

Verein sich mit diesen Resolutionen ein Verdienst um den reellen Handel mit Weinessig erworben hat. In den 80er Jahren, auch anfangs der 90er Jahre, verstand man in Handelskreisen unter Weinessig fast durchgehend einfach „Essigsprit“ (mit 6—7 bis 8% Essigsäure), also konz. gewöhnlichen Essig. Das war ein Handelsmüßbrauch, den der oben genannte Verband mit Recht und auch mit Erfolg bekämpfte.¹⁾ Heute aber verlangen zu wollen, daß Weinessig unbedingt 100% der hier in Betracht kommenden Weinbestandteile enthalte, heißt meines Erachtens geradezu den reellen Handel gefährden.

Es ist wahrlich nicht schwer, demjenigen Chemiker, der sich mit der Bestimmung der Säure, des Extraktes und der Asche (wie oben) begnügt, eine „analysenfest“ genachte Ware zu unterbreiten; es ist ferner nicht schwer, auch viele derjenigen Chemiker, welche die Analyse des Weinessigs noch weiter ausdehnen, bevor die Begutachtung erfolgt, durch „Analysenfestmachen“ der Ware so zu täuschen, daß sie glauben, alle Bedingungen, die an 100% Wein enthaltenden Weinessig zu stellen sind, seien erfüllt. Ich will das hier aus naheliegenden Gründen nicht weitergehend erörtern; ich will nur auf die Tatsache hinweisen, daß in Handelskreisen Rückstände von Weinen angeboten werden, die zur Kognakbereitung dienten, daneben auch konz. Korinthenauszüge. Aus diesen kann ebenso leicht ein „analysenfester Weinessig mit 100% Weinbestandteilen“ gemacht werden, wie „analysenfestgemachter Wein“ aus Korinthen, Honig, Rückständen der Kognakbrennerei u. a. m. gewonnen wird, im Handel vorkommt und als solcher mir und anderen Chemikern schon unter Händen war. Es wäre wohl wünschenswert, daß die Weinrückstände der Kognakbereitung einer Vergällung unterworfen werden müßten.

Ich schließe mit der Behauptung: Mit der nach dem Stande der Technik so gut wie unmöglichen Forderung, daß „Weinessig“ in verbrauchsfähigem Zustande 100% der hier in Betracht kommenden Weinbestandteile enthalte, würde man den Fabrikanten bzw. den Händler zur Unreellität geradezu verleiten.

Es ist die Pflicht der Lebensmittelkontrolle, den Handel von Waren aller Art zu überwachen; dabei müssen Handelsbräuche zeitweise als Handelsmüßbräuche gekennzeichnet werden, schon um dem unlauteren Wettbewerb der Verkäufer entgegenzutreten. Es ist die vornahmste Aufgabe des gut unterrichteten Lebensmittelchemikers bei dieser Kontrolle zwischen Möglichen und Unmöglichen zu unterscheiden, d. h., die Anforderung in bezug auf den Gehalt der Ware vereinbarungsgemäß da auf einen Teilwert zu reduzieren, wo die Technik erfahrungsgemäß die Unmöglichkeit der Erzielung vollwertigen Produktes ohne die Gefährdung der Reellität der Handelstreibenden kundgibt.

Bonn, den 6. August 1911. [A. 145.]

I. Über die Ursachen der Entrostung des Eisens im Eisenbeton.

II. Über zwei chemische Vorgänge im Eisenbahntunnel.

Von PAUL ROHLAND.

(Eingeg. 25.8. 1911.)

E. D o n a t h hat in dieser Z.¹⁾ die Erklärungen für die Entrostung des Eisens im Eisenbeton von W. M i c h a e l i s und von mir besprochen.

Bei meiner Erklärung bemängelt er, daß die Menge des adsorbierten Kohlendioxyds viel zu gering sei, als daß es mit dem hydrolytisch abgespaltenen Calciumhydroxyd C a l c i u m h y d r o c a r b o n a t bilden könne.

Er übersicht aber dabei folgendes; die Entrostung findet ja nicht innerhalb weniger Minuten, sondern während der ganzen Periode des Abbindens und der ersten Erhärtung, solange überhaupt noch Feuchtigkeit im Beton ist, statt.

In dieser Zeit aber wird Kohlendioxyd sowohl von dem hydrolytisch abgespaltenen Calciumhydroxyd, wie auch von den abgespaltenen Kolloidstoffen in genügend großer Menge adsorbiert, wovon man sich leicht überzeugen kann.

Daß bei der Auflösung des Eisenoxyds sich zunächst Ferroionen bilden, hatte ich als Vernutung ausgesprochen; elektrochemische Ursachen lassen es ganz allgemein wahrscheinlich erscheinen.

Die Erklärung von W. M i c h a e l i s muß aber so lange zurückgewiesen werden, bis einwandfrei nachgewiesen wird, daß Calciumhydroxyd auf Eisenoxyd einwirkt.

Ich habe bei meinen Untersuchungen über diese Frage diesen Gedanken auch verfolgt; eine Unmöglichkeit lag ja nicht vor; und habe tagelang Calciumhydroxyd auf Eisenoxyd einwirken lassen; aber nicht die Spur eines Ferri- oder Ferroions konnte nachgewiesen werden, trotz der enormen Empfindlichkeit dieser Reaktionen. Wenn aber Zuckerlösung hinzugefügt wird, so entstehen Saccharate.

Dagegen ist richtig, daß der im Eisenbeton entstehende s t a r k e D r u c k die Auflösung des Eisenoxyds begünstigt.

Bei einem Tunnelneubau in Württemberg sollte als Schutzmittel gegen s t a r k k o h l e n s ä u r e-h a l t i g e s Sickerwasser das von den Farbenfabriken Rosenzweig & Baumann in Kassel hergestellte Zementschutzmittel, „Nigrit“²⁾ genannt, angewendet werden.

Es ergab sich hierbei die Frage, ob die Eisenbetonwandung, die den Tunnel umkleidet, so lange einigermaßen t r o c k e n gehalten werden könnte, daß das Schutzmittel aufgetragen werden kann; in diesem besonderen Falle wurde diese Frage wegen der Menge des Sickerwassers verneint.

Zur Entscheidung dieser Frage besichtigte ich unter der freundlichen Führung von Herrn Regierungsbaumeister Dr. von W i l l m a n n, Eisenach,

¹⁾ 24, 1398, 1911.

²⁾ P. R o h l a n d, Deutsche Bauztg. 1907. Nr. 5. Über das Zementschutzmittel „Nigrit“.

die Tunnelumbauten bei Hönebach zwischen Eisenach und Bebra. Dabei stellten sich zwei für den Tunnelbau höchst interessante Vorgänge heraus.

Dieser Tunnel, der etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts erbaut worden ist, hatte ganz besonders unter den Angriffen der schwefeligen Säure, die sich in größerer Konzentration namentlich beim Verbrennen von Saarkohle bildet, zu leiden. Bis jetzt bestand seine Umkleidung aus Ziegeln, natürlichen Hausteinchen und Kalkmörtel; gelegentlich war später mit Zement ausgebessert worden. Jetzt ist die ganze Tunnelwölbung mit einer Kombination von dicht gebrannten Ziegeln, Tektolith und Beton versehen worden.

Dabei stellte sich nun heraus, daß die Verschalungen zunächst lange bleiben mußten, da andernfalls eine Schädigung des eben aufgetragenen Zementes oder Betons aufrat; und das hat folgende Ursache:

Beim Anführen des Zementes mit Wasser, während des Abbindens, und seiner ersten Erhärtingsperiode wird Calciumhydroxyd hydrolytisch abgespalten³⁾; solange dieser Vorgang andauert, wirkt die schweflige Säure (unter Bildung von Calciumsulfat) auf den Zement oder Beton ein und zerstört ihn. Daher ergibt sich obige Vorsichtsmaßregel von selbst; ist der Zement erst erhärtet, hat die Kalkabspaltung sich verringert oder aufgehört, was sich sehr leicht mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung nachweisen läßt, so ist eine Einwirkung der schwefligen Säure auf den ersteren nicht mehr zu befürchten.

Es empfiehlt sich aber nicht, um das Abbinden zu beschleunigen, einen Raschbinder, dem etwa

³⁾ P. R o h l a n d , Der Portlandzement vom phys.-chem. Standpunkte. Leipzig. 1903.

Soda zugesetzt worden ist, anzuwenden; denn diese veranlaßt nur Auswitterungen, die den Zement schädigen.

Der zweite Vorgang betraf den alten Kalkmörtel des Tunnels; derselbe erwies sich als eine kleberige, breiartige, leicht formbare Masse. Diese Beschaffenheit hatte er auf folgende Weise erhalten; die schweflige Säure, die den Lokomotiven entströmt, kondensiert sich und oxydiert sich an der Tunnelwölbung zu Schwefelsäure, die an den Wandungen des Tunnels herabrieselt.

Trifft sie in den Fugen des Mauerwerkes auf Kalkmörtel, so wirkt sie auf diesen ein, indem sie teils Calciumsulfat, teils Calciumhydrogensulfat bildet. Dieses Salz, $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$, befindet sich aber im kolloiden Zustande, wie ich es auch durch Auflösen des Dihydrates des Calciumsulfats oder des Anhydrits in konzentrierter Schwefelsäure erhalten habe⁴⁾. Durch viel Wasser wird es in primäres Calciumsulfat und Schwefelsäure zersetzt.

Auf diesem Wege wird der Mörtel des Mauerwerkes vollständig zerstört; das einzige Mittel, das sich dagegen anwenden läßt, ist der Ersatz des Kalkmörtels durch Zementmörtel, der aber, wie wir oben gesehen haben, durch Verschalungen so lange vor der Einwirkung der schwefligen Säure geschützt werden muß, bis die hydrolytische Kalkabspaltung sich verringert oder aufgehört hat.

[A. 152.]

Stuttgart.

Institut für Elektrochemie u. technische Chemie.

⁴⁾ Vgl. P. R o h l a n d , Über die Hydrosultate des Bariums und Calciums. Z. anorg. Chem. **65**, 206 (1910).

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten von Amerika. Die Gewinnung von Walkerde (Fullers Earth) in den Vereinigten Staaten von Amerika hat infolge der stets wachsenden Nachfrage nach diesem Stoffe als Reinigungsmittel für mineralische und pflanzliche Öle schon seit mehreren Jahren bedeutendes Interesse erweckt; ihre ursprüngliche Verwendung zum Walken von Tuch ist heute nur noch von geringer Bedeutung. Seit der Auffindung von Walkerde in Florida (i. J. 1893) ist dieser Staat in der Erzeugung dieses Stoffes stets an führender Stelle geblieben. Später wurde in den Staaten Colorado und Neu-York solche Erde gewonnen und in kleineren Mengen auch im Staat Utah. An zweiter Stelle stand bis 1907 Arkansas, welcher Staat aber später durch Georgia überholt wurde. Zeitweise wurde Walkerde in den Staaten Alabama und Massachusetts (1904), in Südkarolina und Texas

(1907) und Californien (1909) gewonnen. Die hauptsächlichste Verwendung findet die Walkerde beim Bleichen, Klären oder Filtrieren von Fetten, Schmiermitteln und Ölen. Bei ihrer Verwendung für Mineralöle wird gewöhnlich die Erde, nachdem sie sorgfältig getrocknet und fein gemahlen worden ist, in lange Zylinder gebracht, durch die man die rohen, schwarzen Mineralöle langsam hindurchlaufen läßt, und zwar so lange, bis das Öl die gewünschte Farbe zeigt. Bei der Reinigung pflanzlicher Öle werden letztere bis nahezu 100° in großen Behältern erhitzt, hierauf wird Walkerde zugesetzt, und zwar in Mengen von 5—10% des Gewichtes des zu reinigenden Öles; die Mischung wird kräftig ungerührt und durch Sackfilter filtriert. Die Entwicklung der amerikanischen Walkerdeindustrie zeigt sich deutlich beim Vergleich der Förderung des Jahres 1895 (6900 tons) mit der des Jahres 1909, nämlich 33 586 tons. 1910 wurden 664 tons weniger als 1909 gefördert. Davon entfielen über 57% auf Florida; es folgten nach der Menge der Förderung Georgia, Arkansas, Texas, Californien, Massachu-