

Probleme der Bleikabelkorrosion : der Phenolgehalt von Kabelumhüllungen und die Zersetzungsmöglichkeiten der Jute im Zusammenhang mit der sogenannten "Phenolkorrosion" von Telephonkabeln. 1. Mitteilung = La corrosion des câbles sous plomb: les rapport...

Autor(en): Hess, W. / Dubuis, R.

Objektyp: Article

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **34 (1956)**

Heft 4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874518>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Probleme der Bleikabelkorrosion

Der Phenolgehalt von Kabelumhüllungen und die Zersetzungsmöglichkeiten der Jute im Zusammenhang mit der sogenannten «Phenolkorrosion» von Telephonkabeln

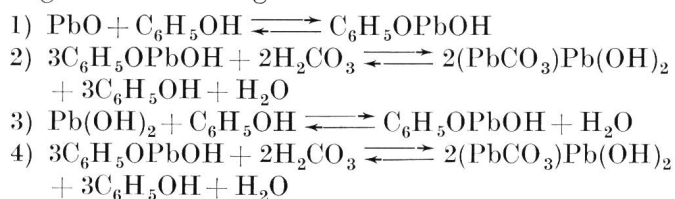
(1. Mitteilung)

Von W. Hess und R. Dubuis, Bern 621.315.221:620.193

Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird über den Phenolgehalt von Kabelumhüllungen berichtet. Daneben wird gezeigt, wie die Jute sowohl chemisch als auch bakteriell zersetzt werden kann, wobei für Blei gefährliche Abbauprodukte entstehen.

1. Einleitung

Die Theorie der sogenannten «Phenolkorrosion» wurde im Jahre 1932 von E. da Fano¹ aufgestellt. Dem Phenol ist dabei eine katalytische Rolle zugeacht worden. Es greife jedoch das Blei nicht direkt an, sondern setze sich vielmehr mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd um, wobei Bleiphenolat entstehe. Durch die Einwirkung von Kohlensäure soll sich dieses in basisches Bleikarbonat umwandeln und dabei freies Phenol abspalten. Die Reaktionen würden dann nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Da Fano versuchte seine theoretischen Überlegungen durch Laboratoriumsversuche zu stützen. Es gelang ihm, in vitro Bleiphenolat herzustellen und dieses durch Kohlensäuregas in Bleikarbonat umzuwandeln. An korrodierten, mit phenolhaltigem Teer imprägnierten Bleistücken, die im Boden lagen, konnte er kein Bleiphenolat nachweisen.

Wir untersuchten in unserem chemischen Laboratorium eine grosse Anzahl korrodierteter Kabelmäntel und die darauf entstandenen Korrosionsprodukte. Doch war es auch uns, selbst bei den stärksten sogenannten «Phenolkorrosionen», nie möglich, Bleiphenolat nachzuweisen. Entsprechende Modellversuche im Laboratorium, bei denen Bleiprobe in phenolhaltige Lösungen getaucht wurden, zeigten ebenfalls keinen Erfolg.

2. Der Phenolgehalt verschiedener Kabeljuten

Zunächst vermuteten wir, der Misserfolg sei darauf zurückzuführen, dass die anfallenden Bleiphenolmengen sehr gering seien und bei den früher angewendeten analytischen Untersuchungen nicht mehr erfasst werden könnten. Es galt deshalb, zunächst eine Untersuchungsmethode auszuarbeiten, mit der sich

¹ E. da Fano, *Telegr. u. Fernspr. Techn.* **21** (1932), 267.

La corrosion des câbles sous plomb

Les rapports de la «corrosion sous l'effet du phénol» des câbles téléphoniques avec leur teneur en phénol ainsi qu'avec les possibilités de décomposition du jute

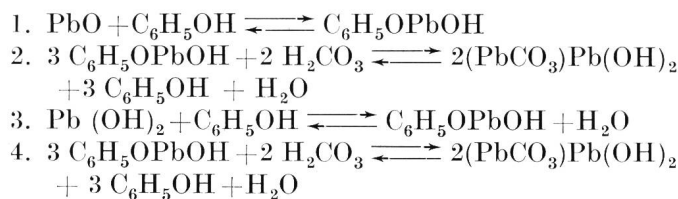
(1^{re} communication)

Par W. Hess et R. Dubuis, Berne

Résumé. L'article ci-dessous traite de la présence du phénol dans les enveloppes des câbles. Il montre comment le jute peut être détruit soit chimiquement soit sous l'action des bactéries et quels sont les produits dangereux pour le plomb résultant de cette décomposition.

1. Introduction

La théorie de la «corrosion sous l'effet du phénol» a été établie par E. da Fano¹) en 1932. Il fut admis que le phénol agit par catalyse. Il n'attaquerait pas directement le plomb, mais se combinerait avec l'oxyde ou l'hydroxyde de plomb, donnant naissance à du phénolate de plomb. Celui-ci se transformerait en carbonate de plomb basique sous l'influence de l'acide carbonique, et libérerait du phénol. Ces diverses réactions seraient exprimées par les équations suivantes:



Da Fano chercha à confirmer ses théories par des expériences de laboratoire. Il réussit à produire in vitro du phénolate de plomb et à le transformer en carbonate de plomb sous l'influence du gaz carbonique. Sur des fragments corrodés de plomb, imprégnés de goudron contenant du phénol et ayant séjourné dans le sol, il ne put cependant pas déceler du phénolate de plomb.

Nous avons, dans notre laboratoire de chimie, examiné un grand nombre de gaines de câbles corrodés et les produits de corrosion qui y adhéraient. Nous ne pûmes cependant jamais constater la présence de phénolate de plomb, même dans les cas les plus caractéristiques de «corrosion sous l'effet du phénol». Nous n'obtinmes également aucun succès au laboratoire en plongeant des fragments de plomb dans des solutions contenant du phénol.

2. La teneur en phénol du jute enveloppant les gaines des câbles

Nous supposâmes tout d'abord que l'insuccès était dû à la faible quantité de phénolate de plomb que les analyses n'avaient jusqu'alors pas pu déceler. Il s'agissait donc tout d'abord de trouver une méthode

¹) E. da Fano, *Telegr. und Fernspr. Techn.* **21** (1932), 267.

noch Phenolkonzentrationen von 0,0001% nachweisen lassen. Hierüber wurde in dieser Zeitschrift² vor einigen Jahren berichtet. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wählten wir die modifizierte Methode nach *Folin-Denis*.

Wenn Phenole bei der sogenannten «Phenolkorrosion» eine Rolle spielen sollen, dann müssten sie in der Kabelhülle vorhanden sein. Wir bestimmten deshalb zunächst den Phenolgehalt einer grossen Zahl bitumen- oder teergetränkter Kabeljuteproben. Die Phenole wurden mit überhitztem Wasserdampf aus den Proben ausgetrieben und konnten im Destillat leicht kolorimetrisch bestimmt werden. Das Versuchsmaterial entnahmen wir korrodierten Telephonkabeln, die auf verschiedene Weise³ schadhaft geworden waren. In der *Tabelle I* sind die gefundenen Werte zusammengestellt. Ferner sind darin das Herstellungsjahr des korrodierten Kabels, von dem die untersuchte Jute stammte, sowie die Art, nach der es korrodierte, angeführt.

Die *Tabelle II* veranschaulicht die Phenolgehalte von Kabeljuten, die von neuen, noch nicht in den Boden verlegten Kabeln stammen. Auch diese Proben waren deutlich phenolhaltig. Es drängte sich demzufolge der Gedanke auf, die Rohmaterialien, aus denen sich die Schutzhülle des Kabels zusammensetzt, genau zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können der *Tabelle III* entnommen werden.

Die 119 untersuchten Juteproben wiesen, wie *Tabelle I* zeigt, beachtliche Mengen Phenol auf, gleich-

Phenolgehalt von 119 Kabelumhüllungen
Teneur en phénol de 119 gaines de câbles

Tabelle I

Tableau I

Herstellungsjahr des Kabels Année de fabrication du câble	Anzahl der untersuchten Korrosionsfälle Nombre des cas de corrosion examinés	Phenolgehalt der Kabelhülle in % Teneur en phénol de la gaine du câble en %		
		Elektrolyse ¹ Electrolyse ¹	Chem. Korrosion ¹ Corrosion chimique ¹	Phenolkorrosion ¹ Corrosion par le phénol ¹
1903	1	0,030	—	—
1904	{ 1	—	0,019	—
	{ 1	0,022	—	—
1907	—	—	0,033	—
1910	{ 1	—	0,046	—
	{ 1	0,027	—	—
1911	2 ²	0,016 ²	—	—
1913	3	0,031	—	—
1914	1	—	0,052	—
1915	1	0,012	—	—
1917	1	0,054	—	—
1918	1	—	—	0,068
1919	1	—	0,032	—
1920	1	0,032	—	—
1921	{ 1	0,020	—	—
	{ 2	—	—	0,020
1922	1	—	—	0,054
1923	{ 1	0,072	—	—
	{ 1	—	—	0,031
1924	{ 1	0,025	—	—
	{ 1	—	—	0,048
1925	{ 5	—	—	0,035
	{ 3	0,022	—	—
1926	13	—	—	0,037
1927	2	—	—	0,042
1928	{ 2	—	0,022	—
	{ 1	—	—	0,023
1929	2	—	—	0,034
1930	{ 1	0,121	—	—
	{ 8	—	—	0,038
1931	12	—	—	0,031
1932	{ 1	0,033	—	—
	{ 9	—	—	0,026
1933	{ 1	0,0080	—	—
	{ 6	—	—	0,029
1934	7	—	—	0,016
1935	9	—	—	0,013
1936	3	—	—	0,011
1938	2	—	—	0,070
1939	{ 1	—	0,050	—
	{ 1	—	—	0,017
	{ 5	—	—	0,013
1940	1	—	0,059	—
	<u>119</u>			

¹ «Elektrolyse», «chemische Korrosion» und «Phenolkorrosion» bezeichnen die Art, nach der das untersuchte Kabel korrodierte.

² Dort, wo mehrere Korrosionsfälle pro Jahr untersucht wurden, ist der Phenolgehalt als Mittelwert angegeben.

¹ Les termes «électrolyse», «corrosion chimique», «corrosion par le phénol» désignent le genre de corrosion du câble examiné.

² Là où plusieurs cas de corrosion ont été examinés chaque année, la teneur en phénol est donnée par une valeur moyenne.

Phenolgehalt von fabrikneuen Kabelumhüllungen

Teneur en phénol de gaines de câbles sortant de la câblerie

Herstellungsjahr 1950 (noch nicht im Boden verlegt)

Année de fabrication 1950 (pas encore posés dans le sol)

Tabelle II

Tableau II

Phenolgehalt in % Teneur en phénol en %		
Kabelfabrik A Câblerie A	Kabelfabrik B Câblerie B	Kabelfabrik C Câblerie C
0,003	0,002	0,001
0,001	0,004	0,001
0,002	0,001	0,019
0,002	0,002	0,003
0,002	0,010	0,020
0,002	0,004	0,008
0,008	0,003	0,101
0,016	0,001	0,009
0,006	0,002	0,003
0,011		0,003
0,010		0,002
0,003		0,001
0,002		0,009
0,002		0,002
		0,003

² H. Künzler und W. Hess, Techn. Mitt. PTT 25 (1947), 21.

³ Vgl. F. Sandmeier. Wie erkennt man Art und Ursache der Schäden an Bleikabeln. Sonderdruck, Techn. Mitt. PTT 1944/45.

Phenolbestimmung der Rohmaterialien zur Herstellung von Kabelumhüllungen

Détermination de la teneur en phénol des matières brutes servant à la fabrication des câbles

Tabelle III

Tableau III

Material Matière	Phenolgehalt in % Teneur en phénol en %		
	Kabelfabrik A Câblerie A	Kabelfabrik B Câblerie B	Kabelfabrik C Câblerie C
Imprägniermasse für Jute Matière d'imprégnation du jute	0,0008	0,0004	0,002
Imprägniermasse für Papier Matière d'imprégnation du papier	0,0006	0,0005	—
Imprägniermasse für Kabel Matière d'imprégnation du câble	0,0013	0,0004	0,0005
Rohjute Jute brut	0,0015	0,0004	0,0009
Imprägnierte Jute Jute imprégné	0,0018	0,0022	0,0116

gültig, ob die Kabel vor 40...50 oder erst vor wenigen Jahren hergestellt wurden. Ihr Phenolgehalt liegt ungefähr zwischen 0,01 und 0,1%. Dabei ist auffallend, dass die Jute, die von sogenannten «phenol-korrodieren» Kabeln stammt, durchschnittlich nicht mehr Phenol enthält als solche, die von andersartig korrodieren Kabeln herrühren.

Kabeljuten, die im Jahre 1950 hergestellt und noch nicht verlegten Kabeln entnommen wurden, enthielten zwar auch Phenol, aber in wesentlich geringeren Mengen als jene Proben, die längere Zeit im Boden gelegen hatten. Vor einigen Jahren schrieben wir unseren Lieferanten vor, der Phenolgehalt der Kabelumhüllungen dürfe 0,001% nicht übersteigen, ein Postulat, das indessen von den Kabelfabriken nicht eingehalten werden konnte (vgl. *Tabelle II*).

Diese Tatsache ist darum besonders bemerkenswert, weil die Ausgangsmaterialien – Jute und Kabelimprägniermasse – vor der Fabrikation praktisch phenolfrei waren (*Tabelle III*). Wir vermuteten deshalb, die Phenole seien während der Fabrikation entstanden, bei der Bitumen und Jute zeitweise höheren Temperaturen ausgesetzt sind.

In der Tat fanden wir denn auch in frisch imprägnierter Jute, deren Ausgangsmaterial unseren Vorschriften entsprach, einen erhöhten Phenolgehalt (*Tabelle III*). Überraschend war dabei, dass sich das Phenol nicht durch Oxydationsvorgänge im erhitzten Bitumen, sondern durch Zersetzung der Jute bildete, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen.

d'analyse permettant de déceler encore une concentration en phénol de 0,0001%. Cette méthode a été exposée ici même il y a quelques années²⁾. Pour les expériences décrites ci-dessous, nous avons adopté la méthode modifiée de *Folin-Denis*.

Si les phénols jouent un rôle dans la corrosion, ils doivent se trouver déjà dans l'enveloppe du câble. Nous avons donc tout d'abord déterminé la teneur en phénol d'un grand nombre de fragments de jute enveloppant des câbles et imprégnés de bitume ou de goudron. Les phénols furent entraînés à la vapeur d'eau surchauffée et on put les déceler sans peine colorimétriquement dans le produit de la distillation. Les fragments de jute provenaient de câbles téléphoniques corrodés et devenus de diverses manières impropres à l'exploitation³⁾. Les valeurs trouvées sont rassemblées au *tableau I*. L'année de fabrication du câble corrodé dont le jute a été examiné et le genre de la corrosion y sont également mentionnés.

La teneur en phénol du jute prélevé sur des câbles neufs, non encore enfouis dans le sol, est indiquée au *tableau II*. Ces échantillons contenaient manifestement du phénol. La première idée qui s'offrait à l'esprit était donc d'examiner les matières brutes dont se compose l'enveloppe protectrice du câble. Les résultats de cet examen figurent au *tableau III*.

Comme le montre le *tableau I*, les 119 échantillons de jute examinés contiennent de notables quantités de phénol, que les câbles aient été fabriqués il y a 40 ou 50 ans ou ces dernières années. Leur teneur en phénol est comprise entre 0,01 et 0,1%. Il est curieux de constater que le jute provenant de câbles désignés comme corrodés sous l'effet du phénol ne contient pas plus de phénol que celui prélevé sur des câbles corrodés d'autre manière.

Le jute de câbles fabriqués en 1950 et non encore posés dans le sol contenait également du phénol, mais en moindre quantité que celui des câbles restés enfouis durant de longues années. Nous avons, il y a quelques années, informé nos fournisseurs que la teneur en phénol des enveloppes de câbles ne devait pas excéder 0,001%, condition que les câbleries ne purent remplir (voir *tableau II*).

Cette constatation est d'autant plus remarquable que les matières premières – jute et matière d'imprégnation – étaient exemptes de phénol avant la fabrication (*tableau III*). Nous avons donc supposé que le phénol était apparu au cours de la fabrication où bitume et jute sont soumis temporairement à de hautes températures.

En fait, nous avons aussi trouvé une teneur élevée en phénol dans du jute fraîchement imprégné, alors qu'avant traitement cette matière répondait à nos prescriptions (*tableau III*). Fait surprenant, le phénol

²⁾ H. Künzler und W. Hess, Bulletin technique PTT 25 (1947), 21.

³⁾ Cf. F. Sandmeier. Comment reconnaît-on le genre et les causes des détériorations des câbles sous plomb. Tirage à part, Bulletin technique PTT, 1944/45.

3. Phenolbildung durch chemische Zersetzung der Jute

In der *Tabelle IV* ist die chemische Zusammensetzung der Jute angeführt, wie sie *A. Turner*⁴ bekanntgab. Die einzelnen Bestandteile der Faser können sich chemisch verändern. So entstehen zum Beispiel nach *P. Karrer*⁵ durch Reduktion des Lignins Phenole, während *H. Graham*⁶ durch oxydativen Abbau des gleichen Stoffes Phenole erhielt. Es gelang uns, diese Beobachtungen zu bestätigen, indem wir Rohjute, Jute/Bitumen-Gemische sowie phenolfreies Bitumen erhitzten. In der *Tabelle V* sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse zusammengestellt. Der Phenolgehalt der Rohjute war nach der Wärmebehandlung etwa 15mal grösser als vor Beginn der Versuche. Das Bitumen wurde dagegen durch den gleichen Prozess nur unwesentlich phenolhaltiger, so dass man

Phenolbildung in Bitumen und Jute beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss

Formation du phénol dans les bitumes et les jutes, échauffement dans des récipients fermés

Tabelle V

Tableau V

Behandlung Traitement	Phenolgehalte in % Teneur en phénol en %		
	Bitumen Bitumes	Jute	Bitumen + 7% Rohjute Bitumes + 7% jute brut
Vergleichswerte des Ausgangs- materials Valeurs de com- paraison des matières de base	0,0005	0,0070	0,0006
14 Stunden im Bombenrohr bei 165° C erhitzt 14 heures dans le tube de Carius chauffé à 165° C	0,001	0,11	0,04

annehmen muss, der erhöhte Phenolgehalt des erhitzten Gemisches sei tatsächlich der Zersetzung der Jute zuzuschreiben. Schliesslich stellten wir noch ein Bitumen/Jute-Gemisch sowie ein Bitumen mit künstlich festgelegtem Phenolgehalt her und hielten beide Mischungen während je 6 Stunden auf verschiedenen Temperaturen. Die *Tabelle VI* enthält die gefundenen Werte, die in der Figur 1 graphisch dargestellt sind. Der Phenolgehalt des Bitumens nahm mit steigender Temperatur ab, weil das Phenol sich verflüchtigte. Anders verhielt sich das Bitumen/Jute-Gemisch. Der Phenolgehalt blieb immer deutlich über demjenigen des reinen Bitumens und stieg beim 300° C-Versuch

⁴ *A. Turner*, J. of the Textile Inst. **40** (1949), 151.

⁵ *P. Karrer*. Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig, 1943.

⁶ *H. Graham*. Untersuchung des oxydativen Abbaues von technischem Lignin. Diss. T. H. Aachen, 1952.

Chemische Zusammensetzung der Jute nach Turner

Composition chimique du jute selon Turner

Tabelle IV

Tableau IV

Zellulose	64,4%
Cellulose	
Hemizellulose und Pektin	12,0%
Hémicellulose et pectine	
Lignin	12,0%
Lignine	
Fette und Wachse	0,5%
Graisses et cires	
Wasserlösliche Anteile	1,1%
Parties solubles dans l'eau	
Wassergehalt	10,0%
Eau	

n'a pas été engendré par des phénomènes d'oxydation du bitume, mais par la décomposition du jute, comme l'ont montré les expériences décrites ci-après.

3. Formation du phénol par décomposition chimique du jute

Le *tableau IV* donne la composition chimique du jute telle qu'elle a été indiquée par *A. Turner*⁴). Les parties constitutives des fibres peuvent se modifier chimiquement. Selon *P. Karrer*⁵), par exemple, des phénols sont produits par réduction de la lignine; *H. Graham*⁶) a réussi à en produire en décomposant cette même matière par oxydation. Nous avons pu confirmer ces observations en chauffant du jute brut, des mélanges de jute et de bitume ainsi que du bitume exempt de phénol. Les conditions de l'expérience et ses résultats sont indiqués au *tableau V*. Après traite-

Phenolbildung in Bitumen und Jute beim Erhitzen im offenen Gefäss

Formation du phénol dans les bitumes et les jutes, échauffement dans des récipients ouverts

Tabelle VI

Tableau VI

Behandlung Traitement	Phenolgehalt in % Teneur en phénol en %	
	Bitumen Bitumes	Bitumen + 7% Rohjute Bitumes + 7% jute brut
Werte des Ausgangsmaterials Valeurs des matières de base	0,01	0,01
Nach 6 Stunden Erhitzen bei Après 6 heures d'échauffement à		
100° C	0,005	0,006
200° C	0,0007	0,005
300° C	0,0002	0,007

⁴) *A. Turner*, J. of the Textile Inst. **40** (1949), 151.

⁵) *P. Karrer*. Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig, 1943.

⁶) *H. Graham*. Untersuchung des oxydativen Abbaues von technischem Lignin. Diss. T. H. Aachen, 1952.

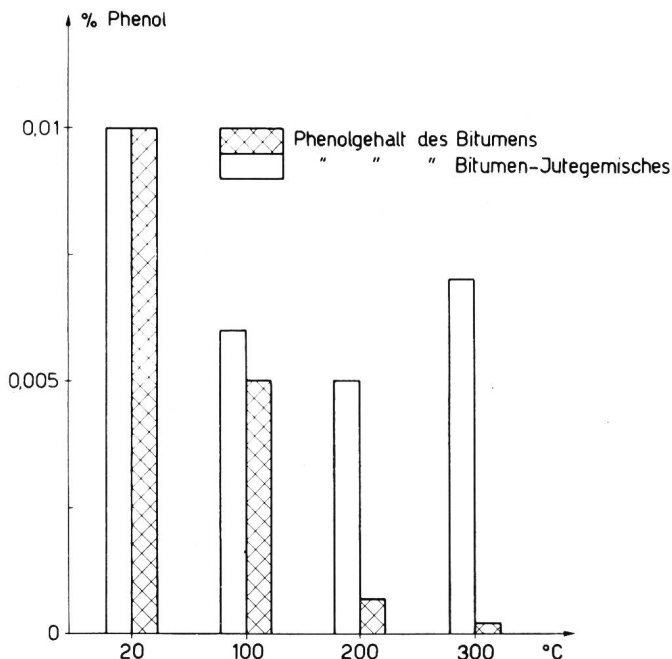


Fig. 1. Phenolbildung in Bitumen und Jute beim Erhitzen im offenen Gefäß

Formation du phénol dans le bitume et le jute chauffés en tubes ouverts

sogar wieder an. Diese Beobachtungen können nur dadurch erklärt werden, dass sich aus der erhitzten Jute fortlaufend Phenole abspalten.

4. Weitere chemische Abbaumöglichkeiten der Jute

Neben der Phenolbildung kann sich die Jute auch noch auf andere Weise chemisch zersetzen, was durch folgende Versuche belegt wird. Wir schmolzen je 4...5 g getrocknete Rohjute in ein Bombenrohr ein und setzten sie darin während 10 Stunden verschiedenen erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck aus. Hierauf öffneten wir die abgekühlten Rohre und setzten 100 cm³ destilliertes Wasser dazu, um die gebildeten Zersetzungsprodukte herauszulösen. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, dass keine Kohlensäure in die Lösung gelangte. Von den so erhaltenen Lösungen ermittelten wir den pH-Wert. Ferner wurde der Säuregehalt durch Titration mit $\frac{n}{100}$ NaOH auf den pH-Wert 7 bestimmt. Die pH-Bestimmung und die Titration wurden mit einer Glaselektrode und einem sehr empfindlichen elektronischen pH-Messgerät ausgeführt. In der Figur 2 ist der Verlauf des pH-Wertes graphisch dargestellt und in der Figur 3 die entstandene Säuremenge in mVal/g Jute in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur. Man erkennt anhand der Figur 3, dass die Jute über 100° C im Bombenrohr mit steigender Temperatur in zunehmendem Masse Säuren abscheidet.

Auf weitere chemische Zersetzungsmöglichkeiten machten *Cunningham* und *Dorée*⁷ sowie *Cross* und

⁷ *Cunningham* and *Dorée*, J. of the chem. soc. London 101 (1942), 417.

ment par la chaleur, la teneur en phénol du jute brut était près de 15 fois plus grande qu'avant le début de l'expérience. En revanche, la teneur en phénol du bitume soumis à la même opération n'avait presque pas augmenté. On peut donc admettre que la plus grande teneur en phénol du mélange chauffé était due à la décomposition du jute. Nous préparâmes enfin un mélange de bitume et de jute, ainsi qu'un bitume à teneur en phénol artificiellement fixée et soumîmes les deux mélanges pendant 6 heures à différentes températures. Le *tableau VI* indique les valeurs trouvées, et reportées graphiquement sur la figure 1. La teneur en phénol du bitume diminua à mesure que la température s'élevait, le phénol s'évaporant. Le mélange bitume/jute se comporta différemment. La teneur en phénol demeura constamment supérieure à celle du bitume pur et commença même à s'élever vers 300° C. On ne peut expliquer ce fait qu'en admettant que le jute chauffé dégage continuellement du phénol.

4. Autres possibilités de décomposition chimique du jute

Le jute peut encore se décomposer chimiquement autrement que par formation de phénol. C'est ce que prouvent les expériences suivantes. Du jute brut sec fut introduit dans des tubes scellés (4...5 g par tube), et maintenu pendant 10 heures, sous haute pression, à différentes températures élevées. Les tubes

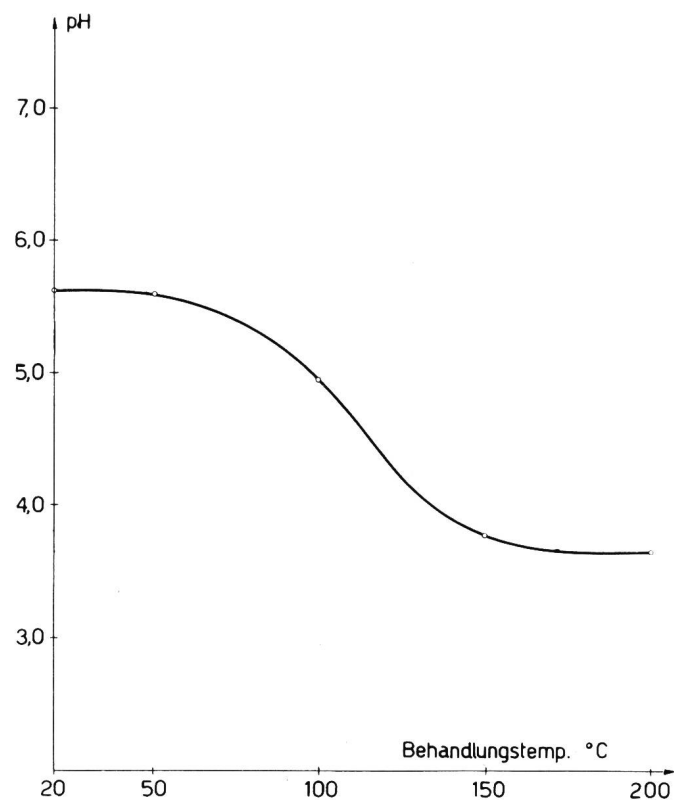


Fig. 2. pH-Wert des wässrigen Auszuges von Rohjute, die bei verschiedenen Temperaturen gelagert wurde (Versuch im geschlossenen Gefäß)

Valeur du pH de l'extrait aqueux de jute brut à différentes températures (expérience faite en tube scellé)

Bevan⁸ aufmerksam. Jene erhielten Kohlensäure und andere Säuren, indem sie die Jute in Gegenwart von Wasser mit Ozon behandelten. Diese fanden beim Juteabbau mit Oxydationsmitteln erhebliche Mengen Essigsäure.

5. Die bakterielle Zersetzung und deren Auswirkung auf das Bleikabel

Umfangreiche Studien wurden über die bakterielle Zersetzung von Zellulose und Jute gemacht. Zellulose, die ja in die Klasse der Kohlenhydrate gehört, ist ein ausgezeichneter Nährboden für eine Unzahl von Mikroorganismen. W. Schepmann⁹ beschäftigte sich eingehend mit der bakteriologischen Zersetzung der Jute. Aufschlussreich sind auch die Arbeiten von Omelianski¹⁰, mit denen er bewies, dass die Zellulosegärung aus zwei Teilvorgängen besteht. Beim ersten werden grössere Mengen Methan und Essigsäure erzeugt, beim zweiten handelt es sich um die sogenannte Wasserstoffgärung, durch die, je nach den besonderen Verhältnissen, Kohlensäure, Wasserstoff, Ameisen-, Essig-, Butter-¹¹ und Valeriansäure entstehen.

Es ist anzunehmen, dass die Abbauprodukte, die bei der bakteriellen Zersetzung der Jute anfallen, Blei anzugreifen vermögen. Wir führten deshalb den folgenden Versuch durch: Auf ein blankes Bleirohr, von einem Telephonkabel stammend, wickelten wir mit flacher Steigung eine Rohjutekordel und tränkten dieses System mit einem wässrigen Auszug, der von einer durch eine Biozönose verrotteten Jute stammte. Die so vorbehandelte Probe lagerten wir bei Zimmertemperatur in einer Glasröhre unter sterilen Bedingungen. Schon wenige Tage später beobachteten wir, wie Mikroorganismen auf der Jute wuchsen und sich weiter ausbreiteten. Nach drei Wochen wickelten wir die obersten Jutewindungen ab. Auf der Bleioberfläche hatten sich bereits starke Korrosionsangriffe in ringförmiger Anordnung, entsprechend den Windungen der Juteschnur, gebildet (vgl. Fig. 4). Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich bei dem weissen Korrosionsprodukt um ein Gemisch von viel basischem Bleikarbonat und wenig gewöhnlichem Bleikarbonat handelt. Ferner weisen zusätzliche, unbekannt Linien im Röntgendiagramm darauf hin, dass im untersuchten Gemisch noch eine weitere bis jetzt noch nicht bekannte Bleiverbindung, wahrscheinlich anorganischer Natur, vorhanden ist.

6. Schlussbetrachtungen

In allen untersuchten Kabelumhüllungen waren Phenole in beachtlichen Mengen vorhanden. Keine Kabeljute, gleichgültig, ob sie viele Jahre oder nur kurze Zeit im Boden lag, war phenolfrei. Auffallend ist dabei, dass Proben, die von elektrolytisch oder chemisch korrodierten Kabeln stammen, ebensoviel Phenol enthielten wie diejenigen der sogenannten

refroidis furent ensuite ouverts; on ajouta 100 cm³ d'eau distillée pour dissoudre les produits de la décomposition, en veillant à ce que l'acide carbonique ne se mêle pas à la solution. On détermina le pH des solutions obtenues, ainsi que l'acidité par titration avec NaOH $\frac{n}{100}$ jusqu'à neutralisation. La

détermination du pH et la titration furent exécutées à l'aide d'une électrode de verre et d'un pH-mètre électronique très sensible. La figure 2 montre graphiquement les variations du pH et la figure 3, en mVal/g de jute, la quantité d'acide produit en fonction de la température. On reconnaît sur la figure 3 qu'au-dessus de 100° C la quantité d'acide se dégageant du jute dans le tube scellé augmente avec la température.

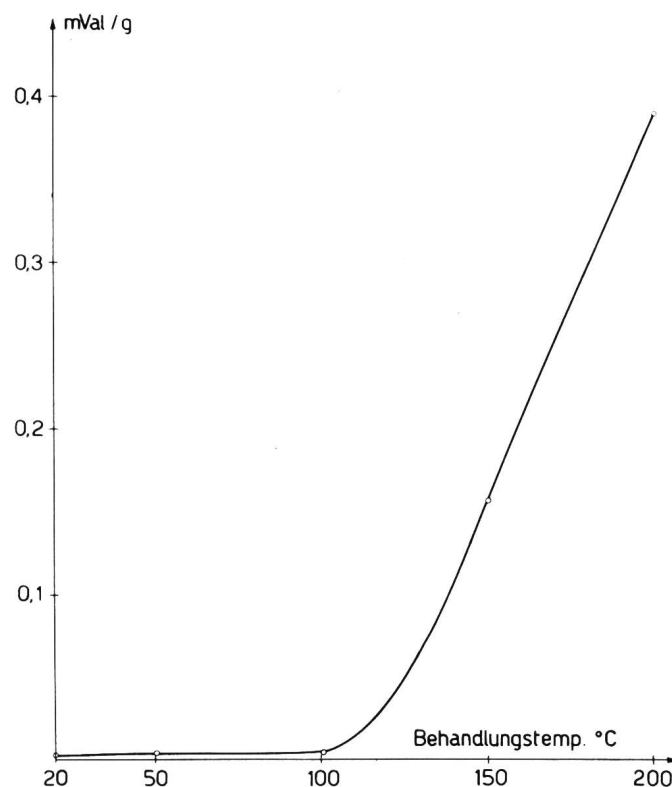


Fig. 3. Säuregehalt des wässrigen Auszuges in mVal/g von Rohjute, die bei verschiedenen Temperaturen gelagert wurde (Versuch im geschlossenen Gefäss). 1 mVal/g würde z. B. einem Essigsäuregehalt von 60 mg Säure (100%) pro Gramm Jute entsprechen

Acidité de l'extrait aqueux en mVal/g de jute brut, à différentes températures (expérience faite en tube scellé). 1 mVal/g correspondrait, par exemple, à une teneur en acide acétique de 60 mg d'acide (100%) par gramme de jute

Cunningham et Dorée⁷), ainsi que Cross et Bevan⁸) signalent encore d'autres possibilités de décomposition chimique. Les premiers obtinrent de l'acide carbonique et d'autres acides en traitant le jute par l'ozone en présence d'eau. Les seconds trouvèrent de notables quantités d'acide acétique par oxydation du jute.

⁷) Cunningham and Dorée, J. of the chem. soc. London **101** (1942), 417.

⁸) Cross and Bevan. Researches on Cellulose. London 1901-1922.

⁸ Cross and Bevan. Researches on Cellulose. London 1901-1922.

⁹ W. Schepmann. Über die Zersetzung der Jute in Schiffs- und Lagerräumen. Diss. Universität Bonn, 1926.

¹⁰ Omelianski, Zentr. Bakt. II 8-36 (1902-1912).

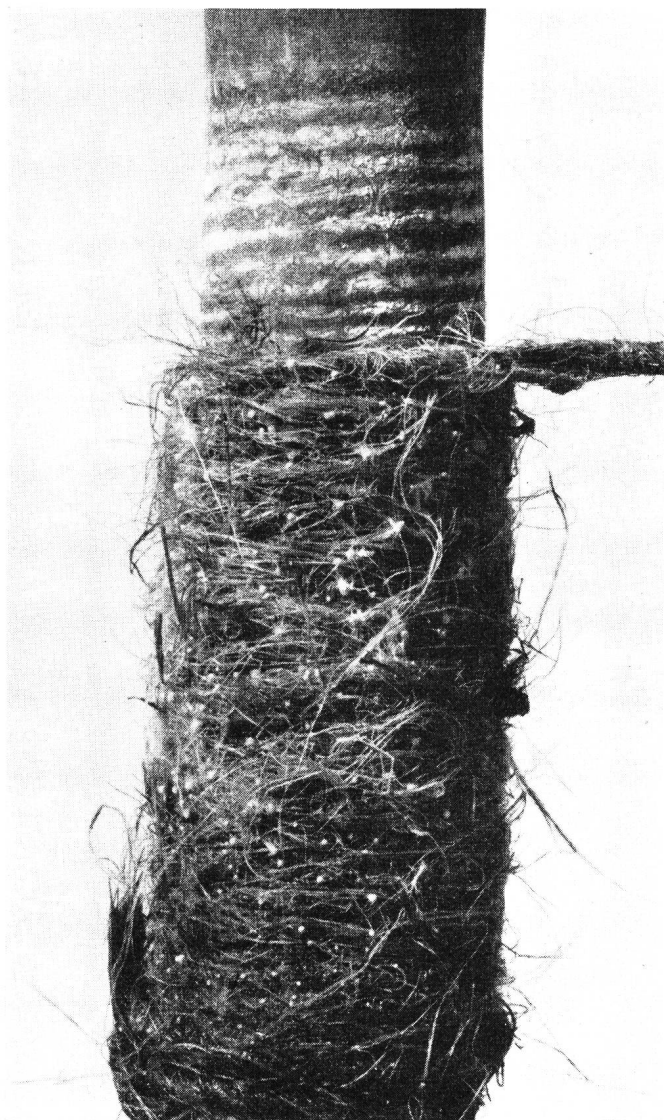


Fig. 4. Künstliche, durch Mikroorganismen erzeugte Korrosion auf einem Bleirohr. Es ist deutlich zu beobachten, dass auf der Oberfläche der aufgewickelten Jute Mikroorganismen wachsen. Am Bleirohr sind die unter der Jutekordel entstandenen Korrosionsangriffe zu erkennen

Corrosion artificielle provoquée sur un tube de plomb par des microorganismes. On remarque distinctement que des microorganismes ont crû sur la surface du jute enroulé. On distingue sur le tube de plomb les attaques de la corrosion sous la corde de jute

«phenolkorrodierten». Diese Beobachtung drängt die Frage auf, ob dem Phenol tatsächlich die Hauptrolle bei der sogenannten «Phenolkorrosion» zugeschrieben werden dürfe.

Bedeutungsvoll ist auch die Tatsache, dass der Phenolgehalt der Kabelumhüllung nicht aus dem Bitumen, sondern von der Jute stammt. Die Jute wird nämlich schon während des Imprägnierungsvorganges bei erhöhter Temperatur chemisch zersetzt und dann später im Boden unter dem Einfluss reger Bakterientätigkeit weitgehend abgebaut. Dabei entstehen unzählige chemische Verbindungen, wie

5. La décomposition bactériologique et ses répercussions sur le plomb des câbles

La décomposition bactériologique de la cellulose et du jute a été étudiée à fond. La cellulose, qui appartient à la classe des hydrates de carbone, est un terrain extrêmement favorable pour un nombre immense de microorganismes. *W. Schepmann*⁹⁾ s'est occupé en détail de la décomposition bactériologique du jute. Les travaux d'*Omelianski*¹⁰⁾ fournissent également de nombreux renseignements; cet auteur prouve que la fermentation de la cellulose s'opère en deux phases. Au cours de la première, de grandes quantités de méthane et d'acide acétique sont libérées; la deuxième est la fermentation par l'hydrogène qui, suivant les circonstances, donne naissance à de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'acide formique, acétique, butyrique ou valérianique.

Il y a lieu d'admettre que les produits de la décomposition bactériologique du jute peuvent attaquer le plomb. Nous avons donc fait l'expérience suivante: autour d'un tube de plomb nu provenant d'un câble téléphonique, nous avons enroulé une corde de jute brut et avons plongé le tout dans un extrait aqueux provenant d'un jute pourri par biocénose. Nous avons placé l'échantillon ainsi traité dans un tube de verre, à la température normale d'une pièce d'habitation et dans les conditions de stérilité voulues. Quelques jours plus tard, nous avons pu observer que des microorganismes s'étaient développés sur le jute et commençaient à s'étendre. Au bout de trois semaines, nous avons déroulé les spires supérieures du jute. A la surface du plomb apparaissaient déjà de fortes attaques dues à la corrosion et disposées suivant les spires de la corde de jute (fig. 4). L'examen aux rayons X montra que le produit de corrosion blanc était un mélange d'une grande quantité de carbonate de plomb basique et d'un peu de carbonate de plomb ordinaire. En outre, d'autres lignes, inconnues, du diagramme de rayons X montrent que le mélange examiné contient une autre combinaison à base de plomb, également inconnue, mais de nature probablement anorganique.

6. Conclusions

Dans toutes les enveloppes de câbles examinées se trouvait du phénol en quantité assez importante. Aucun fragment de jute, quelle que fût la durée du séjour du câble dans le sol, n'était exempt de phénol. Il est curieux de constater que les fragments provenant de câbles corrodés électrolytiquement ou chimiquement contenaient autant de phénol que ceux qui étaient prélevés sur des câbles corrodés sous l'effet du phénol. On peut donc se demander si le phénol joue vraiment le principal rôle dans la corrosion «sous l'effet du phénol».

Il est remarquable aussi que le phénol contenu dans l'enveloppe des câbles provienne non du bitume,

⁹⁾ *W. Schepmann*, Über die Zersetzung der Jute in Schiffs- und Lagerräumen. Diss. Universität Bonn, 1926.

¹⁰⁾ *Omelianski*, Zentr. Bakt. II 8-36 (1902-1912).

Phenole, organische Säuren und andere. Viele von ihnen vermögen das Blei anzugreifen. Solch ein Angriff wurde im Laboratorium erfolgreich eingeleitet (vgl. Fig. 4). Es scheint, dass die bakterielle Zersetzung der Jute und die dabei anfallenden Abbauprodukte für die Kabelkorrosion von grosser Bedeutung sind. Zu diesem Hinweis fühlen wir uns um so mehr berechtigt, als es *E. Soracreppa*¹¹ auf Anregung von O. Acklin anhand eingehender Untersuchungen aufzuzeigen gelang, dass auch Eisen durch Biozöten angegriffen wird. Unsere eigenen Versuche deuten auf analoge Verhältnisse beim Blei hin. Danach ist die Jute als das gefährlichste Glied der Kabelschutzhülle zu betrachten.

¹¹ *E. Soracreppa*. Die biologisch bedingten Korrosionseigenschaften des Zürichseewassers. Diss. ETH Zürich, 1934.

mais du jute. Pendant l'imprégnation déjà, le jute, porté à haute température, est décomposé chimiquement. Sa destruction se poursuit dans le sol sous l'influence des bactéries. Il en résulte de nombreuses combinaisons chimiques, telles que les phénols, les acides organiques, etc. Beaucoup d'entre elles peuvent attaquer le plomb. On a réussi en laboratoire à provoquer une telle attaque (fig. 4). Il semble que la décomposition bactériologique du jute et les produits en résultant jouent un rôle important dans la corrosion. Nous sommes d'autant plus autorisés à le croire que, sur une suggestion d'O. Acklin, *E. Soracreppa*¹¹) a réussi, après de nombreuses expériences, à montrer que le fer est également attaqué par bio-cénose. Nos propres expériences montrent que les conditions sont semblables pour le plomb. Il s'ensuit que le jute doit être considéré comme la partie constitutive la plus dangereuse de l'enveloppe des câbles.

¹¹) *E. Soracreppa*. Die biologisch bedingten Korrosionseigenschaften des Zürichseewassers. Diss. ETH Zürich, 1934.

Die neue PTT-Tischstation, Modell 50

Von Fritz Brönnimann und Emil Seemann, Bern 621.395.721.4 Par Fritz Brönnimann et Emil Seemann, Berne

Zusammenfassung. Nachdem sich die PTT-Tischstation Modell 1950 in einer längeren Versuchsperiode bewährt hat, wurde am 11. Februar 1954 deren Einführung beschlossen. Die Verfasser geben einen Überblick über Aufbau, Schaltung, Funktionsprinzip und Übertragungseigenschaften der Station, wie sie gegenwärtig hergestellt wird. In einer früheren Veröffentlichung¹ wurde bereits auf den Einsatz der neuen Teilnehmerstation in Verbindung mit der Netzplanung hingewiesen.

Das Modell der heute noch vorwiegend im Betrieb stehenden Telephon-Tischstation der PTT-Verwaltung stammt aus dem Jahre 1929. Es war dies die erste in der Schweiz gebaute Telephonstation mit einer sogenannten Anti-Sidetone-Schaltung. Die Fabrikation dieses Modells ist seit dem Jahre 1954 eingestellt; an dessen Stelle wird eine Neukonstruktion, die PTT-Tischstation Modell 1950 serienweise fabriziert. Die Stationen Modell 1929 bleiben indessen weiterhin im Betrieb und werden wohl noch längere Zeit ihren Dienst versehen.

Die Vorarbeiten für die Entwicklung der neuen Tischstation gehen auf das Jahr 1946 zurück. An den Arbeiten beteiligten sich ausser den Organen der PTT-Verwaltung auch die schweizerischen Telephon-Apparatefabriken.

Unter den verschiedenen eingegangenen Vorschlägen und Mustern wurde nach eingehender Prüfung und nach der Durchführung praktischer Versuche die in Figur 1 abgebildete und nachstehend beschriebene Station ausgewählt, an deren Konstruk-

¹ *G. Fontanellaz*. Die neue Teilnehmerstation Mod. 1950 in Verbindung mit der Netzplanung. Techn. Mitt. PTT 1952, Nr. 3, S. 91...97.

La nouvelle station de table des PTT, modèle 50

Résumé. La nouvelle station de table des PTT, modèle 1950, ayant fait ses preuves au cours d'une longue période d'essai, l'administration a décidé le 11 février 1954 de l'admettre à l'exploitation. Les auteurs du présent article en décrivent la construction, le schéma, le fonctionnement de principe et les caractéristiques de transmission. Une publication antérieure¹ avait déjà traité de l'emploi de la nouvelle station en rapport avec la planification du réseau.

La plus courante des stations téléphoniques de table utilisée jusqu'ici par l'administration des PTT est un modèle datant de 1929. Il s'agit de la première station de table construite en Suisse qui ait été pourvue du dispositif antilocal. Cette station n'est plus fabriquée depuis 1954; elle est remplacée par un nouveau modèle, dit modèle 1950 des PTT, fabriqué en série. Les stations du modèle 1929 restent cependant en service et pourront être employées longtemps encore.

Les premiers travaux d'étude de la nouvelle station remontent à 1946. Les fabriques d'appareils téléphoniques y participèrent aux côtés des organes de l'administration.

Parmi les différents modèles proposés, on choisit, après un examen approfondi et des essais en service, la station représentée à la figure 1 et décrite ci-après, à la construction de laquelle les établissements Autophone S. A. de Soleure ont pris une part prépondérante.

Pour la fabrication, on a tenu compte des considérations suivantes:

¹ *G. Fontanellaz*. La nouvelle station d'abonné modèle 1950 et la planification du réseau. Bulletin technique PTT 1952, n° 3, p. 91...97.