Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafenbetriebe = 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 Telegrafenbetriebe

Band: 42 (1964)

Heft: 7

Artikel: Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion (IV. Teil) : Korrosionen durch aus Bastfasern entstandene Essigsäure

Autor: Ipolyi, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-875169

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: 09.12.2025

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

Nº 7 - BERN, VII. 1964 - JAHRGANG - ANNÉE - ANNO XLII

TECHNISCHE MITTEILUNGEN

BULLETIN TECHNIQUE

PTT

BOLLETTINO TECNICO

Herausgegeben von den Schweizerischen Post-, Telephon- und Telegraphen-Betrieben - Publié par l'entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses. - Pubblicato dall'Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

K. Ipolyi, Budapest

620.193.4:547.562

Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion (IV.Teil)

Korrosionen durch aus Bastfasern entstandene Essigsäure

Zusammenfassung. *Im vorliegenden Artikel wird diskutiert, inwiefern die organischen Fasermaterialien, die zum Schutz der Bleimäntel bei den Kabeln als äusserste Hülle aufgebracht werden, Stoffe enthalten oder während der Verrottung bilden, welche das Blei angreifen. Besonders wird auf die Bedeutung der Azetat-Ionen hingewiesen, die in erster Linie beim Abbau des Pektins entstehen. Es wird ferner über Messmethoden berichtet, die es gestatten, quantitative Untersuchungen durchzuführen.*

Résumé. *Dans l'article «Etude de la corrosion phénolique», il est discuté de la mesure dans laquelle les matières fibreuses organiques, qui protègent extérieurement l'enveloppe des câbles sous plomb, contiennent, ou forment pendant leur destruction, des substances attaquant le plomb. On montre l'importance des ions d'acétate qui se forment en premier lieu lors de la décomposition de la pectine. On expose ensuite des méthodes de mesure permettant de faire des analyses quantitatives.*

Riassunto. *Nell'articolo «Studio della corrosione fenolica (IVª parte)» si discute in qual misura le materie fibrose organiche applicate come protezione esterna delle guaine di piombo dei cavi contengono, o formano corrompendosi, delle sostanze che attaccano il piombo. Viene in particolare mostrata l'importanza degli ioni d'acetato che si formano in primo luogo in seguito alla decomposizione della pectina. Vengono in seguito esposti i metodi di misura permettenti analisi quantitative.*

1. Einleitung

In früheren Aufsätzen [1, 2] haben wir, zwecks Klärung der Frage der Phenolkorrosion, die auf Blei ausgeübte korrodierende Wirkung der Phenolverbindungen sowie der Steinkohlenteerprodukte und den Einfluss einer unterschiedlichen Belüftung untersucht. Versuche mit differentieller Belüftung haben gezeigt, dass bereits geringfügige Potentialverschiebungen Korrosionsspuren erzeugen, bei denen die Korngrenzen bevorzugt angegriffen werden.

Vögtli [24] hat die Bedingungen der interkristallinen Korrosion des Bleis untersucht und dabei festgestellt, dass hierzu die Gegenwart von löslichen Bleisalzen notwendig ist. Er hat festgestellt, dass sowohl Bleinitrat als Bleiazetat eine interkristalline Korrosion des Bleis verursachen können.

Im folgenden werden wir uns mit den Umständen der Entstehung von Azetat in Kabelumhüllungen sowie mit der dadurch entstehenden Korrosion befassen.

2. Bisherige Theorien der Entstehung von Azetat-Ionen in Kabelschutzhüllen

Der Zerfall der Textilschutzhüllen ist ein Faktor, den man im Zusammenhang mit unterirdischen Kabeln fast vollständig ausser Acht gelassen hat [4]. Wir haben bereits gesehen, dass Kabelschutzhüllen leicht einen Feuchtigkeitsgehalt von 20% haben können. Es ist allgemein bekannt, dass Textilien in Gegenwart von Feuchtigkeit mikrobiologisch abgebaut werden. Dieser Zerfall wurde bei allen Kabeln, ob unterirdische oder Luftkabel, beobachtet. Den Verrottungsprozessen fallen sowohl die Jute als auch ein Hessiangewebe, Baumwolle und Papier, anheim, wenn diese Stoffe nicht von einer wasserundurchlässigen Hülle umgeben sind.

Den mikrobiologischen Zerfall der Zellulose hat *Siu* behandelt [5]. Feuchtigkeit und Belüftung sind die beiden Faktoren, die den Abbau am meisten beeinflussen. Die Zerfallprodukte sind zahlreich und schliessen Kohlendioxyd, Ameisen-, Essig-, Propion-

und Buttersäure ein. Diese zeichnen sich alle durch ihre korrosiven Eigenschaften gegenüber Blei aus. Es entstehen aber noch andere Verbindungen, wie Hydroxy-Säuren, dibasische Säuren, Ketosäuren, Alkohole, Ketone usw.

Von den Beobachtungen, bei denen der Abbau organischer Stoffe in einer direkten Beziehung zur Korrosion von Kabeln steht, können folgende erwähnt werden [4]: Es wurde berichtet [6], dass in einigen Fällen ein Angriff durch Essigsäure gemeldet wurde, der durch Zerfall von Holz in Berührung mit einem Bleimantel entstanden ist. *Radly* und *Richards* [7] haben Korrosionen in der Nähe von Muffenverbindungen von Stahlrohren, in denen das Kabel lag, untersucht. Die Korrosion konnte auf den hohen Säuregehalt der Jutepackungen zurückgeführt werden. Zahlreiche andere Autoren haben eine Korrosion von Blei in Berührung mit feuchtem Holz beobachtet [8–10], und *Mahul* [11] berichtet, dass die Gährung von Eiche zu Kohlendioxydbildung und Essigsäuredämpfen führt. *Burns* und Mitarbeiter [12–14] haben die Korrosion von Blei in mit Kreosotöl behandelten Holzrinnen der Essigsäure zugeschrieben. Sie haben einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Korrosionen und der Menge Essigsäure (nicht Phenol!) gefunden. Die Konzentrationen an Essigsäure betrugen je Liter Luft 0,05–0,005 mikromol und der Gehalt an Phenolen betrug 0,1–6,0%. Ähnliche Resultate verzeichnen *Beckinsale* und *Waterhouse* [15], die angaben, dass Kreosotöl nur eine sehr kleine korrosive Wirkung auf Blei ausübt, falls es frei von Essigsäure ist.

Treten bei derartigen Korrosionen grössere Mengen aliphatischer, niedrig-molekularer Säuren auf, so müssten diese auch in den äusseren Schichten der Kabelumhüllung und in den Korrosionsprodukten nachweisbar sein. Doch vermuten Burns und seine Mitarbeiter, dass nur äusserst geringe Konzentrationen im Spiel sind. Dadurch würde ein Nachweis entsprechend erschwert.

Wir konnten feststellen, dass mit Hilfe der später beschriebenen Verfahren die Gegenwart einer Menge von 0,005% an aliphatischen organischen Säuren (zu denen die Essigsäure gehört) mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

3. Nachweis des Essigsäuregehaltes in der Schutzhülle von Kabeln und in Korrosionsprodukten

Wir haben die im vorigen Aufsatz [2] beschriebenen, aus Jutefäden bestehenden Kabelfüllstoffe der Dreimantelkabel *(Fig. 1)* und die auf den Bleikabeln gefundenen Korrosionsprodukte untersucht. Es ist uns gelungen, sowohl in den Jutefäden als auch in den Korrosionsprodukten, die Gegenwart von Azetat-Ionen nachzuweisen. Der eine Teil der untersuchten Kabel war mit Steinkohlenteer-, der andere mit Bitumenprodukten imprägniert. Auf den Bleimänteln zeigten sich stets die für Phenolkorrosionen charakteristischen Angriffe.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde das *Coles-Davies* [4]-Verfahren verwendet. Wir haben indessen das ursprüngliche Verfahren teilweise abgeändert. 50 Gramm dem Kabel entnommene Jutefäden wurden einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Nach der ursprünglichen Vorschrift hätten wir die Umhüllung-Wassermischung mit einigen Tropfen Phosphorsäure ansäuern sollen. Da aber zu befürchten war, dass das die Zellulose des Jutefadens begleitende Pektin und andere Produkte hydrolytisch zerfallen könnten, haben wir von einem Phosphorsäurezusatz Abstand genommen. Das Wasserdampfdestillat wurde literweise aufgefangen, von seinen öligen Bestandteilen durch Ausschütteln mit Benzol befreit und mit 0,1 n NaOH-Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert. Die neutralisierte Lösung haben wir auf ein kleines Volumen eingedampft. Der derart eingeengte Rest ist mit Phosphorsäure eben nur angesäuert und darauf aus einem kleinen Fraktionskolben neuerdings abdestilliert worden. Das Destillat haben wir mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert. Durch diese wiederholte Destillation ist es uns gelungen, die im ersten Destillat vorhandene gelöste Kohlensäure zu beseitigen. Das auf etwa 0,5 ml eingedampfte, neutralisierte Destillat haben wir auf Chromatographierpapier Nr. 1 tropfen lassen und dieses dem durch *Brown* und *Hall* [16] beschriebenen chromatographischen Verfahren unterworfen. Bei diesem Verfahren wird das Papier mit den Tropfen vertikal aufgehängt, und zwar so, dass das obere Ende in eine ammoniakhaltige, wässerige Lösung von Butanol eingetaucht ist, die durch Kapillarwirkung das Papier hinunterfliesst. Die Säuren, die ursprünglich in den aufgetropften Flecken konzentriert waren, verschieben sich ein gewisses Stück im Strom der Flüssigkeit. Die Beweglichkeit ist je nach Art der Säure verschieden. Nach Trocknen bei 95° C während fünf Minuten wurde die Lage der Säuren durch Bespülen mit Bromkresolpurpur und danach auch noch mit 0,004 molarem Ammoniumhydroxyd sichtbar gemacht (die einzige wichtige Abweichung vom ursprünglichen Verfahren). Sie zeigten sich dann als gelbe Flecken auf einem purpurnen Untergrund. Mit diesem Verfahren können auch die Homologe der Essigsäure nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung der Bleikorrosionsprodukte muss man diese zunächst von den verunreinigenden Imprägnierstoffen befreien. Zu diesem Zweck extrahieren wir mit Benzol. Das reine Korrosionsprodukt wird mit Phosphorsäure gelöst beziehungsweise angesäuert, und die flüchtigen organischen Säuren werden mit Wasserdampf abdestilliert.

Den Essigsäuregehalt des Destillates haben wir auch nach dem Verfahren von *Arcsübasheva* und *Favorskaia* [17] bestimmt. Zu einer Menge von 1 ml der zu untersuchenden Lösung haben wir in einer gut schliessenden Eprouvette mit Glaspfropfen 1 ml 2,5%ige Lanthannitratlösung, 0,1 ml 0,02 n Jodlösung und 1 ml 0,1 n Ammoniumhydroxydlösung hinzugegeben und darauf während 5 Minuten in einem

Wasserbad erwärmt. In Gegenwart von Essigsäure erscheint eine blaue Farbe. Die optische Dichte der Lösung kann bei 650 nm gemessen werden. Bei unseren Untersuchungen haben wir lediglich mit einer angenäherten Genauigkeit gearbeitet, da nur die Grenzkonzentration festgestellt wurde, bei der die Reaktion eintrat. Auch Propionsäure ergibt diese Reaktion, während jodreduzierende organische Stoffe stören.

Zu einer angenäherten quantitativen Kontrolle der Essigsäure hat sich folgendes Verfahren bewährt: Ein mit 0,1 n Natriumhydroxyd genau neutralisiertes Destillat haben wir im Wasserbad zur Trockene verdampft und dann bei 130° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Wägen des Trockenrückstandes haben wir in einer grösseren Zahl von Fällen, mit einem Fehler von 2%, eine dem stöchiometrischen Verhältnis der Essigsäure entsprechende Trockenmenge erhalten. Dies bedeutet, dass das Molekulargewicht der mit Laugenlösung neutralisierten flüchtigen organischen Säuren im Durchschnitt dem Molekulargewicht der Essigsäure entsprach. Wenn organische Säuren mit einem höheren Molekulargewicht zugegen gewesen wären, hätten wir nicht das der Essigsäure entsprechende stöchiometrische Verhältnis erhalten. Ausgehend von 4–5 Litern Destillat haben wir in den Jutefäden des korrodierten Dreimantelkabels einen Essigsäuregehalt von ungefähr 0,2%, in den Bleikorrosionsprodukten einen solchen von etwa 0,1% bestimmt. Möglicherweise waren in den Bleikorrosionsprodukten noch sonstige organische Säuren vorhanden, denn wir fanden beim stöchiometrischen Verhältnis eine Abweichung von + 6%.

4. Mikrobiologische Entstehung des Essigsäuregehaltes der Bastfasern

In unseren bisherigen Ausführungen haben wir angenommen, dass der mit vorstehendem Verfahren nachgewiesene Azetatgehalt, die Folge eines mikrobiologischen Zerfalls der Hanf- beziehungsweise der Jutefasern, der in Erde oder in Kanälen verlegten Kabel ist. Wenn man aber überlegt, welche Vorgänge die Hanf- beziehungsweise Jutefäden während der Herstellung durchmachen, so scheint es durchaus möglich, dass die Fasern Essigsäure und andere organische Säuren beziehungsweise deren Salze bereits vor der Verlegung enthalten können. So kann sich der organische Säuregehalt während der Vorbereitungsvorgänge, vor allem während des Röstens bilden.

Das Rösten der Bastfaserstoffe ist jener biologische Vorgang, bei dem der Stengel der Bastfaserpflanzen der Einwirkung gewisser Mikroorganismen ausgesetzt wird, damit durch deren Tätigkeit besonders die Pektine durch chemische Veränderungen zerfallen, und dadurch die verholzten Bestandteile leicht entfernt werden können [18]. Beim Rösten spielt sich ein Gährungsprozess ab, wobei organische Säuren, wie Essig-, Butter- und auch andere Säuren entstehen. Beim Aufschluss der Bastfaserpflanzen kommt besonders der Einfluss jener Bakterien zur Geltung, die das Pektin zum Zerfallen bringen. Es können aber beim Rösten als Begleitflora etwa 30 verschiedene Bakterienstämme tätig sein, die bei der Gährung der leicht hydrolisierbaren Stoffe und bei der Regulierung des Sauerstoffgehaltes des Röstwassers eine wichtige Rolle spielen. Auch der geröstete Hanf enthält noch reichlich Pektin, doch ist der Anteil von 4,8% auf 2,7% gesunken. Die Bastfasern enthalten nach wie vor reichlich Nährstoffe für die pektinzersetzenden Bakterien. Der überwiegende Teil der während des Gährungsprozesses gebildeten organischen Säuren wird durch die wechselnde Härte des Wassers neutralisiert. Das Röstwasser enthält also eine bedeutende Menge organischer Säurereste. Die aus dem Röstwasser herausgenommenen Stengel werden nicht mit reinem Wasser ausgewaschen. In den Bastfasern bleiben daher organische Säuren und andere Verbindungen aus dem Röstwasser zurück. Es kann daher angenommen werden, dass die Bastfasern durch Adsorption gebundene organische Säuren enthalten.

In den Bastfasern bleiben, wenn auch nur in geringer Zahl, Bakterien des Röstprozesses zurück, und zwar vermutlich in eingesporter Form. Der Imprägnierprozess in der Kabelfabrik bürgt nicht immer für eine vollständige Sterilisierung der Fasern, so dass gewisse Bakterien und Sporen lebensfähig bleiben. Die Mikroorganismen können die trockenen Fasern zunächst nicht angreifen, weil Bakterien eine Lebensfunktion nur in Gegenwart von Feuchtigkeit ausüben. Die Fasern der Umhüllung eines in den Erdboden oder in einen Kanal verlegten Kabels nehmen aber rasch Feuchtigkeit bis zum Sättigungsgrad auf. Für die Mikroorganismen entstehen dadurch günstige Lebensbedingungen. Da zuerst die Pektin zersetzenden Mikroorganismen wirksam werden, besitzen die Schnüre, mit denen die Kabel umwickelt werden, trotz des Schadens den sie erlitten haben, zunächst noch eine beträchtliche Festigkeit, weil die Zellulose noch unverändert geblieben ist.

Um den Gehalt der Fasern an organischen Säuren zu untersuchen, haben wir die zur Kabelfabrikation verwendeten rohen und imprägnierten Jute- und Hanfschnüre in der angeführten Weise einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat haben wir organische Säuren gefunden. Es konnten Essigsäure und andere Säuren nachgewiesen werden, doch war der Gehalt an organischen Säuren beträchtlich kleiner als bei den Jutefäden des korrodierten Dreimantelkabels.

5. Der Zerfall von Bastfasern infolge der Einwirkung von Wärme

Bei unserem Modellversuch haben wir 50 Gramm rohe Jutefasern einer kontinuierlichen Wasserdampfdestillation unterworfen. Zur Neutralisierung der ersten Liter Destillats war je Liter 1,5 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung notwendig. Diese Menge stieg nach Abdestillieren von etwa 40 l auf etwa 2 ml, dann auf 2,5 ml an, und diese Menge hat sich auch nach einer Destillation von 65 l Wasser nicht verkleinert. Die Säurekonzentration des Destillats hat

also den Wert von 0,0002 n überstiegen. Die dauernd nachgelieferte Säure kann durch thermische Zersetzung irgendeines Bestandteiles der Jute entstanden sein. Dies erklärt sich zwangslos aus dem Umstand, dass sich Essigsäure bei der pyrogenen Destillation von Holz bildet. Essigsäure bildet sich ebenfalls, wenn Holz warm unter Druck, mit Chemikalien, zum Beispiel mit Sulfitlauge, aufgeschlossen wird. Es ist anzunehmen, dass sich die Jute bei einer Wasserdampfdestillation bei 100° zum Teil zersetzt, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich kleiner als beim Aufschluss mit Sulfitlauge. Eine Zersetzung der holzhaltigen Bestandteile kann in Anwesenheit von Feuchtigkeit auch bei einer niedrigeren Temperatur vor sich gehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann aber sehr klein, und es sind zur Bildung von geringfügigen Mengen Essigsäure Jahre und Jahrzehnte nötig. Der Modellversuch hat trotzdem die Richtigkeit des ursprünglichen Verfahrens zum Nachweis des Säuregehaltes fraglich gemacht [4], weil nicht klar ersichtlich ist, ob der bei der Destillation nachgewiesene Essigsäuregehalt in der Jute schon vorhanden gewesen ist, oder ob die Säure nicht erst bei der Wasserdampfdestillation selbst durch Zersetzung der Bastfasern entstanden ist. Soviel steht indessen zweifellos fest: in den Jutefäden des korrodierten Dreimantelkabels konnte mit dem beschriebenen Verfahren etwa zehnmal soviel organische Säure nachgewiesen werden wie in den ungebrauchten Jutefäden.

6. Nachweis des Gehaltes an flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe einer ätherischen Extraktion

Da die Jute bei einer Temperatur von 100° C eine thermische Zersetzung erleiden kann, musste zur Bestimmung des organischen Säuregehaltes ein Verfahren gesucht werden, bei dem vermieden wird, die Bastfasern einer höheren Temperatur auszusetzen. Vom korrodierten Dreimantelkabel entnommene imprägnierte Jutefasern, sowie rohe Jutefasern und Hanffäden wurden mit Äther extrahiert. Da der Siedepunkt des Äthers 35° C beträgt, überstieg die Temperatur bei der Extraktion 35° C nicht. Nach der Extraktion haben wir dem Äther etwa 0,1 g Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung zugegeben, damit sich die organischen Säuren während der folgenden Destillation nicht verflüchtigen. Nach Abdestillieren des grössten Teils des Äthers haben wir die verbleibende Mischung mit Phosphorsäure angesäuert und die flüchtigen organischen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert.

In den imprägnierten Juteschnüren des korrodierten Dreimantelkabels konnten wir, im Falle einer bituminösen Imprägnierung, organische Säuren in einer Menge von etwa 0,2%, und im Falle einer Imprägnierung mit Steinkohlenteerprodukten von etwa 0,1 % finden, deren überwiegender Teil in beiden Fällen Essigsäure war. In rohen Jutefasern liessen sich unter ähnlichen Verhältnissen flüchtige organische Säuren in einer Konzentration von etwa 0,02% nachweisen, wovon wiederum eine beträchtliche Menge Essigsäure war. Im rohen Hanf haben wir flüchtige organische Säuren in einer Menge von 0,03 bis 0,04% gefunden; Essigsäure konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass in diesem Fall die organischen Säuren verschiedene für das Rösten charakteristische, gesättigte aliphatische Karbonsäuren und Oxysäuren gewesen sind.

Obgleich es möglich ist, dass das aus den Jutefasern beziehungsweise dem Hanf mit Hilfe von Äther extrahierte Material während der darauffolgenden Wasserdampfdestillation einen thermischen Zerfall erlitt, waren die Fasern selbst bei diesem Verfahren keiner Wärmeeinwirkung ausgesetzt und konnten deshalb auch keinen thermischen Zerfall erleiden.

Unser Hauptbeweis dafür, dass in den von uns bekannten und untersuchten Fällen von Bleikorrosionen die flüchtigen organischen Säuren die Hauptrolle spielten, ist darin zu sehen, dass es gelungen ist, in den Bleikorrosionsprodukten der mit Bitumen beziehungsweise mit Steinkohlenteerprodukten imprägnierten Kabelmäntel chemisch gebundene organische Säure in einer Menge von etwa 0,1% nachzuweisen. Die überwiegende Menge war Essigsäure, wobei sich diese nicht als Zersetzungsprodukt bei dem zum Nachweis angewandten Verfahren bilden konnte.

Für die Entstehung organischer Säuren bestehen beim Dreimantelkabel sehr günstige Verhältnisse (Fig. 1). Die Bewehrung des Dreimantelkabels kann

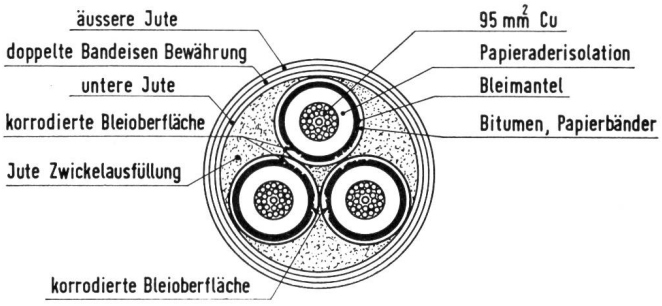


Fig. 1
Querschnitt eines korrodierten Dreimantelkabels für 30 kV

das Kabel nicht wasserdicht abschliessen, weil sie auf diesem nicht so dicht und gleichmässig aufliegt wie bei einem Einmantelkabel mit rundem Querschnitt. Bei Dreimantelkabeln ist eine das gleichmässige Aufliegen der Bewehrung gewährleistende Unterlage nicht vorhanden. Demzufolge kann durch die Zwickelausfüllungen Feuchtigkeit unter die Bewehrung gelangen. Somit können hier für die Mikroorganismen vorteilhafte Lebensbedingungen entstehen. Bei den Telephonkabeln mit einem Mantel sind viel weniger umhüllende Jutefäden vorhanden als in Dreimantelkabeln. Die Menge der nachweisbaren Essigsäure war dann auch bei derartigen Kabeln deutlich kleiner. Dank dem Entgegenkommen der schweizerischen PTT-Betriebe haben wir die Juteumhüllung von sechs infolge von Phenolkorrosion fehlerhaft gewordenen Kabeln zur Prüfung erhalten. Von diesen fanden wir bei je zwei

mit Bitumen und mit Steinkohlenteerprodukten imprägnierten Juteumhüllungen mit Hilfe des ätherischen Extraktionsprüfverfahrens organische Säuren in einer Menge von etwa 0,015...0,020%. In einer mit Steinkohlenteerprodukten imprägnierten Umhüllung stellten wir flüchtige organische Säuren in einer Menge von 0,045% und in einer mit Bitumen imprägnierten nur in Spuren fest. Die Gegenwart von Essigsäure konnte in den ersten fünf Umhüllungen nachgewiesen werden.

7. Die Entstehung der Essigsäure in Jutefäden

Ohne behaupten zu wollen, die interkristalline Korrosion des Bleis werde nur durch Essigsäure und deren Homologe verursacht, wollen wir noch klären, aus welchem Bestandteil der Jute Essigsäure entsteht. Wir untersuchten in diesem Zusammenhang die Hauptbestandteile der Bastfasern, nämlich das Pektin, das Lignin und die reine Zellulose. Wir haben jede Komponente einer Destillation in Wasserdampf unterworfen und das Destillat gemäss dem vorgenannten Verfahren auf seinen Säuregehalt hin geprüft.

Wir vermuteten, dass sich der organische Säuregehalt zur Hauptsache aus dem Pektin bildet. Das ursprünglich in der Pflanze vorhandene Pektin, das wandständige Pektin der Mittellamelle, wie es *Ehrlich* nennt, ist eine in kaltem Wasser unlösliche hochmolekulare Substanz, die in ihrer Urform in keiner Weise zu isolieren ist. Es besteht nach Ehrlich aus einer lockeren Verbindung von Araben und dem Ca-Mg-Salz der hochmolekularen Pektinsäure und aus anderen Zellwandstoffen. Es ist durch heisses Wasser bereits spaltbar. Nach Ehrlich ist der Hauptbestandteil die Tetragalakturonsäure, die mit Methylalkohol verestert ist und ausserdem noch an anderen Stellen mit Arabinose, Galaktose und Essigsäure verknüpft ist. Die Pektinsäure zerfällt durch Totalhydrolyse, und es wird auch Essigsäure frei.

Mitteilungen von *Vollmert* [19] und *Henglein* [20] bestätigen, dass Flachs- und Rübenpektin, wie Apfel- und Zitronenpektin, Azetylgruppen enthalten.

Für unsere Wasserdampf-Destillationsversuche stand uns nur Apfelpektin zur Verfügung. 20 g Apfelpektin mit Wasserdampf abdestilliert ergab ein Destillat mit einer Konzentration an organischer Säure von etwa 0,0004 n. Grössenordnungsmässig stimmt dieser Befund mit den Ergebnissen bei den Versuchen mit Jutefasern überein. Die Säuremenge bestand grösstenteils aus Essigsäure. Es konnten aber auch andere flüchtige organische Säuren nachgewiesen werden.

Die Prüfung der Zerfallsprodukte des Lignins haben wir mit aus Sulfitlauge gewonnenem Lignin vorgenommen. Infolge der Wirkung der zur Trennung des Lignins angewendeten chemischen Prozesse hat sich dessen Molekulargewicht stark vermindert. Deshalb kann dieses Produkt nicht mit dem im Holz befindlichen Lignin als gleichartig bezeichnet werden. Bei der Wasserdampfdestillation von 20 g Lignin betrug die Säurekonzentration des Destillates etwa 0,00005 n. Gemäss dem stöchiometrischen Verhältnis war die Hauptmenge der Säure nicht Essigsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Prüfung der reinen Zellulose haben wir chromatographisches Papier verwendet. 50 g Papier im Wasserdampf abdestilliert, ergab eine Konzentration des Destillates an organischen Säuren von etwa 0,000005 n. Diese Säure entstand mutmasslich durch Zerfall der Oxyzellulose. Es bildete sich also aus reiner Zellulose durch thermischen Zerfall näherungsweise eine um zwei Grössenordnungen kleinere Säuremenge als beim Zerfall des Pektins.

Diese Untersuchungen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass jene Zerfallprodukte, die sich in wässerigem Medium unter dem Einfluss der Wärme bilden, zur Hauptsache vom Pektingehalt herrühren.

Gemäss *Hottenroth* [21] sind die Veränderungen am Pektinmolekül bei der Behandlung des Pektins mit Säure von der angewandten Wasserstoff-Ionenkonzentration, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung abhängig. Beim Imprägnieren mit Steinkohlenteerprodukten wird das Medium wegen des Phenolgehaltes des Teers sauer. Für den Zerfall der Pektinbestandteile der Bastfasern können in Gegenwart von Feuchtigkeit in einem sauren Medium vorteilhafte Verhältnisse vorhanden sein. Es darf angenommen werden, dass beim Imprägnieren mit Steinkohlenteerprodukten nach Jahren oder nach Jahrzehnten ein chemischer Zerfall des Pektinanteils der feuchten Fäden in kleinem Masse eintreten kann. Wenn infolge der bakteriziden Wirkung der Steinkohlenteerprodukte ein mikrobiologischer Zerfall nicht eintreten würde, wäre doch ein chemischer Zerfall als Folge der hydrolisierenden Wirkung des sauren Mediums möglich. Es ist aber noch wahrscheinlicher, dass die organischen Säuren aus den Bastfasern durch mikrobiologische Einwirkung entstehen. Auch beim Imprägnieren mit Steinkohlenteerprodukten kann sich eine Bakterienflora bilden, die auch in der antiseptischen Umgebung lebensfähig ist. Die Möglichkeit einer chemischen Zersetzung ist aber nicht ausgeschlossen. Diese Frage könnte man endgültig nur mit mikrobiologischen Versuchsreihen klären. Aus der Umhüllung der mit Steinkohlenteerprodukten imprägnierten Jutefäden von phenolkorrodierten Kabeln müssten Bakterien gezüchtet und mit diesen untersucht werden, welche organischen Säuren sie erzeugen. Diese Untersuchungen wären dann mit solchen zu vergleichen, bei denen bituminöse Kabelhüllen den Ausgangspunkt bildeten.

Da die Jutefäden bei einer bituminösen Imprägnierung keine bakteriziden Stoffe enthalten, ist es verständlich, dass diese während der betriebsmässigen Verwendung der Kabel früher verrotten, als bei einer Imprägnierung mit Steinkohlenteerprodukten. Demzufolge können bei bituminösen Imprägnierungen organische Säuren als mikrobiologische Zerfallsprodukte zeitlich früher erscheinen. Dies ist der Grund dafür, dass die Zahl der sogenannten Phenolkorrosionen nach Abgehen vom Imprägnieren mit Steinkohlen-

teerprodukten und nach Einführung des Imprägnierens mit Bitumen zunahm [22].

8. Auf Blei ausgeübte korrodierende Wirkung des Essigsäure-Ions

Essigsäure und ihre Homologen greifen das Blei sehr stark an. Der Vorgang spielt sich folgendermassen ab: Die Essigsäure löst das Blei und das auf der Bleioberfläche gebildete Bleioxyd auf; das entstandene Bleiazetat greift das Blei ebenfalls an, weil es das auf der Oberfläche des Bleimantels gebildete Bleioxyd unter Bildung von basischem Bleiazetat auflöst. Durch Einwirkung der im Grundwasser vorhandenen Kohlensäure wird sowohl aus dem Bleiazetat als auch aus dem basischen Bleiazetat basisches Bleikarbonat ausgeschieden. Im ersten Falle regeneriert sich die Essigsäure, im zweiten das Bleiazetat. Im Reaktionsvorgang spielt das Azetat-Ion die Rolle eines Katalysators. Dem Wesen nach ist diese Reaktion gleich dem bei der Fabrikation von Bleiweissfarbe angewandten Verfahren. Selbstverständlich spielt sich dieselbe Reaktion auch in Gegenwart von anderen aliphatischen Karbonsäuren ab.

Die Reaktionsgleichungen sind die folgenden:

$$Pb + 2\,AcH \longrightarrow Pb^{-Ac}_{-Ac} + H_2$$

$$PbO + 2\,AcH \longrightarrow Pb^{-Ac}_{-Ac} + H_2O$$

$$PbO + Pb^{-Ac}_{-Ac} + 2\,H_2O \longrightarrow Pb^{-Ac}_{-Ac} \cdot Pb\,[OH]_2 \cdot H_2O$$

$$3\,Pb^{-Ac}_{-Ac} + 2\,CO_2 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,PbCO_3 \cdot Pb[OH]_2 + 6\,AcH$$

$$3\left[Pb^{-Ac}_{-Ac} \cdot Pb[OH]_2 \cdot H_2O\right] + 2\,CO_2 \longrightarrow 2\,PbCO_3 \cdot Pb[OH]_2 + 3\,Pb^{-Ac}_{-Ac} + 5\,H_2O$$

Vögtli [24] hat gefunden, dass durch Einwirkung einer 0,005 molaren Bleiazetatlösung auf der Oberfläche des Bleis interkristalline Risse entstehen.

Gemäss *Coles*, *Gibson* und *Hinde* [23] korrodiert Blei in verdünnten Lösungen von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure stark. Bei einer vier Tage dauernden Einwirkung dieser organischen Säuren waren die korrodierten Bleimengen:

bei Säuren von 0,1	mol	12,6 mg/cm²
bei Säuren von 0,01	mol	7,1 mg/cm²
bei Säuren von 0,001	mol	5,0 mg/cm²

In den 0,0001 molaren Säurelösungen war die Korrosion schon beträchtlich kleiner und in derselben Grössenordnung wie bei destilliertem Wasser. Die Korrosion setzt sich sogar nach Verbrauch der Säure fort, was eine natürliche Folge davon ist, dass sich das Bleioxyd in den Bleisalzen der niedrigmolekularen organischen Säuren löst. Die auffallende charakteristische Eigenschaft der durch organische Säuren verursachten Korrosion war der Umstand, dass beinahe ganze Körner von der Bleimasse abgelöst wurden. Die interkristalline Korrosion war besonders bei den aliphatischen Karbonsäuren charakteristisch.

Obige Angaben von Coles und Mitarbeiter [23] unterstützen die Auffassung, dass in Kabelumhüllungen die Gegenwart von organischen Säuren und der Zersetzungsgrad der Jute mit der Stärke der Korrosion nicht unbedingt in gleichem Verhältnis stehen. Es ist wahrscheinlich, dass ebenfalls verschiedene andere Umstände die Bleikorrosion beeinträchtigen, wie Feuchtigkeit, Temperatur, Kohlensäuregehalt usw. Dies erklärt auch, dass die sich in der Bleikabelumhüllung bildenden, organische Säuren enthaltenden Zersetzungsprodukte in einzelnen Fällen eine starke Korrosion verursachen, in anderen wieder keine Korrosion auslösen.

Bei unseren Untersuchungen, bei denen in der Umhüllung der korrodierten Kabel sowie in den rohen Bastfasern die Konzentration der flüchtigen organischen niedrigmolekularen Säuren in der Grössenordnung von 0,02...0,002 molar war, ist es auf Grund der Untersuchungen obiger Autoren verständlich, dass der Bleimantel wegen des flüchtigen organischen Säuregehaltes der Fasern korrodiert.

Durch die Wirkung der in den Bastfasern vorhandenen beziehungsweise aus denselben sich bildenden organischen Säuren können lösliche Bleisalze entstehen. Dadurch wird eine interkristalline Bleikorrosion möglich [24].

Bei unseren Versuchen haben wir streifenförmige Bleiplatten mit Baumwollbandumwicklung versehen *(Fig. 2)* und diese in 0,01...0,005 molarer Bleiazetatlösung getaucht. Da die Kabel in den Kanälen allgemein nicht im Wasser liegen, sondern nass werden und austrocknen, haben wir, indem wir diesen Vorgang im Laboratorium nachahmen wollten, beim grösseren Teil der Versuche, die mit Baumwollband umwickelten Bleiplatten täglich in Bleiazetatlösung eingetaucht und danach in einem Kochglas hängend trocknen lassen. Bei einem Teil der Versuche waren die mit Baumwollband umwickelten Bleiplatten ständig in die Bleiazetatlösung eingehängt.

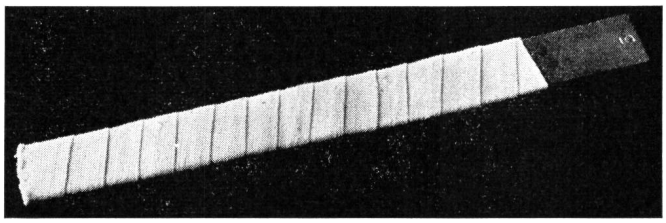
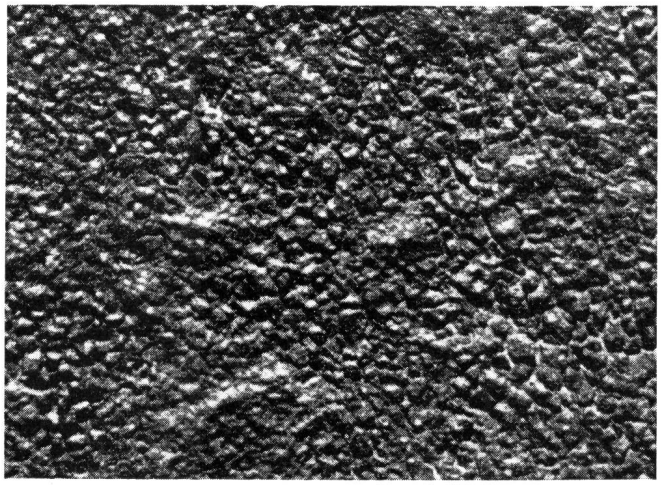


Fig. 2
Mit Baumwollband umwickelte Bleiplatte

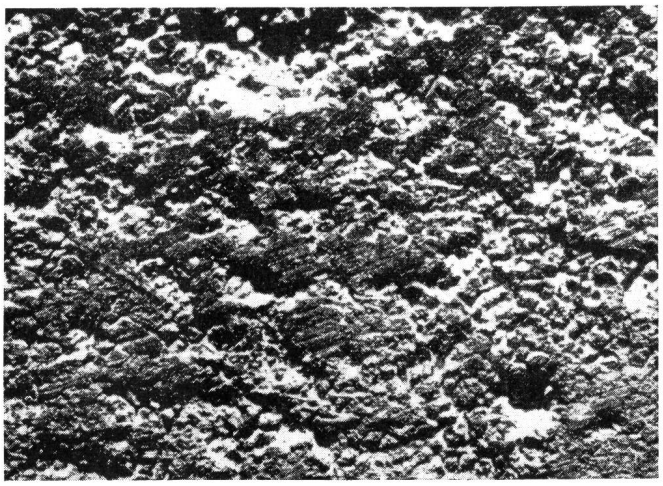
Diese Versuche konnten die korrodierende Wirkung der eine geringe Essigsäuremenge enthaltenden Umhüllungen selbstverständlich nicht ersetzen, waren aber zur Untersuchung der Wirkung der Bleiazetatlösung doch geeignet. Als wir nach einigen Wochen die Baumwollbandbewicklung entfernten, zeigte sich auf der Oberfläche der Bleiplatten eine interkristalline Korrosion, die der Richtung der Baumwollbandbewicklung folgte. Die *Figuren 3 a–c* zeigen den inter-

kristallinen Angriff auf den Bleiplatten. Es ist gut sichtbar, dass die Korrosion in die Zwischenräume der Bleikristalle vorgedrungen ist.

a



b



c

Fig. 3
Interkristalline Korrosion auf der Oberfläche einer täglich mit 0,01 n Bleiazetatlösung angefeuchteten, mit Baumwollband umwickelten Bleiplatte. Versuchsdauer 4, 6 und 10 Wochen. 20fache Vergrösserung

9. Schlussfolgerungen

In den Schutzhüllen von interkristallin korrodierten Bleimantelkabeln war niedrigmolekulare organische Säure, besonders Essigsäure, nachweisbar, und zwar in den Schutzhüllen in einer Menge von 0,015...0,1 %, in den Bleikorrosionsprodukten in einer Menge von etwa 0,1 %.

Diese Säuren können schon ursprünglich in den Bastfasern vorhanden gewesen oder durch mikrobiologischen Zerfall der Fasern entstanden sein oder sich auch durch einen chemischen Zerfall des Pektins beziehungsweise anderer Stoffe der Bastfasern gebildet haben.

Die durch aliphatische organische Säuren verursachte interkristalline Korrosion schliesst selbstverständlich die Wirkung sonstiger Ionen oder Einflüsse ähnlichen Charakters nicht aus.

Als wir mit Baumwollband bewickelte Bleiplatten in stark verdünnte Bleiazetatlösung legten, folgte die Korrosion der Richtungslinie der Bewicklung. Es kann somit angenommen werden, dass die auf Einwirkung der Azetat-Ionen eintretende interkristalline Korrosion durch eine differentielle Belüftung begünstigt wird.

Adresse des Autors: Dr. ing. **Károly Ipolyi,** Post-Versuchsinstitut, Budapest.

Bibliographie

[1] *Ipolyi, K.* Techn. Mitt. PTT, **37** (1959), Nr. 6, S. 201.
[2] *Ipolyi, K.* Techn. Mitt. PTT, **40** (1962), Nr. 1, S. 10.
[3] *Vögtli, K.* Techn. Mitt. PTT, **40** (1962), Nr. 9, S. 324.
[4] *Coles, E. L., Davies, R. I.* Chemistry and Industry, (1956), S. 1030.
[5] *Siu, R. G. H.* Microbial Decomposition of Cellulose. New York, 1951.
[6] P. O. Research Report No. 10082. (1937), Dec.
[7] *Radley, W. G., Richards, C. E.* J. Instn. Elect. Engrs., **85** (1939), S. 685.
[8] *Van Muylder, J.* Cebelcor, (1953), 10 May.
[9] *Dunsheath, P.* Elect. Rev., **90** (1922), S. 690.
[10] *Brame, J. S. S.* J. Soc. chem. Ind. Lond., **37** (1918), S. 39.
[11] *Mahul, J.* Tech. Mod., **29** (1937), S. 383.
[12] *Burns, R. M., Freed, B. A.* Trans. Amer. Inst. elect. Engrs., **48** (1929), S. 166.
[13] *Burns, R. M., Campell, W. E.* Trans. Amer. electrochem. Soc., **55** (1929), S. 271.
[14] *Burns, R. M., Clarke, B. L.* Industr. Engn. Chem. (Anal.), **2** (1930), S. 86.
[15] *Beckinsale, S., Waterhouse, H.* J. Inst. Met., **39** (1928), Pt. 1, S. 375.
[16] *Brown, F. Hall, L. P.* Nature **166** (1950), S. 66
[17] *Arcsübasheva, Ju. P., Favorskaia, I. A.* Zurnal Analiticeskoj chimii. **16** (1961), S. 370. Ref: Anal. Abstr., (1962), S. 190.
[18] *Lakner, K.* Uj eljárások és tapasztalatok a rostkikészités területén. Mérnöktovábbképzö Intézet 1954, 2467 sz. jegyzet.
[19] *Vollmert, B.* Angew. Chemie, **59** (1947), S. 177.
[20] *Henglein, P. M.* Angew. Chemie, **62** (1950), S. 27.
[21] *Hottenroth, B.* Die Pektine und ihre Verwendung, München, 1951.
[22] *Vögtli, K.* Techn. Mitt. PTT, **35** (1957), Nr. 12, S. 489.
[23] *Coles, E. L., Gibson, J. G., Hinde, R. M.* J. Appl. Chem., **8** (1958), S. 341.
[24] *Vögtli, K.* Techn. Mitt. PTT, **40** (1962), Nr. 7, S. 213.