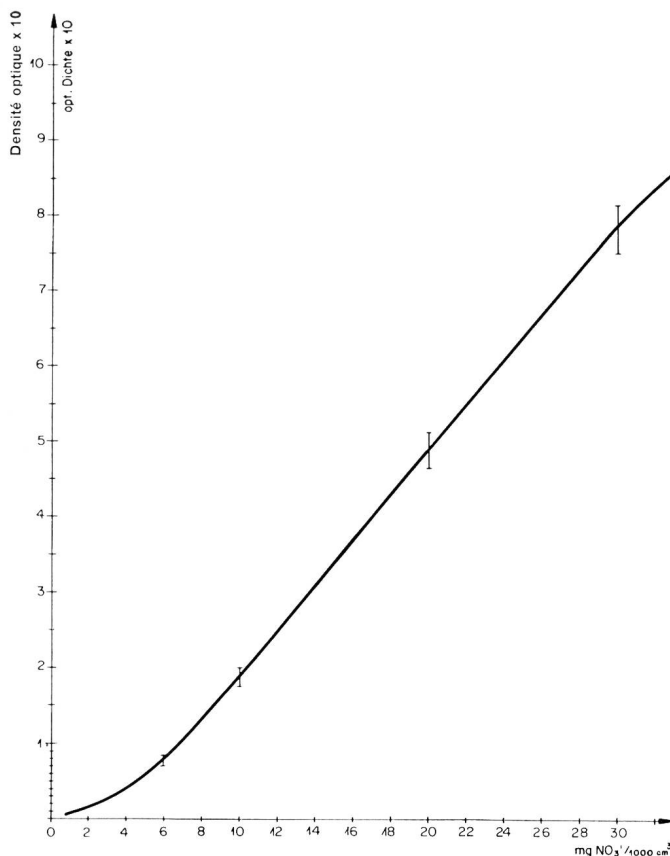


Fig. 8. Eichkurve zur kolorimetrischen Bestimmung von Nitraten mit Diphenylaminreagens. Die optische Dichte der sich bildenden Blaufärbung nimmt mit steigendem Nitratgehalt zu

Courbe étalon pour la détermination colorimétrique de nitrates avec réactif de diphénylamine. La densité optique de la coloration bleue qui se forme augmente au fur et à mesure que la teneur en nitrate croît

silicium ou en molybdate de phosphore, les deux pouvant être transformés par des produits de réduction appropriés en combinaisons bleues de molybdène très colorées. Etant donné que le bleu de molybdène de silicium se forme en solution alcaline, tandis que, pour former le bleu de molybdène de phosphore, il est nécessaire d'avoir un milieu fortement acide, les silicates et les phosphates peuvent être déterminés simultanément selon les mêmes procédés de principe.

Nous déterminons la teneur en silicate, en versant 5 cm³ de l'eau à analyser dans une éprouvette et en ajoutant 1 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium à 5%, 0,1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 1 cm³ d'une solution de citrate d'ammonium à 25 % et 0,5 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium saturée dans de l'ammoniaque à 25%. Après chaque adjonction, on agite l'éprouvette et on attend 1 à 2 minutes. Ensuite, on laisse la solution dans un bain-marie à 30° C pendant environ 30 minutes et, pour terminer, on mesure au colorimètre sur un filtre de 560 m μ dans un bassin de 5 cm³.

A l'aide des courbes étalon déterminées préalablement (fig. 9), on peut lire directement la teneur en silicate en mg de silicate par litre d'eau. (Limite de la détermination inférieure = 1 mg par litre.)

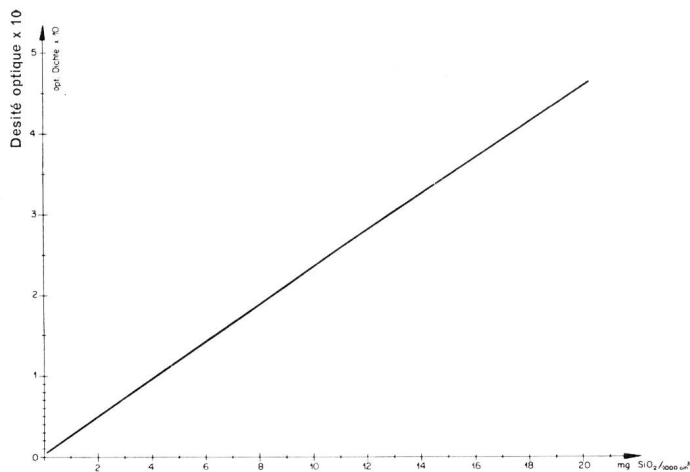


Fig. 9. Eichkurve zur kolorimetrischen Bestimmung des Silikatgehaltes. Die Intensität der sich bildenden Blaufärbung ist vom Silikatgehalt abhängig
 Courbe étalon pour la détermination colorimétrique de la teneur en silicate. L'intensité de la coloration bleue qui se forme dépend de la teneur en silicate

anhand einer Eichkurve (Fig. 10) direkt auf den P_2O_5 Gehalt in mg/Liter geschlossen werden (untere Erfassungsgrenze = 1 mg/Liter).

Bestimmen der freien Kohlensäure

Korrosionsversuche im Labor zeigten, dass die Anwesenheit von freier Kohlensäure (CO_2) unter gewissen Umständen die Korrosion von Blei beeinflussen kann. Wir bestimmen daher den Gehalt an freier CO_2 auch in den bei natürlichen Korrosionsfällen anzutreffenden Wässern, sofern davon in genügenden Mengen zur Verfügung stehen. Die Bestimmung wird auch nur dann ausgeführt, wenn dies sofort nach der Probenahme möglich ist, da sich der CO_2 -Gehalt nachher rasch ändert.

Die Gesamtmenge der freien Kohlensäure kann direkt durch Titration mit $1/50$ n Natronlauge bestimmt [6] werden, wobei störende Stoffe durch Zusatz von Kaliumnatriumtartrat unwirksam gemacht werden.

100 cm^3 des zu untersuchenden Wassers werden in einem *Erlenmeyer*-Kolben mit 1 cm^3 einer 50%igen Seignettesalzlösung versetzt und mit $1/50$ n NaOH gegen Phenolphthalein titriert, bis eine deutlich sichtbare Rosafärbung mindestens drei Minuten bestehen bleibt.

1 cm^3 verbrauchte $1/50$ n NaOH entspricht 0,88 mg CO_2 . Bei der Berechnung auf 1 Liter muss die verwendete Wassermenge berücksichtigt werden.

Nachweis von Ammoniumionen

In einzelnen Fällen muss eventuell nachgewiesen werden, ob Bodenwasser vorliegen, die durch häusliche Abwässer verunreinigt sind. Da in Abwässern stets verhältnismässig viele ammoniumhaltige Stoffe vorhanden sind, kann mit Hilfe des Ammoniaknachweises festgestellt werden, ob mit solchen zu rechnen ist.

Eine alkalische Kaliummercurijodidlösung fällt aus ammoniumhaltigen Lösungen Ammoniumquecksilberoxydjodid aus, wodurch je nach Ammoniakge-

Détermination de la teneur en phosphate

On peut se représenter que les phosphates se trouvant naturellement dans les eaux de sol pourraient diminuer leur agressivité sur le plomb. Mais les renseignements nécessaires nous manquent momentanément. C'est pourquoi la détermination de la teneur en phosphate lors d'analyses en campagne peut peut-être nous fournir les données indispensables.

Pour la détermination, on verse 5 cm^3 de l'eau à analyser dans l'éprouvette avec 1 cm^3 d'une solution de molybdate d'ammonium sulfurée; on y ajoute 0,2 g d'un mélange de poudre de réduction, on agite et on laisse cette solution au bain-marie à 30° C pendant une heure. De l'intensité de la coloration bleue, mesurée sur un filtre de 560 $m\mu$, on peut directement conclure à la teneur en phosphate en mg par litre, d'après une courbe étalon (fig. 10). (Limite de la détermination inférieure = 1 mg par litre).

Détermination de l'acide carbonique libre

Les essais de corrosion en laboratoire ont montré que la présence d'acide carbonique libre (CO_2) peut influencer dans certaines conditions la corrosion du plomb. C'est pourquoi nous déterminons la teneur en acide carbonique libre aussi dans les eaux que l'on trouve lors de corrosions naturelles, en tant que nous en disposons en quantités suffisantes. La détermination

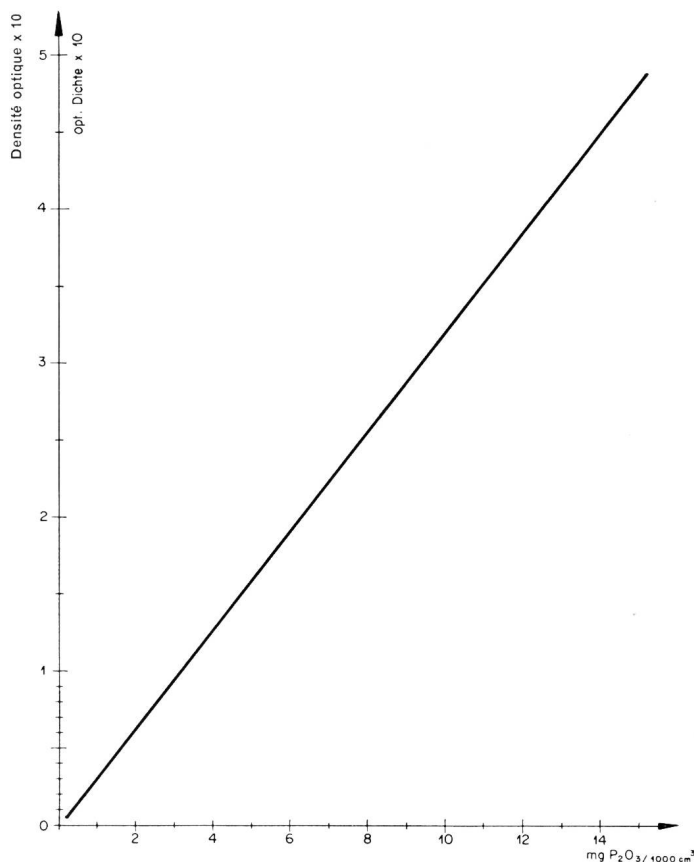


Fig. 10. Eichkurve zur kolorimetrischen Bestimmung des Phosphatgehaltes
 Courbe étalon pour la détermination colorimétrique de la teneur en phosphate

halt eine gelb-braune Färbung bis eine braune Fällung entsteht. Um störende Stoffe (Härtebildner und Eisen) unwirksam zu machen, wird etwas Kaliumnatriumtartratlösung zugesetzt. 5 cm³ des zu prüfenden Wassers werden im Reagensglas mit 2–3 Tropfen einer 50%igen *Seignettesalzlösung* versetzt und nachher etwa 1 cm³ sogenanntes *Nesslersches Reagens* zugefügt. Entsteht dabei eine deutliche Gelbbraunfärbung, so sind Ammoniumionen vorhanden.

d) Erdproben

Bestimmen des Wassergehaltes

100 g der frisch genommenen Erdprobe werden während zwei Stunden im Trockenschrank bei 120° C erhitzt und der Gewichtsverlust, der dem Wassergehalt entspricht, bestimmt.

Bestimmen des Kalkgehaltes

Wir bestimmen den Kalkgehalt der Erdproben zur Charakterisierung der betreffenden Erden. Als Schnellmethode eignet sich hierzu am besten die gasvolumetrische Messung des CO₂-Gehaltes nach *Passon* [9]. Dadurch wird allerdings nicht direkt der Kalkgehalt bestimmt, sondern die Gesamtmenge an vorhandenen Karbonaten. Da jedoch die in einem Erdboden anwesenden Karbonate zu ihrem überwiegenden Teil an Kalzium gebunden sind, das heisst als Kalk vorliegen, darf ohne weiteres aus dem Karbonatgehalt auf den Kalkgehalt geschlossen werden.

Zur Bestimmung wird ein Teil der bei 120° C getrockneten Erdprobe durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite gegeben. Von dieser Feinerde werden 2 g in das Entwicklungsgefäß der Karbonatbestimmungsapparatur (Fig. 11) eingefüllt und mit etwa

tion n'est faite que si cela est possible immédiatement après le prélèvement de l'échantillon, la teneur en acide carbonique se modifiant rapidement par la suite.

La quantité totale de l'acide carbonique libre peut être déterminée directement par titrage avec lessive de soude à 1/50 n [6], les substances perturbatrices étant rendues inactives par l'addition de tartrate de sodium et de potassium.

100 cm³ de l'eau à analyser sont versés dans un ballon d'*Erlenmeyer* avec 1 cm³ d'une solution de sel de Seignette à 50% et titrés avec de l'hydroxyde de sodium à 1/50 n sur phénolphthaléine, jusqu'à ce qu'une coloration rose nettement visible persiste au moins trois minutes.

1 cm³ d'hydroxyde de sodium à 1/50 n utilisé correspond à 0,88 mg d'acide carbonique. Pour faire le calcul sur un litre, il faut tenir compte de la qualité d'eau employée.

Façon de déceler les ions d'ammonium

Dans certains cas, il faut éventuellement déceler s'il y a des eaux de sol qui sont rendues impures par des eaux domestiques usées. Les eaux usées contenant constamment d'assez nombreuses substances ammoniacées, on peut fixer, en décelant la présence de l'ammoniaque, s'il faut compter avec elles.

Une solution d'iodure mercurique de potassium alcaline précipitée de solutions ammoniacées d'iodure d'oxyde mercurique d'ammonium, une coloration jaune brun à un précipité brun se produisant selon la teneur en ammoniaque. Pour rendre inactives les substances perturbatrices (composants durcis et fer), on ajoute un peu de solution de tartrate de sodium et potassium. 5 cm³ de l'eau à analyser sont versés dans une éprouvette avec 2 ou 3 gouttes d'une solution de sel de Seignette à 50%; on y ajoute ensuite environ 1 cm³ de réactif de *Nessler*. S'il se produit une coloration jaune brun nette, il y a des ions d'ammonium.

d) Echantillons de terre

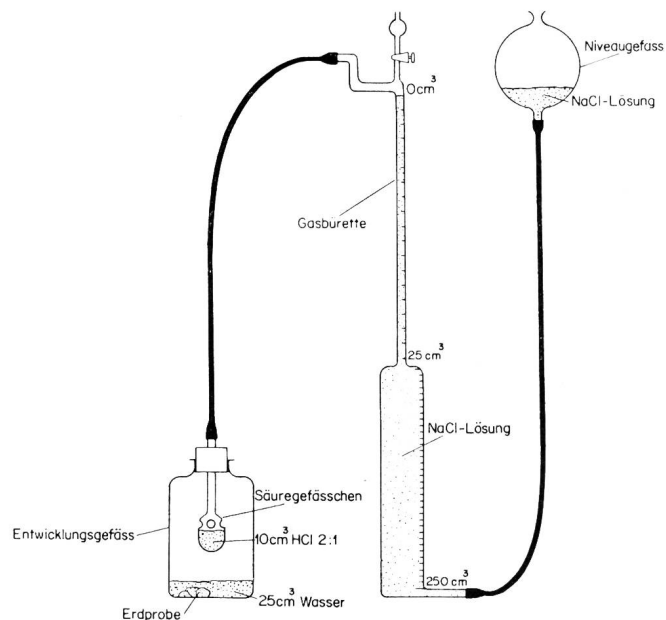
Détermination de la teneur en eau

100 g de l'échantillon de terre prélevé fraîchement sont chauffés pendant deux heures dans l'étuve à 120° C et la perte de poids constatée correspond à la teneur en eau.

Détermination de la teneur en chaux

Nous déterminons la teneur en chaux des échantillons de terre pour fixer les caractéristiques des terres en cause. La méthode rapide qui convient le mieux est celle qui consiste à mesurer au volumètre à gaz la teneur en acide carbonique selon *Passon* [9]. Ce faisant, nous ne déterminons pas directement la teneur en chaux, mais la quantité totale de carbonates existants. Etant donné, cependant, que les carbonates présents dans un terrain sont combinés avec leur partie principale en calcium, c'est-à-dire qu'ils se présentent sous forme de chaux, on peut conclure à la teneur en chaux d'après la teneur en carbonate.

Pour déterminer la teneur en chaux, on fait passer une partie de l'échantillon de terre séchée à 120° C à



Légende: Gasbürette = Burette graduée
 Entwicklungsgefäß = Récipient de réaction
 Erdprobe = Echantillon de terre
 Säuregefäßchen = Flacon à acide
 Niveaugefäß = Récipient à niveau
 NaCl-Lösung = Solution de NaCl
 25 cm³ Wasser = 25 cm³ d'eau

Fig. 11. Skizze der Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Erdproben

Dessin du dispositif servant à déterminer la teneur en carbonate d'échantillons de terre

25 cm³ Wasser übergossen. Dann wird die Entwicklungsflasche mit einem Gummistopfen verschlossen, wobei ein in einer Bohrung des Stopfens gestecktes Gefäßchen, das vorher mit etwa 10 cm³ Salzsäure 2:1 gefüllt worden ist, in die Flasche eingetaucht wird. Das Säuregefäßchen ist in seinem oberen Teil mit seitlich angeordneten Löchern versehen und endet als Glasrohr, das über einen Gummischlauch mit einer Gasbürette verbunden ist. Wird nun die Flasche mit dem aufgesetzten Säuregefäßchen schräg gestellt und geschüttelt, so läuft die Säure aus den seitlichen Öffnungen heraus und beginnt auf die Erdprobe einzuwirken, wodurch die vorhandenen Karbonate unter Entwicklung von Kohlendioxydgas quantitativ zu Chloriden umgesetzt werden. Das entstehende CO₂-Gas gelangt durch die Öffnungen des Säuregefäßchens und den damit verbundenen Gummischlauch in die graduierte Bürette, die mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist, und drückt diese Kochsalzlösung über einen Schlauch in ein Niveaugefäß zurück. Nach beendeter Gasentwicklung wird der Gasdruck in der Bürette durch Ausnivellieren des Flüssigkeitsspiegels ausgeglichen und das Gasvolumen abgelesen. Unter Berücksichtigung der Temperatur der Umgebung und des Barometerstandes kann das entsprechende Gasvolumen bei Normalbedingungen wie folgt berechnet und daraus auf den Gehalt an CaCO₃ geschlossen werden:

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot p_1 \cdot t_0}{t_1 \cdot p_0}$$

V₀: Gasvolumen unter Normalbedingungen, 760 mm Hg und 0° C (273° K)

t₀: 273° K

p₀: 760 mm Hg

V₁: gemessenes Gasvolumen

t₁: gemessene Temperatur in ° Kelvin

p₁: Barometerstand in mm Hg

Da unter Normalbedingungen ein Grammole eines Gases ein Volumen von 22,4 Litern einnimmt und ein Grammole Kalziumkarbonat auch ein Grammole Kohlendioxyd enthält, entwickeln sich aus 100,1 g CaCO₃ beim Zersetzen mit Salzsäure genau 22,4 Liter CO₂-Gas bei 0° C und 760 mm Hg.

x Liter CO₂ unter Normalbedingungen entsprechen daher:

$$\frac{100,1 \cdot x \text{ Liter CO}_2}{22,4} \quad \text{g CaCO}_3$$

Zusammengefasst erhält man den prozentualen Gehalt CaCO₃ bezogen auf die getrocknete Feinerde wie folgt:

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{V_1 \cdot p_1 \cdot 160,4}{t_1 \cdot g \text{ Einwaage}}$$

Bestimmen der hydrolytischen Azidität

Die Konzentration der Wasserstoffionen in Bodenauszügen wird durch die pH-Messung festgestellt. Von

travers un tamis dont l'ouverture des mailles est de 2 mm. On introduit 2 g de cette fine terre dans le récipient de réaction du dispositif de détermination de la teneur en carbonate (fig. 11) et on y verse environ 25 cm³ d'eau. On plonge dans le récipient de réaction un flacon, préalablement rempli d'environ 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2:1, dont on fait passer le col par un trou pratiqué à travers le bouchon de caoutchouc qui ferme le récipient. Le flacon à acide est pourvu en sa partie supérieure de trous disposés latéralement et se termine en forme de tube de verre qui est relié à une burette à gaz par un tuyau en caoutchouc. Si l'on incline le récipient renfermant le flacon à acide et qu'on l'agite, l'acide s'écoule par les ouvertures latérales et commence à agir sur l'échantillon de terre, les carbonates existants se transformant quantitativement en chlorure sous l'action du gaz carbonique. Le gaz carbonique engendré repasse à travers les ouvertures du flacon à acide et, de là, par le tuyau en caoutchouc, dans la burette graduée en cm³, remplie d'une solution de chlorure de sodium saturée, il refoule cette solution de chlorure de sodium par un tuyau dans un récipient à niveau. La formation de gaz terminée, la pression du gaz dans la burette est équilibrée par le nivellement de la surface du liquide et il est ainsi possible de lire le volume du gaz. Tenant compte de la température du voisinage et de la hauteur barométrique, on peut calculer dans des conditions normales le volume du gaz correspondant de la façon suivante et conclure de là à la teneur en CaCO₃:

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot p_1 \cdot t_0}{t_1 \cdot p_0}$$

V₀: volume de gaz dans des conditions normales, 760 mm de mercure et 0° C (273° K)

t₀: 273° K

p₀: 760 mm de mercure

V₁: volume du gaz mesuré

t₁: température mesurée en degrés Kelvin

p₁: hauteur barométrique en mm de mercure

Etant donné que, dans des conditions normales, une molécule-gramme d'un gaz occupe un volume de 22,4 litres et qu'une molécule-gramme de carbonate de calcium contient aussi une molécule-gramme d'acide carbonique, 22,4 litres de gaz carbonique exactement se dégagent de 100,1 g de CaCO₃ lors de la décomposition avec de l'acide chlorhydrique à 0° C et 760 mm de mercure.

Dans des conditions normales, x litres de CO₂ correspondent donc à

$$\frac{100,1 \cdot x \text{ litres CO}_2}{22,4} \quad \text{g CaCO}_3$$

En résumé, on obtient la teneur en pour-cent de CaCO₃ par rapport à la terre fine séchée de la façon suivante:

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{V_1 \cdot p_1 \cdot 160,4}{t_1 \cdot g \text{ prise d'essai}}$$

den Bodenteilchen werden aber noch Wasserstoffionen in mehr oder weniger starker adsorptiver Bindung festgehalten, die durch Neutralsalzlösungen, alkalisch hydrolisierende Salzlösungen oder Laugen ausgetauscht bzw. neutralisiert werden. Da die Bindefestigkeiten zwischen den Bodenteilchen und den Wasserstoffionen sehr unterschiedlich sind, werden je nach verwendeter Austauschlösung verschiedene Mengen H-Ionen gefunden. So werden durch Kaliumchloridlösung nur die am lockersten gebundenen H-Ionen umgetauscht, während mit Kalziumazetat-lösung auch stärker adsorbierte Wasserstoffionen erfasst werden. Der verstärkte Umtausch ist einerseits der Zweiwertigkeit des Ca-Ions und andererseits der nur schwach dissoziierten Essigsäure zuzuschreiben, die beim Umtausch gebildet wird. Man [9] unterscheidet daher zwischen

Austauschazidität (mit KCl-Lösung austauschbare H-Ionen) und

Hydrolytische Azidität (mit Kalziumazetat-lösung austauschbare H-Ionen).

Wir bestimmen die hydrolytische Azidität, indem wir 100 g der frisch genommenen Erdprobe in einer 250 cm³-Pulverflasche mit Glasstopfen mit 18 g Ca (CH₃COO)₂ · H₂O versetzen und mit 200 cm³ destilliertem Wasser aufschlämmen. Unter zeitweiligem Schütteln wird die Mischung dann während 24 Stunden stehen gelassen. Nachher werden 100 cm³ der filtrierten Lösung mit 1/10 n NaOH gegen Phenolphthalein bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Vom erhaltenen Verbrauch an 1/10 n NaOH wird die für die Neutralisation einer gleichstarken Kalziumazetat-lösung notwendige Anzahl cm³ 1/10 n NaOH abgezogen. Die für den Wasserstoffionenaustausch effektiv verbrauchte Menge an 1/10 n NaOH wird unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der eingewogenen Erdprobe auf 100 g trockenen Boden umgerechnet und als Anzahl cm³ 1/10 n NaOH/100 g trockene Erde angegeben.

Herstellen des wässrigen Auszuges der Erdproben

Da von den in einem Erdboden vorhandenen Stoffen praktisch nur solche für die Korrosion der Bleimäntel verantwortlich gemacht werden können, die in Wasser löslich sind, extrahieren wir die Erdproben mit destilliertem Wasser und bestimmen nachher die wichtigsten der in Lösung gegangenen Stoffe.

Liegen aber Erdproben vor, die derart durchnässt sind, dass davon mit Hilfe einer Handzentrifuge direkt mehrere cm³ klares Wasser abgeschieden werden können, so wird die Bestimmung der gelösten Stoffe, vor allem aber des Nitrates, im abzentrifugierten Bodenwasser ausgeführt.

Zum Ansatz des wässrigen Bodenaus-zuges werden in 250-cm³-Pulverflaschen mit Glasstopfen 80 g der frisch genommenen Erdprobe mit 200 cm³ destilliertem Wasser übergossen, das Ganze in verschlossener Flasche gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nachher werden im überstehenden Wasser folgende

Détermination de l'acidité hydrolytique

On constate la concentration des ions d'hydrogène dans des extraits de sol par la mesure pH. Mais les particules de sol retiennent encore des ions d'hydrogène en liaison adsorptive plus ou moins forte, qui sont échangés ou neutralisés par des solutions de sel neutre, des solutions alcalines, de sel hydrolisant ou des lessives. Les résistances des liaisons entre les particules de sol et les ions d'hydrogène étant très différentes, on trouve diverses quantités d'ions d'hydrogène suivant la solution d'échange utilisée. Ainsi, seuls les ions d'hydrogène liés de la façon la plus lâche sont échangés par la solution de chlorure de potassium, tandis que la solution d'acétate de calcium saisit même les ions d'hydrogène fortement adsorbés. Il faut attribuer, d'une part, l'échange plus fort à la bivalence du ion de calcium et, d'autre part, à l'acide acétique uniquement dissocié de façon faible qui est formé lors de l'échange. C'est pourquoi on distingue [9] entre

acidité d'échange (ions H échangeables avec une solution KCl) et

acidité hydrolytique (ions H échangeables avec solution d'acétate de calcium).

Nous déterminons l'acidité hydrolytique en mettant 100 g de l'échantillon de terre prélevé fraîchement dans un flacon à poudre de 250 cm³ à bouchon de verre avec 18 g de Ca(CH₃COO)₂ · H₂O et en mettant en suspension dans 200 cm³ d'eau distillée. Après avoir agité le flacon de temps à autre, on laisse reposer le mélange pendant 24 heures. Puis, on titre 100 cm³ de la solution filtrée avec NaOH à 1/10 n sur phénolphthaléine jusqu'à coloration rose nette. De la consommation de NaOH à 1/10 n obtenue, on déduit le nombre de cm³ de NaOH à 1/10 n nécessaire pour la neutralisation d'une solution d'acétate de calcium de même force. Compte tenu de la teneur en eau de l'échantillon de terre pesé, on calcule pour 100 g de terre sèche la quantité de NaOH à 1/10 n effectivement utilisée pour l'échange d'ions d'hydrogène et on l'indique en nombre de cm³ de NaOH à 1/10 n par 100 g de terre sèche

Préparation de l'extrait aqueux des échantillons de terre

Etant donné que, des matières trouvées dans un terrain, seules celles qui sont solubles dans l'eau peuvent être rendues responsables de la corrosion des gaines de plomb, nous extrayons les échantillons de terre à l'eau distillée et déterminons ensuite les substances les plus importantes prises en solution.

Mais s'il y a des échantillons de terre qui sont imbibés d'eau à un point tel que plusieurs cm³ d'eau claire peuvent en être directement éliminés à l'aide d'un centrifugeur à main, on détermine les substances dissoutes, avant tout le nitrate, dans l'eau centrifugée.

Pour la préparation de l'extrait aqueux de sol, on verse dans un flacon à poudre de 250 cm³ avec bouchon de verre 80 g de l'échantillon de terre prélevé fraîchement et 200 cm³ d'eau distillée; on agite bien

Bestimmungen nach den gleichen Methoden, wie sie für die Wasseruntersuchung verwendet werden, ausgeführt.

Bestimmen des pH-Wertes und des spezifischen Widerstandes

pH-Wert und spezifischer Widerstand werden direkt in der Aufschlammung eine Stunde nach dem Ansatz bestimmt. Beide Messungen werden nach 24stündiger Extraktionszeit wiederholt.

Bestimmen des Nitrat-, Silikat- und Phosphatgehaltes

Diese Bestimmungen werden eine Stunde nach dem Ansatz der Extraktion durchgeführt. Da sich die Aufschlammung aber in vielen Fällen nach einer Stunde noch nicht soweit gesetzt hat, dass eine genügende Menge klare Lösung abpipettiert werden kann, giesst man 50 cm³ der durch Kolloide getrüben Lösung ab, versetzt diese mit 2,5 g festem KCl und kocht kurz auf. Dadurch werden die Kolloide zerstört, und es bildet sich ein flockiger, klar filtrierbarer Niederschlag.

Da nun die filtrierte klare Lösung bereits Kaliumchlorid enthält, muss zur NO₃-Bestimmung kein Zusatz von gesättigter KCl-Lösung mehr gemacht werden, wie dies die früher mitgeteilte [7] Methode vorschreibt. Die in diesem Sinne abgeänderte Nitratbestimmungsmethode ergibt eine etwas steilere Eichkurve, die Erfassungsgrenze bleibt aber gleich (1mgNO₃/l), zudem werden Störungen infolge zu trüber Lösungen ausgeschalten.

Von der mittels der KCl-Zusatzes geklärten Lösung werden noch je 5 cm³ zur Bestimmung des Phosphat- und des Silikatgehaltes verwendet.

Auch diese Bestimmungen werden nach 24stündiger Extraktionszeit wiederholt.

Bei der Extraktion der Erdproben mit destilliertem Wasser gehen nicht alle löslichen Bestandteile der Erde in die wässrige Phase über, vielmehr wird ein Teil davon von den ungelösten Bodenteilchen adsorptiv festgehalten. Die Grösse dieses adsorptiv gebundenen Anteils hängt von der Art des Bodens ab. Die im Wasserauszug bestimmten Gehalte an löslichen Stoffen können daher nicht als Absolutwerte betrachtet werden, weshalb sie denn auch in mg pro Liter Auszug und nicht etwa pro Gramm Erde angegeben werden.

e) Kanalinhalt

Die den Zores- oder eventuell Betonkanälen entnommenen Schlammproben werden nach den gleichen Verfahren wie die Erdproben untersucht. Ist der Zoresinhalt genügend nass, wird versucht, einige cm³ klares Wasser durch Zentrifugieren mittels einer Handzentrifuge abzutrennen. Der Nitratgehalt wird dann in diesem abgeschleuderten Wasser und nicht in einem wässrigen Auszug bestimmt.

Die zur Untersuchung notwendigen Reagenzien sind in *Tabelle II* zusammengestellt.

le tout dans le flacon fermé et on laisse reposer. Ensuite, on fait dans l'eau qui revient à la surface les déterminations suivantes, selon les mêmes méthodes que celles qu'on a utilisées pour l'analyse de l'eau.

Détermination de la valeur pH et de la résistance spécifique

La valeur pH et la résistance spécifique sont directement déterminées dans la suspension, une heure après la préparation. Les deux mesures sont répétées 24 heures après l'extraction.

Détermination de la teneur en nitrate, silicate et phosphate

Ces déterminations sont faites une heure après le dépôt de l'extraction. Etant donné que, dans nombre de cas, la suspension ne s'est pas encore assez déposée après une heure, pour qu'une quantité suffisante de solution claire puisse être prélevée au moyen d'une pipette, on décante 50 cm³ de la solution troublée par des colloïdes, on l'additionne de 2,5 g de KCl solide et on la fait bouillir brièvement. Les colloïdes sont ainsi détruits et il se forme un précipité floconneux pouvant être rendu clair par filtrage.

La solution rendue claire par filtrage contenant déjà du chlorure de potassium, il ne faut plus faire aucune addition de solution de KCl saturée pour déterminer NO₃, comme le prescrit la méthode annoncée antérieurement [7]. La méthode de détermination du nitrate modifiée dans ce sens donne une courbe étalon un peu plus raide, mais la limite de détermination reste la même (1 mg NO₃/l) et, de plus, les perturbations sont éliminées par suite de solutions trop troubles.

De la solution clarifiée au moyen de l'addition de KCl, 5 cm³ sont encore utilisés pour déterminer la teneur en phosphate et en silicate.

Lors de l'extraction des échantillons de terre avec l'eau distillée, tous les composants solubles de la terre ne passent pas dans la phase aqueuse, une partie d'entre eux étant maintenus adsorbés par les particules de terre insolubles. L'importance de cette quote-part adsorbée dépend de la nature du sol. Les teneurs en substances solubles déterminées dans l'extrait d'eau ne peuvent, par conséquent, pas être considérées comme des valeurs absolues et c'est pourquoi elles sont indiquées en mg par litre d'extrait et non par gramme de terre.

e) Contenus des caniveaux

Les échantillons de boue prélevés des caniveaux zorès ou éventuellement des caniveaux en béton sont analysés selon les mêmes procédés que ceux qui servent à examiner les échantillons de terre. Si le contenu du caniveau zorès est suffisamment mouillé, on essaie de séparer quelques cm³ d'eau claire par centrifugeage au moyen d'un centrifugeur à main. La teneur en nitrate est alors déterminée dans cette eau centrifugée et non dans un extrait aqueux.

Le *tableau II* donne le résumé des réactifs nécessaires à l'analyse.

Tabelle II

Tabelle der zur Untersuchung notwendigen Reagenzien

Bestimmung	Reagenzien	Herstellung
Bleiart	HCl konz. HNO ₃ 2:1	— 2 Volumenteile HNO ₃ konz. (60%) + 1 Volumenteil Wasser
Imprägniermittelart	Benzol	—
H ₂ O-Gehalt der Jute	Toluol Alkohol 96% Schliff-Fett Siedesteine	gesättigt mit Wasser — — —
pH-Wert	KCl Pufferlösung Pufferlösung	gesättigte Lösung Azetat-Standardpufferlösung ph 4,62 Titrisol-Puffer Merk, pH 7,00
rH-Wert	KCl	gleiche Lösung wie für pH-Messung
Gesamthärte	Indikator Pufferlösung Komplexon III	100 g NaCl werden mit 1 g Eriochromschwarz T in einem Mörser verrieben und gut vermischt. 54 g Ammoniumchlorid werden mit 350 cm ³ 25%-igem Ammoniak vermischt und mit Wasser zu 1000 cm ³ gelöst. 7,4440 g Komplexon III werden im Messkolben mit destilliertem Wasser zu 1000 cm ³ gelöst. (Die Lösung wird gegen eine Kalziumchloridlösung mit genau bekanntem Ca-Gehalt eingestellt.
Silikatgehalt	Magnesiumtitriplex	Magnesiumkomplexonat in Pulverform (Merk)
	Na ₂ S-Lösung	Zehnprozentige Lösung in Wasser
	KCN-Lösung	Zehnprozentige Lösung in Wasser
	HCl konzentriert	wie zur Bestimmung der Bleiart
	Molybdatlösung	5 g Ammoniummolybdat im Messkolben mit Wasser zu 100 cm ³ gelöst
Phosphatgehalt	Citratlösung	25 g Ammoniumcitrat im Messkolben mit Wasser zu 100 cm ³ gelöst
	Bisulfitlösung	etwa 20 g NaHSO ₃ werden vorsichtig mit 90 cm ³ 25%-igem Ammoniak übergossen, so dass eine gesättigte Lösung entsteht
	Eichlösungen	Von einer Wasserglaslösung, die 1 g SiO ₂ /l enthält, werden 0,1; 0,5; 1,0 und 2,0 cm ³ mit destilliertem Wasser in Messkölbchen zu je 100 cm ³ verdünnt, so dass Lösungen von 1, 5, 10 und 20 mgSiO ₂ /l entstehen
	Molybdatlösung	9,4 g Ammoniummolybdat + 125 cm ³ Wasser + 75 cm ³ H ₂ SO ₄ konz. + 1 cm ³ HNO ₃ konz. werden im Messkolben zu 250 cm ³ gelöst
	Reduktionspulver	69 g NaHSO ₃ sicc. werden mit 6 g Na ₂ SO ₃ · 2H ₂ O und 0,2 g Metol im Mörser vermischt
Nitratgehalt	Eichlösungen	2,51 g Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O entsprechend 1 g P ₂ O ₅ werden im Messkolben mit dest. H ₂ O zu 1000 cm ³ gelöst. Von dieser Lösung werden 0,1; 0,3; 0,6; und 0,9 cm ³ in Messkolben mit destilliertem Wasser auf 100 cm ³ verdünnt, so dass Lösungen von 1, 3, 6 und 9 mg P ₂ O ₅ je Liter entstehen
	KCl	festes Kaliumchlorid p. A.
	H ₂ SO ₄ 10:9	9 Volumenteile Wasser werden mit 10 Volumenteilen konzentrierter Schwefelsäure vermischt
	Diphenylaminstammlösung	0,5 g Diphenylamin werden in 20 g Wasser und 100 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst
	Diphenylaminreagenslösung	1 Volumenteil Diphenylaminstammlösung wird mit 19 Volumenteilen Schwefelsäure 10:9 vermischt, das heisst in einem 500 cm ³ Messkolben werden 25 cm ³ Stammlösung abpipettiert und mit H ₂ SO ₄ 10:9 zur Marke aufgefüllt
Freie Kohlensäure	1/100 m KNO ₃	1,01 g KNO ₃ entsprechend 0,62 g NO ₃ ' werden im Messkolben zu 1000 cm ³ gelöst
	Eichlösungen	1,63 g Kaliumnitrat, entsprechend 1,0 g NO ₃ ', werden im Messkolben mit destilliertem Wasser zu 1000 cm ³ gelöst. Von dieser Lösung werden 0,2; 1,0; 2,0 und 3,0 cm ³ in Messkölbchen zu 100 cm ³ verdünnt, so dass Lösungen von 2, 10, 20 und 30 mg NO ₃ /Liter entstehen
	NaOH 1/50 n	100 cm ³ 1/10 n NaOH werden im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 500 cm ³ verdünnt
	Seignettesalzlösung	50 g Kaliumnatriumtartrat werden mit destilliertem Wasser zu 100 cm ³ gelöst und mit 1/10 n NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert
	Indikator	0,05 g Phenolphthalein werden in 50 cm ³ Alkohol gelöst
NH ₃ -Nachweis	Nesslerreagens	10 g HgJ ₂ + 5 g KJ werden mit 50 cm ³ destilliertem Wasser gelöst. In diese Lösung wird eine zweite Lösung von 20 g NaOH in 50 cm ³ Wasser gegeben und filtriert
Kalkgehalt Hydrolytische Acidität	HCl 2:1	2 Volumenteile Salzsäure werden mit 1 Volumenteil Wasser verdünnt
	NaOH 1/10 n	4 g NaOH werden im Liter Wasser gelöst und die Lösung gegen Phenolphthalein mit genauer, 1/10 n Salzsäure eingestellt
	Ca-Azetat Indikator	festes Calciumacetat Phenolphthaleinlösung wie zur Bestimmung der freien Kohlensäure

Détermination	Réactifs	Préparation
Genre de plomb	HCl conc. HNO ₃ 2:1	— 2 parties de HNO ₃ conc. (60%) + 1 partie d'eau
Genre du produit d'imprégnation	Benzène	—
Teneur du jute en H ₂ O	Toluène	Saturé d'eau
	Alcool 96%	—
	Graisse spéciale	—
	Corps facilitant l'ébullition	—
Valeur pH	KCl	Solution saturée
	Solution tampon	Solution tampon standard d'acétate pH 4,62
	Solution tampon	Tampon titrisol Merk, pH 7,00
Valeur rH	KCl	Même solution que pour mesure pH
Dureté totale	Indicateur	100 g de NaCl sont broyés avec 1 g d'ériochrome T dans un mortier et bien mélangés
	Solution tampon	54 g de chlorure d'ammonium sont mélangés avec 350 cm ³ d'ammoniaque à 25% et dissous avec de l'eau jusqu'à 1000 cm ³
	Complexe III	7,4440 g de complexe III sont dissous dans le ballon à jauge avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 cm ³ . (La solution est titrée par rapport à une solution de chlorure de calcium dont la teneur en Ca est exactement connue)
	Titriplex de magnésium	Complexe de magnésium sous forme de poudre (Merk)
	Solution de Na ₂ S	Solution à 10% dans l'eau
	Solution de KCN	Solution à 10% dans l'eau
Teneur en silicate	HCl concentré	Comme pour la détermination du plomb
	Solution de molybdate	5 g de molybdate d'ammonium dans le ballon à jauge dissous avec de l'eau jusqu'à 100 cm ³
	Solution de citrate	25 g de citrate d'ammonium dans le ballon à jauge dissous avec de l'eau jusqu'à 100 cm ³
	Solution de bisulfite	Environ 20 g de NaHSO ₃ seront versés avec précaution avec 90 cm ³ d'ammoniaque à 25%, de façon qu'il en résulte une solution saturée
	Solutions étalon	D'une solution orthosilicate, qui contient 1 g de SiO ₂ /l, 0,1; 0,5; 1,0 et 2,0 cm ³ sont dilués avec de l'eau distillée dans un ballon à jauge jusqu'à 100 cm ³ , de façon qu'il en résulte des solutions de 1,5, 10 et 20 mg SiO ₂ /l
Teneur en phosphate	Solution de molybdate	9,4 g de molybdate d'ammonium + 125 cm ³ d'eau + 75 cm ³ de H ₂ SO ₄ concentré + 1 cm ³ de HNO ₃ concentré sont dissous dans un ballon à jauge jusqu'à 250 cm ³
	Poudre de réduction	69 g de NaHSO ₃ sicc. sont mélangés avec 6 g de Na ₂ SO ₃ · 2H ₂ O et 0,2 g de métal dans le mortier
	Solutions étalons	2,51 g de Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O correspondant à 1 g de P ₂ O ₅ sont dissous dans le ballon à jauge avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 cm ³ . De cette solution, 0,1; 0,3; 0,6 et 0,9 cm ³ sont dilués dans le ballon à jauge avec de l'eau distillée à 100 cm ³ , de façon qu'il en résulte des solutions de 1, 3, 6 et 9 mg de P ₂ O ₅ par litre
Teneur en nitrate	KCl	Chlorure de potassium solide
	H ₂ SO ₄ 10:9	9 parties d'eau sont mélangées à 10 parties d'acide sulfurique concentré
	Solution de base de diphenylamine	0,5 g de diphenylamine sont dissous dans 20 g d'eau et 100 g d'acide sulfurique concentré
	Solution réactive de diphenylamine	1 partie de solution de base de diphenylamine est mélangée à 19 parties d'acide sulfurique 10:9, c'est-à-dire que, dans un ballon à jauge à 500 cm ³ , 25 cm ³ de solution de base sont prélevés à l'aide d'une pipette et complétés jusqu'à la marque avec H ₂ SO ₄ 10:9
	1/100 m KNO ₃	1,01 g de KNO ₃ correspondant à 0,62 g de NO ₃ ' est dissous dans le ballon à jauge jusqu'à 1000 cm ³
	Solutions étalon	1,63 g de nitrate de potassium, correspondant à 1,0 g de NO ₃ ', est dissous dans le ballon à jauge avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 cm ³ . De cette solution, 0,2; 1,0; 2,0 et 3,0 cm ³ sont dilués dans le ballon à jauge à 100 cm ³ , de façon qu'il en résulte des solutions de 2, 10, 20 et 30 mg de NO ₃ par litre
Acide carbonique libre	NaOH 1/50 n	100 cm ³ de NaOH 1/10 n sont dilués dans le ballon à jauge avec de l'eau distillée à 500 cm ³
	Solution de sel de Seignette	50 g de tartrate de sodium et de potassium sont dissous avec de l'eau distillée jusqu'à 100 cm ³ et neutralisés avec NaOH 1/10 n sur phénolphtaléine
	Indicateur	0,05 g de phénolphtaléine est dissous dans 50 cm ³ d'alcool
Preuve de la présence de NH ₃	Réactif de Nessler	10 g de Hg ₂ + 5 g de KJ sont dissous avec 50 cm ³ d'eau distillée. Dans cette solution, on ajoute une deuxième solution de 20 g de NaOH dans 50 cm ³ d'eau et on filtre
Teneur en chaux	HCl 2:1	2 parties d'acide chlorhydrique sont diluées avec une partie d'eau
Acidité hydro-litique	NaOH 1/10 n	4 g de NaOH sont dissous dans un litre d'eau et la solution est titrée sur phénolphtaléine avec exactement 1/10 n d'acide chlorhydrique
	Acétate de calcium	Acétate de calcium solide
	Indicateur	Solution de phénolphtaléine comme pour la détermination de l'acide carbonique libre

- [1] *Vöggtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (4. Mitteilung). Die Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetat-lösung und die «Phenolkorrosion». Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 3, S. 106...113.
— 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». Bull. techn. PTT 1957, No 3, p. 106...113.
- [2] *Künzler, H.* und *Vöggtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (6. Mitteilung). Die Korrosion von Blei in verdünnten salpetersauren Bleiazetatlösungen. Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 9, S. 375...386.
— La corrosion des câbles sous plomb (6^e communication). La corrosion du plomb dans des solutions d'acétate de plomb et d'acide nitrique diluées. Bull. techn. PTT 1957, N° 9, p. 375...386.
- [3] *Vöggtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (7. Mitteilung). Kabelfabrikation, Korrosion und Kabelfehlerstatistik. Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 12, S. 489...505.
— Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb (7^e communication). Fabrication des câbles, corrosion et statistique des défauts de câbles. Bull. techn. PTT 1957, N° 12, p. 489...505.
- [4] *Künzler, H.* und *Vöggtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (9. Mitteilung). Die korrosionshemmende Wirkung von Teeren und anderen Stoffen. Techn. Mitt." PTT 1959, Nr. 3, S. 81...96.
— Problèmes de la corrosion (9^e communication). L'action anticorrosive des goudrons et autres produits. Bull. techn. PTT 1959, N° 3, p. 81...96.
- [5] *Vöggtli, K.* und *Meister, H.* Korrosionsbeständigkeit verschiedener Kabeltypen. Erster Zwischenbericht über den Grossversuch im Belpmoos. Techn. Mitt." PTT 1958, Nr. 3, S. 109...124.
— Résistance de divers types de câbles à la corrosion. Premier rapport intermédiaire sur l'essai en grand réalisé au Belpmoos. Bull. techn. PTT 1958, N° 3, p. 109...124.
- [6] *Haase, L. S.* Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Weinheim/Bergstrasse (1954), 31 und 94...95.
- [7] *Vöggtli, K.* und *Brunold, A.* Probleme der Bleikabelkorrosion (8. Mitteilung). Die Bestimmung des Nitratgehaltes in Bodenwässern. Techn. Mitt." PTT 1958, Nr. 4, S. 137...142.
— La corrosion des câbles sous plomb (8^e communication). La détermination de la teneur en nitrate des eaux de sol. Bull. techn. PTT 1958, N° 4, p. 137...142.
- [8] *Lange, B.* Kolorimetrische Analyse. Berlin (1941), 281...283.
- [9] *Pallmann, H.* Anleitung zum quantitativen agrikulturnchemischen Praktikum. Berlin (1938), 213 und 221...227.
- [10] *Vöggtli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion (10. Mitteilung). Korrosionsversuche mit verschiedenen Kabeltypen unter natürlichen Bedingungen. Techn. Mitt." PTT 1959, Nr. 10, S. 430...444.
— Problèmes de la corrosion des câbles sous plomb (10^e communication). Essais de corrosion de divers types de câbles dans les conditions naturelles. Bull. techn. PTT 1959, N° 10, p. 430...444.

H. MAUCH, Bern

Bestimmung des Dampfdruckes von Weichmachungsmitteln und Isolierung von Weichmacherdämpfen aus der Luft

543.274

Zusammenfassung. *Unter dem Einfluss organischer Dämpfe können sich auf Relaiskontakten isolierende Deckschichten bilden, die Kontaktstörungen verursachen. Für diese Erscheinung werden vor allem Weichmacherdämpfe, die aus Kunststoffzeugnissen stammen, verantwortlich gemacht. In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse von Dampfdruckbestimmungen an einigen Weichmachungsmitteln zusammengestellt. Diese Versuche wurden durchgeführt, um eine Vorstellung von der Konzentration schädlicher Dämpfe in der Umgebung der Relaiskontakte von automatischen Telephonzentralen zu erhalten. Zunächst sind zwei Methoden – eine graphische und eine gravimetrische – zur Bestimmung kleiner Dampfdrucke beschrieben.*

I. Einleitung

Es gilt heute als erwiesen, dass unter dem Einfluss von Dämpfen organischer Substanzen, sich auf Relaiskontakten isolierende Deckschichten bilden können. Die Bell-Laboratorien befassten sich in den letzten Jahren sehr eingehend mit diesem Problem. Eigene Untersuchungen, die aus der Zusammenarbeit des physikalischen und chemischen Laboratoriums der Forschungs- und Versuchsanstalt der Generaldirektion PTT hervorgingen [1], zeigten, dass ein solches auf Kontakten gefundenes Material aus 70...75% metallischem Silber, ungefähr 10% Kohlenstoffverbindungen sowie wenigen Prozenten Silber-

Résumé. *Des couches isolantes provoquant des dérangements peuvent se former sur les contacts de relais, sous l'influence de vapeurs organiques. Il s'agit principalement de vapeurs de plastifiants. Le présent travail traite des résultats obtenus en déterminant la tension de vapeur de quelques plastifiants. On a fait ces expériences pour avoir une idée de la concentration des vapeurs nuisibles au voisinage des contacts de relais dans les centraux téléphoniques automatiques. Deux méthodes de détermination de faibles tensions de vapeurs sont décrites: la méthode graphique et la méthode gravimétrique.*

chlorid zusammengesetzt ist. Eine quantitative Elementaranalyse dieses Materials ergab in den organischen Anteilen ein Verhältnis der Kohlenstoff- zu den Wasserstoffatomen von ungefähr 1:1. Diese Kohlenstoffverbindungen entstehen aus der Gasphase, indem Dämpfe organischer Verbindungen in den Lichtbögen zwischen den Kontakten zersetzt werden. Für die Kontaktstörungen dürfen jedoch nicht nur Weichmacherdämpfe, die aus den in der Fernmeldetechnik viel verwendeten Materialien (Kunststoff- und lackisolierte Drähte, Spulenkörper usw.) stammen, verantwortlich gemacht werden. Auch Kunststoffbodenbeläge und Farbanstriche können wegen ihrer grossen Oberfläche beträchtliche Mengen von Weichmacher-