Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 61 (1981)

Heft: 1

Artikel: Salzmineralien in Mauerwerken

Autor: Arnold, Andreas

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-47135

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: 21.07.2025

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

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 61, 147–166, 1981

Salzmineralien in Mauerwerken

von *Andreas Arnold* *

Abstract

Weathering of stones and stony building materials due to salt crystallization is known at least since the beginning of last century. The bursting action of soluble salts is due to forces exerted by crystal growth and hydration processes.

The salt systems in walls are composed of carbonate, sulfate, chloride and nitrate minerals of alkalies and alkaline earths. Calcite, dolomite, hydromagnesite, nesquehonite and magnesite belong to these systems, even though they are sparingly soluble, because they react with other salts or are products of such reactions.

Crusts of hydromagnesite and nesquehonite newly found on walls are formed by reaction of alkalicarbonates with earth alkali sulfates. The alkali carbonates originate form alkaline building materials such as portland cement, water glass and alkaline tightening and cleaning materials.

Reactions of autochthonous salts in old buildings with new alkaline salts brought in by modern building materials are presented. It can be shown, that the alkaline salts react with the earth alkali salts to form alkali sulfates, chlorides and nitrates and to form sparingly soluble carbonates of Ca and Mg.

The crystallization of saline minerals from solutions in equilibrium with the humidity of the ambient atmosphere is described from observations. The understanding of some weathering phenomena and practice of conservation is placed in a thermodynamic framework.

1. Einleitung

Wasserlösliche Salze sind in Naturaufschlüssen und an Bauwerken wesentlich am Verwitterungsgeschehen beteiligt. An sich ist die Salzsprengung sicher bekannt, seitdem HERICART (1828) den Salzsprengversuch mit Natriumsulfat beschrieb. Seine Hinweise auf die von KNO_3, Na_2CO_3, $MgSO_4$ und $FeSO_4$, analog zum gefrierenden Wasser ausgeübten Kräfte zeigen, dass man schon damals verschiedenen Salzen Verwitterungsaktivität zuschrieb. Seither wurden, wenn auch eher vereinzelt, immer wieder Arbeiten über die Sprengwirkung der kristallisierenden und hydratisierenden Salze veröffentlicht, deren wichtigste von EVANS (1970) zusammengefasst wurden. Einen weiteren knappen Über-

* Institut für Denkmalpflege, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

blick liefert WINKLER (1975). In den letzten 10 Jahren folgten sehr viele Beiträge mit unterschiedlichen Blickwinkeln die von Geomorphologen und Spezialisten der Bausteinverwitterung publiziert wurden. Davon seien nun einige erwähnt; so die sich mit Salzsprengversuchen befassenden Arbeiten von LUCKAT (1975), MARSCHNER (1973) und PRICE (1978); und die mehr Salzverwitterung an Bauwerken und Naturaufschlüssen beschreibenden Arbeiten von PAULY (1976), PELLERIN (1976) und FRENZEL (1980). Die immer noch umfassendsten Arbeiten, zum Verhalten der Salze im Zusammenhang mit der Bausteinverwitterung in der Schweiz aber sind jene von DE QUERVAIN (1945) und DE QUERVAIN & JENNY (1951), worin die Salzsprengung am Bauwerk und im Laborversuch untersucht wird.

Die Sprengwirkung der Salze wird zurückgeführt auf Kristallisationskräfte durch Kristallwachstum und auf Hydratationskräfte bei der Rekristallisation unter Wasseraufnahme ins Kristallgitter. Für beide Fälle haben WINKLER & SIGNER (1972) und WINKLER & WILHELM (1970), unter Benützung des quantitativen Ansatzes von CORRENS (1949), Drucke berechnet, die bis einige hundert Atm erreichen und damit die normalen Zugfestigkeiten unserer häufigsten Bausteine und Mörtel übersteigen, und diese deshalb ohne weiteres sprengen können.

Es ist auch schon seit LAVALLE (1853) bekannt, dass Kristalle von der Unterlage her derart wachsen, dass ihr oberer Teil auch gegen Druck gehoben wird. Die Umkristallisation unter Wasseraufnahme (Hydratation) ist die bekannteste, aber auch wirksamste Art der Salzsprengung. Wieweit beide Arten letztlich nicht doch auf dasselbe, nämlich auf Kristallwachstum gegen Druck zurückzuführen sind, bleibe vorläufig dahingestellt. Nach den meisten Autoren können Spannungen durch thermische Ausdehnung der Salze im Vergleich zur Kristallisation vernachlässigt werden.

Die Salze aus unterschiedlichen Quellen zirkulieren in wässrigen Lösungen durch Poren und Hohlräume der Mauern und kristallisieren in der Regel im Feuchtigkeitsgefälle an bestimmten Stellen an oder nahe der Oberfläche. Dabei ist festzuhalten, dass Kristallisation unter Wasserabgabe, Hydratation aber unter Feuchtigkeitsaufnahme erfolgt.

Wenig Beachtung fanden bisher die systematische Identifizierung der in Mauerwerken gesamthaft vorhandenen löslichen Salze, die Reaktionen der Salze untereinander sowie das Verhalten der Salze gegenüber Schwankungen der Luftfeuchtigkeit.

2. Die Salzmineralien in Mauerwerken

Die leichtlöslichen Salze erscheinen als Ausblühungen oder Krusten an der Oberfläche oder kristallisieren im Innern, meist nahe der Oberfläche (engl. sub-

florescences) der Steine und Mörtel. Sie sind zum Teil sehr mobil und blühen periodisch aus (ARNOLD, 1976). Ferner findet eine Fraktionierung nach der Hygroskopizität der Salze statt, worauf auf S. 155 u.ff. zurückgekommen wird. Diese Umstände zeigen, dass sich mit Zufallsproben weder alle vorhandenen Salze identifizieren, noch deren Mengenverhältnisse ermitteln lassen. Deshalb sind entsprechende Angaben aus der Literatur mit der nötigen Vorsicht aufzunehmen.

Eine weitere Unsicherheit liegt in den Schwierigkeiten der Bestimmung, besonders der hygroskopischen Salzmineralien. Während man im Normalfall mit qualitativen mikrochemischen Nachweisen (GEILMANN, 1954) kombiniert mit der Bestimmung optischer Eigenschaften (WINCHELL & WINCHELL, 1964) und Röntgenbeugungsaufnahmen auskommt, sind stark hygroskopische Salze fast nicht zum kristallisieren zu bringen. Man muss auf chemische Analysen der Wasserauszüge zurückgreifen, was zu neuen Unsicherheiten führt, weil sich die nachgewiesenen Ionen dann oft nicht eindeutig den wirklich vorhandenen Salzmineralien zuordnen lassen.

Es wird klar, dass die in Tab. 1 aus eigenen Untersuchungen und aus Literaturangaben zusammengetragenen Salzmineralien deshalb nur einen Teil der wirklich vorhandenen Salze darstellen. Nicht berücksichtigt wurden ferner von anderen Materialien, wie von Eisenverankerungen und Kupfer- oder Bleiabdeckungen stammende Verwitterungssalze.

2.1 EINIGE ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER SALZMINERALIEN IN MAUERWERKEN

Frisch ausblühende Salze bestehen aus Kristallen, deren Grössen im Millimeterbereich liegen und die deshalb mikroskopisch durchaus erfassbar sind. Eine Ausnahme bilden jene Salze, die nach dem Ausblühen entwässert wurden und in ein submikroskopisch feines Pulver zerfallen sind.

Das auffallendste Merkmal ist der von der Kristallstruktur unabhängig zu sein scheinende nadelige bis faserige Habitus der Kristalle. Feine Nadeln von Halit (kubisch) oder Nitronatrit (trigonal) sind ebenso häufig, wie solche von Epsomit (rhombisch) und Mirabilit (monoklin). Innerhalb der gleichen Kristallart scheinen jeweils die gleichen Richtungen bevorzugt in der Nadelachse zu liegen. Mehr isometrische Formen bilden sich in Salzhäufchen und -krusten, wenn die Salze im Wechsel der Feuchtigkeit Lösung und Kristallisation unterworfen werden. Allerdings sind dann auch oft amöbenartige bis skelettartige, bizarre Formen anzutreffen.

Die Bildung von Krusten ist aus der Kalksinterung bekannt. Senkrecht zur Unterlage wachsende, oft radialstrahlig angeordnete Säulen und Nadeln sind hier die Regel. Gesamthaft wachsen solche Krusten an ihrer Unterseite nach

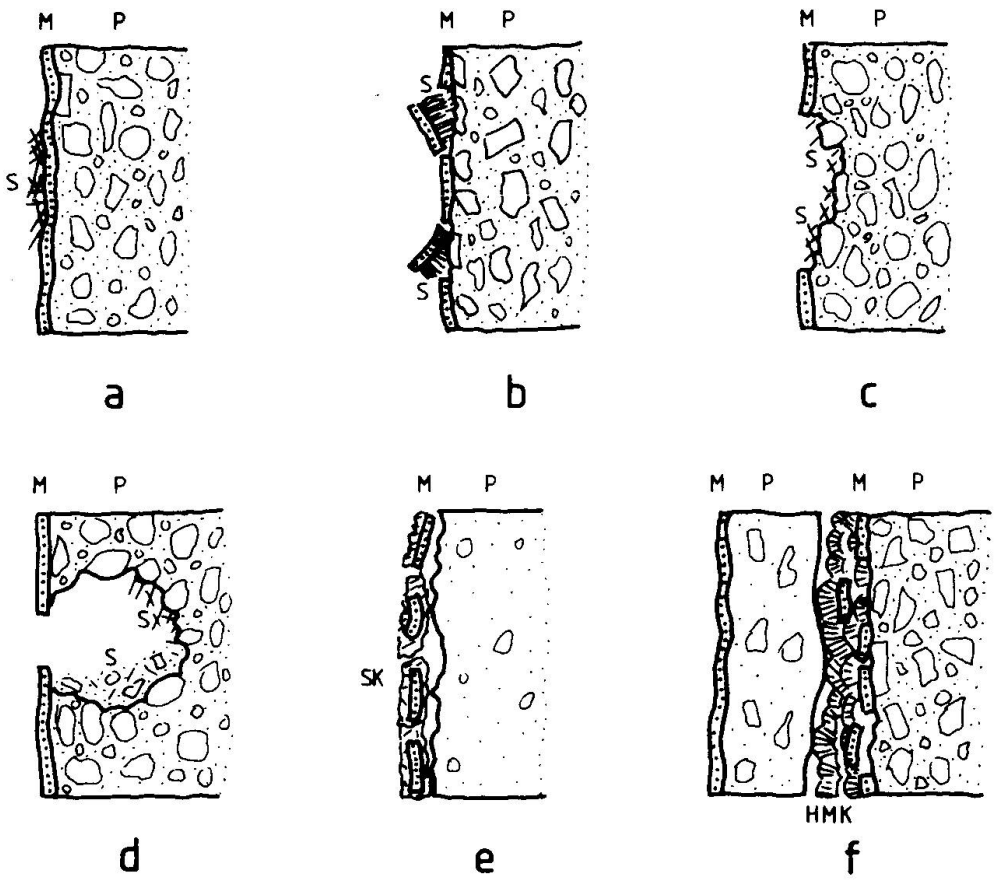

Fig. 1 Typische Formen der Salzverwitterung an Wandmalereien. HMK = Hydromagnesitkruste, M = Malschicht, P = Putzmörtel, S = Salze, SK = Salzkruste.
a) nadelige Kristalle kristallisieren an der Oberfläche; b) nadelige Salzkristalle sprengen Farbsplitter ab; c) und d) fortschreitende Stadien der Zellen-(Alveolar-)Verwitterung. Der Hohlraum vergrössert sich, am Boden sammeln sich Sand und Staub; e) Salzkruste hebt eine ganze Farbschicht ab; f) eine jüngere Putzschicht mit Malerei wird durch Bildung einer Hydromagnesitkruste abgestossen.

oben (CHAROLA & LEWIN, 1979), was ihre Tendenz zum Abstossen von überlagernden Stein- oder Mörtelschichten erklären kann, wie dies in Fig. 1f angedeutet ist. Einige typische Arten des Auftretens und der Wirkung der Salzminerale sind in Fig. 1 zusammengestellt.

2.2 DIE CARBONATE

Ein Blick auf Tab. 1 zeigt, dass Calcit, Dolomit und Magnesit als schwerlösliche Bestandteile der Baumaterialien zu den Salzmineralien gerechnet werden. Dies weil sie als Partner oder Produkte an Salzreaktionen teilnehmen. So reagiert z. B. Dolomit mit Sulfatwässern nach der in PELLERIN (1976) als van-Morlot-Reaktion angeführten Umsetzung:

$$CaMg(CO_3)_2 + SO_4^{2-} = CaCO_3 + MgSO_4 + CO_3^{2-}$$

Dabei entstehen Calcit und Magnesiumsulfatminerale durch Reaktion von Dolomit mit Sulfatwässern. Desgleichen entstehen Calcit und Magnesiumcarbonatmineralien aus Erdalkalisulfaten durch Reaktion mit Alkalicarbonaten (siehe S. 157 u. ff.).

2.2.1 Hydromagnesit und Nesquehonit in Mauerwerken

Die beiden Magnesiumcarbonate Hydromagnesit und Nesquehonit werden hier, von Bauwerken stammend, neu nachgewiesen, während sie in der Natur aus Evaporiten und als Verwitterungsprodukte ultrabasischer Gesteine bekannt sind. An Bauwerken wurden sie vor allem an Mörteln, zuweilen auch an Steinen beobachtet. Es seien nur folgende Objekte erwähnt:

- Kirche Sta. Maria della Misericordia in Ascona, Tessin; Hydromagnesit auf Putz
- Kirche San Gian in Celerina, Graubünden; Hydromagnesit auf Putz mit Wandmalereien
- Kirche Chamues-ch, Graubünden; Hydromagnesit und Nesquehonit als Kruste auf Putz

Tab. 1 Salze in Mauerwerken

1. Karbonate		
Kalzit	$CaCO_3$	
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	
Magnesit	$MgCO_3$	
Nesquehonit	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	1)
Hydromagnesit	$Mg_5[OH(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O$	1)
Natrit	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	
Thermonatrit	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	
Nahcolit	$NaHCO_3$	2)
Trona	$Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	2)
	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$?	
Kalicinit	$KHCO_3$	1)
2. Sulfate		
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
Bassanit	$CaSO_4 \cdot ½H_2O$	
Epsomit	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	
Hexahydrit	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$	
Mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	
Thenardit	Na_2SO_4	
Arcanit	K_2SO_4	
Astrakanit	$Na_2Mg(SO_4)_26 \cdot 4H_2O$	3)
Picromerit	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	4)
Syngenit	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	5)
Glaserit	$K_3Na(SO_4)_2$	3)
3. Chloride		
Bischofit	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	6)
Antarticit	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$?	7)
Tachyhydrit	$CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	6)
Halit	$NaCl$	
Sylvin	KCl	
4. Nitrate (Salpeter)		
Nitrocalcit	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1)
Nitromagnesit	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1)
Nitronatrit	$NaNO_3$	
Nitrokalit	KNO_3	
Ammonsalpeter	NH_4NO_3	3)

1) diese Arbeit
2) CHAROLA & LEWIN (1979)
3) SCHMÖLZER (1936)
4) Dr. D. Jeannette, mündl. Mitt.
5) PELLERIN (1978)
6) WINKLER (1975)
7) indirekt aus Wasserauszug, Anwesenheit von Ca und Cl

- Kapelle Sta. Maria Magdalena in Dusch-Paspels, Graubünden; Hydromagnesitkruste auf Putz
- Klosterkirche Müstair, Graubünden; Hydromagnesit und Nesquehonit auf Putz und Wandmalereien.

Beide Mineralien sind in Wasser schwer löslich. Unter dem Mikroskop sind sie recht gut zu identifizieren. Sie bilden bis etwa millimetergrosse Stengel, die zu parallelen oder radialstrahligen Aggregaten verwachsen. Diese Aggreagte ordnen sich zu nierigen Krusten, ähnlich manchen Gips- und Kalkkrusten. Diese Krusten bilden sich auch in Hohlräumen unter der Putz- oder Steinoberfläche und stossen dabei die darüberliegende Schicht gerne ab.

In einer der Apsiden der Klosterkirche Müstair wird eine ganze Putzschicht mit einer Wandmalerei, wie dies in Fig. 1f. skizziert ist, von der Unterlage (einer Rekonziliationsinschrift des 12. Jh.) abgedrückt. Ähnliche Abplatzungen ganzer Putzfragmente sind auch in Dusch und Celerina zu beobachten.

Die Art des Auftretens von Hydromagnesit und Nesquehonit, ihre Vergesellschaftung mit anderen Salzen und ihre örtlichen Beziehungen geben klare Hinweise auf ihre Entstehung aus Erdalkalisalzen durch deren Reaktion mit Alkalikarbonaten. So wurden z. B. an den Apsidenmauern der Klosterkirche Müstair folgende Salze bestimmt: Natrit, Thermonatrit, Epsomit, Thenardit, Nitronatrit und Nitrokalit. Aus dem baulichen Zusammenhang ergibt sich klar, dass Natriumcarbonat (Natrit, Thermonatrit) aus dem aussen angebrachten Kalk-Zement-Sockelputz durch einsickerndes Wasser an oder nahe an die Maueroberfläche des Innenraums gebracht wurde. Wenn nun das Natriumcarbonat auf Magnesiumsulfat trifft, kommt es zur Reaktion, wobei neu Magnesiumcarbonat und Natriumsulfat entstehen.

Die Reaktionen, die zu Hydromagnesit und Nesquehonit führen, können wie folgt formuliert werden:

$$(1)\ \underset{\text{Epsomit}}{MgSO_4 \cdot 7H_2O} + \underset{\text{Natrit}}{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} \rightarrow \underset{\text{Nesquehonit}}{MgCO_3 \cdot 3H_2O} + \underset{\text{Mirabilit}}{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} + 4H_2O$$

$$(2)\ \underset{\text{Epsomit}}{5MgSO_4 \cdot 7H_2O} + \underset{\text{Natrit}}{4Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} + 2Na(OH) \rightarrow \underset{\text{Hydromagnesit}}{Mg_5[OH(CO_3)_2]_2} \cdot 4H_2O + \underset{\text{Mirabilit}}{5Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} + 21H_2O$$

Ähnliche Reaktionen könnten mit Epsomit und Kaliumcarbonat aus dem Portlandzement formuliert werden, wie dies unter 3.2, Tab. 2 gezeigt wird.

2.2.2 Die Alkalicarbonate

Alkalicarbonate werden praktisch nur dort angetroffen, wo neue alkalische Baustoffe verwendet werden. CHAROLA & LEWIN (1979) beziehen die Alkalicarbonate Nahcolit, Thermonatrit und Trona, die auf Zementmörteln ausblühen, aus dem Portlandzement. An einer uns zugesandten Zementmörtelprobe konnten wir auch Kalicinit nachweisen. Alle von uns bisher analysierten Ausblühungen an und um Beton, zementhaltigen Kunststeinen und Mörteln bestanden aus Natriumcarbonat oder Natriumsulfat oder einem Gemisch von beiden. Als Beispiele solcher Verkommen seien folgende hervorgehoben:

Untertorbrücke in Bern. In die aus Quelltuffsteinen, dichten Kalksteinen und Bernersandstein (Verkleidung) gefügte, mittelalterliche Brücke wurden 1927 von unten her mehrere Tonnen Portlandzement injiziert, um sie abzudichten. Dabei wurden auch die Fugen der Bogenunterseite mit reinem Zement abgedichtet. Bei einer Untersuchung wurden dort 1977 in Ausblühungen folgende Salze identifiziert: Mirabilit, Thenardit, Gips, die Natriumcarbonate Natrit und Thermonatrit (sowie etwas Chlorid). Nach 50 Jahren drangen also noch immer alkalische Salze aus dem injizierten Zement an die Oberfläche.

Schloss Sargans. Der Bergfried wurde dort 1969 mit einem Kalkzementmörtel z. T. steinsichtig verputzt. In der Folge drang von der Wetterseite her Wasser durch die Mauer nach innen. An Ausblühungen an der Innenwand fand man 1978 Natriumcarbonat, Natriumsulfat und etwas Nitrokalit. Die Herkunftsbeziehung ist auch hier klar, zumal auch heute noch an geschützten Stellen auf dem Aussenputz Natriumcarbonat ausblüht.

Kirche San Gian in Celerina. In den früher nach einem Brand über Jahrhunderte dachlosen Turm wurden 1909 zur Verstärkung und zum Schutz zwei Betondecken eingezogen. Durch Undichtigkeiten ziehen von dort Sickerwasserfahnen innen und aussen an dem Turmwänden hinunter. In den sie begleitenden Salzausblühungen wurden sowohl Natriumcarbonat wie Natriumsulfat gefunden. Auch hier dringen nach rund 70 Jahren noch alkalische Salze aus den undichten Betondecken.

Zahlreiche weitere Objekte liessen sich anführen, so auch Fälle, wo Alkalien durch Wasserglasinjektionen zum Abdichten oder durch alkalische Reinigungsmittel eingebracht wurden. Mir ist kein Fall bekannt, wo das Vorkommen von Alkalicarbonaten auf Mauerwerken nicht auf neue alkalische Baustoffe zurückgeführt werden kann.

Diese Alkalien gelangen in der Regel zuerst als Alkalihydroxyde in die Mauerwerke, wo sie dann, besonders an der Oberfläche, carbonatisieren.

Bemerkenswert ist der Umstand, dass Kaliumcarbonat, obwohl nach McCOY & ESHENOUR (1968) Kalium gegenüber Natrium im löslichen Anteil des Zementmörtels stark überwiegt, praktisch nie als Ausblühungssalz gefunden wird. Eine Erklärung hiefür liegt in der starken Hygroskopizität des Kalium-

carbonats, die verhindert, dass es bei normalen Luftfeuchtigkeiten kristallisieren kann (siehe S. 159 u. ff.). Deshalb auch das Fragezeichen bei $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ in Tab. 1.

2.3 DIE SULFATE

Die Sulfate sind die wichtigste und bekannteste Gruppe von Salzmineralien in Mauerwerken. Sie sind in unzähligen Veröffentlichungen beschrieben worden, z. B. SCHMÖLZER (1936), DE QUERVAIN (1945, 1951). Es mögen hier deshalb folgende ergänzende Bemerkungen genügen.

Gips und Bassanit gehören dazu, auch wenn sie als Baumaterialien verwendet werden, denn sie sind eindeutig verwitterungsaktiv. Die Doppelsalze Astrakanit, Picromerit, Glaserit (auch mit dem veralteten Namen Aphtitalit bezeichnet), Syngenit und Polyhalit sowie ein Salz der Zusammensetzung $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (PELLERIN, 1978) sind in Einzelfällen nachgewiesen worden.

2.4 DIE CHLORIDE

Obwohl bei der winterlichen Tausalzstreuung tonnenweise Chloride (NaCl, manchmal auch $CaCl_2$) auf Strassen, Treppen, Vorplätze, ja sogar auf Kirchenmauern gestreut werden, finden wir sie im Binnenland selten in Ausblühungen. Während Halit und Sylvin immerhin noch dann und wann zu finden sind, sind die von WINKLER (1975) erwähnten Minerale Bischofit und Tachyhydrit in unseren Regionen wohl kaum als Ausblühungssalze anzutreffen, denn ihre hohe Hygroskopizität lässt sie nur bei Luftfeuchtigkeiten unter 30% kristallisieren (siehe Tab. 3). In den Wasserauszügen der auf S. 155 näher beschriebenen Putzprobe von Domat Ems wurde - nach dem Entfernen der schwerer löslichen Salze - Ca und Cl mikrochemisch nachgewiesen. Daraus dürfte Antarticit entstehen, der in Tab. 1 deshalb mit einem Fragezeichen versehen wurde.

Die Verwitterungswirksamkeit der Chloride ist von PAULY (1976) eingehender behandelt worden, der sie besonders mit der Zellenverwitterung (siehe Fig. 1 d) poröser Kalksteine in Zusammenhang bringt und unter anderem auch feststellt, dass Schwankungen der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur genügen, um den Zerfall durch Chloride auch im wettergeschützten Labor in Gang zu halten. Es ist aber klar, dass Chloride vor allem an und in der Nähe der Küsten häufig und verwitterungsaktiv sind.

2.5 DIE NITRATE

In der Lehrbuchliteratur wird der Mauersalpeter gleichgesetzt mit ausblühendem Ammonium- und Calciumnitrat. Nach ZIMMERMANN (1859) sagte

schon Agricola in «de re metallica», dass Salpeter sich in der obersten Erdschicht fast allgemein verbreitet finde, jedoch mehr in Form salpetersaurer Salze anderer Basen als Kali, so z. B. als Magnesium-, Calcium- und Natronsalpeter.

Bei der Untersuchung von Salzausblühungen an Mauerwerken stellt man jedoch eine klare Vorherrschaft von Nitrokalit fest. Erst abgeschlagen in zweiter Linie folgt Nitronatrit, während Nitrocalcit sehr selten scheint. Nach RAMDOHR & STRUNZ (1978) (S. 564) ist das Vorkommen von Ammoniaksalpeter und Magnesiumsalpeter behauptet worden, aber nicht erwiesen.

An einer Putzprobe aus der Kirche St. Peter in Domat Ems (Graubünden), wo nach der Restaurierung an der Wand Feuchtigkeitsflecken erschienen, machten wir folgende Beobachtung:

Im Sommer 1980 wurde an der Probe ausblühender Nitrokalit (KNO_3) identifiziert. Andere Ausblühungen waren nicht zu beobachten. Im Winter 1981, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 40% wurden neue, die Farbe absplitternde Ausblühungen, diesmal von Nitronatrit ($NaNO_3$) beobachtet. Nach dem Abbürsten dieser Salze wurde die Probe eine Woche lang in eine Feuchtkammer bei 100% relativer Feuchtigkeit aufbewahrt, um eventuell weitere Salzminerale zu mobilisieren. Nachdem die Probe wieder an die trockene Laborluft gebracht wurde, kristallisierte innerhalb von Stunden Nitromagnesit ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) aus, wobei abermals Farbsplitter abgesprengt wurden. Nach dem Entfernen auch dieser Ausblühung wurden im Wasserauszug noch Ca und Cl nachgewiesen. Es wurde also eine Fraktionierung in wechselnder Luftfeuchtigkeit festgestellt und zwar in folgender Reihenfolge: Nitrokalit-Nitronatrit-Nitromagnesit - und wohl etwas Calciumchlorid. Die Erklärung dieses Phänomens liegt in der Wechselwirkung zwischen feuchter Luft und Salzlösungen, die später auf S. 159 u.ff. behandelt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderen Objekten, besonders im Bereich der Grundfeuchtigkeit, gemacht. Das deutet klar an, wie schwer es ist, alle Salzminerale, besonders die Nitrate einer Lokalität, vollständig nachzuweisen.

Salpetersalze stammen, wie dies allgemein bekannt ist, aus organischem Stickstoff, der sich bei der Zersetzung organischer Stoffe weiter zu Nitriten und Nitraten umsetzt. Deshalb finden wir Salpeter meist im Bereich der Grundfeuchte und der Sickerwässer aus Ställen, Kloaken, Friedhöfen und anderen Stätten organischen Zerfalls. Sie werden aber auch in aufgehenden Mauerwerken angetroffen, so z. B. im Bergfried des Schlosses Sargans und in der Kirche St. Peter in Domat Ems, und zwar über dem Einfluss der Grundfeuchte.

Da etliche Nitrate und Chloride stark hygroskopisch sind, rühren auch manche Feuchtigkeitsflecken im oberen Bereich der Grundfeuchte und an Mauern allgemein von diesen Salzen her.

3. Die Reaktionen neuer alkalischer Baustoffe in alten Mauerwerken

Ebenso wie im Naturaufschluss nicht der einzelne Gesteinsblock, sondern der ganze Gesteinsverband mit Klüften, Bändern und Schichten Ort des Verwitterungsgeschehens ist, so ist es am Bauwerk auch nicht der einzelne Baustein, sondern das Ganze aus Steinen, mit oder ohne Mörtel gefügte, steinsichtige oder verputzte Mauerwerk. Für wässrige Lösungen ist der Raum zwischen den Bausteinen in der Regel der durchlässigere Teil. Es kommt also hier zumindest ebenso auf das Gefüge der Mauer, als auf das interne Gefüge des einzelnen Bausteins an. Wir betrachten deshalb das ganze Mauerwerk, ohne weitere Differenzierung, als Ort des Verwitterungsgeschehens und der Reaktion von Salzen.

Der Begriff altes Mauerwerk wird hier verwendet für die in traditioneller, handwerklicher Bauweise (meist Steine mit Weisskalkmörtel) erstellten Mauern vor der Anwendung der modernen hydraulischen Bindemittel.

Die autochthonen Salzsysteme dieser Mauern bestanden, wie sich dies aus den bisherigen Beobachtungen abzeichnet, aus den schwerlöslichen Erdalkalicarbonaten (vor allem Calcit und Dolomit), sowie aus Sulfaten, Nitraten und Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle in wechselnder Kombination und Menge. Unwahrscheinlich ist, dass in solchen Mauerwerken Alkalicarbonate autochthon anzutreffen sind. Hingegen zeigt sich, dass Magnesiumsulfat über ganze Regionen, so im Graubünden, Tessin und Wallis, zusammen mit eventuellen Nitraten und Chloriden das normale Mauersalz alter Bauwerke ist.

Seit der zweiten Hälfte des 19. Jh. wurden immer mehr alkalische Baustoffe verwendet. Der Portlandzement löste den Weisskalk als Bindemittel für Mörtel ab. Rohbauten aus Beton, Betonziegel sowie Zement- und Kalkzementmörtel wurden zur Regel. Nach McCoy & Eshenour (1968) enthält erhärteter Portlandzement bis zu 0,5% lösliche Alkalien.

Diese Baustoffe werden nicht nur an Neubauten, sondern auch zum Restaurieren und Renovieren von Altbauten als Mörtel für Mauern und Putze, aber auch als Konservierungsmittel verwendet. Dazu kommen noch zur Reinigung eingesetzte Alkalien (inkl. der früher verwendeten Aschen) und zur Festigung und Abdichtung, allein oder mit Portlandzement verwendete Wassergläser. Gesamthaft wurden und werden dabei grosse Mengen an löslichen Alkalien in alte Mauern gebracht.

Diese Alkalien führen, wie nachgewiesen wurde, zu den Alkalicarbonaten, die dann an der Luft und mit den autochthonen Salzen alter Mauerwerke Reaktionen eingehen. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt und diskutiert.

3.1 UMWANDLUNG AN DER LUFT

Die Alkalicarbonate sind an unserer mit schwefelsauren Niederschlagswässern beladenen Luft nicht beständig. Sie werden zu Alkalisulfaten umgewandelt; etwa nach folgenden Reaktionen:

$$(3)\ Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$(4)\ K_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Obwohl aus der Heftigkeit der Reaktionen auch mit schwachen Säuren erwartet werden müsste, dass die Reaktionen auch am Bauwerk rasch ablaufen, ist es erstaunlich, sogar in Stadtkernen immer wieder Ausblühungen zu finden, die neben Natriumsulfat auch Natriumcarbonat enthalten, und dies auf alten Kunststeinen und Mörteln. Solche Ausblühungen wurden z.B. am Zürcher Hauptbahnhof und an der ETH beobachtet.

Es wurde auf S. 153 schon festgehalten, dass alkalische Salze noch nach 10 Jahren (Schloss Sargans), 50 Jahren (Untertorbrücke Bern) oder 70 Jahren (S. Gian Celerina), ausblühen können.

Daraus lässt sich folgern, dass die Umwandlung der Alkalicarbonate im direkten Kontakt mit der schwefelsäurehaltigen Luft zwar stattfindet, im Innern der Baustoffe aber - auch wenn diese porös sind - die Alkalien recht lange erhalten bleiben können, und dies auf dem Lande wie in Stadtzentren.

3.2 DIE REAKTIONEN ZWISCHEN ALKALICARBONATEN UND ERDALKALISALZEN

Die Umwandlung von Natriumcarbonat mit Magnesiumsulfat zu Hydromagnesit bzw. Nesquehonit und Natriumsulfat ist unter 2.2 sicher nachgewiesen worden. Das sind aber nur zwei der Reaktionen die zwischen den Alkalicarbonaten und den Erdalkalisalzen in Mauerwerken ablaufen.

Die zu erwartenden Reaktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zur Vereinfachung der Schreibweise sind dort nicht die spezifischen Mineralphasen - es sind überwiegend Hydrate - sondern die chemischen Grundformeln angegeben. Wasser ist meist im Überschuss vorhanden. Es sind Ionenreaktionen in wässrigen Lösungen.

In allen angeführten Reaktionen sind Reaktionsprodukte da, die schwerer löslich sind als die Ausgangsphasen. Alle angeführten Reaktionen laufen demnach unter normalen Bedingungen im alkalischen Milieu von links nach rechts ab.

Tab. 2 Reaktionen zwischen Alkalicarbonaten und Erdalkalisulfaten, -nitraten und -chloriden in Mauerwerken.

1. Sulfate						
(5)	Na_2CO_3	+ $MgSO_4$	→	Na_2SO_4	+	$MgCO_3$
(6)	K_2CO_3	+ $MgSO_4$	→	K_2SO_4	+	$MgCO_3$
(7)	Na_2CO_3	+ $CaSO_4$	→	Na_2SO_4	+	$CaCO_3$
(8)	K_2CO_3	+ $CaSO_4$	→	K_2SO_4	+	$CaCO_3$
2. Nitrate						
(9)	Na_2CO_3	+ $Mg(NO_3)_2$	→	$2NaNO_3$	+	$MgCO_3$
(10)	K_2CO_3	+ $Mg(NO_3)_2$	→	$2KNO_3$	+	$MgCO_3$
(11)	Na_2CO_3	+ $Ca(NO_3)_2$	→	$2NaNO_3$	+	$CaCO_3$
(12)	K_2CO_3	+ $Ca(NO_3)_2$	→	$2KNO_3$	+	$CaCO_3$
3. Chloride						
(13)	Na_2CO_3	+ $MgCl_2$	→	$2NaCl$	+	$MgCO_3$
(14)	K_2CO_3	+ $MgCl_2$	→	$2KCl$	+	$MgCO_3$
(15)	Na_2CO_3	+ $CaCl_2$	→	$2NaCl$	+	$CaCO_3$
(16)	K_2CO_3	+ $CaCl_2$	→	$2KCl$	+	$CaCO_3$

Aus Alkalicarbonaten entstehen also schwerlösliche Erdalkalicarbonate sowie je nach den vorhandenen Ausgangsphasen Sulfate, Nitrate und Chloride der Alkalimetalle. Die entstehenden Erdalkalicarbonate sind Hydromagnesit, Nesquehonit und Calcit. Der letztere ist praktisch kaum als Produkt dieser Reaktion identifizierbar, da er in Calcit der Steine und Mörtel untergeht.

Ähnliche Reaktionen würden ablaufen, wenn statt der Carbonate die entsprechenden Hydroxyde vorhanden wären. Anstelle der Carbonate des Calciums und Magnesiums hätte man deren Hydroxyde, die sich an der Maueroberfläche wieder in Carbonate umwandeln würden, wie dies beim Erhärten der Mörtel geschieht.

3.3 ANWENDUNG AUF EINIGE BEOBACHTUNGEN

Nach ZEHNDER (1981) und nach eigenen Beobachtungen steht fest, dass in Molassesandsteinen der östlichen Schweiz im Naturaufschluss das Magnesiumsulfat gegenüber Natriumsulfat klar dominiert, während dies an Bauwerken in der Stadt gerade umgekehrt ist. Diese Beobachtung ist leicht erklärbar, wenn man berücksichtigt, dass wegen der Überhandnahme der Zementmörtel heute fast keine Bauwerke in der Stadt noch zementfreie Mauern haben. Das früher auch in den Bausteinen vorherrschende Magnesiumsulfat wurde z. B. nach der Reaktion (5) in Tab. 2 umgewandelt, wobei es durch Natriumsulfat ersetzt wird. Zudem würde auch bei einer Reaktion von Natriumcarbonat mit Gips nach der Reaktion (7) Natriumsulfat neu gebildet.

Einen interessanten Fall bot eine Schadenuntersuchung an einer nordostexponierten Fassade aus Savonnières-Kalkstein in Zürich, die man mit Säure und

Neutralisator gereinigt hatte. Trotz der nachgewiesenen Verwendung von Natronlauge oder Soda als Neutralisator, bestanden die massenhaft an der Fassade ausblühenden Salze nicht etwa aus Natriumcarbonat, sondern aus Natriumsulfat (Mirabilit). Es bestand also scheinbar kein Zusammenhang zwischen dem Reinigungsmittel und den Salzausblühungen.

Nun aber weisen wetterabgewandte Fassaden in Zürich – um eine solche handelt es sich hier – mehr oder weniger stark entwickelte Gipskrusten auf, die bei stark porösen Steinen, wie dem Savonnières-Kalkstein, auch in die Oberflächenzone hinein sich ausbreiten. Diese gipshaltige Oberflächenzone erklärt nun den Zusammenhang. Es fand eine Umsetzung nach der Reaktion (7) in Tab. 2 statt, wobei das Natriumcarbonat mit Gips zu Natriumsulfat und Calcit umgewandelt wurde.

Mit diesen Fällen, denen sich noch eine ganze Reihe anfügen liesse, ist die Einwirkung der Alkalien auf die autochthonen Sulfate alter Mauerwerke erwiesen, nicht aber in den Einzelheiten geklärt. Analog müssten die in Tab. 2 angeführten Reaktionen mit Nitraten und Chloriden verlaufen. Da aber beide Gruppen an Bauwerken weit weniger häufig anzutreffen sind (oder scheinen), sind sie auch weniger untersucht. Es gibt jedoch Fälle, wo sich analoge Beziehungen bereits abzeichnen.

In den Apsiden der Klosterkirche Müstair zeigen die ersten Untersuchungen folgenden Sachverhalt: Als Nitrate wurden Nitronatrit und Nitrokalit, als Sulfate Epsomit, Thenardit und Gips und als Carbonate Thermonatrit, Hydromagnesit und Nesquehonit nachgewiesen.

Inbezug auf die Nitrate ist es interessant zu beobachten, dass Nitronatrit flächenhaft an vielen Orten des Klosters ausblüht, während der Nitrokalit nur dort gehäuft scheint, wo auch Thermonatrit und Thenardit angetroffen werden (siehe auch S. 151), welche letzteren aus dem Zementmörtel des Aussenputzes stammen. Demnach scheint auch der Nitrokalit (KNO_3) hier etwas mit den Zementalkalien zu tun zu haben. Er wäre dann aus der Reaktion (10) der Tab. 2 durch Umwandlung von Kaliumcarbonat mit einem dort noch nicht identifizierten Magnesium- oder Calciumnitrat (Reaktion [12]) entstanden. Wenn die beiden letzten Salze dort noch nicht nachgewiesen sind, mag das an ihrer Hygroskopizität liegen, derentwegen sie leicht übersehen werden.

4. Kristallisation leichtlöslicher Salze an feuchter Luft

Die Wechselwirkung zwischen der Luftfeuchtigkeit und der Kristallisation von Salzen an Mauern fand bisher wenig Beachtung, obwohl sie für viele Fälle der Salzverwitterung ausschlaggebend ist.

Die hier schon wiederholt erwähnte Hygroskopizität, die auf S. 155 beschriebene, fraktionierte Kristallisation von KNO_3, $NaNO_3$ und $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit wechselnder Luftfeuchtigkeit, und die Beobachtung von PAULY (1976), dass der Zerfall durch Salze auch in der geschützten Atmosphäre des Labors weiter geht, wenn die Feuchtigkeit nicht konstant gehalten wird, haben mit dieser Wechselwirkung zu tun.

Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Salzausfällung in wässrigen Lösungen wird normalerweise vernachlässigt, weil er unter normalen Bedingungen, wenn ähnliche Volumina der Dampf- und Flüssigphase betrachtet werden, vernachlässigbar klein ist. Das Mengenverhältnis des Wassers in beiden Phasen beträgt dann in verdünnten Lösungen etwa $1:5{,}7 \cdot 10^4$ (bei 20 °C), weshalb auch grosse Schwankungen der Dampfphase (bzw. der Feuchtigkeit) von der Lösung ausgeglichen werden, ohne dass sich die Konzentrationsverhältnisse der Lösung merklich ändern.

Anders sieht die Sache aus, wenn Salze an Mauerwerken kristallisieren. Hier stehen grosse Mengen an Wasserdampf im Kontakt mit kleinen Mengen löslicher oder gelöster Salze. Die wirksame Dampfmenge wird noch dadurch gesteigert, dass sich die Luft über den Salzen bewegt. Nun werden die Konzentrationen, resp. die Aktivitäten der gelösten Salze wesentlich mitbestimmt durch die Zusammensetzung der Dampfphase, resp. durch den Wasserdampfdruck oder die Luftfeuchtigkeit.

Nehmen wir z. B. eine Lösung aus Nitronatrit, die als einzige oder vorherrschende Ionen Na^+ und NO_3^- enthält, dann gelten für die Ausfällung des Salzes folgende Beziehungen:

$$Na^+ + NO_3^- = NaNO_3, \quad [Na^+] \cdot [NO_3^-] = K_{nn}$$

wobei $[Na^+]$ und $[NO_3^-]$ die Ionenaktivitäten und K_{nn} die Gleichgewichtskonstante darstellen. Nun sind die Bedingungen für die Ausfällung gegeben durch:

$$IAP \geqq K_{nn}$$

worin IAP das Ionenaktivitätsprodukt $[Na^+] \cdot [NO_3^-]$ ist. Das IAP bestimmt, ob ein Salz kristallisiert oder nicht.

Im Fall der Salze an Mauerwerken wird nun das IAP der Lösung seinerseits bestimmt durch den Wasserdampfdruck im Gleichgewicht mit der Lösung. Nun wird folgende Beziehung für gesättigte Lösungen wichtig:

$$\frac{p_{H_2O_{nn}}}{p_{H_2O_w}} \cdot 100 = RF_{g(nn)}$$

worin $p_{H_2O_{nn}}$ gleich ist dem Wasserdampfdruck der gesättigten Lösung von $NaNO_3$, $p_{H_2O_w}$ gleich dem Wasserdampfdruck der gesättigten Luft und $RF_{g(nn)}$

steht für die relative Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der gesättigten Salzlösung. Aus praktischen Gründen wird die relative Luftfeuchtigkeit dem Wasserdampfdruck vorgezogen. Nun ist die Bedingung für Sättigung oder Übersättigung der $NaNO_3$-Lösung gegeben durch folgende Beziehung:

$$RF \leqq RF_{g(nn)}$$

worin RF der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft entspricht. Verallgemeinert gilt:

$$RF \leqq Rf_g$$

worin RF_g der relativen Feuchtigkeit im Gleichgewicht mit irgendeiner gesättigten Salzlösung entspricht. Diese Gleichgewichtsfeuchtigkeit ist für eine Reihe an Bauwerken vorkommender Salze in Tab. 3 zusammengestellt.

Die dargestellten Gleichgewichtsbeziehungen zeigen klar, dass ein Salz nur dann kristallisieren kann, wenn die relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebung kleiner ist als die Gleichgewichtsfeuchtigkeit über der gesättigten Lösung.

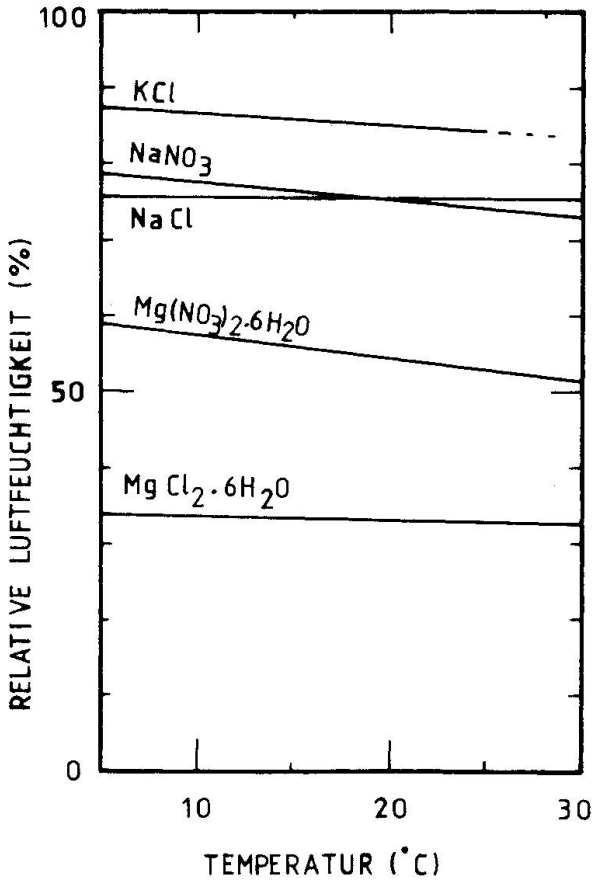

Fig. 2 Relative Luftfeuchtigkeiten im Gleichgewicht mit gesättigten Lösungen einiger Salze im Temperaturbereich zwischen 5 und 30 °C, nach ACHESON (1965).

Tab. 3 Relative Feuchtigkeit der Luft über gesättigten Lösungen einiger in Mauern vorkommender Salze (aus ACHESON 1965, GMELIN 1966, PASCAL 1963 und WYLIE 1965).

Salz	RF_g in %	t °C
K_2SO_4	97	25
KNO_3	92,5	25
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	92	18,5
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	87	25
KCl	84,3	25
Na_2SO_4	81	25
NaCl	75,3	25
$NaNO_3$	73,9	25
NH_4NO_3	61,8	25
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52,9	25
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	50	25
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	42,8	25
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33	25
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29	25

Wenn das an einer salzhaltigen Stein- oder Mörteloberfläche eintritt, werden die entsprechenden Salze, unter Bildung mehr oder weniger grosser Schäden kristallisieren. In der auf S. 155 beschriebenen Reihe wäre dies, wie aus Tab. 3 zu entnehmen ist, bei folgenden relativen Luftfeuchtigkeiten der Fall: bei KNO_3 unter 92.5%, bei $NaNO_3$ unter 73,9%, bei $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ unter 52,9% und bei $CaCl_2$ unter 29%.

Wenn die umgebende Luftfeuchtigkeit über RF_g ansteigt, wird sich das betreffende Salz an der Luft auflösen und verdünnen, bis ein entsprechendes Gleichgewicht erreicht wird. An Wänden pflegen dann Feuchtigkeitsflecken anstelle der Ausblühungen zu erscheinen.

Diese Beziehungen gelten grundsätzlich für alle Salze, aber ihr Einfluss nimmt zu mit zunehmender Löslichkeit und der damit zunehmenden Dampfdruckerniedrigung (Raoultsches Gesetz).

In Fig. 2 sind die Gleichgewichtskurven für einige Salze im Temperaturbereich von 5 bis 30 °C angeführt. Es zeigt sich, dass die Gleichgewichtsfeuchtigkeiten wenig abhängig sind von der Temperatur und dass sich die Gleichgewichte bei abnehmender Temperatur leicht gegen höhere Feuchtigkeit hin verschieben.

Es ist klar, dass hier nur das Grundprinzip vorgestellt werden kann. Komplikationen sind zu erwarten, wenn hydratisierte Salze und Salzmischungen ins Spiel kommen. Die genannten Beziehungen gelten aber allgemein und sind mindestens als Annäherung universal auf die Mauersalze anzuwenden.

5. Zusammenfassung und einige Folgerungen für die Praxis

5.1 ZUSAMMENFASSUNG

Mauerwerke, ob sie nun alt oder jung sind, enthalten schwer- und leichtlösliche Salze. Zerfall durch Salzsprengung entsteht bei der Kristallisation und Hydratation der leichtlöslichen Salze, manchmal jedoch auch bei Ausscheidung schwerlöslicher Salze, wie dies bei der Krustenbildung durch Hydromagnesit und Nesquehonit nachgewiesen ist.

Zu den verwitterungsaktiven Salzmineralien gehören neben den Sulfaten, Nitraten und Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle auch die Carbonate der Alkalimetalle und die schwerlöslichen Erdalkalicarbonate Calcit, Dolomit, Hydromagnesit und Nesquehonit sowie Magnesit. Die letzteren, weil sie mit anderen Salzen Reaktionen eingehen oder Produkte von solchen sind.

Von grosser Bedeutung für die Verwitterung und Erhaltung von Bausteinen und Mörteln sind die Veränderungen, welche die autochthonen Salze alter Mauerwerke durch die mit neuen Baustoffen eingebrachten alkalischen Salze erfahren. Neben der erwähnten Krustenbildung zeigt die Zusammenstellung der ablaufenden Reaktionen, dass die neu eingebrachten Alkalien sich mit den autochthonen Erdalkalisalzen umsetzen zu Alkalisulfaten, -nitraten und -chloriden, wobei sich die Erdalkalien als schwerlösliche Carbonate niederschlagen.

Die in den Grundzügen festgehaltenen Reaktionen bedürfen zur Erklärung aller Phänomene sicher eingehenderer analytischer, thermodynamischer und reaktionskinetischer Untersuchungen.

Die Luftfeuchtigkeit hat einen grossen und oft entscheidenden Einfluss auf die Kristallisation von Salzen an Mauerwerken. Das Gleichgewicht zwischen gesättigten Salzlösungen und dem Wasserdampf resp. der Luftfeuchtigkeit ist entscheidend dafür, ob ein leichtlösliches Salz unter gegebenen Umständen kristallisiert oder nicht.

5.2 EINIGE FOLGERUNGEN FÜR DIE PRAXIS DER RESTAURIERUNG UND KONSERVIERUNG

Auf eine systematische Anwendung dieser Grundlagen auf die konkreten Probleme der Bausteinverwitterung und -konservierung muss hier verzichtet werden. Es können nur zwei Problemkreise stichwortartig angeschnitten werden, nämlich die Auswirkung der alkalischen Salze und jene der Kristallisation von Salzen an feuchter Luft.

Die löslichen Alkalien moderner Baustoffe führen an jedem alten Mauerwerk zu einer zusätzlichen Belastung der Steine und Mörtel mit Salzen. Diese

Belastung ist durchaus vergleichbar mit den Immissionen aus Abgasen. Für die Praxis ergeben sich daraus unmittelbar folgende Forderungen:

- auf Portlandzement, Wasserglaspräparate, alkalische Reinigungsmittel und andere alkalische Stoffe ist, sofern ein altes Baudenkmal aus Steinen und Mörteln wirklich erhalten werden soll, zu verzichten
- der Verzicht gilt, besonders bei wertvolleren Baudenkmälern, auch für Dichtungsmassen aus Wasserglas und Zement, die gegen Grundfeuchteaufstieg injiziert werden. Bei späteren Wasserdurchbrüchen sind, wie schon beobachtet, massive Verwitterungsschäden zu erwarten
- Auskernungen von Altbauten unter Einbau von Beton sind unbedingt zu vermeiden, wenn wertvolle Fassaden erhalten werden sollen. Mit dem Anmachwasser werden grosse Mengen an löslichen Alkalien in die Mauer gebracht.

Es ist mehr als merkwürdig, einerseits grosse Anstrengungen zu erbringen, um Baudenkmäler vor Schadstoffimmissionen zu schützen, dieselben aber anderseits von innen her mit anderen Schadstoffen zu füllen.

Die Salzkristallisation an feuchter Luft ist ebenso von grundlegender Bedeutung; dies besonders dann, wenn Räume mit Wandmalereien und anderem empfindlichem Kunst- und Handwerk geschmückt sind. Mindestens ein wesentlicher Teil des stark beschleunigten Zerfalls mittelalterlicher Wandmalereien seit ihrer Freilegung und Restaurierung in unserem Jahrhundert geht auf dieses Konto.

Jede Austrocknung führt zur Kristallisation von Salzen. Bei sehr trockener Luft kristallisieren Salze, die sonst überhaupt nie dazu kommen würden. Die Beheizung von Innenräumen bringt trockene Raumluft und führt, wenn dies periodisch geschieht, zu periodischen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit, was seinerseits die Salze periodisch kristallisieren und sich auflösen lässt; womit schliesslich - wie bei den Kristallisationszyklen im Laborversuch - der Zerfall in Gang gehalten wird. Wenn also bestimmte, schon beobachtete Salzsysteme im Mauerwerk vorhanden sind, führt periodisches Heizen unweigerlich zur Beschleunigung des Zerfalls.

Global muss betont werden, dass wir die Folgen, weder der heute routinemässig durchgeführten Mauertrocknungen, noch jene der Beheizung historischer Bauwerke, auch nur in Ansätzen zu überblicken vermögen. Was wir sicher wissen, ist der Umstand, dass der Zerfall in sehr vielen Fällen beschleunigt weitergeht. Deshalb eröffnet sich hier ein Gebiet, das dringend der Erforschung bedarf.

Verdankungen

Diese Arbeit entstand am Institut für Denkmalpflege der ETH Zürich, wobei die praktische Mitarbeit des Restaurators O. Emmenegger und des Architekten H. Spirig sehr wertvoll war. Für wertvolle Diskussionen danke ich Prof. Dr. F. de Quervain, K. Zehnder, W. Gunter vom Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH und D. Jeannette vom Institut de Géologie in Strassburg.

Das Manuskript wurde von meiner lieben Frau Brigitte und Dr. E. Annen durchgelesen und korrigiert. Die Reinschreibung besorgte Frau E. Grimbühler. Ihnen allen herzlichen Dank.

Literaturverzeichnis

ACHESON, D.T. (1965): Vapour Pressures of Saturated Aqueous Salt Solutions. Humidity and Moisture Vol. *3*, 521-530, Reinhold Publishing Corporation, New York.

ARNOLD, A. (1976): Behaviour of some soluble salts in stone deterioration. 2nd. International Symposium on the Deterioration of Building Stones, Athens, 27-36.

ARNOLD, A. (in Press): Nature and Reactions of Saline Minerals in Walls, International Symposium on the Conservation of Stone, Bologna, October 1981.

CHAROLA, A.E. & LEWIN, S.Z. (1979): Efflorescence on Building Stones. SEM in the Characterization and Elucidation of the Mechanisms of Formation. Scanning Electron Microscopy, I SEM. Inc. AFM O'Hare, IL 60666, USA, 379-387.

CORRENS, C.W. (1949): Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discussions of the Faraday Society, *5*, 267-271.

EVANS, I.S. (1970): Salt Crystallization and Rock Weathering: a Review. - Revue de Géomorphologie dynamique, XIXe année, *4*, 153-157.

FRENZEL, G. (1980): Natriumchlorid im Tafoni-Granit. Chem. Erde *39*, 158-169.

GEILMANN, W. (1954): Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

GMELIN (1966): Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Natrium Erg. Band *3*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

HERICART DE THURY et al. (1828): Sur le Procédé proposé par M. Brard pour reconnaître immédiatement les pierres qui ne peuvent pas résister à la gelée, et que l'on désigne ordinairement par les noms de pierres gelives ou pierres gelisses. Ann. de Chimie et de Physique, *38*, 160-192.

LAVALLE, J. (1853): Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire, C.R. Acad. Sci. *36*, 493-495.

LUCKAT, S. (1975): Die Einwirkung von Luftverunreinigungen auf die Bausubstanz des Kölner Domes. III. Kölner Domblatt. *40*, 75-108.

MARSCHNER, M. (1973): Laboratoriumsuntersuchungen zum Verwitterungsschutz von Bausteinen. Deutsche Kunst- und Denkmalpflege, *1973*, 32-44.

MCCOY, W.L. and ESHENOUR, O.L. (1968): Significance of Total and Water - Soluble Alkali Contents of Portland Cement. Journal of Materials, *3*, 684-694.

PASCAL, P. (1963): Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome II, 2ème fasc. Potassium, Masson & Cie Editeurs Paris.

PAULY, J.P. (1976): Le rôle des chlorures dans les maladies alvéolaire et desquamante. 2ème Coloque International sur la detérioration des pierres en œuvre, Athènes, 79-91.

PELLERIN, F.M. (1976): Influence de la dolomie dans le cas d'altération de tunnel ferroviaire. 2ème Colloque International sur la détérioration des pierres en œuvre, Athènes, 67-78.

PELLERIN, F. M. (1978): Les altérations des maçonneries carbonatées de tunnels ferroviaires anciens. Thèse Ecole National des Mines, Paris.

PRICE, C. A. (1978): The use of sodium sulfate crystallization test for determining the weathering resistance of untreated stone. International Symposium on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978.

QUERVAIN DE, F. (1945): Verhalten der Bausteine gegen Witterungseinflüsse in der Schweiz. Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie, *23*, Kümmerly & Frey, Bern.

QUERVAIN DE, F. & JENNY, V. (1951): Verhalten der Bausteine gegen Witterungseinflüsse in der Schweiz. Teil II. Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie, *30*, Kümmerly & Frey, Bern.

RAMDOHR, P. & STRUNZ, H. (1978): Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

SCHMÖLZER, A. (1936): Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen. Chemie der Erde, *20*, 479–520.

WINCHEL, A. N. & WINCHEL, H. (1964): The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Substances, Academic Press, New York and London.

WINKLER, E. M. (1975): Stone: Properties, Durability in Man's Environment. Second Edition, Springer Verlag Wien, New York.

WINKLER, E. M. & SINGER, P. C. (1972): Crystallization pressure of salts in stone and concrete. Geolog. Soc. America Bull. *83 (11)*, 3509–3514.

WINKLER, E. M. & WILHELM, E. J. (1970): Saltburst by hydration pressure in archictural stone in urban atmosphere. Geol. Soc. America Bull. *81 (2)*, 567–572.

WYLIE, R. G. (1965): The Properties of Water-salt Systems in Relation to humidity. Humidity and Moisture Vol. *3*, 507–512, Reinholds Publishing Company, New York.

ZEHNDER, K. (1981): Weathering of Molasse Sandstones on Monuments and Natural Outcrops. 3rd International Symposium on the deterioration and preservation of stones, Venice. 1979.

ZIMMERMANN, W. F. A. (1859): Chemie für Laien. 3 Bd. Verlag von Gustav Hempel, Berlin.

Manuskript eingegangen am 12. Juni 1981