

# Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1133—1148

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

14. Dezember 1929, Nr. 50

## Über die Einwirkung von Silicofluoriden auf Zement und Beton.

Von Dr.-Ing. E. GRUNER und Dipl.-Ing. U. WERTHER.

Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Dichtungsmittel für poröse Baumaterialien stehen schon seit langer Zeit in Verwendung. Besonders war es der Sandstein, der infolge seiner manchmal sehr geringen Beständigkeit gegenüber den Atmosphärelilien in gewissen Fällen eine Behandlung verlangte, die ihn vor eindringenden Wässern bzw. Lösungen schützen sollte. Schutzanstriche, wie Ölfarbe, haben aber gerade bei Sandsteinen vielfach zum Gegenteil geführt, wie es beispielsweise für den Dresdener Zwinger W. Fischer<sup>1)</sup> beschrieben hat. Infolge der verschiedenen großen Wärmeausdehnung des Steines und des Anstrichs bildeten sich Haarrisse, die zwar das Eindringen aggressiver Wässer gestatteten, nicht aber deren Verdunstung. Infolgedessen blieben derartig behandelte Steine im Innern immer feucht und waren einer Zerstörung viel leichter ausgesetzt als nicht behandelte Steine. Besser bewährten sich Schutzanstriche, die auf der Oberfläche des Steines und in seinen Poren Kieselsäure bzw. unlösliche Silicate oder Silicofluoride entstehen ließen.

Auch für Betongegenstände sind derartige Schutzanstriche angewandt worden, wobei sich im Laufe der Zeit ihre Zahl ganz erheblich vermehrte. Ihrer Wirkungsweise nach lassen sich die Schutzanstriche in mehrere Gruppen einteilen:

1. Dichtungsmittel, die einen vollständigen Abschluß des Betonkörpers von den angreifenden Stoffen herbeiführen (Öl- und Teeranstriche).
2. Dichtungsmittel, die, ohne einen direkten Abschluß zu bewirken, infolge der Ausfüllung der Poren des Betons dichtend wirken, ohne aber mit den Bestandteilen des Zementes in Wechselwirkung zu treten (Wasserglasanstriche).
3. Dichtungsmittel, deren porenfüllende Wirkung nur durch Umsetzung mit einem Teil der Zementbestandteile erreicht werden kann (Silicofluoridanstriche „Fluate“<sup>2)</sup>).

Ob eine solche, unter 3 beschriebene Wirkungsweise, die zwar die Porosität und damit die Wasserdurchlässigkeit vermindert, auch die sonstigen Eigenschaften des Betons in günstigem Sinne zu beeinflussen vermag, erscheint mindestens zweifelhaft. Die Fachliteratur<sup>3)</sup> berichtet indessen fast ausschließlich nur über die rein mechanische Seite der Behandlung von Betonkörpern und Silicofluoridlösungen. R. Grün<sup>4)</sup> gibt in diesem Zusammenhang an, daß die Silicofluoridlösungen sich mit dem freien Kalk des Zementes umsetzen und unlösliches Calciumfluorid bilden, das dann die Porosität des Betons vermindern soll. Ihre dichtende Wirkung sei aber nur gering.

<sup>1)</sup> W. Fischer, Natur u. Museum 1927, H. 11, S. 505. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft, Frankfurt a. M.

<sup>2)</sup> H. Ost, Lehrb. der chem. Technologie, 14. Aufl., S. 284.

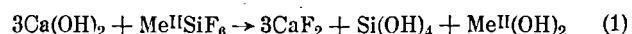
<sup>3)</sup> Faure, Kessler, D.R.P. 27083, Kl. 80, 5. 6. 83. Temmayer, Tonind.-Ztg. 25, 1742 [1901]. Bauchspieß, Zement u. Beton 3, 171 [1904]. Pauly, Beton-Ztg. 1909, 788. Grittner, Armierter Beton 1913, Nr. 1. Schmidt, Chem. Ztrbl. 1926, III, 1323.

<sup>4)</sup> R. Grün, Der Zement, Berlin 1927, S. 147.

Die ungenügende Aufklärung, die die Literatur über den Einwirkungsvorgang bietet, war die Veranlassung zur Ausführung der vorliegenden Arbeit<sup>5)</sup>.

Die Eignung der Silicofluoride als Dichtungsmittel wird sich zunächst nach deren Löslichkeit richten. Zink- und Magnesium-Silicofluorid, die beide mit 6 Mol. Wasser kristallisieren, werden infolge ihrer großen Löslichkeit den Ansprüchen am ehesten gerecht werden.

Der Vorgang, nach dem die Umsetzung zwischen dem Kalk des Zementes und der Silicofluoridlösung verläuft, kann durch das Schema



ausgedrückt werden, wobei  $\text{Me}^{\text{II}}$  durch Zink oder Magnesium zu ersetzen ist. Als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kommt zunächst der an sich im Zement enthaltene freie Kalk in Frage. Außerdem bilden sich infolge der Hydrolysierbarkeit der wesentlichen Zementbestandteile beim Anmachen mit Wasser geringe Mengen Calciumhydroxyd, das dann ebenfalls zur weiteren Umsetzung mit dem Silicofluorid befähigt ist.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche, deren Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt sind, sollen diese Einwirkungen zeigen. Zur Verwendung kam ein oberschlesischer Zement, der 3,6% freien Kalk enthielt. Dessen Bestimmung geschah nach der Methode von H. Rathke<sup>6)</sup> durch Bindung des freien Kalkes zu Ca-Glycerat und darauffolgende Titration mittels einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung alkoholischer Weinsäure.

Für Versuch 1 wurden 100 g Zement, dessen Zusammensetzung ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser verrührt und etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Für die Versuche 2—7 wurden gleichfalls 100 g Zement verwendet und mit 500 cm<sup>3</sup> einer 1,5, 3 und 5%igen Lösung von Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid wie bei Versuch 1 behandelt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wurden die Rückstände bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

Bei der Behandlung des Zementes mit Wasser geht, wie Versuch 1 zeigt, außer etwas Kieselsäure ein erheblicher Teil des Kalkes in Lösung. Nach R. Lorenz und G. Haegermann<sup>7)</sup> stellt sich dabei zwischen Zement und dem in Lösung gegangenen Kalk ein Gleichgewicht ein, das, nachdem die Störungerscheinungen infolge des adsorptiven Kalkentzuges aus der Lösung durch das entstandene Kieselhydrat behoben sind, nach etwa 24 Stunden erreicht ist. Der Verlust des Zementes an Kieselsäure beruht dann auf der teilweisen Bildung kolloider Kieselsäure. In Lösung geht außerdem bei nahe der gesamten, wahrscheinlich als Gips enthaltene Sulfatgehalt des Zementes. Nur wenig verändert erscheint aber nach der Behandlung mit Wasser der Gehalt an Magnesium- und fast gar nicht der an Aluminium- und Eisenoxyd. Infolge der Hydratation der Zementbestandteile wird eine erhebliche Menge Wasser vom Zement aufgenommen.

<sup>5)</sup> U. Werther, Diplomarbeit, Dresden 1929.

<sup>6)</sup> H. Rathke, Tonind.-Ztg. 65, 1318 [1928].

<sup>7)</sup> R. Lorenz u. G. Haegermann, Ztschr. anorg. allg. Chem. 118, 193 [1921].

Tabelle 1.

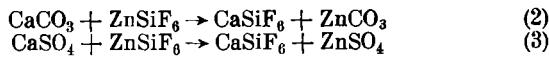
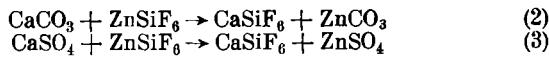
Analysenwerte des mit Wasser, Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen verschiedener Konzentration behandelten Zementes.

	Zusammensetzung des Zementes		Zusammensetzung der Rückstände nach Behandlung mit														
			1. Wasser		2. 1,5% ZnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O Lösung		3. 1,5% MgSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O Lösung		4. 3% ZnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O Lösung		5. 3% MgSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O Lösung		6. 5% ZnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O Lösung				
	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol			
(freier Kalk)	SiO <sub>2</sub>	20,53	3,80	17,56	3,33	21,88	4,00	20,46	3,88	23,44	4,33	22,06	4,00	25,12	5,25	24,01	5,00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,79	1,00	9,09	1,00	9,10	1,00	9,72	1,00	9,20	1,00	9,08	1,00	8,33	1,00	8,24	1,00
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	62,93	12,44	51,94	11,62	48,24	9,55	47,68	9,44	44,31	9,00	45,49	9,00	38,47	8,50	38,34	8,50
	(3,6) (0,75)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	1,14	0,33	0,84	0,30	0,95	0,25	4,00	1,11	0,96	0,22	4,66	1,22	0,92	0,25	5,36	1,62
	ZnO	—	—	—	—	2,63	0,38	—	—	3,72	0,44	—	—	5,01	0,75	—	—
	SO <sub>3</sub>	1,07	0,11	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> O	0,80	—	20,63	14,37	17,09	10,55	17,32	10,66	14,04	9,00	15,00	9,33	14,20	10,00	16,60	11,50
	CO <sub>2</sub>	3,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	F	—	—	—	—	2,02	0,75	2,99	0,80	7,25	2,00	6,45	1,77	13,40	4,50	11,85	3,90
	—O(F <sub>2</sub> )	—	—	—	—	0,87	—	1,69	—	3,10	—	2,71	—	5,61	—	4,99	—
Summe		99,96	—	100,22	—	100,04	—	100,42	—	99,82	—	100,03	—	99,84	—	99,59	—

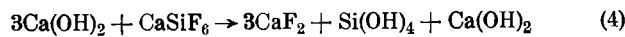
Bei der Einwirkung der Silicofluoride (Vers. 2–7) auf den Zement muß gemäß Gleichung (1) der Gehalt an Kieselsäure, in Molen ausgedrückt, steigen, und der Kalkgehalt der gleiche bleiben, da sich ja das Calciumhydroxyd unter dem Einfluß des Silicofluorides in Calciumfluorid umwandelt, und als Niederschlag im Rückstand verbleibt. Während die Anreicherung an Kieselsäure auch tatsächlich eintritt, zeigt Tabelle 1 an Stelle eines gleichbleibenden Kalkgehaltes eine Verminderung desselben. Versuch 1 gibt nach dem Auslaugen des Zementes mit Wasser einen restlichen Kalkgehalt von 11,62 Molen CaO an. Die Differenzen zwischen diesem Werte und den nach dem Behandeln mit Silicofluoridlösungen verschiedener Konzentration gefundenen Kalkgehalten erweisen sich für Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen als gleich groß, wenn man von den Unregelmäßigkeiten der Werte der verdünntesten (1,5%igen) Lösungen absieht, die aber ebensogut nur innerhalb der Fehlergrenzen liegen können:

- a) bei einer 1,5%igen ZnSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O-Lösung 2,07 mol
- "    "    3    "    2,62    "
- "    "    5    "    3,12    "
- b) bei einer 1,5%igen MgSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O-Lösung 2,18 mol
- "    "    3    "    2,62    "
- "    "    5    "    3,12    "

Die Gründe für die Verminderung des Kalkgehaltes sind ohne weiteres nicht ersichtlich. Sie können aber in einer Summe von Vorgängen gesucht werden, die sich zwischen dem als Verunreinigung im Zement enthaltenen Calciumcarbonat und dem Gips einerseits und den Silicofluoridlösungen andererseits abspielen, und die rein qualitativ durch die Reaktionsgleichungen



ausgedrückt werden können. Das dabei entstehende sehr leicht lösliche Calciumsilicofluorid wird dann entweder analog der Gleichung (1) mit dem durch die Hydrolyse des Zementes frei gewordenen Kalk reagieren können:



wobei sich ein Teil des Kalkes dem Umsatz zu Calciumfluorid entzieht oder aber als CaSiF<sub>6</sub> in Lösung bleiben können.

Die rechnerische Behandlung auf Grund des Carbonat- und Sulfatgehaltes des Zementes ergab jedoch, daß in jedem Falle mehr Kalk in Lösung geht als dem Gleichgewicht von R. Lorenz und G. Hagermann und den Reaktionen (2), (3) und (4) entspricht. Eine

Erklärung dieser Fehler kann jedoch infolge der immerhin noch unbekannten Zusammensetzung der Zementbestandteile nicht versucht werden.

Wesentlich besser stimmen die Steigerungen des Kieselsäuregehaltes und der Beträge an Zink- bzw. Magnesiumoxyd und an Fluor in den bei der Behandlung mit verschiedenen starken Silicofluoridlösungen hervorbleibenden Rückständen mit den quantitativen Erfordernissen der Reaktionsgleichung (1) überein. Tabelle 2 gibt eine Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden und der tatsächlich beobachteten Steigerungen an Kieselsäure, Zinkoxyd, Magnesia und Fluor unter Berücksichtigung der bei Versuch 1, d. h. durch Auslaugen mit Wasser beobachteten Veränderungen des Zementes.

Tabelle 2.

Veränderung der Gehalte an Kieselsäure, Zinkoxyd, Magnesia und Fluor des mit Wasser und Silicofluoridlösungen verschiedener Konzentration behandelten Zementes, ausgedrückt in Molen, mit Gegenüberstellung der theoretischen Werte.

	Durch H <sub>2</sub> O werden gebrochen Vers. 1	Theoretisch zu erwartende Werte bei Vers. 2 u. 3	tatsächliche Werte	Theoretische Werte bei Vers. 4 u. 5	tatsächliche Werte	Theoretische Werte bei Vers. 6 u. 7	tatsächliche Werte
SiO <sub>2</sub>	0,47	3,58	{ 4,00 Vers. 2 3,88 Vers. 3	3,88	{ 4,33 Vers. 4 4,00 Vers. 5	4,50	{ 5,25 Vers. 6 5,00 Vers. 7
ZnO	—	0,25	0,33	0,50	0,44	0,80	0,75
MgO	0,84	0,50	1,11	0,75	1,22	1,10	1,62
F	—	1,50	{ 1,50 Vers. 2 1,60 Vers. 3	3,00	{ 2,00 Vers. 4 1,77 Vers. 5	4,60	{ 4,50 Vers. 6 3,90 Vers. 7

Durch alle Versuche aber erweist sich der Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als annähernd konstant. Das kann nicht anders sein, da sich selbst bei einem Angriff der Silicofluoride auf die Aluminate bzw. Ferrite der Zementbestandteile entweder alles Aluminium bzw. Eisen als Hydroxyd oder als Fluorid im Rückstand wiederfinden müßte.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht eindeutig hervor, daß von einer Reaktion der Silicofluoridlösungen mit dem freien Kalk des Zementes nur dann die Rede sein kann, wenn beide in einem der Gleichung (1) entsprechenden Verhältnis vorhanden sind, bzw. wenn der freie Kalk im Überschuß ist. Das erstere ist bei den 1,5%igen Silicofluoridlösungen (Versuch 2 und 3) der Fall. Die weitere Einwirkung der stärkeren Lösungen erstreckt sich dann auf die hydrolysierbaren Bestandteile des Zementes. Sie kann so weit gehen, daß ihre vollkommene Zerstörung erreicht wird. Die weiter

unten beschriebenen Versuche über die Einwirkung solcher Lösungen auf die mechanischen Eigenschaften des Betons werden das beweisen.

Bei der Einwirkung von Zink-Silicofluorid auf die Bestandteile des Zementes kann aber außerdem ein weiterer Vorgang sich vollziehen. Die Anwendung von Zinkoxyd zwecks quantitativer Entfernung der Kieselsäure bei der Fluorbestimmung in Silikaten nach Berzelius<sup>8)</sup> läßt eine gewisse Reaktionsfähigkeit zwischen Zinkhydroxyd und Kieselhydrat vermuten. Demzufolge werden dann, wenigstens bei längerer Einwirkungsdauer des Zinksilicofluorides auf die Bestandteile des Zementes, mindestens ein Teil der entstandenen Hydrate nicht als solche, sondern als Zinksilikat vorliegen. Ob das der Fall ist und ob auch bei der Anwendung von Magnesium-Silicofluorid eine Silicatbildung eintritt, sollen die nachfolgenden Versuche zeigen.

Versuch 8. Zu aufgeschlämmtem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wurde eine Zinksilicofluoridlösung gebracht, die gerade so konzentriert war, daß sie dem angewandten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , im Sinne der Gleichung (1) entsprach. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers wurde die Suspension 8 Stunden lang bei Siedehitze gehalten. Danach wurde durch Filtration der Niederschlag von der Lösung getrennt, zunächst mit Wasser, und dann mehrmals mit verd. Natronlauge zur Entfernung des Zinkhydroxydes und des Kieselhydrates gewaschen, bis im Waschwasser keine Kieselsäure (mittels der Probe von F. Oberhauser und J. Schormüller<sup>9)</sup>) mehr nachweisbar war. Auf diese Weise bleibt ein Niederschlag zurück, der nur qualitativ untersucht wurde, der aber neben  $\text{CaF}_2$  beträchtliche Mengen von Kieselsäure und Zink enthielt. Während Zink vielleicht teilweise als Fluorid vorliegen könnte, kann die im Rückstand verbliebene Kieselsäure nur in gebundenem Zustand vorhanden sein, so daß eine Bildung von Zinksilikat als wahrscheinlich angenommen werden kann.

Versuch 9. Derselbe Versuch wurde mit Magnesiumsilicofluoridlösung wiederholt. Zur Entfernung der Kieselsäure wurde wieder mit verd. Natronlauge gewaschen, bis keine Kieselsäure im Filtrat mehr nachweisbar war. Die qualitative Untersuchung des Rückstandes ergab, daß die gesamte Kieselsäure mit der Natronlauge in Lösung geht, und daß lediglich ein Gemenge von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (vielleicht etwas  $\text{MgF}_2$ ) zurückbleibt. Eine Magnesiumsilicatbildung war also nicht eingetreten.

Damit erscheint als weiteres Ergebnis bei der Untersuchung über die Einwirkung von Zink- und Magnesiumsilicofluorid auf Zement ein unterschiedliches Verhalten beider Salze insofern, als bei Anwendung von Zinksilicofluorid eine Zinksilikatbildung eintritt, bei Verwendung von Magnesiumsilicofluorid eine Magnesiumsilicatbildung aber ausbleibt. Vielmehr wird das im Zement zurückbleibende Magnesium in überragendem Maße als Hydroxyd vorhanden sein. Wenn auch wahrscheinlich im Laufe der Zeit eine teilweise Magnesiumsilicatbildung erwartet werden kann, so wird diese Reaktion doch immer so langsam verlaufen, daß die schädlichen Einflüsse des Magnesiumhydroxydes im abgebundenen Beton sich bemerkbar machen und treibende Wirkungen zeigen können.

Für die Praxis kommen zwei Anwendungsmöglichkeiten der Silicofluoridlösungen in Frage: Man setzt, um eine gleichmäßige Verstopfung der Poren zu erreichen, eine gewisse Menge Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid dem Anmachewasser zu, oder man bestreicht die zu dichtenden Stücke mit den Lösungen bzw. taucht sie in diese ein. Aus den oben beschriebenen Versuchen ist

<sup>8)</sup> Vgl. P. F. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Teil, 9. Aufl., S. 404.

<sup>9)</sup> F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ztschr. anorg. allg. Chem. 178, 381 [1929].

ersichtlich, daß im ersten Falle die Menge des dem Anmachewasser zugesetzten Silicofluorides nicht gleichgültig sein kann. Sie wird sich nach Möglichkeit nach der Menge des im Zement enthaltenen freien Kalkes richten müssen, soll sie auf die mechanischen Eigenschaften des Betons einen günstigen Einfluß haben, d. h. die Wasserdurchlässigkeit vermindern und eventuell die Druckfestigkeit erhöhen.

Auch für die folgenden Versuche kam wieder der oberschlesische Zement mit 3,6% freiem Kalk zur Verwendung. Um die gleichen Verhältnisse zu schaffen wie bei den Versuchen 1—7, ergab sich nach Berechnung der für die Probekörper notwendigen Wassermenge ein Konzentrationsoptimum, das bei einer  $1/20$  molaren oder 1,5%igen  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung lag. In den folgenden Tabellen sind zunächst die Prüfungsergebnisse der Druckfestigkeit von Normenkörpern angegeben, zu deren Anmachewasser wachsende Mengen von Zink- bzw. Magnesiumsilicofluorid zugesetzt wurden. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für mit reinem Wasser angemachte Probekörper angeführt (Versuch 10).

Tabelle 3.  
Beeinflussung der Druckfestigkeit durch  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup> in Mittelwerten nach	
		7 Tagen	28 Tagen
10	Wasser	378	584
11	$1/20$ molar	390	605
12	$1/10$ molar	394	544
13	$1/2$ molar	223	434
14	1 molar	Die Probe bindet nicht mehr ab, sondern zeigt bereits nach 24 Std. bröcklige Beschaffenheit.	

Tabelle 4.  
Beeinflussung der Druckfestigkeit durch  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Druckfestigkeit in kg/cm <sup>2</sup> in Mittelwerten nach	
		7 Tagen	28 Tagen
10	Wasser	378	584
15	$1/20$ molar	386	598
16	$1/10$ molar	364	526
17	$1/2$ molar	301	386
18	1 molar	Die Probe bindet nicht mehr ab, sondern zeigt, wie bei Nr. 14, bereits nach 24 Std. bröcklige Beschaffenheit.	

Aus den Versuchswerten ist zunächst ersichtlich, daß sowohl für Zink- als auch für Magnesiumsilicofluorid annähernd die gleichen Ergebnisse erzielt worden sind. Bei Anwendung des ersten steigt die Druckfestigkeit während der ersten Abbindezeit (innerhalb 7 Tagen) allmählich an, bis der Gehalt des Anmachewassers an Zinksilicofluorid einer  $1/10$  molaren Lösung entspricht. Bei Verwendung des letzteren ist dieses Maximum bereits bei einer  $1/20$  molaren Lösung erreicht. Bei Anwendung stärkerer Lösungen geht dann die Druckfestigkeit außerordentlich rasch zurück, um bei einer Konzentration des Anmachewassers von der Stärke einer 1 molaren Zink- bzw. Magnesiumsilicofluoridlösung gleich Null zu sein.

Bei der Prüfung nach 28 Tagen ist natürlich eine weit höhere Druckfestigkeit erreicht. Sie steigt ebenfalls an, erreicht aber ihr Maximum bei einer Konzentration des Anmachewassers von der Stärke einer  $1/20$  molaren Lösung, d. h., der oben erwähnten optimalen Konzentration, und zwar sowohl für Zink- als auch für

Magnesiumsilicofluorid. Immerhin beträgt die Zunahme der Druckfestigkeit nur wenige kg/cm<sup>2</sup>, so daß eine Zugabe von Silicofluorid zum Anmachewasser zur Erreichung größerer Druckfestigkeiten in der Praxis nicht lohnend erscheint.

Ganz ähnliche Verhältnisse treffen wir an bei der Prüfung der mit Silicofluoridlösungen angemachten Probekörper auf Wasserdurchlässigkeit.

Tabelle 5.

Beeinflussung der Wasserdurchlässigkeit durch  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ -Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Wasserdurchlässigkeit bei 1 at	
		nach 7 Tagen	nach 28 Tagen
19	Wasser	in 22 sec. 50 cm <sup>3</sup>	in 22 sec. 50 cm <sup>3</sup>
20	$\frac{1}{40}$ molar	" 24 " 50 "	" 24 " 50 "
21	$\frac{1}{20}$ "	" 26 " 50 "	" 28 " 50 "
22	$\frac{1}{10}$ "	" 23 " 50 "	" 23 " 50 "
23	$\frac{1}{2}$ "	" 16 " 50 "	" 17 " 50 "

Tabelle 6.

Beeinflussung der Wasserdurchlässigkeit durch  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ -Lösungen.

Vers.-Nr.	Konz. der Lösungen	Wasserdurchlässigkeit bei 1 at	
		nach 7 Tagen	nach 28 Tagen
19	Wasser	in 22 sec. 50 cm <sup>3</sup>	in 22 sec. 50 cm <sup>3</sup>
24	$\frac{1}{40}$ molar	" 23 " 50 "	" 23 " 50 "
25	$\frac{1}{20}$ "	" 23 " 50 "	" 23 " 50 "
26	$\frac{1}{10}$ "	" 17 " 50 "	" 16 " 50 "
27	$\frac{1}{2}$ "	" 10 " 50 "	" 8 " 50 "

Auch hier wirken Zink- und Magnesiumsilicofluorid nur dann in günstigem Sinne ein, wenn deren Konzentration im Anmachewasser nicht größer ist, als dem freien Kalk im Zement entspricht. Die Abhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit von der theoretisch errechneten Silicofluoridkonzentration tritt dabei noch schärfer hervor als bei den Versuchen zur Prüfung auf Festigkeit; denn stärkere Lösungen, als  $\frac{1}{20}$  molare setzen die zum Durchtritt von 50 cm<sup>3</sup> Wasser erforderliche Zeit sofort und außerordentlich beträchtlich herab.

Hier wie dort aber zeigen Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen beinahe die gleichen Wirkungen auf die Probekörper; immerhin erscheint die von Zinksilicofluorid durchweg eine Kleinigkeit günstiger als die von Magnesiumsilicofluorid.

Die hier nur andeutungsweise hervortretenden Unterschiede zwischen der Wirkung von Zink- und Magnesiumsilicofluoridlösungen treten aber deutlicher hervor, wenn die Behandlung der Probekörper erst nach erfolgtem Abbinden mit diesen Lösungen geschieht, wie dies auch der in der Praxis üblichen Anwendungsart entspricht. Dabei wurden die auf Wasserdurchlässigkeit zu prüfenden Probekörper entweder längere Zeit in Silicofluoridlösungen eingetaucht oder mehrmals mit diesen bestrichen. In beiden Fällen wurde die Behandlung vom 20. Tage an vorgenommen. Die Probekörper lagerten dann bis zu der am 28. Tage erfolgten Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit an feuchter Luft.

Aus den Resultaten der Tabelle 7 kann zunächst festgestellt werden, daß die mit Silicofluoridlösungen behandelten Probekörper gegenüber den unbehandelten (Vers. 19) eine erheblich geringere Wasserdurchlässigkeit besitzen. Während Zinksilicofluorid die Zeit, die bis zum Durchtritt von 50 cm<sup>3</sup> Wasser erforderlich ist, von 22 Sekunden auf 2 Minuten vermehrt, kommt man bei Benutzung von Magnesiumsilicofluorid nur auf 45 Sekunden. Wieweit dabei die bessere Wirkungs-

weise des Zinksalzes auf der in Versuch 8 festgestellten Zinksilicatbildung und die schlechtere des Magnesiumsalzes auf dem Ausbleiben einer entsprechenden Vereinigung des Magnesiumhydroxydes mit dem Kieselhydrat beruht, entzieht sich der Untersuchung. Doch erscheint eine treibende Wirkung, also eine Verzögerung der Porosität durch das freie Mg(OH)<sub>2</sub> nicht ausgeschlossen.

Tabelle 7.

Einfluß von Silicofluoridlösungen auf die Wasserdurchlässigkeit bereits abgebundener Betonkörper.

Nr.	Art der Behandlung	Wasserdurchtritt bei 1 at, geprüft am 28. Tage nach der Herstellung der Probekörper
19	Mit Wasser angemacht, ohne Behandlung mit Silicofluoriden	in 22 sec 50 cm <sup>3</sup>
28	Probekörper 3× täglich 3 Tage lang mit $\frac{1}{10}$ molarer $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ -Lösung bestrichen	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 2 Minuten
29	Probekörper 3× täglich 3 Tage lang mit $\frac{1}{10}$ molarer $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ -Lösung bestrichen	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 45 sec.
30	Probekörper 3 Tage lang in $\frac{1}{10}$ molarer $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ -Lösung eingetaucht	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 2 Minuten
31	Probekörper 3 Tage lang in $\frac{1}{10}$ molarer $MgSiF_6 \cdot H_2O$ -Lösung eingetaucht	Beginn d. Wasserdurchtrittes nach 45 sec.

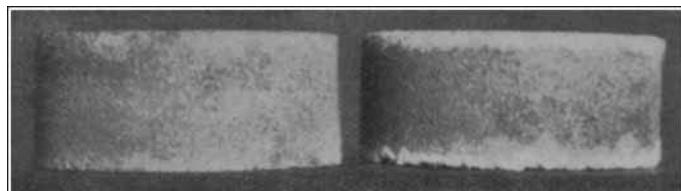


Abb. 1.

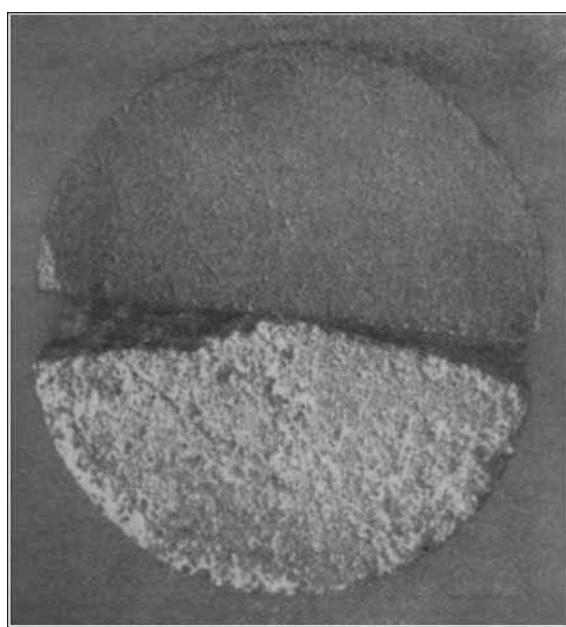


Abb. 2.

Aus Tabelle 7 ergibt sich auch gleichzeitig die günstigste Art der Behandlung: Während mit Silicofluoridlösungen angemachte Probekörper nach den früheren Tabellen nur sehr wenig verminderte Wasserdurch-

lässigkeit zeigen, erweisen sich die erst nach dem Abbinden behandelten Probekörper wesentlich dichter. Von ihnen erhalten wieder diejenigen den Vorzug, die mit Silicofluoridlösungen bestrichen worden sind. Sie zeigen eine glatte Oberfläche, während die in die Lösungen eingetauchten Probekörper durchweg eine zerstörte Oberfläche aufweisen. Die „Diffusionstiefe“ ist an einer etwa 2 mm dicken weißen Schicht erkennbar (Abb. 1). Die Festigkeit innerhalb dieser Schicht ist ganz erheblich vermindert, und die Probekörper „sanden ab“ (Abb. 2).

Eine mikroskopische Untersuchung zum Nachweis der Reaktionsprodukte auf Grund ihrer optischen Eigenschaft im polarisierten Lichte verlief ergebnislos, offenbar weil innerhalb der zwischen Einwirkungsdauer und Untersuchung gelegenen Zeit die amorph ausgeschiedenen Körper noch keine Zeit gefunden haben, in den kristallinen Zustand überzugehen.

Mit all diesen Versuchen läßt sich die übliche Anschauung, daß die Silicofluoridlösungen nur mit dem freien Kalk des Zementes reagieren, widerlegen. Im Verhältnis zum freien Kalk überschüssiges Silicofluorid wirkt im Maße seines Überschusses zerstörend auf die Zementbestandteile ein.

#### Zusammenfassung.

1. Die durch die Reaktionsgleichung  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SiF}_6 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{CaF}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{OH})_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$  ausgedrückte

Einwirkung zwischen Silicofluoridlösungen und den Bestandteilen des Zementes wird einer quantitativen Bearbeitung unterzogen. Dabei stellt sich heraus, daß zwar die an  $\text{Me}^{\text{II}}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{F}$  im Zement verbleibenden Anteile im allgemeinen den Erfordernissen der Reaktionsgleichung entsprechen, nicht aber der Gehalt an zurückbleibendem Kalk. Die Unregelmäßigkeiten werden auf die Einwirkung der Silicofluoridlösungen mit dem  $\text{CaCO}_3$  und dem Gips des Zementes zurückgeführt.

2. Entgegen vielseitigen Angaben, daß Silicofluorid keinen schädlichen Einfluß auf Zement und Beton ausüben, sondern im Gegenteil die mechanischen Eigenschaften (besonders die Wasserdurchlässigkeit) verbessern, wird festgestellt, daß nur die Anteile an Silicofluorid diesen Ansprüchen genügen, die in einer dem freien Kalk des Zementes äquivalenten Menge vorliegen. Ein Überschuß an Silicofluorid wirkt zerstörend auf Zement und Beton ein, wie die chemischen Untersuchungen und die technischen Prüfungen es erwiesen.

An dieser Stelle ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Dietz für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. F. Foerster für freundlichst gewährten Rat und Hilfe herzlich zu danken. Zu großem Danke sind wir ebenfalls dem Versuchs- und Materialprüfungsamt an der Technischen Hochschule verpflichtet, das in entgegenkommender Weise einen Teil der Versuche ausführte. [A. 125.]

## Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 23. Juli 1929.)

#### Farbstoffe und Musterkarten.

Seit dem letzten Bericht<sup>1)</sup> ist eine große Anzahl neuer Farbstoffe in Deutschland und der Schweiz herausgebracht worden. Es ist beachtlich, daß man durch die amerikanische Gesellschaft der Textilchemiker und Koloristen, die in eifriger Tätigkeit Ordnung in die Farbstoffnomenklatur und Normung in die Echtheiteigenschaften zu bringen sucht, jetzt gute Übersichten erhält. So sind z. B. in deren Jahrbuch von 1928<sup>2)</sup> Berichte der verschiedenen Echtheitsausschüsse enthalten, ferner eine alphabetische Liste von in Amerika fabrizierten Farbstoffen, nebst deren Nummern im „Schultz“ und im englischen Colour Index, soweit vorhanden. Es handelt sich hier um 3200 Farbstoffmarken, die von 49 Firmen hergestellt werden. Ferner ist in dem kürzlich erschienenen Bericht des Unterausschusses für Lichtechtheit<sup>3)</sup> eine vergleichende Aufstellung der Lichtechtheit von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide und beschwerte Seide unter verschiedenen Belichtungsbedingungen gegeben, die von großem Interesse ist.

Für den nachfolgenden Bericht ist wiederum eine Anzahl von Farbtönungsmessungen von Prof. Dr. Klughardt und Dipl.-Ing. Weinges durchgeführt worden; die in der Tabelle zusammengestellten Messungen sind im Text durch einen \* und eingeklammerte Nummern gekennzeichnet.

#### Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel.

Chloramin brillant rosa B\* (164) und 3 B\* (165) sind gut egalisierende Direktfarbstoffe für Baumwolle und Kunstseide und geben Farbtöne von großer Reinheit.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 43 [1929].

<sup>2)</sup> 1928 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Howes Publishing Co., Inc., 90 William Street, New York City.

<sup>3)</sup> American Dyestuff Reporter 1929, S. 407.

Chloramin licht gelb 2 R ist ein neuer Direktfarbstoff, der schöne goldgelbe Töne auf Baumwolle und Kunstseide gibt. Chloraminecht schwarz V gibt mit 10% volles Schwarz, das durch Nachbehandeln mit Bichromat und Formaldehyd gut wasser-, wasch- und schwefelblecht wird.

Lichteche Direktfarbstoffe auf Baumwollstück, 4 Farbstoffe je 2 Stärken ausgefärbt, dazu noch 12 Modetöne in Mischfärbungen.

Sandonblau RG ist ein Küpenfarbstoff, der schon mit 3 bis 4% volle Marineblaue von sehr guter Echtheit auf Baumwolle gibt.

Sandothren gelb NGK\* (193—195), ein rötliches Küpengelb sehr guter Echtheit.

Sandothren braun G\* (189, 190) und 2 R\* (191, 192) sind sehr kräftig färbende, echte Küpenbrauns. Sehr reine und lebhafte, beuch- und chlorechte Töne gibt das neue Sandothren violett N 4 R.

Viscoseschwarz eignet sich besonders zum Färben von Viscoseseide und von Mischungen dieser mit Baumwolle, während

Viscolanschwarz besonders für Wollseide (Gloria), Wolle-Viscose- und Seide-Viscose-Gemische geeignet ist.

Modenuancen auf Viscose, 36 Farbtöne auf Garn in je drei Stufen.

Kupferammoniakseide, zwei Musterkarten, von denen die eine 24 Färbungen auf Tanninbeize mit basischen Farbstoffen, die andere 82 Direktfarbstoffe und elf Diazotierungsfarbstoffe in je zwei Färbungen vorführt.

Modenuancen auf mercerisiertem Baumwoll- und Kunstsiedetrikot, 60 vorzüglich ausgeführte Direktfärbungen.

Reserveartikel unter Sandothrenfarben, neun Zeugdruckmuster auf sandothrenblauem, anilinschwarzem und naphtholrotem Grund.

Artisild direktfarben im Druck auf Acetatseide, sechs sehr lebhafte Blumenmuster.

Xylenecht gelb ES ist ein ausgiebiger, bestens egalisierender neuer Säurefarbstoff für Wolle, dessen gute Eigen-