

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: 37 (1959)

Heft: 3

Artikel: Deckschichten auf Kabelblei

Autor: Huber, K. / Lengweiler, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875432>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 18.02.2026

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

Deckschichten auf Kabelblei*

621.315.221.:620.1

Zusammenfassung. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung sind die dünnen Deckschichten, die sich unter den Bedingungen der Kabelfabrikation auf Blei bilden. Nach einer Übersicht über die Bleiverbindungen, die als mögliche Bestandteile der Schichten in Frage kommen, und einer kurzen Erläuterung der Untersuchungsmethoden wird zunächst in Modellversuchen die Deckschichtbildung auf Kabelblei unter definierten Bedingungen verfolgt und anschliessend über Untersuchungen an Kabeldeckschichten berichtet.

I. Einleitung

Der grösste Teil der Leitungen des Telephonbetriebes ist in Erdkabeln im Boden verlegt. Die Kabelhülle, die die papierisolierten Kupferdrähte gegen die Bodenfeuchtigkeit zu schützen hat, besteht aus einem nahtlosen Bleimantel, der seinerseits von imprägnierten Papierbändern und bituminisierter Jute umgeben ist.

In den letzten Jahren zeigte es sich immer mehr, dass der Kabelmantel keinen dauernden Schutz gewährt. In vielen Fällen wurde er nämlich schon nach wenigen Jahren von aggressiven Bodenwässern angegriffen und durchlöchert [1].

Laboratoriumsversuche mit Stücken von Bleikabelmänteln in korrodierenden Lösungen zeigten, dass die Bleioberfläche auf der Aussenseite und der Innenseite des Bleirohres verschieden stark angegriffen wird. Dies beweist, dass die äussere und die innere Oberfläche des Bleirohres bei der Kabelfabrikation unterschiedliche Eigenschaften erhalten, die vermutlich auf verschiedener Ausbildung von wenigen μm dicken Deckschichten beruhen [2].

Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschliesslich mit der Zusammensetzung und der Struktur solcher Deckschichten.

II. Die als Deckschichtbestandteile in Frage kommenden Bleiverbindungen

Bei der Kabelherstellung wird das Blei auf einer Temperatur von etwa 180° gehalten, damit es zu dem die Leitungsdrähte umgebenden Rohr verpresst werden kann, und nach Austritt aus der Bleipresse in Leitungswasser oder an der Luft abgekühlt. Die Lagerung des fertigen Kabels vor der Verwendung dauert Tage bis Monate.

Während der Herstellung und Lagerung kommt somit das Blei bei gewöhnlicher und mässig erhöhter Temperatur im wesentlichen mit Luftsauerstoff, Wasser und der in der Luft und im Wasser anwesenden Kohlensäure als angreifenden Agenzien in Berührung. Die Deckschichten können demnach aus Oxyden, Hydroxyd, neutralem oder basischem Karbonat bestehen.

Die Chemie der genannten Bleiverbindungen ist ziemlich kompliziert und wohl auch noch nicht end-

Résumé. Les essais dont il est question ici ont porté sur les minces couches de recouvrement qui se forment sur le plomb lors de la fabrication des câbles. Après avoir indiqué quels sont les composés du plomb qui peuvent entrer en considération comme parties constitutives de ces couches et décrit les méthodes adoptées pour les essais, les auteurs montrent, sur des modèles, comment ces couches se forment dans certaines conditions définies, et décrivent pour terminer les essais auxquels ils ont procédé.

gültig erforscht. Eine Übersicht über die Verbindungen, deren Existenz einigermaßen gesichert ist, zeigt die *Tabelle I*.

Tabelle I

Oxyde

α PbO (rotes Oxyd) $\left\{ \begin{array}{l} \text{tetragonal} \\ \text{pseudotetragonal} \end{array} \right.$

β PbO (gelbes Oxyd) rhombisch

Pb₃O₄ (Mennige) tetragonal

PbO_n $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ PbO}_n \text{ (n = 1,50... 1,62) tetragonal} \\ \beta \text{ PbO}_n \text{ (n = 1,42... 1,50) kubisch} \end{array} \right.$

α PbO₂ ("PbO_{1,87}" nach Katz [4]) rhombisch

β PbO₂ tetragonal

Oxyd-Hydroxyd

2 PbO · H₂O (= Pb₂O(OH)₂)

Karbonate

PbCO₃

2 PbCO₃ · Pb(OH)₂

3 PbCO₃ · 2 Pb(OH)₂

Anmerkungen zu Tabelle I.

α PbO ist unterhalb 489°C [3] beständig, β PbO oberhalb dieser Temperatur. Das tetragonale α PbO entsteht bei direkter Bildung, das pseudotetragonale α PbO als Umwandlungsprodukt des β PbO und kann überschüssigen Sauerstoff enthalten bis zu einer Zusammensetzung PbO_{1,02} [4].

PbO_n hat nach Katz [4] eine erhebliche Phasenbreite mit $1,33 < n < 1,57$. Byström [5] unterscheidet ein monoklines α PbO_n mit $1,5 < n < 1,68$ und ein orthorhombisches β PbO_n mit $1,42 < n < 1,51$, während Butler und Copp [6] die in Tabelle I angeführte Unterteilung der Phase PbO_n vorschlagen.

α PbO₂, das orthorhombisch kristallisiert, besitzt nach Katz [4] die Zusammensetzung PbO_{1,87}, kann jedoch nach neueren Untersuchungen [6], [7] auch einen höheren Sauerstoffgehalt haben. Die untere Grenze des Homogenitätsbereiches des im Rutiltyp kristallisierenden β PbO₂ liegt nach [5] bei β PbO_{1,85}.

Nach Bode und Voss [8] würde ausserdem ein in der Tabelle nicht angeführtes amorphes PbO₂ existieren.

Die Zusammensetzung des Oxydhydroxydes ist umstritten, und in der Literatur sind Formulierungen

* Liz. Arbeit, Bern 1957

mit verschiedenen Wassergehalten angegeben. Als definiertes chemisches Individuum existiert aber vermutlich nur, wie *Hüttig* und *Steiner* [9] gefunden haben, das Hemihydrat.

Von den Karbonaten ist das neutrale, das mit dem zum Aragonit isomorphen Mineral Cerussit identisch ist, und das $\frac{1}{3}$ -basische, das die Hauptkomponente des Bleiweisses darstellt, schon länger bekannt, während das Hydroxykarbonat $3 \text{PbCO}_3 \cdot 2 \text{Pb(OH)}_2$ erst unlängst als definiertes chemisches Individuum erkannt wurde [10].

III. Untersuchungsmethoden

Wie in der Einleitung erwähnt, sind die Schichten, die den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, höchstens wenige μm dick, häufig aber auch sehr viel dünner. Sie erfordern daher besondere Untersuchungsmethoden.

1. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgendiagramme lassen sich von so dünnen Deckschichten, solange diese auf dem Muttermetall liegen, kaum gewinnen, da die Interferenzen des Muttermetalls diejenigen der Deckschicht vollständig überstrahlen würden.

Es ist daher notwendig, die Deckschichten zu isolieren. Dies kann leicht nach folgendem Verfahren geschehen (vgl. zum Beispiel [11]): Das schichtbedeckte Metall wird mit einer zwei bis drei mm dicken Paraffinschicht überzogen und darauf in Quecksilber aufgelöst. Nach Auflösen des Paraffins mit einem passenden Lösungsmittel wie Benzol oder Ligroin bleibt die am Paraffin haftende Schicht in reinem Zustand zurück. Da für eine Röntgenaufnahme grössenordnungsmässig 1 mm^3 Substanz erforderlich ist, hat man beispielsweise bei einer Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ die Deckschicht von 10 cm^2 zu sammeln. Sind die Deckschichten wesentlich dünner, so gelingt es auf diese Weise nicht mehr, genügend Substanz für eine Röntgenaufnahme zu gewinnen.

Zur Aufnahme diente eine *Guinier*-Kamera; die Auswertung der Diagramme erfolgte durch Vergleich mit Testaufnahmen.

2. Elektronendiffraktographie

Wie bekannt, werden Elektronenstrahlen dank ihrer Wellennatur an Kristallgittern ebenso wie die Röntgenstrahlen gebeugt nach der *Braggschen* Gleichung $n\lambda = 2d \sin \delta$ (wobei λ = Wellenlänge, d = Netzebenenabstand, δ = Glanzwinkel). Zwei Unterschiede sind jedoch besonders zu beachten:

a) Die Wellenlänge der Elektronenstrahlen ist viel geringer als diejenige der Röntgenstrahlen, näherungsweise $\lambda = \sqrt{150/V}$ (λ in \AA , V Beschleunigungsspannung in Volt), also zum Beispiel für 50 kV $\lambda = 0,0536 \text{ \AA}$. Der Öffnungswinkel des Kegels der abgebeugten Strahlung ist daher viel geringer und die *Braggsche* Gleichung vereinfacht sich in genügender Näherung zu $d = \lambda L/R$ (L = Abstand Präparat — Auffangschirm bzw. Photoplatte, R = Abstand Interferenz — Durchstoss punkt des Primärstrahls auf dem Auffangschirm).

b) Die Wechselwirkung der Elektronen als materielle Teilchen mit der durchstrahlten Substanz ist viel kräftiger als bei den Röntgenstrahlen. Dies äussert sich unter anderem darin, dass das Durchdringungsvermögen der Elektronenstrahlen viel geringer ist als dasjenige der Röntgenstrahlen. Bei Verbindungen eines schweren Elementes wie Blei beträgt es nur etwa $50 \dots 100 \text{ \AA}$.

Allgemein finden zwei Verfahren Anwendung:

a) Das *Durchstrahlungsverfahren*: Die Substanz wird in dünnster Schicht auf einen geeigneten Objektträger (in der Regel: feines Metallnetz, überspannt mit Nitrozellulosefolie) präpariert und vom Elektronenstrahl durchstrahlt.

b) Das *Reflexionsverfahren*: Die Probe — im vorliegenden Fall die schichtbedeckte Bleioberfläche — wird vom Elektronenstrahl lediglich gestreift, wobei der Winkel zwischen Oberfläche und auftreffendem Strahl $1 \dots 2^\circ$ beträgt.

Zur Aufnahme der Elektronenbeugungsdiagramme diente ein *Trüb-Täuber-Diffraktograph*.

Die Auswertung von Pulverdiagrammen, wie sie bei der vorliegenden Untersuchung fast ausschliesslich erhalten wurden, erfolgt grundsätzlich analog wie bei den Röntgendiagrammen, das heisst durch Vergleich mit Testaufnahmen. Fehlen Testaufnahmen, so können die Diagramme auf Grund der oben angegebenen Formeln umgerechnet werden, so dass sie sich mit Röntgentestaufnahmen vergleichen lassen, und zwar nach der einfachen Gleichung $\sin \delta_{\text{Röntgen}} = R f$ (R = Radius des Interferenzringes in mm).

Der Umrechnungsfaktor f hängt ab von der Röntgenwellenlänge, der Elektronenwellenlänge (also der Strahlspannung) und der Kameralänge des Diffraktographen und kann berechnet werden. Zweckmässiger bestimmt man f mit Hilfe einer Eichsubstanz, zum Beispiel ZnO -Rauch, experimentell. f beträgt beispielsweise beim verwendeten Diffraktographen und einer Einstellung der Strahlspannung auf 50 kV $0,0288$ für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

Bei der Auswertung von Elektronenbeugungsdiagrammen sind jedoch einige Schwierigkeiten und Besonderheiten zu beachten.

a) Die Interferenzen weisen viel geringere Abstände auf als bei Röntgenaufnahmen. Liegt nur eine einzige Substanz mit scharfen Interferenzen vor, so gelingt die Identifizierung leicht. Liegen aber zwei oder mehrere Substanzen vor, und sind die Interferenzen zudem noch infolge sehr geringer Teilchengrösse oder Gitterstörungen verbreitert oder infolge zu grosser Teilchen grob gepunktet, so wird die Analyse unsicher oder unmöglich.

b) Gelegentlich stimmt das Verhältnis der Intensitäten entsprechender Interferenzen bei Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen nicht überein (vgl. zum Beispiel die Untersuchungen an ZnO [12], [13]). Bisweilen fehlen in den Elektronenbeugungsdiagrammen einzelne Interferenzen völlig. An Bleioxyden z. B. wurde dies beobachtet beim gelben PbO durch

Fig. 1.

Mikrotomschnitt auf Kabelblei. Die Bleioberfläche zeigt eine mässige Riefung, die vom Schneidevorgang herührt. (Abdruckbild)
Vergrösserung 8000×

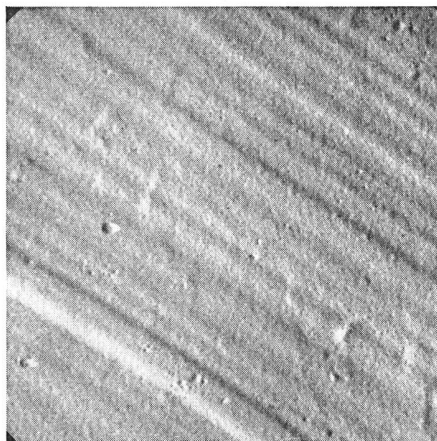
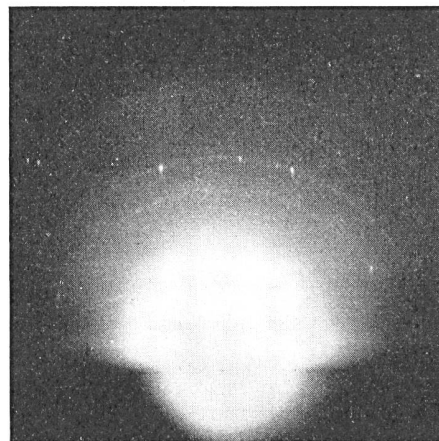


Fig. 2.

Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 1 abgebildeten Bleioberfläche. Interferenzen des metallischen Bleis



1

2

Jenkins [14] und in ähnlicher Weise durch Bound und Richards [15], bei α - und β PbO_2 durch Burbank [16]. Als Grund dafür wird eine bevorzugte Orientierung der Kristallite angenommen.

c) Oft liefern auch Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme ein und derselben Substanz die Interferenzen verschiedener chemischer Verbindungen. Dies kann darauf beruhen, dass die Kristallite oder Kristallaggregate der untersuchten Substanz oberflächlich infolge Oxydation oder Zersetzung oder Verwitterung usf. von einer sehr dünnen Schicht einer andern Substanz überzogen sind. Die durchdringende Röntgenstrahlung spricht dann auf die Hauptmasse der Substanz an, die Elektronenbeugung aber infolge des gerade bei schweren Elementen wie Blei sehr geringen Durchdringungsvermögens nur auf die Oberflächenschichten.

d) Schliesslich kann im Diffraktographen bei hohem Strahlstrom und höherer Beschleunigungsspannung eine Zersetzung der untersuchten Substanz eintreten, sei es infolge einer Erwärmung des Präparates durch den Elektronenstrahl, sei es infolge einer photochemischen Reaktion. So zeigte zum Beispiel Fischer [17], dass PbCO_3 , AgNO_3 , CuO zum Metall reduziert werden können, während PbO , PbCl_2 , Ag_2SO_4 unverändert blieben. Bei der Untersuchung von Deckschichten im streifenden Strahl ist eine Veränderung durch Erwärmung des Präparates weniger zu befürchten als bei Untersuchung isolierter Schichten im durchfallenden Strahl, da im ersten Fall das Muttermetall die Wärme abzuleiten vermag. Der Untersuchung im streifenden Strahl wurde daher der Vorzug gegeben.

IV. Modellversuche

Die Oxydation von Blei oberhalb seines Schmelzpunktes war schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen [14], [15], [18], [20], vgl. auch [21]. Dagegen ist in der Literatur über den Angriff des Bleis bei den hier interessierenden Bedingungen, das heisst bei der Einwirkung von Luft, flüssigem Wasser und Wasserdampf und Kohlensäure bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur, noch wenig bekannt.

Da bei der Deckschichtbildung auf Kabelmänteln stets verschiedene Einflüsse nacheinander wirksam werden, schien es zweckmässig, zunächst Modellversuche unter vereinfachten und definierten Bedingungen durchzuführen.

Für diese Versuche wurde, da der Angriff des Bleis von seiner Reinheit abhängt, im allgemeinen Kabelblei verwendet, das ja in der Regel recht rein ist¹. Daneben fand spektrographisch geprüftes Reinstblei (99,996%) Verwendung.

Voraussetzung für einwandfreie Modellversuche ist eine völlig schichtfreie Bleioberfläche. Zu ihrer Herstellung wurden zwei Wege beschritten:

a) Auf Kabelblei wurden mit Hilfe eines Mikrotoms frische Schnittflächen erzeugt. Figur 1 zeigt eine solche Schnittfläche im elektronenmikroskopischen Bild², Figur 2 zeigt das Beugungsdiagramm. Frische Schnittflächen sind natürlich sicher schichtfrei; dagegen wird die Metallstruktur durch den Schneidevorgang oberflächlich plastisch deformiert, doch dürften bei der Kabelherstellung in der Bleipresse ähnliche Schervorgänge wirksam sein, so dass ein vergleichbarer Ausgangszustand der Oberflächen vorliegt³.

b) Reinstblei wurde im Hochvakuum auf mit Nitrozellulosefolie bespannte Trägernetzen aufgedampft in einer mittleren Schichtdicke von 50 bis 100 Å. Wie das elektronenmikroskopische Bild Figur 3 zeigt, besteht eine solche Schicht aus kleinen, unzusammenhängenden erstarrten Tröpfchen. Figur 4 stellt das Beugungsdiagramm dar.

¹ Eine repräsentative Analyse lautet:

Pb 99,992%	As in Spuren
Sb 0,0025%	Bi in Spuren
Cu 0,0017%	Cd in Spuren
Fe 0,0020%	Ag in Spuren
Zn 0,0012%	Ni in Spuren
	Mn in Spuren

² Bei den beigegebenen elektronenmikroskopischen Bildern handelt es sich um Aufnahmen nach dem Abdruckverfahren mit Ausnahme der Figuren 3 und 15, die das Objekt selbst darstellen.

³ Das zur Vorbereitung von Metallproben häufig verwendete elektrolytische Polieren hätte den Vorteil, die Metallstruktur intakt zu lassen, doch ist zum mindesten sehr umstritten, ob elektrolytisch polierte Oberflächen wirklich völlig nackt seien.

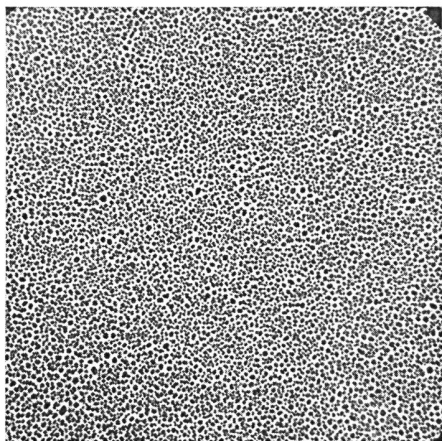


Fig. 3. Aufdampfschicht von Reinstblei auf Nitrozellulosefolie. Die Aufdampfschicht besteht aus feinen, erstarrten Bleitropfen. (Durchstrahlungsbild) Vergrößerung 8000×

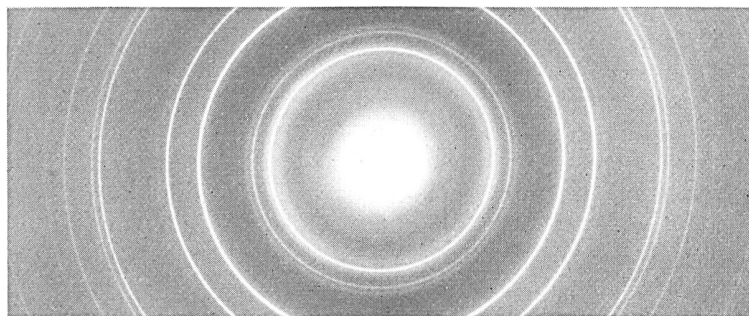


Fig. 4. Elektronenbeugungsdiagramm der in der Figur 3 abgebildeten Aufdampfschicht. Interferenzen des metallischen Bleis

Alle Aufnahmen sind zur Erleichterung des Vergleichs auf dieselbe Vergrößerung, nämlich 8000fach, gebracht.

Bei den beigegebenen Elektronenbeugungsdiagrammen handelt

es sich um Aufnahmen im streifenden Strahl mit Ausnahme der Figuren 4 und 16, bei denen das Objekt durchstrahlt wurde. Alle Diagramme sind für die Reproduktion 1,5fach nachvergrößert.

Tabelle II gibt eine Übersicht über die Modellversuche.

Tabelle II

Übersicht über die Modellversuche

Nummer	Bleisorte	Vorbereitung der Oberfläche	Einwirkende Agenzien	Temperatur °C	Dauer	Ergebnisse des Diffraktionsversuchs	Abbildungen im Text		
1	2	3	4	5	6	7	8		
1	Kabelblei	Mikro- tom- schnitt	Raumluft	~ 20	2 d	<i>Pb</i> , n. a. I			
2			Raumluft	~ 20	10 d	n. a. I			
3			Raumluft	~ 20	60 d	n. a. I (df), PbO ₂ (? ?)			
4a			Raumluft	100	1 h	<i>Pb</i>	Fig. 5		
4b			Raumluft	100	3 h	<i>Pb</i>			
5a			Raumluft	200	1 h	<i>Pb</i> , β PbO(?), α PbO ₂ (? ?)			
5b			Raumluft	200	3 h	<i>Pb</i> , β PbO(?), α PbO ₂ (? ?)			
6			Raumluft	240	2 h	β PbO(?), α PbO ₂ (? ?), PbO _n (? ?)			
7a			Raumluft	300	1 h	α <i>PbO</i> (Reflexe schwach)			
7b			Raumluft	300	3 h	α <i>PbO</i> (Reflexe deutlich)		Fig. 6, 7	
8					N ₂ -durchspültes ausge- kochtes dest. Wasser	~ 20	1 d	2 <i>PbO</i> ·H ₂ O	Fig. 8, 9
9					Leitungswasser	~ 20	1 d	2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂	
10					Luftdurchspültes Leitungswasser	~ 20	1 d	2 <i>PbO</i> ·H ₂ O, 2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂	
11					CO ₂ -durchspültes Leitungswasser	~ 20	1 d	<i>PbCO</i> ₃	Fig. 12, 13
12	Raumluft	300			3 h	2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂	Fig. 14		
13a	Leitungswasser	~ 20			1 d				
	Raumluft	300			3 h	α <i>PbO</i> (Reflexe stark geschwächt)			
13b	Raumluft	~ 20			2 d				
	Raumluft	300			3 h	α <i>PbO</i> (Reflexe nur noch diffus)			
Raumluft	~ 20	10 d							
14	Reinst- blei	Auf- dampf- schicht	Raumluft	~ 20	5 d	(df) <i>Pb</i>	Fig 15, 16		
15			Aussenluft	~ 20	1 d	(df) 2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂ , n. a. I			
16			Aussenluft	~ 20	1 d	(df) 2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂ , α PbO ₂ (? ?)			
17			Raumluft	~ 20	15 d				
			Mit Leitungswasser befeuchtet	~ 20	—	(df) 2 <i>PbCO</i> ₃ · <i>Pb</i> (OH) ₂ , <i>Pb</i> (Spuren)			
Raumluft	~ 20	1 d							

Zu Kolonne 4: Raumluft bedeutet saubere, relativ trockene Laboratoriumsluft und verhält sich anders als feuchte Aussenluft. Man vergleiche den Angriff von Luft verschiedenen Reinheitsgrades auf Zn-Oberflächen [11]. Wasser von N₂, Luft bzw. CO₂ durchspült: Die Probe wurde in einer verschlossenen Pulverflasche in Wasser eingelegt, das vom betreffenden Gas durchspült wurde. N₂ aus der Bombe wurde vor der Verwendung durch einen Turm mit festem NaOH geleitet.

Zu Kolonne 6: d bedeutet Tage, h Stunden.

Zu Kolonne 7: Die Schichten waren alle so dünn, dass sie nur mit Hilfe der Elektronenbeugung untersucht werden konnten. Wo nichts bemerkt ist, erfolgte die Untersuchung im streifenden Strahl. (df) bedeutet Untersuchung im durchfallenden Strahl.

Es liegt in der Natur der Sache, dass nicht alle Diagramme ausgewertet werden konnten, vgl. auch diejenigen im Abschnitt III. Untersuchungsmethoden, unter 2 erwähnten Schwierigkeiten. Die Formeln von Stoffen, deren Interferenzen sicher auftreten, sind *unterstrichen*. (?) nach der Formel bedeutet, dass der betreffende Stoff wahrscheinlich, (??) bedeutet, dass er möglicherweise auftritt, n. a. I bedeutet: durch Vergleich mit Testdiagrammen der in *Tabelle I* angeführten Verbindungen nicht auswertbare Interferenzen.

Zu Kolonne 8: Einige typische Fälle sind durch die Wiedergabe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Diffraktogrammen belegt. Dagegen wurde darauf verzichtet, für alle Versuche die entsprechenden Aufnahmen wiederzugeben.

Diskussion der Tabelle II

Blei erweist sich an *trockener Luft* als bemerkenswert stabil, wie auch schon andere Forscher [15] gefunden haben. Aufdampfschichten von Reinstblei zeigen noch nach 5 Tagen (Nr. 14) keine Spuren einer Deckschichtbildung. Mikrotomschnitte von Kabelblei lassen nach 2 Tagen (Nr. 1) immer noch Bleiinterferenzen erkennen. Beim hohen Absorptionsvermögen von Bleiverbindungen für Elektronenstrahlen und der mässigen Oberflächenrauigkeit (vgl. Figur 1) eines Mikrotomschnittes kann die Dicke der Deckschicht erst einige Atomlagen ausmachen. Woraus die Schicht besteht, lässt sich kaum sagen, da ihre Interferenzen zu schwach und diffus sind. Nach 10 Tagen (Nr. 2) ist die Schicht so dick geworden, dass sie die Bleiinterferenzen völlig unterdrückt und sich jetzt auch dem Auge als hellgrauer Film offenbart. Das Beugungsbild im streifenden Strahl ist ähnlich geblieben, und dasselbe gilt auch für 60 Tage (Nr. 3). Jetzt aber ist die Schicht so dick geworden, dass sie sich isolieren und im durchfallenden Strahl untersuchen lässt, wobei ein wesentlich linienreicheres Diagramm entsteht, was besagt, dass die Schicht im Innern besser kristallisiert ist als an ihrer Oberfläche, aber immer noch sind die Interferenzen so wenig scharf, dass die Auswertung schwie-

rig bleibt. Man würde α PbO₂ vermuten, wenn dessen Auftreten nicht etwas unerwartet wäre. Sicher fehlen Hydroxykarbonate, die beide durch eine charakteristische Interferenz entsprechend einem d-Wert von 2,62 Å gekennzeichnet sind.

An der *Aussenluft*, die zur Zeit der Versuche relativ feucht war, vollzog sich der Angriff rascher. Während Aufdampfschichten von Reinstblei selbst nach 5 Tagen an trockener Luft keine Deckschichtbildung erkennen liessen, zeigten sie an feuchter Luft schon nach einem Tag keine Bleiinterferenzen mehr (Nr. 15). Hauptbestandteil der auftretenden Deckschicht ist dabei das $\frac{1}{3}$ -basische Karbonat. Wird eine Probe, die der feuchten Luft ausgesetzt war, an trockene Luft gebracht, so scheint der Angriff so weiter zu laufen, wie er ohne vorherige Exposition an feuchter Luft verläuft (vgl. Nr. 16 mit Nr. 2 und Nr. 3). $\frac{1}{3}$ -basisches Karbonat bildet sich auch schon an Raumluft nach einmaligem Befeuchten mit Leitungswasser (Nr. 17, Figuren 15 und 16).

An *trockener Luft* ist Blei auch bei *erhöhter Temperatur* noch recht beständig. Selbst nach dreistündiger Erwärmung auf 100° (Nrn. 4a, 4b) zeigt die Untersuchung im streifenden Strahl noch keine Anzeichen einer Schichtbildung, und auch bei dreistündiger Erwärmung auf 200° (Nrn. 5a, 5b) ist die Schicht noch so dünn, dass sie die Bleiinterferenzen nicht völlig unterdrückt, also höchstens einige Atomlagen dick. Erst nach zweistündigem Erwärmen auf 240° (Nr. 6) ist die Schicht so dick, dass die Bleiinterferenzen zum Verschwinden gebracht werden. In diesen Temperaturbereichen scheint neben andern Oxyden das gelbe β PbO die Hauptkomponente zu sein, das zwar unter diesen Bedingungen instabil ist, sich aber gemäss der Stufenregel trotzdem zu bilden vermag. Figur 5 gibt ein Bild von der Natur der Diagramme, auf welche sich die Auswertung zu stützen hat. Eindeutig werden die Verhältnisse bei einer Erwärmung auf 300° (Nrn. 7a, 7b), wobei sich das Blei mit einer zusammenhängenden (Fig. 6), feinkristallinen (Fig. 7, Interferenzen leicht verbreitert) Schicht von rotem

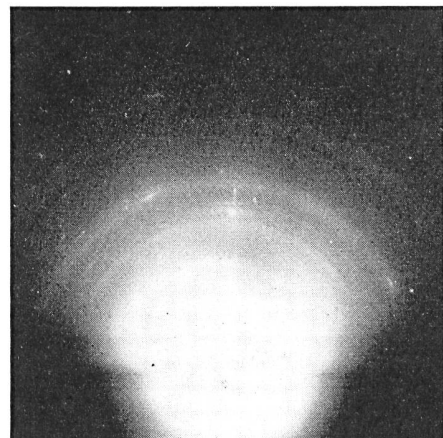


Fig. 5. Beispiel einer schwer auswertbaren Elektronenbeugungsaufnahme. Bildungsbedingungen der untersuchten Schicht (vgl. *Tabelle II*)

α PbO überzieht, die auch dem Auge als dunkelvioletten Verfärbung sichtbar wird.

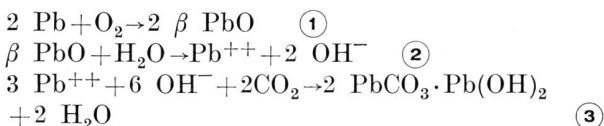
Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Deckschicht aus α PbO nicht völlig beständig an der Luft; sie wandelt sich, mindestens oberflächlich (nur darüber kann die Untersuchung im streifenden Strahl Aufschluss geben), langsam in eine amorphe Substanz um, die die Interferenzen des α PbO nach und nach abschwächt (Nr. 13a, 13b).

In *ausgekochtem* und *stickstoffdurchspültem destilliertem Wasser* entsteht eine Schicht aus Oxydhydroxyd (Nr. 8, Figur 7), das unter diesen Bedingungen gegenüber den Oxyden α - und β PbO instabil ist. Die Schicht besteht aus recht groben Kristallen (Fig. 8), die anscheinend lückenlos aneinanderschliessen. Gemäss ihrer morphologischen Ausbildung müssen sie als Abscheidung aus der Lösung entstanden sein. Da ein Umsatz nach der Bruttogleichung $\text{Pb} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ thermodynamisch nicht möglich ist, muss angenommen werden, dass auch die entlüftete Lösung eine für die Ausbildung der Deckschicht genügende Menge Sauerstoff enthält (vgl. die späteren, nachstehenden Ausführungen).

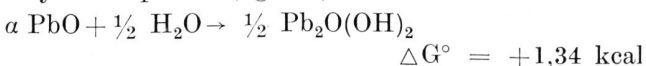
Enthält das Wasser genügend Karbonationen bzw. Kohlensäure, um alles in Lösung gehende Blei in Hydroxykarbonat überzuführen, wie dies beim *Leitungswasser* der Fall ist (Nr. 9), so entsteht nur dieses (Fig. 11). Auch hier deutet die Ausbildungsform auf eine Abscheidung aus der Lösung (Fig. 10).

In *luftdurchspültem Leitungswasser* wird nun offenbar der Angriff des Bleis auf Grund der erhöhten Sauerstoffzufuhr so stark beschleunigt, dass die vorhandene und durch Luft eingeführte Kohlensäure nicht mehr ausreicht. Oxydhydroxyd und Hydroxydkarbonat entstehen dann nebeneinander (Nr. 10).

Im Sinne von *Liddiard* und Mitarbeitern [23] hätte man für die Karbonatbildung zu formulieren



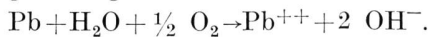
Diese Reaktionsfolge wäre thermodynamisch möglich, da das Hydroxykarbonat hinreichend schwerlöslich ist, und ist auch insofern experimentell verifizierbar, als eine bereits vorhandene Oxydschicht in (karbonathaltigem) Leitungswasser sich in Hydroxydkarbonat umwandelt*, das dabei in derselben Ausbildungsform (Nr. 12, Fig. 14) entsteht, wie wenn Wasser und Kohlensäure direkt auf metallisches Blei einwirken (Fig. 10, 15). Dagegen ist die Oxydhydroxybildung auf einem analogen Wege unmöglich, denn die Freie Reaktionsenthalpie für die Hydratation des Oxydes ist positiv (vgl. 22):



* Über den Mechanismus der Umwandlung von Bleioxyd in das Hydroxykarbonat $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(CO)}_2$ orientiert die sorgfältige und detaillierte Untersuchung von *Kohlschütter* und *Hostettler* [24].

(Die Freien Bildungsenthalpien der beiden Modifikationen des Bleioxydes unterscheiden sich nur wenig (vgl. 22): $\Delta G^\circ_{\alpha \text{PbO}} = -45,25 \text{ kcal}$, $\Delta G^\circ_{\beta \text{PbO}} = -45,05 \text{ kcal}$).

Es erscheint daher zum mindesten auch bei der Bildung von Hydroxykarbonat fraglich, ob das Blei nach ① und ② in Lösung geht. Wahrscheinlicher ist ein an Lokalelementen vor sich gehender elektrochemischer Vorgang der Auflösung nach der Bruttogleichung



Überschüssige Kohlensäure endlich (Nr. 11) führt zu einer Abscheidung des neutralen Karbonats aus der Lösung (Fig. 12, 13.)

Zusammenfassend kann man auf Grund der Modellversuche sagen, dass an trockener Luft, auch wenn sie ihren normalen Kohlensäuregehalt aufweist, wohl in erster Linie oxydische Deckschichten auftreten, die, wie sich wenigstens für höhere Temperatur elektronenmikroskopisch zeigen liess, das Metall als kompakter Film bedecken, und gegen deren weiteren Angriff recht gut schützen würden.

Nun sind aber Oxydschichten bei Zutritt von Wasser nicht beständig, da sie sich in Gegenwart von flüssigem oder auch dampfförmigem Wasser umwandeln oder gar nicht erst ausbilden. Unter natürlichen Bedingungen entstehen bevorzugt Schichten aus $\frac{1}{3}$ -basischem Bleikarbonat. Lediglich wenn in Anwesenheit von Wasser mehr Blei in Lösung geht, als durch die vorhandene Kohlensäure gebunden werden kann, scheidet sich das Bleioxydhydroxyd ab, und nur bei höhern Kohlesäuredrukken, als sie normalerweise in der Luft vorhanden sind, bildet sich das neutrale Karbonat. Der Schutzwert von Deckschichten aus diesen Stoffen ist merklich geringer, vermutlich deshalb, weil ihnen eine gewisse Porosität zuzuschreiben ist. Jedenfalls erfolgt ihr Dickenwachstum und somit auch der Angriff des Muttermetalls rascher als im Falle der oxydischen Deckschichten, wie aus den Modellversuchen deutlich genug hervorgeht. Ihre Porosität könnte auch der Grund dafür sein, dass von solchen Schichten bedecktes Blei verhältnismässig leicht der Korrosion unterliegt und letztere nicht flächenhaft, sondern von einzelnen Punkten ausgehend, einsetzt.

V. Natürliche Deckschichten

Die Objekte, über deren Untersuchung in diesem Abschnitt berichtet wird, sind Deckschichten, wie sie bei der Herstellung und Lagerung von Bleikabeln und beim längeren Lagern von Kabelblei entstehen. Zur Verfügung standen fabrikneue sowie rund drei Monate lang gelagerte Kabel und ein mehrere Jahre altes Walzblech aus Kabelblei.

Die Dicke dieser Schichten ist wesentlich höher als diejenige der im vorangehenden Abschnitt besprochenen und beträgt grössenordnungsmässig $1 \mu\text{m}$. Bei der Isolierung der Schichten zeigt sich an der Menge des anfallenden Materials deutlich, dass ihre Dicke höher

Fig. 6. (links)

Deckschicht aus rotem Bleioxyd. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Die Schicht ist anscheinend kompakt; sie zeigt an der Oberfläche noch Andeutungen der Riefung des Mikrotomschnittes, auf dem sie entstanden ist. (Abdruckbild) Vergrößerung: 8000×

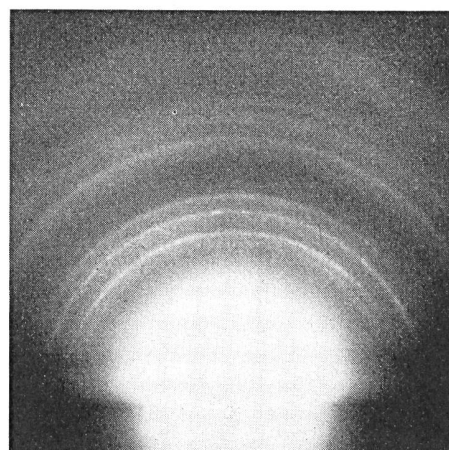
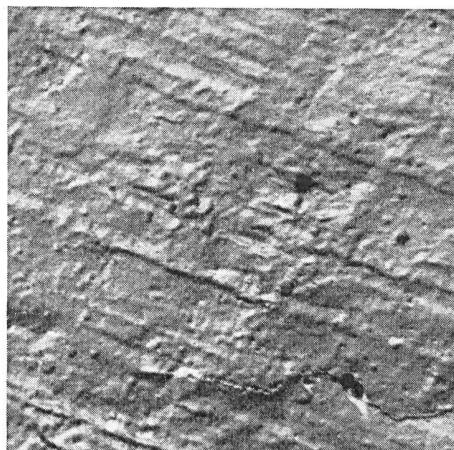


Fig. 7. (rechts)

Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 6 abgebildeten Schicht. Interferenzen des roten Bleioxyds

Fig. 8. (links)

Bleioxydhydroxydschicht. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Die Schicht besteht aus recht groben, ziemlich ebenflächig begrenzten Kristalliten. (Abdruckbild) Vergrößerung: 8000×

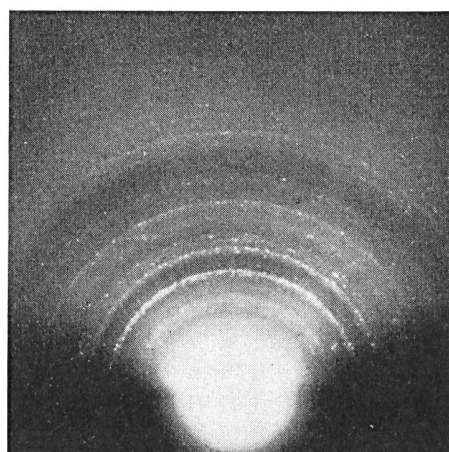


Fig. 9. (rechts)

Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 8 abgebildeten Schicht. Interferenzen des Oxydhydroxyds; gepunktet, da Kristallite recht grob

Fig. 10. (links)

Bleihydroxykarbonatschicht. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Charakteristisch sind die spindelförmigen Kristallite, die auch auf den Figuren 14 und 15 wiederzusehen sind. (Abdruckbild) Vergrößerung: 8000×

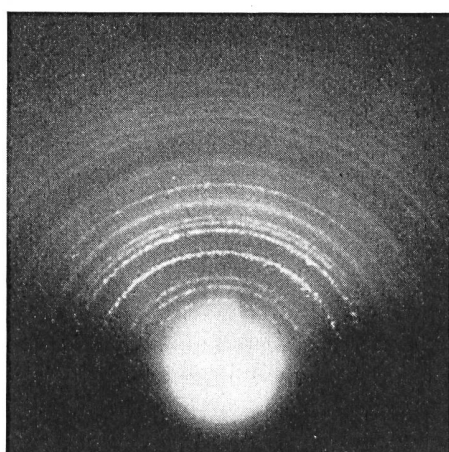
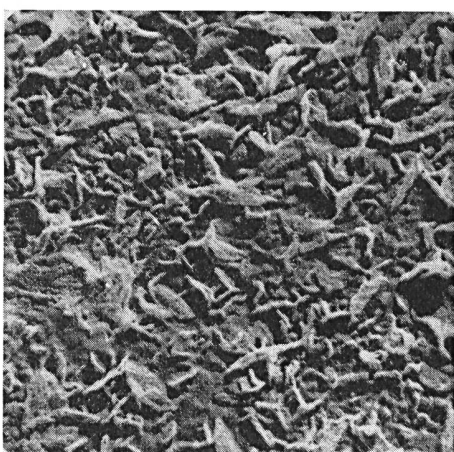


Fig. 11. (rechts)

Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 10 abgebildeten Schicht. Interferenzen des $\frac{1}{4}$ -basischen Bleikarbonats; gepunktet, da Kristallite relativ grob

Fig. 12. (links)

Bleikarbonatschicht. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Gerundete Kristallite variabler Grösse. (Abdruckbild) Vergrößerung: 8000×

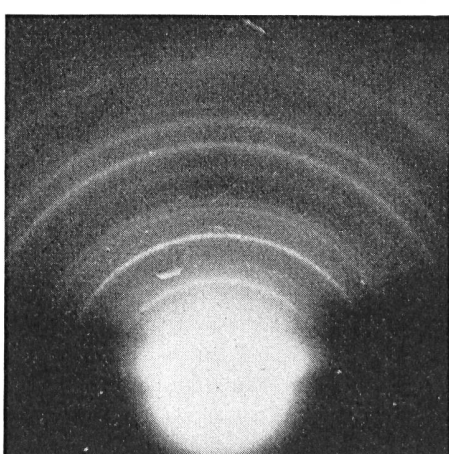
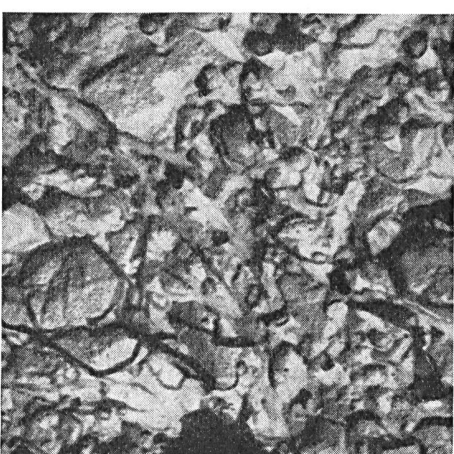


Fig. 13. (rechts)

Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 12 abgebildeten Schicht. Interferenzen des neutralen Bleikarbonats

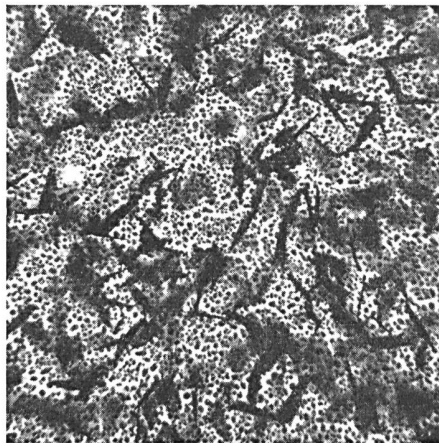
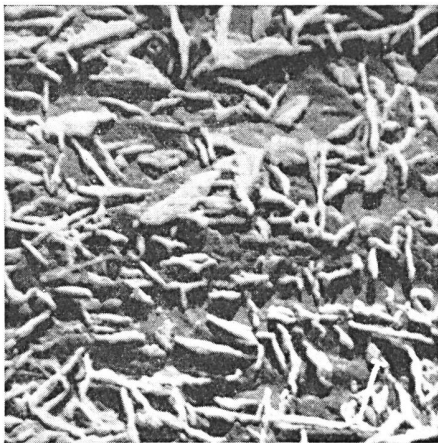


Fig. 14. (links)
Bleihydroxykarbonatschicht. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Die morphologische Ausbildung bei Umwandlung aus rotem Bleioxyd ist dieselbe wie bei der Bildung aus metallischem Blei. (Abdruckbild)
Vergrößerung: 8000×

Fig. 15. (rechts)
Bleihydroxykarbonatschicht. Bildungsbedingungen vgl. *Tabelle II*. Die erstarrten Bleitropfen (s. Figur 3) sind teilweise in situ in Hydroxykarbonat umgewandelt, teilweise über die Lösung, wobei wiederum die charakteristischen Abscheidungsformen entstehen. (Durchstrahlungsbild) Vergrößerung: 8000×

ist auf der matten, dunkelgrauen Aussenseite des Kabelmantels als auf der glänzenden hellgrauen Innenseite und noch höher beim jahrelang gelagerten Blech.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung liefert keinen Aufschluss über die Zusammensetzung, da im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen

Röntgendiagramme, aufgenommen an isolierten Schichten, sind zusammen mit Vergleichsdiagrammen der beiden Hydroxykarbonate in Figur 19 dargestellt. Nr. 322 stammt von der Aussenseite eines drei Monate gelagerten Kabelmantels, Nr. 321 von dessen Innenseite, Nr. 323 vom erwähnten Walzblech.

Die Interferenzen sind zum Teil diffus und durch-

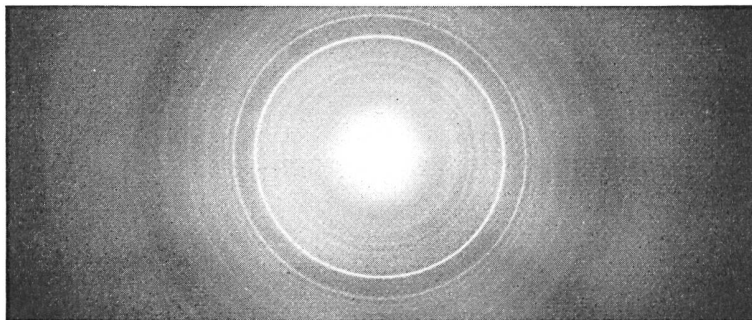


Fig. 16.
Elektronenbeugungsdiagramm der in Figur 15 abgebildeten Schicht. Interferenzen des $\frac{1}{3}$ -basischen Hydroxykarbonats

Schichten idiomorphe Ausbildungsformen fehlen. Die Oberfläche der Schicht auf der Innenseite des Kabelmantels zeigt eine ziemlich regelmässige, feinwarzige Struktur (Figur 17), diejenige der Schicht auf der Aussenseite ist ähnlich, aber gröber, und unregelmässiger struiert (Figur 18).

wegs recht schwach, woraus hervorgeht, dass die Deckschichten aus unvollkommen kristallisiertem, teils wohl auch aus amorphem Material aufgebaut sind.

Wie nach den Modellversuchen zu erwarten war, herrscht das Hydroxykarbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ vor.

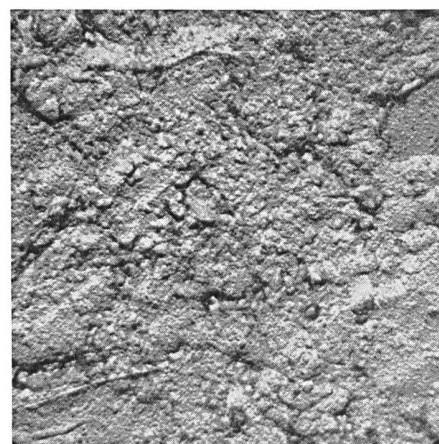
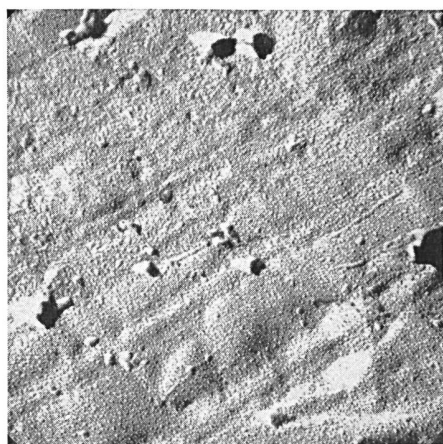


Fig. 17. (links)
Oberfläche der schichtbedeckten Innenseite eines Kabelmantels. Im Vergleich mit den Modellversuchen gibt die Morphologie keinen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung der Deckschicht. (Abdruckbild) Vergrößerung: 8000×

Fig. 18. (rechts)
Oberfläche der schichtbedeckten Aussenseite eines Kabelmantels. Hinsichtlich der morphologischen Ausbildung der Deckschicht gilt das bei Figur 17 Gesagte. (Abdruckbild)
Vergrößerung: 8000×

Die Deckschicht des Walzbleches enthält ausserdem noch das Hydroxykarbonat $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2$, erkennbar vor allem an der starken Interferenz in Abstände von 53 mm, die einem d-Wert von $3,34 \text{ \AA}$ entspricht. Solche Schichten verleihen dem Blei, wiederum gemäss den Modellversuchen, nur einen mässigen Schutz gegen weitere Korrosion.

Die Diagramme enthalten ausserdem schwache Interferenzen weiterer Substanzen. Sie sind in Figur 19 durch einen daruntergesetzten Punkt markiert. Zwei davon (Abstand 62,7 und 72,5 mm, entsprechend den d-Werten von $2,84$ und $2,47 \text{ \AA}$) stimmen überein mit den stärksten Interferenzen* von metallischem

die dabei mögliche Zersetzung (vgl. Abschnitt III) der Schichtsubstanz nicht eingegangen. Es mag nur erwähnt werden, dass keine Interferenzen der Hydroxykarbonate, die nach der Röntgenuntersuchung Hauptbestandteil der Schichten sind, mehr auftreten.

Im Anhang sei noch kurz über Versuche berichtet, die die Veränderung der von ihren natürlichen Deckschichten bedeckten Kabelmäntel beim Erwärmen betrafen. Untersucht wurden:

a) ein Abschnitt eines Kabelmantels, der während eines Monats mit einem Infrarotstrahler intermittierend auf ungefähr 80° erwärmt wurde (je eine Viertelstunde ein, eine Viertelstunde aus).

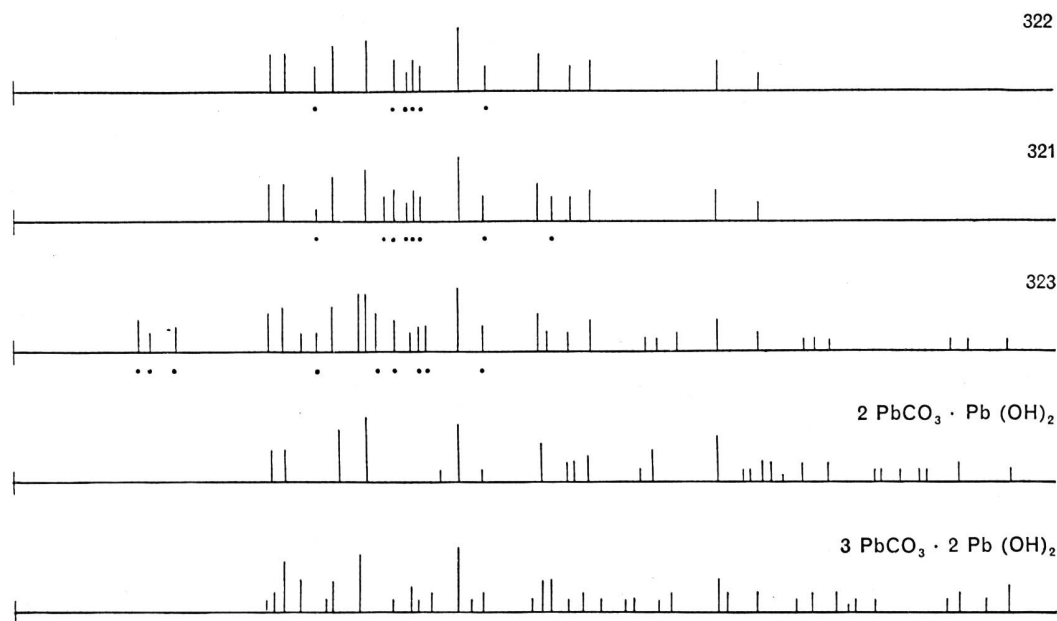


Fig. 19. Als Strichdiagramme dargestellte Röntgenaufnahmen von Deckschichten auf Kabelblei (vgl. Figuren 17 und 18). Nr. 321 stammt von der Innenseite eines Kabelmantels, Nr. 322 stammt von der Aussenseite eines Kabelmantels,

Nr. 323 stammt von einem mehrere Jahre gelagerten Walzblech von Kabelblei. Zum Vergleich sind Diagramme der beiden Bleihydroxykarbonate beigegefügt

Blei und könnten davon herrühren, dass bei der Isolierung der Schichten das Muttermetall nicht völlig entfernt wurde. Auffallend sind die innersten Interferenzen in Nr. 323. Sie entsprechen so hohen d-Werten (innerste Linie $9,10 \text{ \AA}$!), dass sie wohl kaum von einer Bleiverbindung herrühren. Die übrigen Interferenzen könnten von Bleioxyden stammen, doch sind sie zu diffus, als dass eine eindeutige Zuordnung möglich wäre. Untersuchungen im streifenförmigen Elektronenstrahl an der Aussen- und Innenseite fabrikneuer wie gelagerter Kabel lieferten, im Gegensatz zu den bei den Modellversuchen beschriebenen Schichten, keinerlei Interferenzen, sondern lediglich eine diffuse Schwärzung. Daraus ist zu schliessen, dass die Kabeldeckschichten oberflächlich aus amorphem Material bestehen.

Auf Untersuchungen isolierter Schichten im durchfallenden Elektronenstrahl sei hier im Hinblick auf

* Die dritte starke Bleiinterferenz (mit $d=1,49 \text{ \AA}$) koinzidiert mit einer Interferenz von $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ und entzieht sich daher dem Nachweis.

b) Ein Abschnitt eines Kabelmantels, der während 14 Stunden auf 300° erwärmt wurde.

Im Falle a) verfärbte sich die vorhandene Deckschicht stark dunkelgrau.

Im Falle b) wurde sie stellenweise rötlich gefärbt.

Röntgendiagramme von isolierten Schichten sind zusammen mit Vergleichsdiagrammen in Figur 20 wiedergegeben. a) entspricht Nr. 325, b) Nr. 326. Die Diagramme lassen sich leicht auswerten. Hauptkomponenten sind das Hydroxykarbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ und das rote $\alpha \text{ PbO}$, und zwar in seiner pseudotetragonalen Form, wie aus der Verbreitung einzelner Interferenzen folgt.

Mit Katz [4] (vgl. Anmerkungen zu Tabelle I) müsste man demnach annehmen, dass bei der thermischen Oxydation des von Hydroxykarbonatschichten bedeckten Bleis zunächst, sei es durch Zersetzung von Hydroxykarbonat, sei es durch direkte Oxydation des Bleis, intermediär $\beta \text{ PbO}$ entsteht, das sich anschliessend in das pseudotetragonale

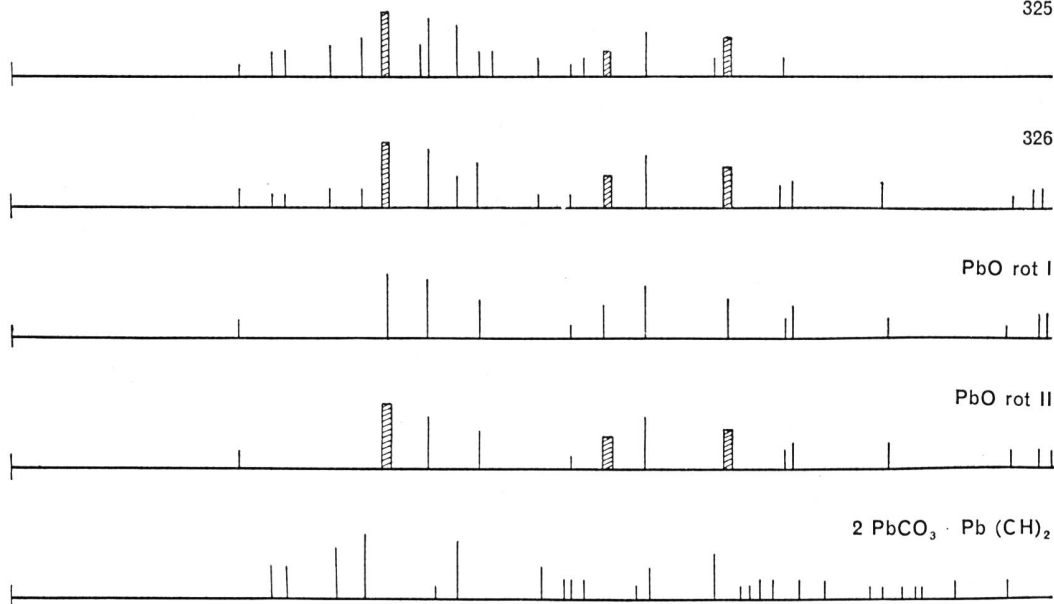


Fig. 20. Als Strichdiagramme dargestellte Röntgenaufnahmen von Deckschichten erhitzter Kabelmäntel
Nr. 325 stammt von einem intermittierend auf 80° erwärmten Kabelmantel

Nr. 326 stammt von einem auf 300° erhitzten Kabelmantel.

Zum Vergleich sind Diagramme von rotem Bleioxyd und $\frac{1}{3}$ -basischem Karbonat beigelegt.

α PbO umwandelt.* Diagramm 325 in Figur 20 enthält ausserdem wenig intensiv die stärksten Bleiinterferenzen, was wiederum darauf zurückzuführen ist, dass bei der Schichtisolierung Bleireste zurückblieben. Die übrigen, in Figur 19 durch einen daruntergesetzten Punkt markierten Interferenzen sind verschwunden, was zeigt, dass sie von Substanzen herrühren, die gegen Erwärmen nicht stabil sind.

* Dies steht nicht unbedingt im Widerspruch zum Ergebnis des analogen Versuches 7 in Tabelle II, da mit Hilfe der Elektronenbeugung im streifenden Strahl, zumal wenn die Interferenzen infolge geringer Teilchengrösse oder Gitterbaufehlern schwach und verbreitert sind, kaum mit Sicherheit zwischen der tetragonalen und der pseudotetragonalen Form des PbO unterschieden werden kann.

Bibliographie

- [1] Sandmeier, F. Techn. Mitt." T. T. 1944, Nr. 5, S. 187...201; Nr. 6, S. 231...237;
— Techn. Mitt." T. T. 1945, Nr. 5, S. 203...220; Nr. 6, S. 256...276.
- [2] Künzler, H. und K. Vögli. Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 9, S. 375...386.
- [3] Rossini, F. D., D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe. Select. Val. of Chem. Thermodyn. Properties, Washington 1952.
- [4] Katz, T. Thèse. Paris 1949.
- [5] Byström, A., Ark. Kemi, Mineral. Geol. A **20** (1945), Nr. 11.
- [6] Butler, G. and J. Copp. J. Chem. Soc. **145** (1956), 725.
- [7] Brönnimann, M. Liz. Arbeit, Bern 1952.
- [8] Bode, H. und E. Voss. Z. f. Elektrochem., **60** (1956), 1053.
- [9] Hüttig, G. and B. Steiner. Z. f. Anorg. Chem. **197** (1931), 257.
- [10] Mauch, H. und A. Brunold. Helv. Chim. Acta **40** (1957), 86.
- [11] Huber, K. Metalloberfläche **11** (1957), 217.
- [12] Yearian, H. J. Physic. Rev. **48** (1935), 631.
- [13] Ehrhardt, C. H. and K. Lark-Horovitz. Phys. Rev. **57** (1940), 603.
- [14] Jenkins, R. O. Proc. Physic. Soc. **47** (1935), 109.
- [15] Bound, M. and D. A. Richards. Proc. Phys. Soc. **51** (1939), 256.
- [16] Burbank, J. J. Electrochem. Soc. **104** (1957), 693.
- [17] Fischer, R. B. J. Appl. Phys. **25** (1954), 894.
- [18] Bragg, W. and L. Darbyshire. Trans. Far. Soc. **28** (1932), 525.
- [19] Gruhl, W. Z. Metallkunde **40** (1949), 225.
- [20] Weber, E. and W. M. Baldwin Jr. J. Metals **4** (1952), 3.
- [21] Hauffe, K. Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Berlin 1956, 231.
- [22] Latimer, W. M. Oxydation Potentials. Englewood Cliffs, N. J. 1956, 151.
- [23] Liddiard, E. A. G., P. E. Bankes, L. de Brochère. J. Soc. chem. Ind. **63** (1944), 39.
- [24] Kohlschütter, V. und H. Hostettler. Helv. Chim. Acta **15** (1932), 1425.

Adressen der Autoren: Prof. Dr. K. Huber, Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern.
H. Lengweiler, cand. chem., Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern.