

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: 6

Artikel: Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion

Autor: Ipolyi, Karl

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-875445>

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: 15.01.2026

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

TECHNISCHE MITTEILUNGEN

BULLETIN TECHNIQUE

PTT

BOLLETTINO TECNICO

Herausgegeben von der Schweizerischen Post-, Telegraphen- und Telefonverwaltung. Publié par l'administration des postes, télégraphes et téléphones suisses. Pubblicato dall'amministrazione delle poste, dei telegrafi e dei telefoni svizzeri

KARL IPOLYI, Budapest

Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion

620.193.47: 547.562

I. TEIL

In der Fachliteratur sind im Laufe der Zeit mehrere Artikel über die Korrosion von Bleikabeln durch Phenolverbindungen erschienen [1...5, 7...12].

Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion haben wir Laboratoriumsversuche mit mehreren Phenolen durchgeführt, um die korrosiven Eigenschaften der verschiedenen Phenolarten kennenzulernen.

Die zu den Versuchen benützten Phenole unterscheiden sich in ihrem chemischen Aufbau und in der Höhe der Siede- bzw. der Schmelzpunkte (siehe *Tabelle 1*).

Die Phenolverbindungen waren chemisch rein, mit Ausnahme des o-Kresols und des Xylenols. Das o-Kresol war mit m- und p-Kresol verunreinigte Handelsware, das Xylenol ein technisches Produkt, bestehend aus einem Gemisch verschiedener Isomere.

Von den Stoffen, die wir bei den Versuchen benutzten, waren einige bei Zimmertemperatur feste Körper. Da indessen Flüssigkeiten zur Untersuchung der korrosiven Eigenschaften geeigneter sind, lösten wir die festen Phenolverbindungen in neutralem Steinkohlenteeröl der Siedespanne 160° bis 270° C. Das als Lösungsmittel benutzte Neutralöl war ein Zwischendestillat, das bei der Destillation des Steinkohlenteers anfällt, und aus dem die sauren Bestandteile durch Waschen mit Lauge schon in der Fabrik entfernt worden waren. Der Charakter eines Steinkohlenteeröls blieb erhalten, obwohl das Produkt kein Saueröl mehr enthielt.

Folgende Phenolmengen wurden für die Versuche in Neutralöl gelöst:

	Gewichtsprozent
p-Kresol	50 %
Guajacol	75 %
Resorcin	25 %
Pyrogallol	20 %


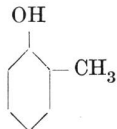
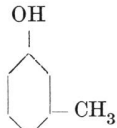
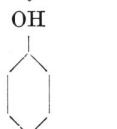
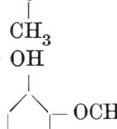
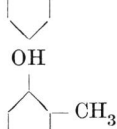
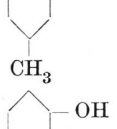
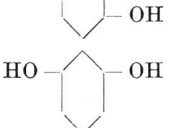
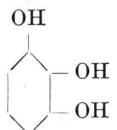
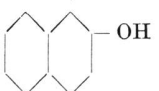
Das bei Zimmertemperatur ebenfalls feste Phenol lösten wir nicht in Neutralöl, sondern schmolzen es nur am Anfang, um die Versuche analog denen mit flüssigen Korrosionsmedien ansetzen zu können. Während der ganzen Versuchsdauer war dagegen das Phenol erstarrt, sofern die Versuche bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Phenol (+ 41° C) durchgeführt wurden.

Da in Ungarn fast alle Kabelmäntel mit 0,6% Antimon legiert werden, benutzten wir als Bleiprobe kleine Bleche von 18 × 24 × 1,6 mm und einem Gewicht von 7,5...8 g, die wir aus Bleikabelmänteln herausschnitten. Die Versuche, nach der Methode *J. Barna* [2], wurden auf zwei Arten durchgeführt, nämlich: «halb-» und «ganzeingetaucht». Bei den Versuchen mit halbeingetauchten Bleiprobe hängten wir die Bleiplättchen an Aluminiumhaken so auf, dass sie nicht völlig in die Korrosionsmedien eintauchten (Fig. 1.). Bei den ganzeingetauchten Proben lagen die Bleistücke dagegen am Boden der 100-ml-Bechergläser, so dass sie 20...25 mm hoch mit Flüssigkeit bedeckt waren.

Ferner führten wir unsere Versuche bei drei verschiedenen Temperaturen durch, und zwar in einem Raum mit einer durchschnittlichen Temperatur von etwa 11° C und in Thermostaten bei 30° C und 50° C. Die Versuche wurden abgebrochen, wenn die Ge-

Tabelle I

Die wichtigsten Daten der in den Versuchen benützten Phenole

Phenolprodukt		Schmelzpunkt (° C)	Siedepunkt (° C)
Formel	Name		
	Phenol	41	181
	o-Kresol	—	188...193
	m-Kresol	10,9	202
	p-Kresol	33,8	202
	Guajacol	28,3	205
	Xylenol-mischung	—	203...225
	Brenzkatechin	105	240
	Resorcin	110,7	280,8
	Pyrogallol	133	309
	β -Naphthol	123	286

wichtsverluste der Bleiprobe ähnlich waren, das heisst, die Versuche bei tieferen Temperaturen wurden viel länger weitergeführt als diejenigen bei höheren Temperaturen. Bei den halbeingetauchten Bleiprobe korrodierten die Bleibleche längs der Trennungslinie Luft-Flüssigkeit besonders stark. Bei manchen Pro-

ben war der Korrosionsangriff unmittelbar am Flüssigkeitsspiegel derart stark, dass die Bleiprobe dort so weit geschwächt wurden, bis schliesslich der eingetauchte Teil der Bleimuster unter dem Eigengewicht abfiel.

Da das Blei nicht gleichmässig korrodierte, wäre es sinnlos, die festgestellten Gewichtsverluste als Gewichtsabnahme je Flächeneinheit anzugeben. Da alle Bleiprobe praktisch gleich gross waren, genügt es, die Gewichtsabnahmen in Prozenten des ursprünglichen Gewichtes zu Vergleichszwecken anzugeben. Die Angaben über Gewichtsverluste stellen Mittelwerte aus den Ergebnissen von je drei Parallelversuchen dar.

Bei den halbeingetauchten Bleiprobe war das Blei im allgemeinen schon gänzlich korrodiert, wenn der Gewichtsverlust erst 30...35% betrug. Die Bleiprobe korrodierten aber nicht in allen Phenolarten in derselben Weise. Während in einzelnen Fällen längs der Phasengrenze Luft-Flüssigkeit eine scharfbegrenzte, tief eingätzte Furche entstand, korrodierten bei andern Versuchen die Bleiprobe mehr oder weniger gleichmässig, soweit sie über der Flüssigkeit hingen und direkt mit der Luft Kontakt hatten. Der erste Fall trat sehr ausgeprägt bei Versuchen mit Xylenol als Korrosionsmedium auf, während der zweite für Guajacol besonders typisch war.

Bei den Versuchen mit ganzeingetauchten Bleiprobe erfolgte im allgemeinen ein homogener Kor-



Fig. 1. Versuchsanordnung mit halbeingetauchten Bleiprobe

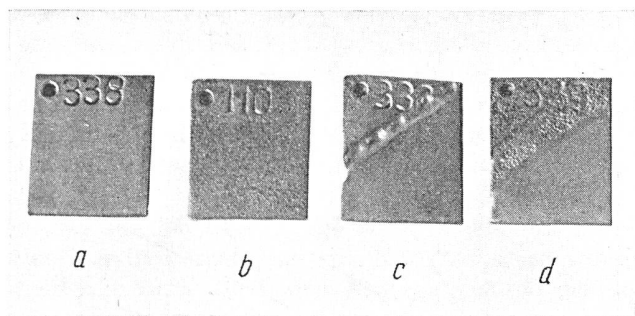


Fig. 2. Typische Korrosionsformen, wie sie bei den Versuchen mit ganzeingetauchten (a und b) und halbeingetauchten (c und d) Bleiprobe entstanden sind. $\frac{1}{10}$ natürlicher Grösse

rosionsangriff, doch wurden in einigen Fällen auch kleine Löcher herausgeätzt.

Die Figur 2 (a, b, c, d) zeigt einige der korrodierten Bleiprobe. Die Probe a war während 16 Tagen bei 50° C ganz in m-Kresol, die Probe b während 56 Tagen bei 30° C in eine 5% ige wässrige Phenollösung eingetaucht. Die Proben c und d gehörten dagegen zur Versuchsserie mit halbeingetauchten Proben, die abgebrochen wurde, nachdem die Bleiprobe 16 Tage lang teilweise in eine 50grädige Flüssigkeit eingetaucht waren. Die Probe c wurde von Xylenol, die Probe d durch Guajacol korrodiert. Jede Probe zeigt eine charakteristische Korrosionsform:

- a) den homogenen Angriff,
- b) die Bildung kleiner Löcher,
- c) eine begrenzte Korrosion längs der Phasengrenze Flüssigkeit–Luft,
- d) den Fall, da die ganze Bleioberfläche, soweit diese an der Luft war, ankorrodiert wurde.

Die Korrosionswirkung der Phenolverbindungen

Die bei den verschiedenen Korrosionsversuchen gefundenen Gewichtsverluste der Bleiprobe sind in den Figuren 3...8 graphisch dargestellt, nämlich:

Versuche mit	{	bei 11° C	→ Fig. 3
«halbeingetauchten»		bei 30° C	→ Fig. 4
Bleiprobe		bei 50° C	→ Fig. 5
Versuche mit	{	bei 11° C	→ Fig. 6
«ganzeingetauchten»		bei 30° C	→ Fig. 7
Bleiprobe		bei 50° C	→ Fig. 8

Die Korrosion war bei den Versuchen mit halbeingetauchten Proben beträchtlich grösser als bei denen mit ganzeingetauchten. Berechnet man den durchschnittlichen Gewichtsverlust aus allen Versuchen, die bei gleicher Temperatur durchgeführt worden sind für die «halbeingetauchten» Proben, und vergleicht den gefundenen Mittelwert mit demjenigen für die analogen Versuche mit «ganzeingetauchten» Proben, so stellt man fest, dass sich die Werte bei 11° C ungefähr wie 10 : 1, bei 30° C ungefähr wie 8 : 1 und bei 50° C etwa wie 6 : 1 verhalten. Die Korrosion war also bei den Versuchen mit halbeingetauchten Bleiprobe annähernd um eine Grössenordnung stärker als bei denen mit ganzeingetauchten.

Untersucht man den Zusammenhang zwischen den Gewichtsverlusten und den Versuchstemperaturen, so findet man, dass sich im allgemeinen die Korrosionsgeschwindigkeit verdoppelte, wenn die Temperatur von 11° C auf 30° C oder von 30° C auf 50° C erhöht wurde. Die Zunahme der Aggressivität mit steigender Temperatur war nicht bei sämtlichen Phenolen gleich, so dass die Reihenfolge der Korrosivität der verschiedenen Phenole nicht bei allen Temperaturen dieselbe war. Am auffallendsten verhielt sich diesbezüglich das Phenol. Während im Versuch mit ganzeingetauchten Bleiblechen bei 11° C das Phenol den kleinsten Ge-

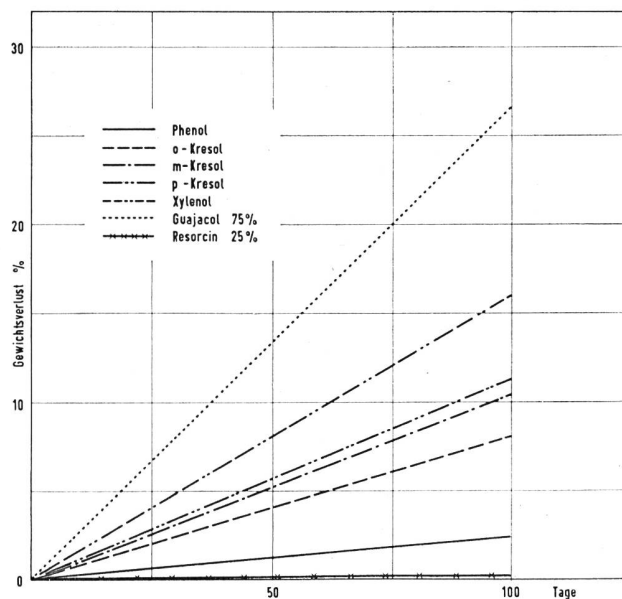


Fig. 3. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 11° C

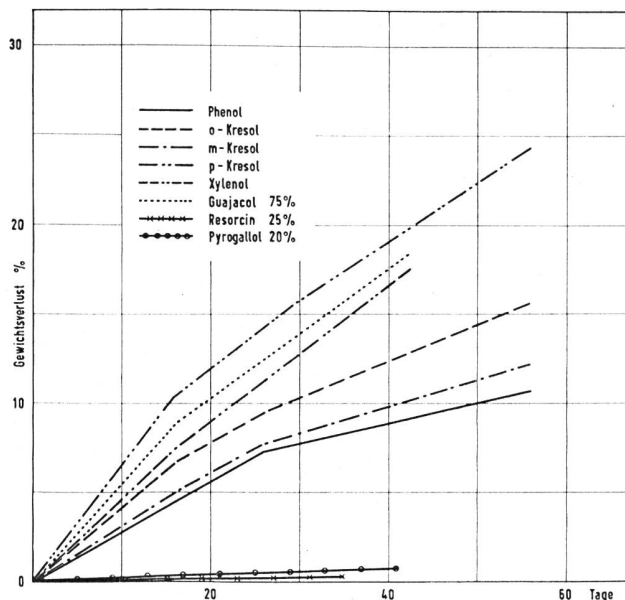


Fig. 4. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 30° C

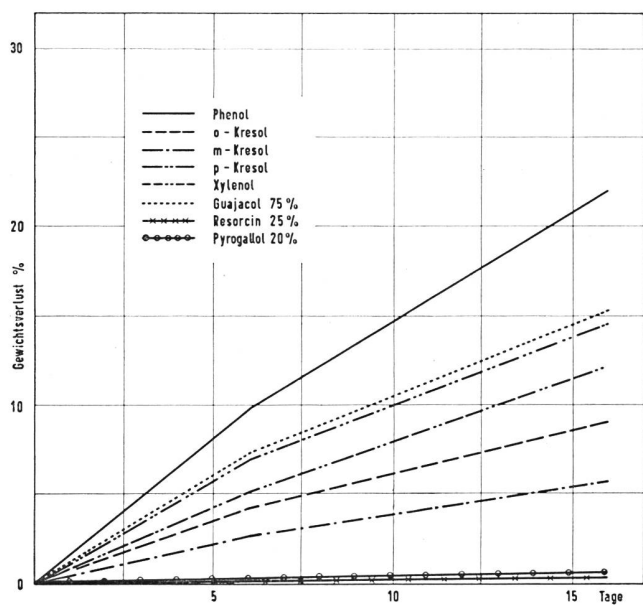


Fig. 5. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 50° C

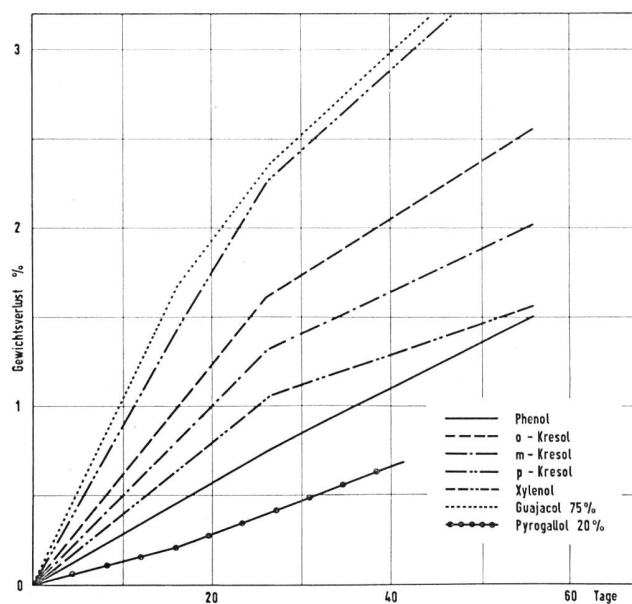


Fig. 7. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 30° C

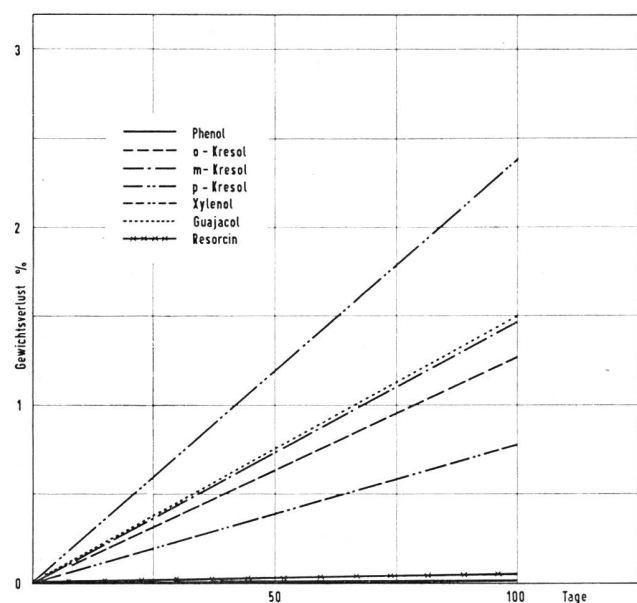


Fig. 6. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 11° C

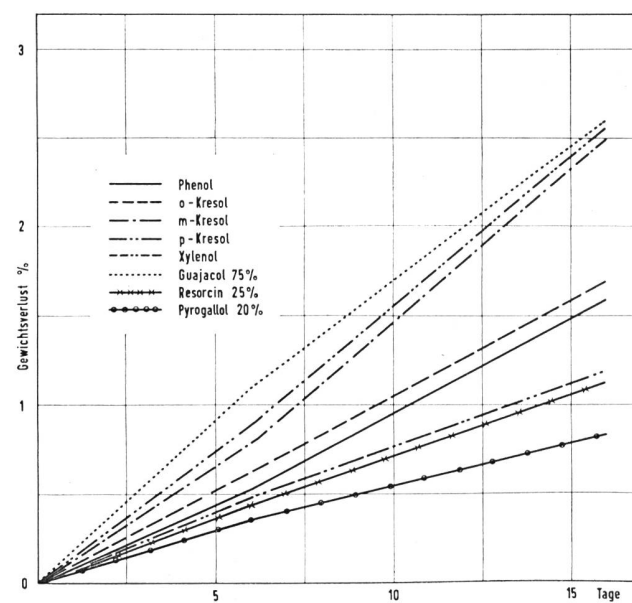


Fig. 8. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 50° C

wichtsverlust bewirkte, korrodierten bei 50° C die halbeingetauchten Bleiprobe am stärksten. Während das feste Phenol nur eine geringe korrodiierende Wirkung hatte, griff das flüssige Produkt (der Schmelzpunkt des Phenols liegt bei 41° C) das Blei sehr stark an. Der Aggregatzustand des korrosiven Mediums spielt demnach eine entscheidende Rolle.

Aus der Beobachtung, dass einzelne Bleiprobe längs der Grenzlinie Flüssigkeit–Luft besonders stark korrodierten, schlossen wir, dass hierbei dem Sauerstoff der Luft eine besondere Bedeutung zukommt. Offenbar war die Korrosion bei den ganzeingetauchten Proben deshalb geringer, weil der Sauerstoff bei dieser

Versuchsanordnung nur durch Diffusion zu den Bleiprobe gelangen konnte. Die Korrosionsstärke ist demnach eine Funktion der Sauerstoffdiffusion. Da diese zunimmt, wenn die Viskosität einer Flüssigkeit geringer wird, ist leicht zu verstehen, weshalb mit steigender Versuchstemperatur das Verhältnis der Gewichtsverluste für die halb- und ganzeingetauchten Bleiprobe ausgeglichener wird (bei 11° C war es 1:10, bei 50° C dagegen nur noch 1:6).

Vergleicht man die Gewichtsverluste, die die Bleiprobe in den verschiedenen Korrosionsmedien erlitten, so stellt man fest, dass Guajacol von allen untersuchten Phenolarten das Blei am stärksten

korrodierte, gefolgt von p-Kresol, Xylenol, o-Kresol und m-Kresol. Bei 50° C wurden, wie voranstehend erwähnt, die halbeingetauchten Proben vom Phenol am stärksten angegriffen. Die Korrosionswirkung des Resorcins und des Pyrogallols war um mehr als eine Größenordnung geringer als diejenige der einwertigen Phenole.

Wie aus den Ergebnissen der Versuche mit Phenol deutlich hervorgeht, ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark durch den Aggregatzustand des korrosiven Mediums beeinflusst bzw. davon, ob der korrosive Stoff in gelöstem Zustande vorliegt oder als Festkörper. Wir haben daher versucht, die Korrosionsgeschwindigkeiten von Blei in vier Phenolarten, die in Neutralöl nur schlecht gelöst werden konnten, so zu bestimmen, indem wir die Versuchstemperatur auf 140° C erhöhten. Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol und β -Naphthol waren dann flüssig und bewirkten die in Figur 9 zusammengestellten Gewichtsverluste. Weitaus am stärksten korrodierten die Proben im geschmolzenen β -Naphthol, während die korrosive Wirkung des Resorcins, des Pyrogallols und des Brenzkatechins viel geringer war. Daraus und aus den vorher beschriebenen Versuchen kann geschlossen werden, dass es besonders die einwertigen Phenole sind, die stark korrosiv auf Blei einwirken, während die zweiwertigen wie Resorcin und Brenzkatechin sowie die dreiwertigen (Pyrogallol) weit weniger gefährlich sind.

Die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Korrosion

Auf Grund der beschriebenen Versuche kann angenommen werden, dass die Phenolkorrosion des Bleis durch den Sauerstoff beschleunigt wird. Um dies zu bestätigen, führten wir einige Experimente durch, bei denen wir Bleiprobe und korrodisches

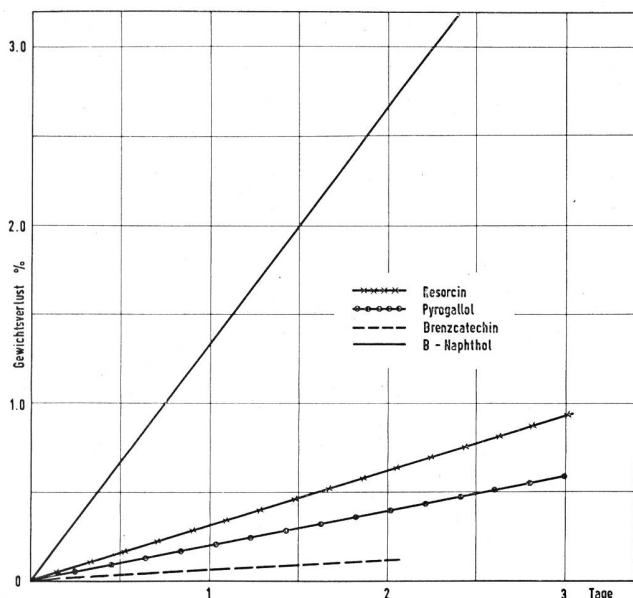


Fig. 9. Prozentuale Gewichtsverluste der in eine Phenolschmelze halbeingetauchten Bleiprobe. Versuchstemperatur 140° C

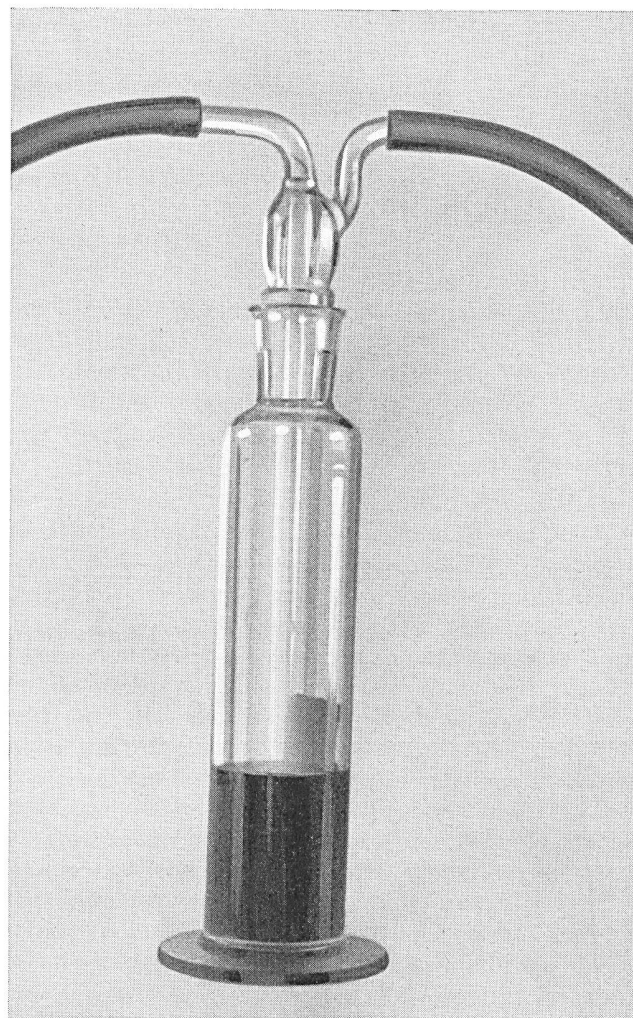


Fig. 10. Versuchsanordnung mit halbeingetauchten Bleiprobe und Gasspülung

Medium von der Luft abschliessen. Dazu brachten wir Bleiprobe in Gaswaschflaschen (siehe Figur 10) und verdrängten die Luft durch einen Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom. Dann liessen wir die Flaschen mit verschlossener Ein- und Austrittsöffnung längere Zeit stehen. Von dieser Serie konnten nur einige wenige Versuche verwertet werden, weil mit der Zeit in den Gasraum der meisten Gaswaschflaschen, obwohl diese gut verschlossen waren, etwas Luft hineindiffundierte. Wir wiederholten daher die Versuche in strömender Gasatmosphäre. Als Korrosionsmittel benutzten wir Xylenol, weil dieses bei Zimmertemperatur flüssig ist und so leicht vom Gas durchströmt werden konnte. Bei den Versuchen mit halbeingetauchten Bleiprobe hängten wir diesmal die Bleibleche nicht auf, sondern benutzten lange Bleistreifen, die etwa zu zwei Dritteln in der korrosiven Lösung standen. Die halbeingetauchten Bleiprobe hatten die Abmessungen 65 × 15 × 1,6 mm, diejenigen, die ganz eingetaucht wurden, hatten 26 × 15 × 1,6 mm. Figur 10 zeigt die Anordnung für einen Versuch mit «halbeingetauchter» Probe.

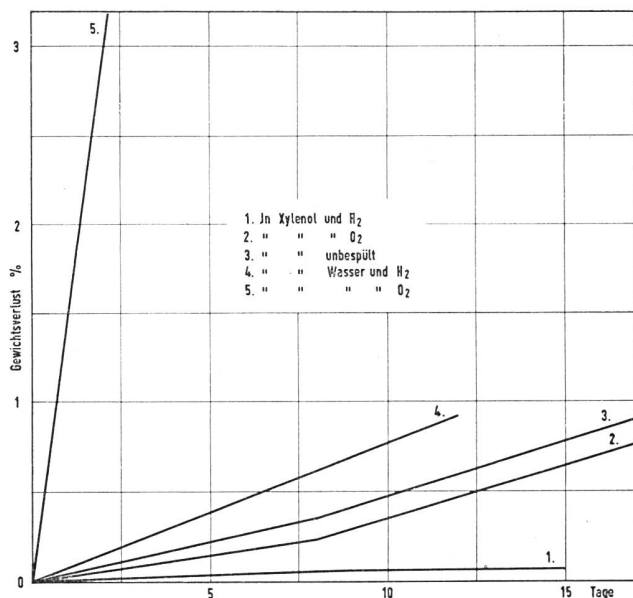


Fig. 11. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei den Versuchen mit Gasspülung bei 20° C

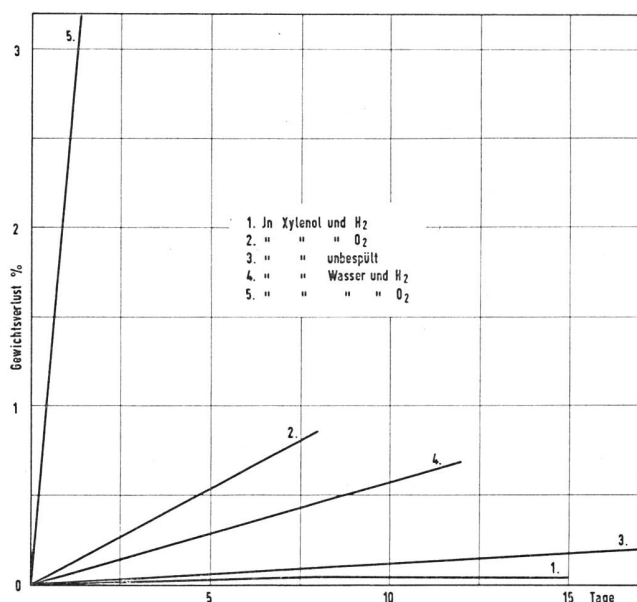


Fig. 12. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei den Versuchen mit Gasspülung bei 20° C

Bei einer Versuchsserie liessen wir durch die Waschflaschen Wasserstoffgas, bei einer andern Sauerstoff strömen. Bei einer Testserie erfolgte keinerlei Gasspülung. Wir führten die Versuche bei etwa 20° C durch. Aus den Ergebnissen der Versuche mit den halbeingetauchten und den ganzeingetauchten Bleiprobe (siehe Figuren 11 und 12) ist ersichtlich, dass die Wasserstoffspülung die Bleikorrosion fast gänzlich unterbunden hat, während die Korrosion im strömenden Sauerstoff eine Grössenordnung intensiver war als in der Wasserstoffatmosphäre. Auch bei 50° C konnte in Wasserstoffatmosphäre nur ein ge-

ringer Korrosionsangriff beobachtet werden. Dass der reduzierende Wasserstoffstrom die Korrosion derart hemmt, der Sauerstoff sie aber stark fördert, beweist, dass bei der Phenolkorrosion des Bleis in erster Linie die Sauerstoffzufuhr geschwindigkeitsbestimmend ist. Figur 13 (a, b, c) zeigt drei der mit in Xylenol korrodierten Bleibleche, nämlich:

- a) eine Probe bei Wasserstoffspülung,
- b) eine Probe bei Sauerstoffspülung, und
- c) eine Testprobe ohne Spülung.

Man bemerkt, dass im Sauerstoffstrom punktförmige kleine Löcher aus der Bleioberfläche herausgeätzt wurden, während beim Test das Blei, besonders längs der Trennlinie Luft-Xylenol, angegriffen wurde.

Die korrosionsfördernde Wirkung des Wassers

Bei den Untersuchungen, welche die Wirkung des Wassers abklären sollten, ergaben sich Schwierigkeiten aus dem Umstand, dass gerade die am stärksten korrosiven Phenole, nämlich die einwertigen, nur sehr wenig wasserlöslich sind. So enthält eine gesättigte wässrige Phenollösung bei 15° C nur 8,2% Phenol; die Kresole und das Guajacol sind sogar nur zu ungefähr 2% löslich.

Bei einem ersten Versuch haben wir Phenol, o-Kresol und m-Kresol mit etwa gleich viel Leitungswasser zusammengeschüttelt und dann die Gemische über Bleiplättchen in Bechergläser geschüttet. Die Bleiprobe wurden von den Flüssigkeitsgemischen vollständig zugedeckt. Da die Korrosionen ungefähr gleich gross waren wie bei den analogen Versuchen mit wasserfreien Agenzien, änderten wir die Versuchsanordnung bei den weiteren Untersuchungen.

Wir benutzten nun als Korrosionsmedien zunächst echte Lösungen und beschränkten uns auf Phenole, die in Wasser genügend löslich waren. So untersuchten wir die Wirkung einer 5%igen Phenollösung sowie einer 50%igen Resorcin- und einer 25%igen

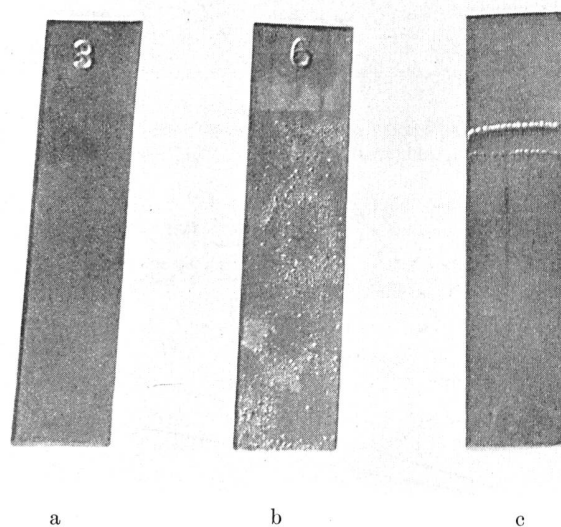


Fig. 13. Korrodierte Bleiprobe der Versuchsreihe mit halbeingetauchten Proben und Gasspülung. $\frac{9}{10}$ natürlicher Grösse

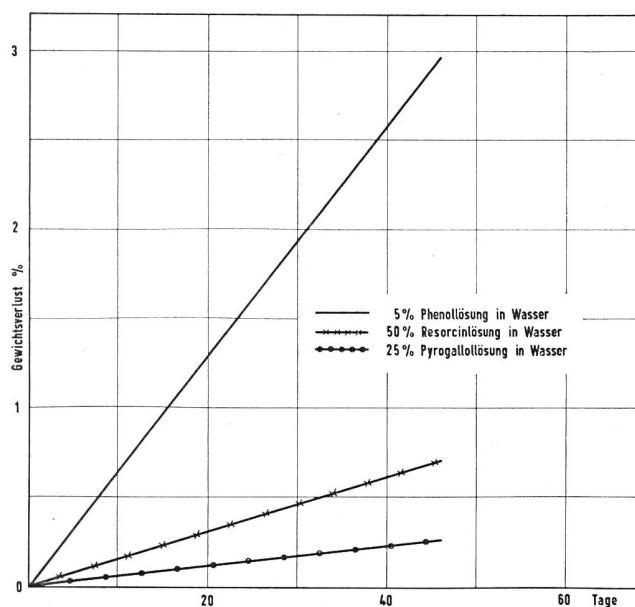


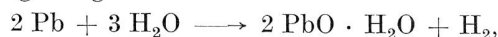
Fig. 14. Prozentuale Gewichtsverluste von Bleiprobe, die bei 20°C in wässrige Phenollösungen zur Hälfte eingetaucht worden waren

Pyrogallolösung. Die Gewichtsverluste der halbeingetauchten Proben sind aus Figur 14 ersichtlich. Besonders auffallend war die starke Korrosionswirkung der wässrigen Phenollösung, die aber immer noch bedeutend geringer war als bei den Versuchen mit wasserfreiem Phenol. Die zwei- und dreiwertigen Phenole hatten in wässriger Lösung eine viel geringere Wirkung als das einwertige Phenol. Die Korrosion erfolgte bei diesen Versuchen nicht nur längs den Phasengrenzen Luft-Flüssigkeit, sondern auf dem ganzen Bleiblech, soweit es in die Flüssigkeit eingetaucht war.

Eine dritte Versuchsreihe führten wir mit einer Mischung aus gleichen Teilen von schwerlöslichem Xylenol und Leitungswasser durch. Die Xylenol-Wasser-Mischung gaben wir in Gaswaschflaschen und leiteten ständig etwas Spülgas durch die Lösungen, so dass die halbeingetauchten Bleiprobe in raschem Wechsel bald dem Xylenol, bald dem mit Xylenol gesättigten Wasser ausgesetzt waren. Als Spülgas benutzten wir Wasserstoff und Sauerstoff. Die korrosive Wirkung des Xylenol-Wasser-Gemisches ist für die Versuchsanordnung mit halbeingetauchten Proben aus Figur 11, für diejenige mit ganzeingetauchten Proben aus Figur 12 ersichtlich. Vergleicht man die Gewichtsverluste der Bleiprobe im Wasserstoffstrom mit denjenigen der Proben unter sonst analogen Bedingungen im Sauerstoffstrom, so sieht man, dass letztere 25- bis 30mal grösser sind. Die Gegenwart des Wasserstoffgases bzw. die Verdrängung des Sauerstoffs verlangsamte die Korrosion stark. Vergleicht man ferner die Gewichtsverluste der Bleiprobe bei den Versuchen mit dem Xylenol-Wasser-Gemisch und Wasserstoffspülung mit den Korrosionsraten, die wir bei analogen Versuchen mit wasserfreiem Xylenol und

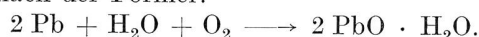
Sauerstoffspülung erhielten, so stellt man fest, dass diese in derselben Größenordnung liegen. Daraus ergibt sich, dass das Wasser die korrosive Wirkung des Xylenols im Wasserstoffstrom etwa in demselben Mass steigert, wie es der Sauerstoff in einer wasserfreien Xylenolösung tut.

Wasser wirkt korrosionsfördernd, weil es mit Blei wie folgt reagiert:



wobei an der Bleioberfläche Wasserstoff und Bleioxydhydrat gebildet werden.

In sauerstoffhaltigem Wasser wird kein Wasserstoff abgeschieden, sondern die Bleioxydhydratbildung erfolgt nach der Formel:



Die Bleioxydhydratbildung ist in diesem Fall beträchtlich intensiver als im sauerstofflosen Wasser.

Das auf der Bleioberfläche gebildete Bleioxydhydrat reagiert weiter mit dem Xylenol und wird in diesem gelöst. Sind keine Phenole vorhanden, wie beispielsweise im System Blei-Leitungswasser, so hört die Reaktion zwischen dem Blei und dem Wasser bald auf, weil sich eine Schutzschicht bildet. Versuche mit Bleiprobe in Leitungswasser, das von Sauerstoff durchströmt wurde, ergaben nach 11 Tagen eine Gewichtszunahme der Bleiprobe von 0,1%. Auf der Oberfläche hatte sich eine rotbraune Oxydschicht gebildet, welche die Bleiprobe vor einer weiteren Korrosion schützte.

Die Versuche mit dem Xylenol-Wasser-Gemisch haben gezeigt, dass Wasser die Phenolkorrosion begünstigt. Die korrosionsfördernde Wirkung ist aber nur dann ausgeprägt, wenn auch noch Sauerstoff im korrodierenden Medium vorhanden ist.

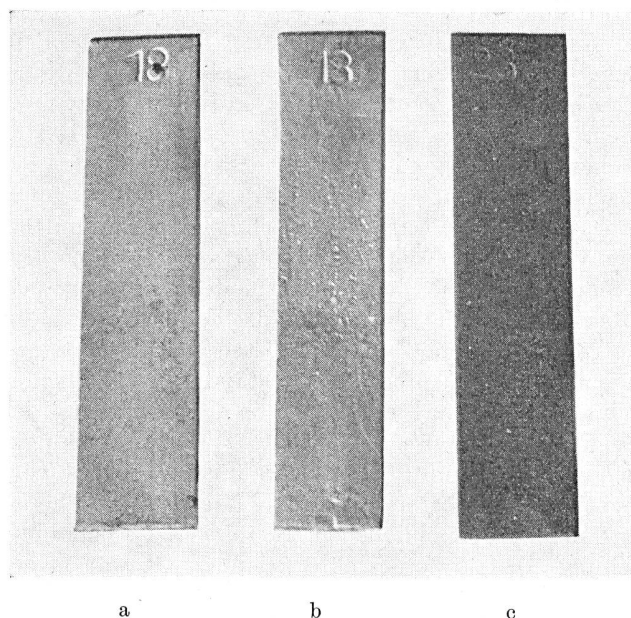


Fig. 15. Korrodierte Bleiprobe der Versuchsreihe mit halbeingetauchten Bleiprobe und mit gasdurchspülten wässrigen Mischungen. Natürliche Grösse

Figur 15 (a, b, c) zeigt einige Proben aus der Versuchsserie mit wässrigen Lösungen und Gasspülung. Das Bleiblech (a) stand in einem Xylenol-Wasser-Gemisch, das ständig von Wasserstoffgas durchströmt wurde. Die geringe Korrosion, welche die Probe erlitt, ist nicht erkennbar, da das Bleioxydhydrat gleich weggelöst worden ist. Die Probe (b), die ebenfalls zur Hälfte in einem Xylenol-Wasser-Gemisch stand, ist stark angeätzt. Die Bleiprobe (c) stand im sauerstoffdurchströmten Leitungswasser und hat sich nur stark verfärbt.

Unsere Versuche zeigen, dass die Theorie von *E. da Fano* [4] nicht stimmen kann, nach der Wasser zunächst etwas Blei lösen soll, das entstandene Bleioxyd dann durch das im Wasser gelöste Kohlendioxyd in Bleikarbonat umgewandelt würde, und das im Wasser gelöste Phenol den Umwandlungsprozess katalytisch beschleunigen müsste. Wir sind demgegenüber der Auffassung, dass Blei durch Wasser nicht direkt gelöst wird, sondern in sauerstoffhaltigem Wasser zunächst Bleioxydhydrat gebildet wird, das gleich vom Phenol von der Bleioberfläche weggelöst wird, so dass die Reaktion nicht zum Stillstand kommt.

Die Herstellung von Bleiphenolat

Nach *E. da Fano* [4] tritt bei einer Phenolkorrosion als Zwischenprodukt Bleiphenolat auf. Aber weder ihm noch *W. Hess* und *R. Dubuis* [6] ist es gelungen, Bleiphenolat auf korrodierten Bleimänteln nachzuweisen.

E. da Fano versuchte im Laboratorium Bleiphenolat aus Natriumphenolat und Bleinitrat herzustellen. Er erhielt aber kein reines Produkt, sondern eine Mischung von Bleiphenolat und Bleioxydhydrat.

Wir haben Bleiphenolat durch eine beschleunigte Korrosion von Bleistücken in geschmolzenem Phenol hergestellt. Die Bleistreifen waren so gross, dass sie aus der in einem *Erlenmeyer*-Kolben befindlichen Phenolschmelze herausragten. Den Kolben liessen wir mehrere Tage in einem Trockenschrank bei 130° C stehen. Das Blei begann sich unter diesen Bedingungen rasch aufzulösen, wobei die Korrosion hauptsächlich längs der Grenze Luft-Phenolschmelze und unmittelbar darüber auf der nicht eingetauchten Bleioberfläche auftrat. Die Bleiprobe erhielten eine spiegelnde Oberfläche, da die matten Oxydschichten vollständig aufgelöst wurden. Zunächst lösten sich die entstandenen Korrosionsprodukte vollständig in der Phenolschmelze; später entstand beim Abkühlen der Schmelzen ein weisser Bodensatz. Wir gossen schliesslich das abgekühlte, aber noch flüssige Phenol vorsichtig ab und lösten mit Benzol das restliche Phenol aus der zurückgebliebenen Bleiphenolat-Phenol-Mischung. Das so hergestellte Bleiphenolat war in geschmolzenem Phenol löslich, ebenso in Xylenol und Steinkohlenteeröl. Es war eine stabile Verbindung, die in Abwesenheit von Wasser durch Kohlendioxyd nicht zersetzt wurde.

Für die Versuche über die Stabilität derartiger Verbindungen benutzten wir hauptsächlich Bleixylenolat, das wir analog aus Bleistreifen und warmem Xylenol herstellten, wie das Bleiphenolat aus Blei und geschmolzenem Phenol. Da Xylenol bei Zimmertemperatur flüssig ist, konnten wir leicht durch eine Xylenollösung, in der Bleixylenolat gelöst war, während längerer Zeit Kohlendioxyd perlen lassen. Es schied sich aber trotzdem kein Bleikarbonat aus.

Fügten wir der bleixylenolathaltigen Xylenollösung Wasser zu, so ging das Bleixylenolat in Bleioxyxylenolat über und löste sich in kleiner Menge im Wasser. Das Wasser war nach einigen Tagen etwas getrübt, und nach einigen Wochen hatte sich ein Bodensatz gebildet. Wenn wir durch das System, statt es stehen zu lassen, sofort Kohlendioxydgas spülten, so schied aus der wässrigen Lösung sehr langsam Bleikarbonat aus. Dadurch, dass Bleioxyxylenolat in Bleikarbonat umgewandelt wurde, konnte frisches Bleioxyxylenolat in wässrige Lösung gehen, bis schliesslich das gesamte Bleioxyxylenolat in basisches Bleikarbonat umgewandelt war. Bei den stehengelassenen wässrigen bleioxyxylenolathaltigen Xylenollösungen bestand die Trübung und der Bodensatz aus basischem Bleikarbonat, das sich aus der wässrigen Bleioxyxylenolatlösung durch die Einwirkung des Kohlendioxydgehaltes der Luft bildete.

Auch bei der natürlichen Phenolkorrosion entsteht Bleiphenolat als Zwischenprodukt. Das gebildete Bleiphenolat wird aber gleich durch die sauerstoff- und kohlen säurehaltigen Bodenwasser zersetzt. So ist es verständlich, dass bis jetzt in den Korrosionsprodukten immer nur Bleikarbonate, aber nie Bleiphenolat nachgewiesen werden konnte.

Wahrscheinlicher Mechanismus der Phenolkorrosion des Bleis

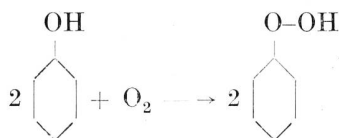
Zunächst löst das Phenol die Oxydschicht auf der Bleioberfläche weg. Es fragt sich nun, wie im wasserfreien Medium ein weiterer Angriff möglich ist, da Phenole wohl die Oxydschichten auf dem Blei, nicht aber das Bleimetall aufzulösen vermögen. Zwar oxydiert Blei verhältnismässig rasch an der Luft, so dass bis zu einem gewissen Grad die weggelöste Oxydschicht immer wieder nachgebildet wird. Es ist aber doch fraglich, ob damit die bedeutende Korrosionswirkung des Phenols erklärt werden kann, oder ob nicht dem Phenol selber eine oxydationsfördernde Rolle zukommt.

Es ist schon lange bekannt, dass Pyrogallol in alkalischer Lösung den Sauerstoff gierig absorbiert, so dass alkalische Pyrogallollösung bei der Gasanalyse zur quantitativen Sauerstoffbestimmung benutzt wird. Es war daher naheliegend, zu untersuchen, ob auch die stark korrosiven einwertigen Phenole Sauerstoff absorbieren. Wir gossen dazu Xylenol, Guajacol und bei einem dritten Versuch o-Kresol in eine *Hempel*-sche Bürette und konnten beobachten, dass durch diese Lösungen tatsächlich mehrere Kubikzentimeter

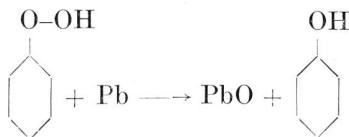
Sauerstoff absorbiert wurden. Wie die Absorption zustande kam, ob durch einen einfachen Lösungsprozess oder die Bildung leicht zerfallender Peroxyde oder irgendwelcher anderer Verbindungen, konnte nicht festgestellt werden. Dadurch aber, dass Phenole Sauerstoff absorbieren, ist es grundsätzlich möglich, dass Phenole den aufgenommenen Sauerstoff auf das Blei übertragen und dieses oxydieren. Die Phenolprodukte haben demnach vermutlich eine doppelte Wirkung: sie oxydieren das Blei und lösen gleich das entstandene Bleioxyd. Die Korrosivität der einzelnen Phenolarten hängt davon ab, in welchem Masse sie oxydierend und oxydlösend wirken. Sind sie gute Sauerstoffübertrager, haben aber ein geringes Lösungsvermögen, so ist ihre korrosive Wirkung gering, da das nichtgelöste Bleioxyd das Blei vor einem weiteren Angriff schützt. Dies ist zum Beispiel bei Pyrogallol der Fall. Gesellt sich aber zu den stark oxydierenden Eigenschaften noch ein gutes Auflösungsvermögen, so ist ein derartiges Phenol sehr korrosiv. Das gebildete Bleiphenolat bleibt im übrigen unverändert, solange kein Wasser, insbesondere kein kohlendioxydhaltiges, dazugelangt.

Der Verlauf der Phenolkorrosion in wasserfreien Medien

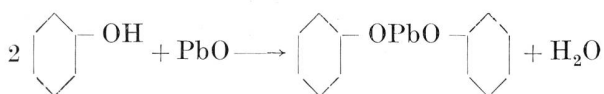
In einer ersten Phase wird Sauerstoff in Phenol absorbiert, was vielleicht folgendermassen formuliert werden kann:



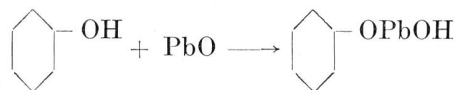
Das sauerstoffhaltige Phenol oxydiert dann das Blei:



In einer zweiten Phase wird das entstandene Bleioxyd in Bleiphenolat verwandelt, das sich im überschüssigen Phenol auflöst:

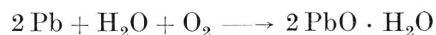


Ausser Bleiphenolat kann auch Bleioxyphenolat gebildet werden:



Der Verlauf der Phenolkorrosion in wässrigen Medien

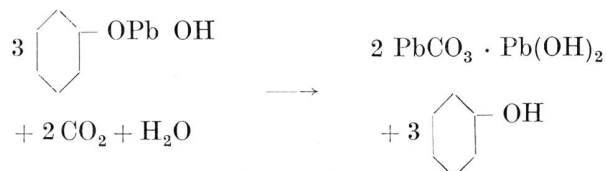
In wässrigen Phenollösungen wird das Blei zunächst durch den im Wasser gelösten oder vom Phenol absorbierten Sauerstoff in Bleioxydhydrat umgewandelt:



Dann wird die auf der Bleioberfläche entstandene Bleioxydhydratschicht durch das Phenol unter Bildung von Bleioxyphenolat weggelöst:



Ist die wässrige Phenollösung kohlenensäurehaltig, so wird das Bleioxyphenolat in basisches Bleikarbonat umgewandelt, wobei das Phenol wieder frei wird und erneut mit dem Bleioxydhydrat reagieren kann:



Bei der Phenolkorrosion von Blei in wässrigen Phenollösungen kann die Bildung von Bleioxydhydrat entweder hauptsächlich durch den im Wasser gelösten oder dann durch den vom Phenol absorbierten Sauerstoff bewirkt werden. Welche Ursache überwiegt, wird im einzelnen Fall durch die Art des gelösten Phenols und die Konzentration der Lösung bestimmt.

Die bisher beschriebenen Versuche zeigen, dass die Phenolkorrosion von Blei in reinem Phenol und wässrigen Phenollösungen eine einfache chemische Reaktion ist, die durch Sauerstoff stark beschleunigt wird.

Im nachfolgenden II. Teil werden die korrosiven Eigenschaften von Steinkohlenteerölen beschrieben.

II. TEIL

1. Kabelschäden infolge Phenolkorrosion in Ungarn

Die ersten Korrosionsschäden, die auf die Einwirkung von Phenolverbindungen zurückgeführt wurden, traten 1933 bei armierten Starkstromkabeln auf [1]. Die ungarische Postverwaltung schrieb in der Folge vor, dass zur Herstellung der Schutzhüllen von armierten Telephonkabeln nur noch Mineralölprodukte verwendet werden dürfen. Sowohl zur Imprägnierung der Jute- und Papierbänder als auch zur Herstellung der dichtenden Zwischenschichten sollten nur mehr Bitumen und ähnliche Produkte aus der Erdöldestillation benutzt werden. Es sind auch nach der Einführung dieser Vorschrift noch Fälle von Phenolkorrosion vorgekommen, aber ausschliesslich bei Einzugskabeln mit blanken Bleimänteln. Die ungeschützten Bleimäntel wurden in diesen Fällen deshalb durch Phenolkorrosion angegriffen, weil die Asbestzementrohre, in welche die Kabel eingezogen worden waren, im Innern mit einer Pechschicht überzogen waren. Dabei wurde als Lösungsmittel für das Hartpech ein leichtes Steinkohlenteeröl verwendet [2]. Nachdem man auch hier nur noch Mineralölprodukte verwendete, traten keine Fälle von Phenolkorrosion mehr auf.

Im Jahre 1955 überprüften wir den Korrosionszustand unseres armierten Fernkabelnetzes [3]. Die Kabelhüllen der in den Jahren 1926 und 1928 verlegten Kabel waren grösstenteils mit Steinkohlenteerprodukten und nur zu einem kleinen Teil mit bituminösen Stoffen imprägniert. Alle später hergestellten Kabel waren dagegen ausschliesslich mit bituminösen Stoffen geschützt. Es war nun bemerkenswert, dass bei den Kabeln mit geteerten Hüllen die Jute über der Eisenbandarmatur noch in sehr gutem Zustand war, und dass die Juteschnüre selbst dann noch eine beachtliche Reissfestigkeit aufwiesen, wenn sie bereits seit 29 Jahren im Boden lagen. Bei den Kabeln mit bituminösen Imprägniermassen waren dagegen die Jutefasern vollständig zerrottet. Die Juteumwicklung hatte jede Festigkeit verloren, so dass sie nicht mehr von der Eisenarmatur getrennt werden konnte, sondern gleich in formlose Brocken zerfiel. Offenbar wurde das mit Bitumen imprägnierte organische Fasermaterial viel rascher abgebaut als das geteerte, und es genügten 15 Jahre, um die Jute über der Bandarmatur vollständig zu zerstören. Auch rosteten die Eisenbänder unter der bituminierten Jute stärker als unter der geteerten. Die Jutelagen und Papierschichten waren in allen Fällen unter der Armierung in einem noch sehr guten Zustand. Spuren einer Phenolkorrosion wurden auch bei den nun 30 Jahre in Betrieb stehenden Kabeln nicht festgestellt. Die gut imprägnierten Juteschnüre waren alle noch gut erhalten, unabhängig davon, ob sie mit bituminösen oder teerigen Produkten getränkt worden waren. Die Eisenbandarmatur erwies sich demnach als ein sehr guter Korrosionsschutz. Dadurch, dass die Eisenbänder der Feuchtigkeit und der Luft den Zutritt zum darunterliegenden organischen Material weitgehend verwehrten, konnten die Mikroorganismen ihre zerstörende Tätigkeit nicht aufnehmen. So wurde auch das organische Fasermaterial, das mit nur wenig bakteriziden, bituminösen Stoffen imprägniert worden war, dort vor einer stärkeren Verrottung geschützt, wo es unter einer satten Bandarmatur lag.

Die Ergebnisse der Überprüfung des Korrosionszustandes unseres Kabelnetzes erlaubten die Schlussfolgerung, dass Kabel unter der Armatur am besten mit Bitumenschichten genügender Dicke und mit Bitumen imprägnierten Papierlagen und Juteschnüren geschützt werden, dass aber die Juteschnüre über der Bandarmatur besser mit Teerprodukten imprägniert werden, um diese vor einer raschen Verrottung zu schützen. Daraus ergibt sich die Frage, welche Teerstoffe dazu verwendet werden können, ohne dass dadurch die in der Literatur immer wieder erwähnte Phenolkorrosion gefördert würde [4], [6...13].

2. Die korrosive Wirkung von Steinkohlenteerölen

Im I. Teil dieser Arbeit haben wir die korrosive Wirkung der Phenolverbindungen gegenüber Blei untersucht. Im folgenden soll nun über die Korrosi-

vität verschiedener Teeröle berichtet werden. Wir führten mit folgenden Produkten Versuche durch:

Mittelöl
Schweröl
Anthrazenöl
Steinkohlenteer
Imprägnieröl

Das Imprägnieröl war ein Teeröl, wie es nach der ungarischen Norm 3280 zur Holzimprägnierung hergestellt wird.

Da auf Grund der Ergebnisse der im I. Teil beschriebenen Arbeiten angenommen werden musste, dass die niedrigsiedenden Phenolarten besonders korrosiv wirken, ergänzten wir die Versuche mit Teerölen, aus denen die niedrigsiedenden Bestandteile abdestilliert worden sind. So wurden bei einem Muster von Schweröl alle Stoffe mit Siedepunkten unter 230° C, bei einem weiteren bis zu einer Siedegrenze von 240° C und vom Imprägnieröl bis 235° C abdestilliert und nur der Rückstand für die Korrosionsversuche verwendet. Es wurden also zusätzlich noch die folgenden drei Produkte geprüft:

Schweröl mit einem Siedebeginn über 230° C
Schweröl mit einem Siedebeginn über 240° C
Imprägnieröl mit einem Siedebeginn über 235° C

Zur Zusammensetzung der Produkte aus Steinkohlenteer siehe *Tabelle II*.

Tabelle II

Prozentuale Anteile verschiedener Fraktionen in den untersuchten Teerölen:

Obere Siedegrenze	Prozentualer Anteil					
	Mittelöl	Schweröl	Anthrazenöl	Steinkohlenteer	Imprägnieröl	Neutralöl
205° C	20	3	—	3	2	31
235° C	65	13	7	19	22	64
270° C	90	33	23	42	47	93
350° C	97	75	68	83	84	95
% Gehalt an Saueröl	24	7,5	4	8	8	0

Die Teeröle, die von den niedrigsiedenden Verbindungen befreit worden waren, hatten noch folgende Gehalte an Saueröl:

Produkt	Gehalt an Saueröl (‰)
Schweröl mit Siedebeginn über 230° C	5,2
Schweröl mit Siedebeginn über 240° C	5,2
Imprägnieröl mit Siedebeginn über 235° C	5,6

Die Korrosionsversuche führten wir wiederum mit Bleiblechen der Grösse 18 × 24 × 1,6 mm durch. Ebenso benutzten wir wieder, wie bei den Versuchen zur Abklärung der korrosiven Wirkung der Phenole, eine Versuchsanordnung mit halbeingetauchten und eine mit ganzeingetauchten Proben. Die Gewichtsverluste, welche die Bleiprobe bei den Versuchen

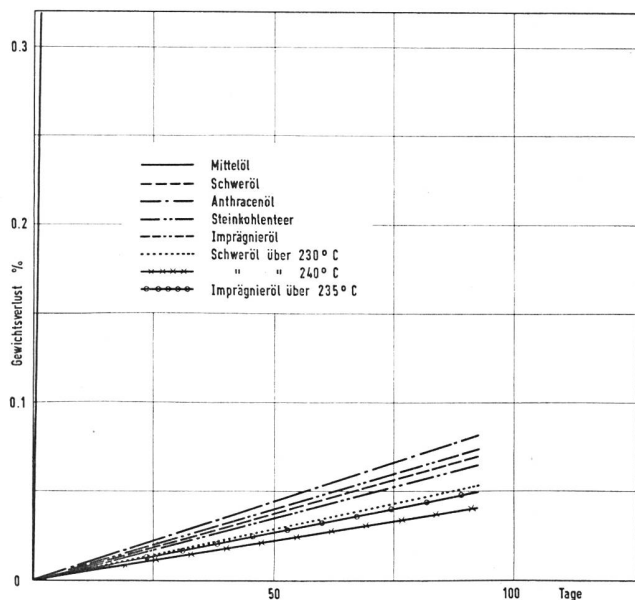


Fig. 16. Prozentuale Gewichtsverluste von Bleiprobe, die zur Hälfte in verschiedene Teerprodukte eingetaucht worden waren. Versuchstemperatur 11° C

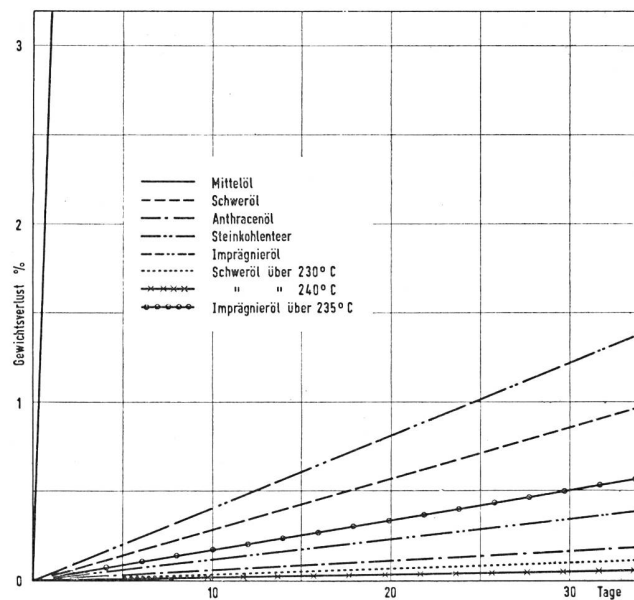


Fig. 18. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 50° C

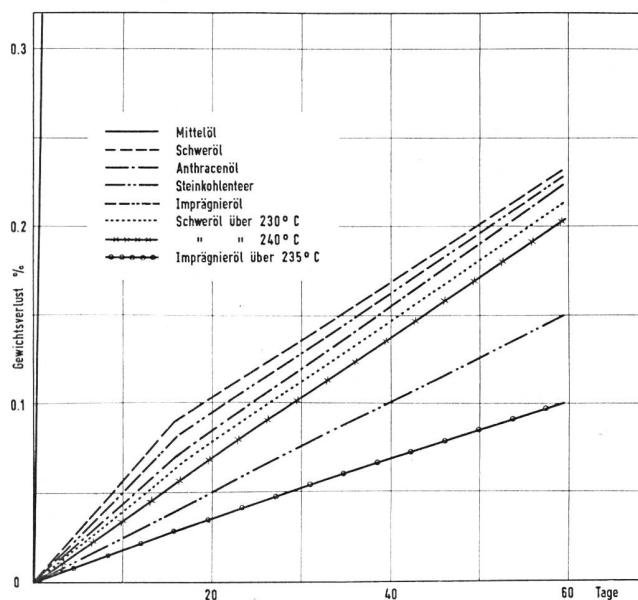


Fig. 17. Prozentuale Gewichtsverluste der halbeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 30° C

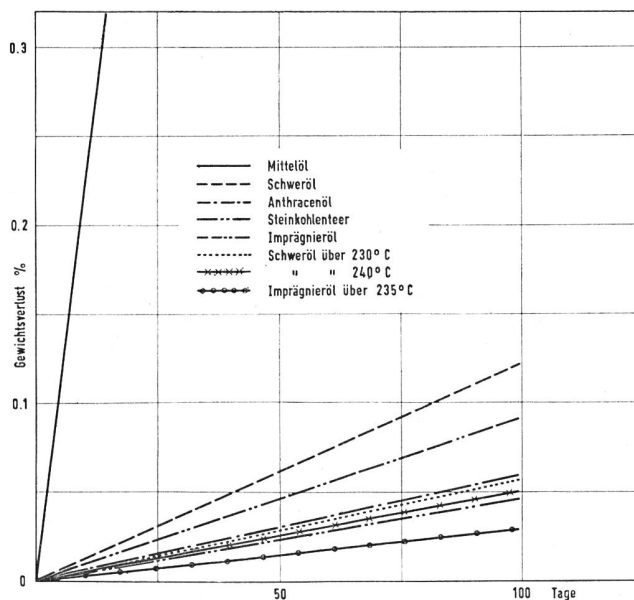


Fig. 19. Prozentuale Gewichtsverluste der in verschiedenen Teerprodukten ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 11° C

erlitten, sind in den Figuren 16...21 graphisch aufgetragen. Die Figuren 16...18 zeigen die Ergebnisse mit halbeingetauchten Proben bei den Versuchstemperaturen von 11, 30 und 50° C, die Figuren 19...21 die Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Proben bei den gleichen Temperaturen.

Vergleicht man die Gewichtsverluste der Versuchsserien mit verschiedenen Teerölen mit denjenigen, die bei den Versuchen mit reinen Phenolverbindungen erhalten wurden, so erkennt man, dass mit Ausnahme des Mittelöls alle anderen Teerprodukte Gewichtsverluste bewirkten, die um zwei Größenordnungen

geringer waren als bei den einwertigen Phenolen. Das Mittelöl hatte hingegen eine Korrosionswirkung, die derjenigen der reinen Phenole nahekam.

Bemerkenswert ist ferner der Umstand, dass bei den Versuchstemperaturen 11° C und 30° C die Korrosionsraten bei den Versuchen mit halbeingetauchten Proben praktisch gleich waren wie bei den analogen Versuchen mit ganzeingetauchten Proben. Bei 50° C waren dagegen die Gewichtsverluste bei den halbeingetauchten Bleistreifen fünfmal grösser als bei den ganzeingetauchten Proben. Bei den Versuchen mit 50grädigen Korrosionsmedien erwies sich zudem der

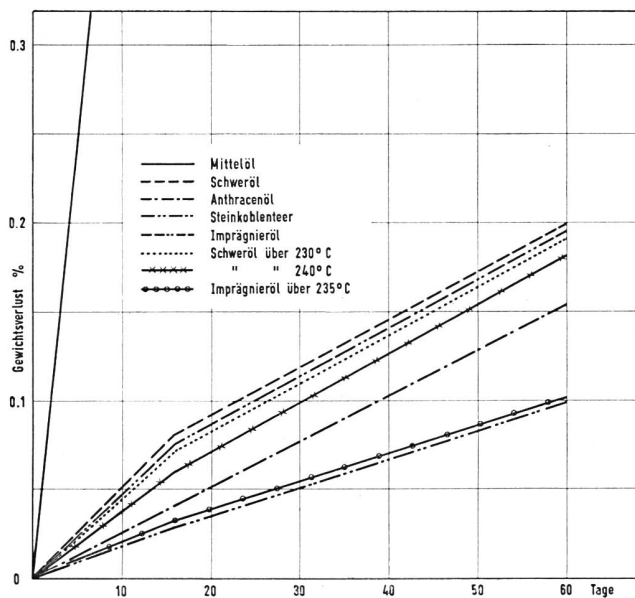


Fig. 20. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 30° C

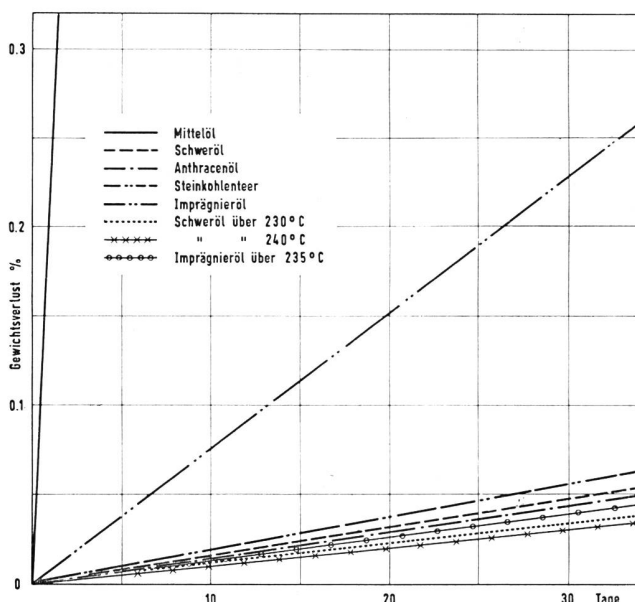


Fig. 21. Prozentuale Gewichtsverluste der ganzeingetauchten Bleiprobe bei einer Versuchstemperatur von 50° C

Rohteer bei den ganzeingetauchten Bleistücken als verhältnismässig aggressiv.

Die beiden präparierten Schweröle mit Siedebeginn über 230° C bzw. über 240° C und das Imprägnieröl mit einer unteren Siedegrenze von 235° C verhielten sich bei 11° C und 30° C nicht weniger korrosiv als die ursprünglichen Öle. Bei 50° C blieb dagegen bei den Versuchen mit halbeingetauchten Proben die Korrosion bei den Ölen ohne niedrigsiedende Bestandteile geringer als bei den Produkten, die noch leichtflüchtige Anteile enthielten.

Überraschend ist die Tatsache, dass das Schweröl sowie das Imprägnieröl, die 8% Saueröle – das

heisst unter anderem stark korrosive Phenole – enthielten, eine verhältnismässig geringe Korrosivität aufwiesen. Der Grund mag darin liegen, dass in den Teerölen die Phenole nicht völlig frei, sondern an andere Teerprodukte gebunden sind. Es ist aber auch denkbar, dass besonders höhersiedende Teeröle natürliche Inhibitoren enthalten, welche die korrosive Wirkung der Phenole herabsetzen. Es ist ferner zu beachten, dass der Sauerstoff sich in den höhersiedenden Teerölen weniger löst und die grössere Viskosität des Öles die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes vermindert. Das Mittelöl, das wenig hochsiedende Bestandteile enthält, erwies sich denn auch tatsächlich als wesentlich aggressiver.

Um die Verhältnisse noch weiter abzuklären, setzten wir neutralem Teeröl 8% Phenol zu. Neutralöl ist ein Mittelöl, das von seinen sauren Bestandteilen befreit worden ist und das keine hochsiedenden Anteile aufweist. (Siehe *Tabelle II*). Wir führten mit solchem Neutralöl, dem wir 8% Phenol beigelegt hatten, bei 50° C Korrosionsversuche mit halbeingetauchten Bleiprobe durch. Wie die Figur 22 zeigt, erhielten wir eine Korrosion in der gleichen Stärke wie mit dem reinen Phenol. Die Gewichtsverluste der Bleiprobe waren indessen um eine ganze Grössenordnung geringer, wenn wir 8% Phenol in Imprägnieröl, Schweröl oder Anthracenöl lösten. Teeröle mit hochsiedenden Verbindungen vermögen demnach die korrosive Wirkung der Phenole stark herabzusetzen. Andererseits kam diese voll zur Wirkung, wenn das Phenol in niedrigsiedenden Teerprodukten gelöst war. Die korrosive Wirkung eines Teerproduktes ist also nicht nur durch den Gehalt an Saueröl gegeben, sondern auch stark durch die übrige Zusammensetzung beeinflusst.

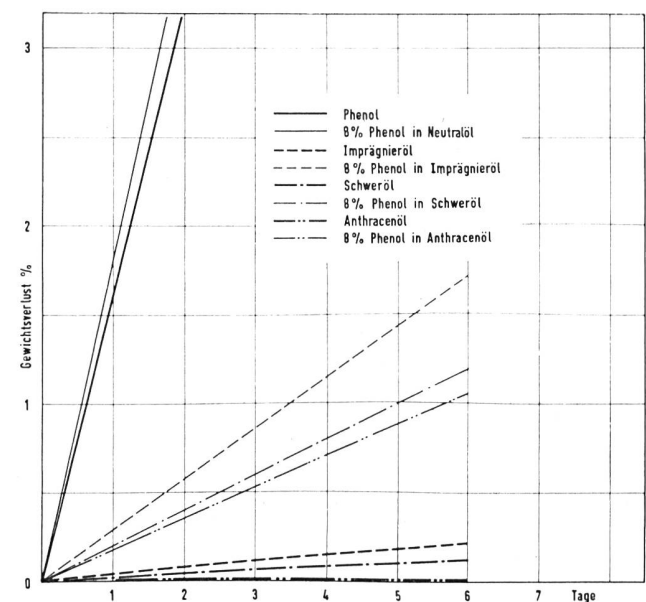


Fig. 22. Prozentuale Gewichtsverluste von Bleiprobe, die in verschiedene Teeröle halbeingetaucht wurden. Bei den hochsiedenden Ölen ist die korrosive Wirkung des zugesetzten Phenols (8%) stark herabgesetzt, während sie bei Mittelöl die gleiche Grössenordnung wie bei reinem, geschmolzenem Phenol erreicht.

3. Die korrosive Wirkung von Imprägnieröl

Die beschriebenen Versuche, nach denen Schweröl und Imprägnieröl bei Zimmertemperatur nach einem Jahr nur einen Gewichtsverlust der Bleiprobe von 0,3% verursachen, hätten nun dahin interpretiert werden können, dass diese Teerprodukte zur Imprägnierung von Kabelhüllen besonders geeignet seien, da bei der geringen Korrosivität dieser Stoffe selbst nach Jahrzehnten noch keine ernsthafte Schädigung der

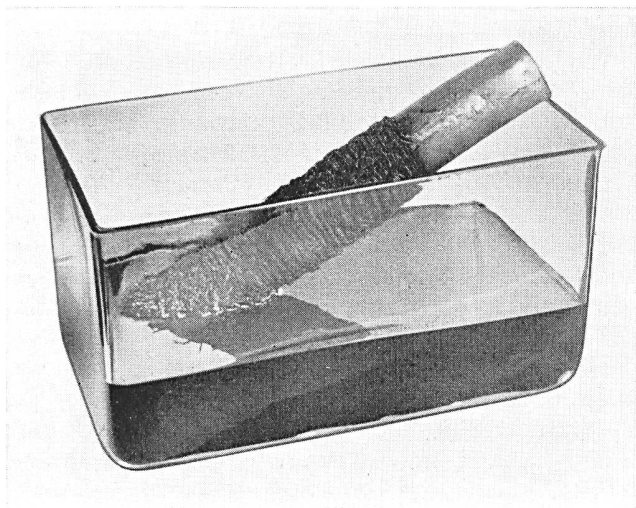


Fig. 23. Mit Hanfgarn umwickeltes Bleimantelstück, das teilweise in Teeröl eingetaucht ist. Ungefähr ein Viertel natürlicher Grösse

Bleimäntel zu befürchten wäre. Dass diesen Stoffen aber unter Umständen trotzdem eine starke korrosive Wirkung zukommt, haben wir für Imprägnieröl durch folgende Versuche bewiesen:

Wir umwickelten ein Stück Bleirohr von einem Kabelmantel mit satt anliegenden Hanfschnüren. Es wird Hanf anstelle von Jute verwendet, weil bei uns zur Herstellung von Kabelumhüllungen seit Jahren anstelle von Jute Hanf benutzt wird. Wir legten je ein derart präpariertes Bleistück in zwei Glaswannen. In

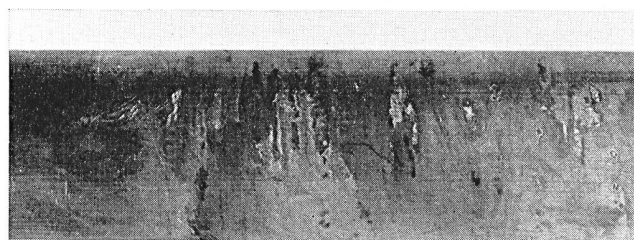
eine gossen wir Imprägnieröl, bis das Bleirohr zu etwa einem Drittel in Öl lag (vgl. Fig. 23). Beim Zugiessen des Imprägnieröls liessen wir dieses absichtlich über die Hanfschnüre fließen, damit diese richtig durchtränkt wurden. In die zweite Wanne wurde in der gleichen Art eine wässrige Teerölemulsion gegossen, wobei wir gleiche Volumina Imprägnieröl und Leitungswasser zusammenschütteten. Nachher wurden die Versuche für ein halbes Jahr beiseite gestellt. Die Hanfschnüre blieben während dieser Zeit immer ölig, da das Fasermaterial wie ein Docht ständig das Imprägnieröl aufzog. Beim Versuch mit der wässrigen Teeremulsion verdunstete das zugemischte Wasser langsam. Nach einem halben Jahr entfernten wir die Hanfschnüre und wuschen die Bleiprobe mit Watte ab, die in Benzol getaucht worden war. Auf den gereinigten Bleirohren wurden ein Abbild der Hanfschnüre sowie Spuren einer Korrosion sichtbar. Diese waren am Ende der Bewicklung besonders deutlich, also dort, wo die Luft besonders guten Zutritt zur Bleioberfläche hatte. Die Korrosionsspuren waren beim Versuch mit reinem Imprägnieröl etwas schwächer (Fig. 24) als auf der Bleiprobe, die mit dem Wasser-Teeröl-Gemisch in Berührung war (Fig. 25). Damit ist es uns gelungen, im Laboratorium selbst mit dem nur sehr schwach korrosiven Imprägnieröl eine merkliche Phenolkorrosion auszulösen. Das an den Hanffasern haftende Teeröl konnte offenbar, trotz der grossen Oberfläche des Trägers, nur dort korrosiv wirken, wo ein genügender Luftzutritt vorhanden war. Bei den Versuchen mit halb- und ganz eingetauchten Proben kam dieser Umstand weniger zur Geltung. Es konnte damit auch abgeklärt werden, warum Schmidt [11] in einem Kabelzwischenverteiler gerade dort starke Phenolkorrosion feststellen musste, wo die Eisenarmatur entfernt worden war.

4. Die Wirkung der differentiellen Belüftung

Die Korrosionsspuren, die bei den Versuchen mit umwickelten Bleiprobe erhalten wurden, deuteten darauf hin, dass die Phenolkorrosion auch das Ergebnis eines lokalen Belüftungselementes sein könnte. Vielleicht entstand zwischen den Bleistellen, die mit Hanf direkt in Berührung standen, und jenen



Fig. 24. und Fig. 25. Korrosionsspuren auf der Bleioberfläche unter den Hanfgarnen bei Proben, die mit Imprägnieröl begossen worden waren und teilweise in dem Teeröl standen. Die Korrosionen entstanden hauptsächlich am Ende der Wicklung, die nicht eingetaucht war, also



dort, wo die Luft zur Bleioberfläche einen guten Zutritt hatte. Die Spuren waren beim Versuch mit einer wässrigen Emulsion etwas stärker (Fig. 25) als beim Versuch mit reinem Imprägnieröl (Fig. 24). $\frac{2}{3}$ natürlicher Grösse

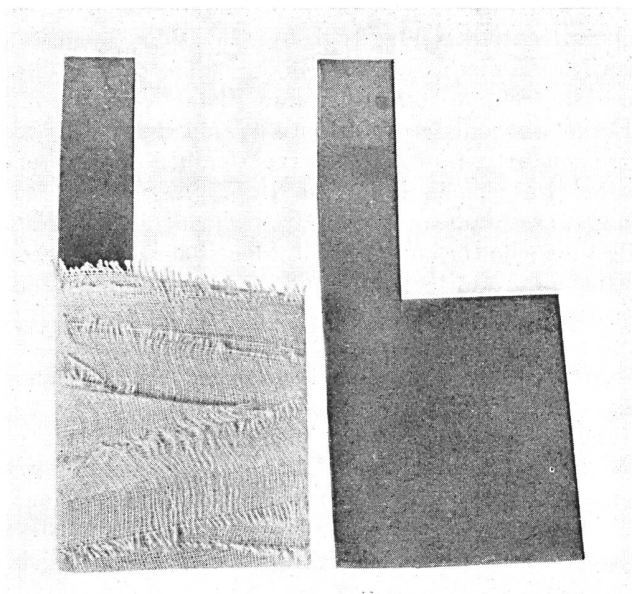


Fig. 26. Blanke und mit Baumwollband umwickelte Bleielektroden, wie sie bei den Versuchen zum Nachweis des Einflusses einer differentiellen Belüftung benützt wurden. $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse

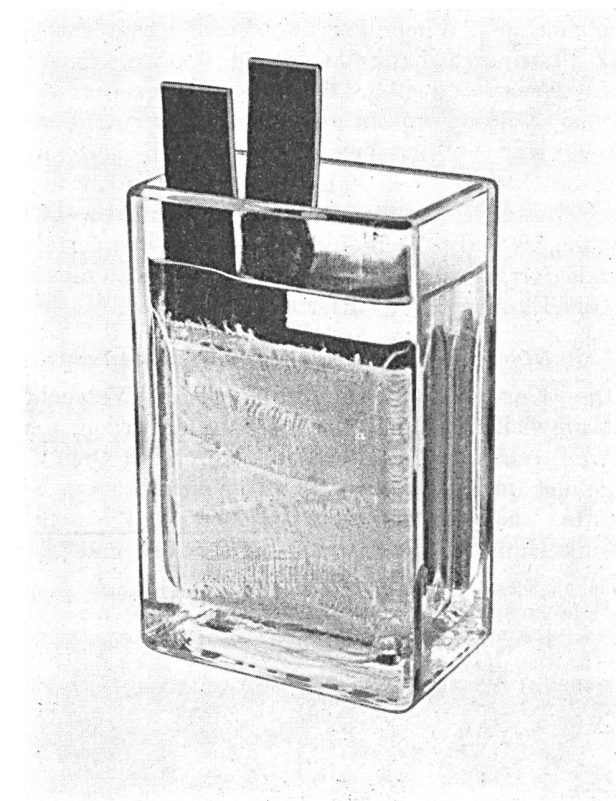


Fig. 27. Korrosionselement mit einer gut belüfteten und einer bedeckten Bleielektrode. $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse

Flächenteilen, die durch den Hanf nicht berührt wurden und die deshalb mit der Flüssigkeit in Berührung standen, eine Potentialdifferenz. Wir überprüften unsere Vermutung mit einem Modellversuch,

bei dem die bedeckten und freien Bleioberflächen vergrößert und eindeutig voneinander getrennt waren. Wir umwickelten dazu eine elektrodenförmige Bleiplatte straff mit Baumwollband (Fig. 26) und stellten diese neben eine gleich grosse blanke Platte in ein Akkulatorenglas (Fig. 27). Wir füllten das Gefäß mit Imprägnieröl und erhielten so ein Korrosionselement. Die Spannungen, die zwischen der bedeckten und der blanken Bleiplatte auftraten, bestimmten wir nach der Kompensationsmethode. Offenbar entstand zwischen den Bleiplatten deshalb eine Spannungsdifferenz, weil diese unterschiedlich stark mit Luftsauerstoff bespült wurden.

Wir untersuchten auch Korrosionsmodelle mit einer wässrigen Emulsion aus gleichen Volumenteilen Imprägnieröl und Leitungswasser als Elektrolyten sowie solche mit reinem Leitungswasser. Die bei diesen Zellen festgestellten Potentialdifferenzen waren aber sehr inkonstant. Offenbar waren die Potentiale der Platten stark durch den Zustand der Mikroelemente auf der Elektrodenoberfläche bestimmt. So wurde in einigen Fällen sogar ein Wechseln der Polarität beobachtet. Beim Element mit Imprägnieröl als Elektrolyten waren die Potentiale dagegen mehr oder weniger stabil, und die Richtung des Spannungsgefälles blieb immer gleich, wobei das mit Baumwollband umwickelte Bleiblech den Pluspol bildete.

Die Ergebnisse der Potentialmessungen sind in der *Tabelle III* zusammengestellt.

Tabelle III

Potentialdifferenzen bei Korrosionselementen mit einer mit Baumwollband umwickelten und einer blanken Bleielektrode:

Zahl der Tage nach Versuchsbeginn	Potentialdifferenz in mV		
	Wert in Klammern bedeutet: umwickeltes Blei = Pluspol		
	Wert ohne Klammern bedeutet: umwickeltes Blei = Minuspol		
	Imprägnieröl	Imprägnieröl und Leitungswasser (Verhältnis 1:1)	Leitungswasser
0	(100)	(45)	55
3	(165)	35	20
12	(185)	25	10
21	(180)	(40)	(15)
45	(200)	25	25
60	(175)	20	25
85	(100)	20	65
120	(175)	15	20

Die Korrosionselemente liessen wir fünf Monate stehen. Nachher entfernten wir die Baumwollbänder und stellten fest, dass beim Versuch mit reinem Imprägnieröl als Elektrolytflüssigkeit auf der Elektrode ein Abbild der Umwicklung entstanden war. Es waren somit ganz ähnliche Formen entstanden, wie sie bei

der Phenolkorrosion mit ihren Korrosionslinien längs den Jute- bzw. Hanfschnüren festgestellt werden. Es ist uns sogar gelungen, mit blossem Leitungswasser die Lage der Baumwollfäden auf dem umwickelten Bleiblech zu markieren (Fig. 28). Sehr deutliche Abdrücke erhielten wir schliesslich bei der Verwendung von Xylenol als Elektrolytflüssigkeit (Fig. 29). Bei diesem letzteren Versuch füllten wir das Glasgefäss mit den beiden Bleielektroden nicht vollständig mit Xylenol, so dass ein Teil der umwickelten Elektrode aus der Lösung herausragte. Gerade dort, wo die Luft sehr leicht zur Bleioberfläche gelangen konnte, traten dann auch die stärksten Korrosionen und damit die deutlichsten Markierungen auf. Wo die Platten dagegen in den Elektrolyten eingetaucht waren, war das Baumwollgewebe nicht abgebildet. Dieser Versuch beweist, dass die Vorgänge auf der umwickelten Bleiplatte zwischen bedeckten und freien Stellen wichtiger waren als die Wechselwirkung zwischen der blanken und der umwickelten Elektrode, die ja nur durch die Elektrolytflüssigkeit möglich war.

Die Versuche mit den Korrosionselementen weisen jedenfalls darauf hin, dass bei der Phenolkorrosion die mit Bodenwasser vollgesogene Jute dort, wo sie das Blei berührt, andere Potentialwerte bewirkt als in den Zwischenräumen. Da das in den Juteschnüren enthaltene Wasser infolge seines Sauerstoffgehaltes die Phenolkorrosion ohnehin fördert, wirken zwei Komponenten zusammen, nämlich das phenolhaltige Wasser und das Sauerstoff-Konzentrationselement.

Nachdem eine Phenolkorrosion nur bei Vorhandensein von Sauerstoff möglich ist, ist es natürlich, dass eine ständige, die Sauerstoffversorgung sichernde, differenzielle Belüftung und das dadurch gebildete Sauerstoff-Konzentrationselement die Phenolkorrosion fördern. Eine von Phenolkorrosion gekennzeichnete Markierung kann überall entstehen, wo eine differentielle Belüftung der Oberfläche des Kabelmantels besteht.

Die Wirkung von Differenzen in der Sauerstoffkonzentration erklärt auch die durch *W. Hess* und *R. Dubuis* [6] beobachtete bakterielle Korrosion. Wir sind der Ansicht, dass bei diesen Versuchen durch die bakterielle Tätigkeit ein gutleitender Elektrolyt entstand, der dann zu einer Konzentrationskette zwischen den Bleistellen, auf denen die Jute lagerte, und den Zwischenräumen führte, so dass schliesslich durch die Tätigkeit dieser örtlichen Konzentrationselemente eine Korrosion einsetzte.

5. Schlussfolgerungen

Die Versuche, über die wir berichteten, ermöglichen die Frage zu beantworten, warum im ungarischen Fernkabelnetz keine Phenolkorrosionen aufgetreten sind, obwohl früher die Kabelhüllen mit Teerprodukten geschützt wurden, während in der Schweiz sehr häufig Schäden infolge Phenolkorrosion behoben werden müssen. Die Antwort ist sehr einfach. Die ungarische Postverwaltung verlegte immer

armierte Kabel, bei denen zwei Eisenbänder den inneren Mantelschutz aus Jute und Papier zusammenhielten. Dadurch wurden Luft und Feuchtigkeit vom Bleimantel ferngehalten. Die Kabel wurden ausserdem unmittelbar in den Boden verlegt. Im schweizerischen Netz wurden dagegen unarmierte Kabel benützt, deren Schutzhüllen mit Steinkohlenteerölen oder bituminösen Stoffen imprägniert waren. Zudem wurden die Kabel in Zoreskanäle eingezogen, in

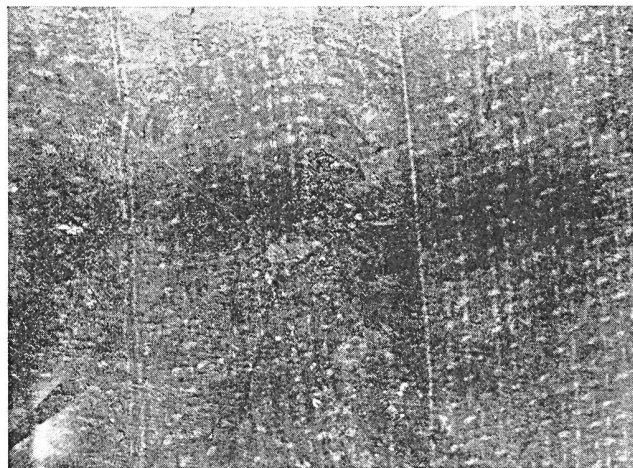


Fig. 28. Die Korrosionsspuren, die auf der umwickelten Bleielektrode bei einem Versuch mit Leitungswasser als Elektrolytflüssigkeit erhalten wurden, sind ein Abbild des Baumwollgewebes.
Versuchsdauer: fünf Monate bei Zimmertemperatur
Vergrösserung 4×



Fig. 29. Bei einer umwickelten Bleielektrode sind auf der Oberfläche, soweit diese aus dem Elektrolyten (Xylenol) herausragte, Korrosionsfiguren entstanden, welche die Lage der einzelnen Fäden des Baumwollbandes deutlich abbilden.
Versuchsdauer 20 Tage bei Zimmertemperatur
Vergrösserung 4×

denen stets reichlich Luft und häufig Wasser und Schlamm zu den Kabeln gelangten. Da die Hüllen keineswegs wasserdicht waren, bestanden alle Voraussetzungen für eine rasche Zerstörung durch Phenolkorrosion.

Phenolkorrosionen können vermieden werden, wenn zur Imprägnierung geeignete Teerprodukte geringer Aggressivität verwendet werden. Ebenso bildet eine enganliegende, gut schliessende Bandarmatur einen sehr guten Korrosionsschutz. Wichtig scheint uns ferner, dass die Papierbänder auf dem Bleimantel gut haften und die Schichten aus Teer und Bitumen eine genügende Dicke aufweisen. Nach unserer Erfahrung ist es nicht notwendig, dass auch zur Imprägnierung der organischen Materialien unter der Bandarmatur Teerprodukte verwendet werden. Sorgfältiges Aufbringen genügender Mengen bituminöser Stoffe ist geeigneter. Die Jutelagen über der Bandarmatur sollten dagegen unbedingt mit Teerölen getränkt werden, weil nur so eine genügende Verrottungsbeständigkeit erreicht wird.

Ich benütze die Gelegenheit, um Herrn Prof. Dr. *Elemér Papp* für seine nützlichen Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen. Ausserdem danke ich meinem Kollegen *Ferenc Mátyás* für sein interessiertes Mitwirken und meinen Mitarbeitern *Jenő Horvai*, *Imre Katona* und *Sándor Mészáros* für ihre wertvolle Hilfe bei den Korrosionsversuchen.

Adresse des Verfassers: Dipl.-Ing. *Karl Ipolyi*, Post-Versuchsinstitut, Budapest.

Diskussion

Die weitaus meisten Korrosionsschäden an Bleimänteln der schweizerischen PTT-Verwaltung entstehen durch «Phenolkorrosionen». Man war längere Zeit der Ansicht, diese Korrosionsform werde durch geringe Phenolmengen in den Imprägniermaterialien der Kabelhüllen verursacht. Man verwendet daher in der Kabelfabrikation schon seit langem keine phenolhaltigen Teerprodukte mehr, sondern praktisch phenolfreie, bituminöse Imprägniermassen. Leider bewirkte dies nur, dass die Fälle von «Phenolkorrosion» weiter zunahmen und heute im Durchschnitt täglich eine Störung behoben werden muss. Durch diesen Fehlschlag ist indessen wenigstens bewiesen, dass Phenole nicht die eigentliche Ursache der fälschlicherweise so benannten «Phenolkorrosion» sein können. Es gelang ferner, «Phenolkorrosionen» an blanken Kabeln nachzuweisen, die nie mit Phenolprodukten in Berührung waren, so dass heute feststeht, dass die interkristallin angreifende «Phenolkorrosion» auch ohne Phenol auftreten kann.

Daneben gibt es aber – wenigstens im Laboratorium und vielleicht auch in einigen Fällen im Betrieb – eine echte Phenolkorrosion. Phenole greifen unter gewissen Bedingungen Blei an, aber nicht interkristallin und erst in höheren Konzentrationen. In der Arbeit von *K. Ipolyi* wird diese eigentliche Phenolkorrosion eingehend behandelt. Seine Ausführungen sind deshalb sehr wertvoll, weil sie die Unterschiede zwischen der eigentlichen und der vermeintlichen Phenolkorrosion deutlich werden lassen, obwohl der Verfasser die beiden Korrosionsformen nicht streng auseinanderhält.

Wir werden später nochmals auf die unterschiedliche Ausbildung der beiden Korrosionsarten zurückkommen.

K. Vögli, Bern

Bibliographie

- [1] *Barna, János*. Korrosion eines armierten Bleikabels und deren Lehre. (In ungarischer Sprache). Magyar Posta Műszaki Közlemények. 11 (1937). 107...113.
- [2] — Durch Phenolverbindungen verursachte Korrosion von Bleikabeln. (In ungarischer Sprache). Magyar Posta 18 (1944), 46...55.
- [3] *Ipolyi, Károly*. Überprüfung des Korrosionszustandes des ungarischen Fernkabelnetzes. (In ungarischer Sprache). Magyar Híradástechnika 7 (1956), 21...26.
- [4] *da Fano, E.* Die katalytische Wirkung des Phenols bei der Korrosion von Bleikabeln. Telegr. und Fernsprechtechnik 21 (1932), 267...270.
- [5] Bericht der Niederländischen Korrosionskommission. III. Korrosion und Metallschutz 9 (1933), 178...182; 205...208.
- [6] *Hess, W.* und *R. Dubuis*. Probleme der Bleikabelkorrosion. Der Phenolgehalt von Kabelumhüllungen und die Zersetzungsmöglichkeiten der Jute im Zusammenhang mit der sogenannten «Phenolkorrosion» von Telephonkabeln (I. Mitteilung). Techn. Mitt." PTT 1956. Nr. 4, S. 172...179.
— La corrosion des câbles sous plomb. Les rapports de la «Corrosion sous l'effet de phénol» des câbles téléphoniques avec leur teneur en phénol ainsi qu'avec les possibilités de composition du jute (Première communication). Bull. techn. PTT 1956, N° 4, p. 172...179.
- [7] *Gertsch, H.*, und *H. Koelliker*. Zwanzig Jahre Kabelfehlerstatistik. Techn. Mitt." PTT 1950, Nr. 2, S. 50...79.
— Vingt ans de statistique des défauts de câbles. Bull. techn. PTT 1950, N° 2, p. 50...79.
- [8] *Sandmeier, F.* Wie erkennt man Art und Ursache der Schäden an Bleikabeln? Techn. Mitt." PTT 1944, Nr. 5, S. 187...201; Nr. 6, S. 231...237, und 1945 Nr. 5, S. 203...220; Nr. 6, S. 256...276.
— Comment reconnaît-on le genre et les causes des détériorations des câbles sous plomb? Bull. techn. PTT 1944, N° 5, p. 187...201; N° 6, p. 231...237 et 1945, N° 5, p. 203...220; N° 6, p. 256...276.,
- [9] *Sandmeier, F.* Phenolkorrosion. Techn. Mitt." PTT 1956, Nr. 6, S. 250... 258.
— Corrosion par l'effet du phénol. Bull. techn. PTT 1956, N° 6, p. 250...258.
- [10] *Hadorn, E.*, und *R. Hainfeld*. 25 Jahre Kabelfehlerstatistik. Techn. Mitt." PTT 1955, Nr. 6, S. 213...230; Nr. 7, S. 268...286.
— Vingt-cinq ans de statistique des défauts de câbles. Bull. techn. PTT 1955, N° 6, p. 213...230; N° 7, p. 268...286.
- [11] *Schmid, Hans*. Drei Jahre Korrosionsstatistik am Fernmeldekabelnetz der ÖPT. Österreichische Zeitschrift für Telegraphen-, Telefon-, Funk- und Fernseh-technik 7 (1953), 113...122.
- [12] *Baum, F.* Die «Phenolkorrosion von Bleikabeln». Bulletin SEV 49 (1958), S. 51...52.
- [13] *Vögli, K.* Probleme der Bleikabelkorrosion. Die Korrosion von Blei in salpetersaurer Bleiazetatlösung und die «Phenolkorrosion». Techn. Mitt." PTT 1957, Nr. 3, S. 106...113.
— La corrosion des câbles sous plomb. La corrosion du plomb dans une solution d'acétate de plomb et d'acide. Bull. techn. PTT 1957, N° 3, p. 106...113.