Historische Steinkonservierungsmaßnahmen in Sachsen um 1900

Diplomarbeit

vorgelegt dem

Fachbereich Architektur und Städtebau Studiengang Restaurierung an der Fachhochschule Potsdam

von: Holger Farrak

den: 12.08.1999

1. Betreuer: Prof. G. Hauff

2. Betreuer: Dr. S. Pfefferkorn

VORWORT

Die ursprüngliche Idee, dieses Thema zur Bearbeitung auszuwählen, verdanke ich Frau Arnold vom Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege.

Daß aus dieser Idee schließlich eine Diplomarbeit werden konnte, war nur mit der Unterstützung von Herrn Dr. Kiesewetter und Herrn Dr. Siedel vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen möglich. Sie und mein Betreuer Dr. Pfefferkorn ermöglichten mir einen Einblick in historische Quellen sowie zu diesem Thema bereits durchgeführte Untersuchungen, die für meine Arbeit unverzichtbar waren.

Des weiteren danke ich:

- Frau Lunkwitz von der Technischen Universität Dresden für die Anfertigung der Infrarotspektren
- Herrn Dr. Dewitz für die Hilfe bei der Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit
- Herrn Dr. Riederer vom Rathgenlabor in Berlin für seine wertvollen Hinweise
- Herrn Dr. Siedel vom Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmalen in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V. für die Anfertigung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und zahlreiche nützliche Hinweise
- der Sächsischen Sandsteinwerke G.m.b.H. für die Bereitstellung des Steinmaterials
- den Firmen Keim Mineralfarben und Riedel de Haen, die mir großzügig Chemikalien für Versuche zur Verfügung stellten,
- den Mitarbeitern der Landratsämter, der unteren Denkmalschutzbehörden,
 Heimatmuseen und Friedhofsverwaltungen, die mir bei den Recherchen vor Ort eine unersetzliche Hilfe waren

sowie allen ungenannten, die in irgendeiner Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Betreuern Herrn Dr. Pfefferkorn und Herrn Prof. Hauff für die zahlreichen Ratschläge und Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Ei	nleitung	6
2	Gı	undlagen	8
2.1	Hi	storischer Überblick	8
2	.1.1	Denkmalpflege und Restaurierungsethik am Beginn des 20. Jh	8
2	.1.2	Steinkonservierung bis etwa 1910	11
2.2	Ste	einerhaltungsmittel – Berichte der Königlich Sächsischen Kommission zur	
	Er	haltung der Kunstdenkmäler	16
2	.2.1	Untersuchungen mit Steinerhaltungsmitteln	16
2	.2.2	Berichte zur Umfrage über die Wirkung von Steierhaltungsmitteln	19
3	Uı	ntersuchungen der vier am häufigsten verwendeten Steinschutzmittel	22
3.1	Vo	orbemerkungen	22
3	.1.1	Cottaer Sandstein – Eigenschaften und Verwitterung	23
3	.1.2	Untersuchungen historischer Steinkonservierungsmaßnahmen	26
3.2	Те	stalin	27
3	.2.1	Zusammensetzung und Wirkungsweise	27
3	.2.2	Entwicklung, Technologie, Erfahrungen	29
3	.2.3	Untersuchung um 1900 behandelter Objekte	31
3.3	Flı	uate	36
3	.3.1	Zusammensetzung und Wirkungsweise	36
3	.3.2	Entwicklung, Technologie, Erfahrungen	39
3	.3.3	Untersuchung um 1900 behandelter Objekte	42
3.4	Le	inöl	48
3	.4.1	Zusammensetzung und Wirkungsweise	48
3	.4.2	Entwicklung, Technologie, Erfahrungen	50
3	.4.3	Untersuchung um 1900 behandelter Objekte	53
3.5	W	achslösungen	58
3	.5.1	Zusammensetzung und Wirkungsweise	58
3	.5.2	Entwicklung, Technologie, Erfahrungen	60
3	.5.3	Untersuchung um 1900 behandelter Objekte	63

3.	6 Ve	rsuche zur Überprüfung der Wirksamkeit historischer Steinschutzmittel	70
	3.6.1	Chem. Reaktion, Reaktionsprodukte	70
	3.6.2	Verarbeitbarkeit, Eindringtiefe, Farbveränderung	74
	3.6.3	Festigkeit	78
	3.6.4	Wasseraufnahme	80
	3.6.5	Wasserdampfdiffusion	82
	3.6.6	Kristallisationstest	84
	3.6.7	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	87
4	Sc	hlußfolgerungen	89
Lite	eratur	verzeichnis	92
Anl	nang		95
-	Anhan	g 1: Chemikalien und Rezepturen zur Herstellung der Steinschutzmittel	95
-	Anhar	g 2: Untersuchungsmethoden	96
-	Anhar	g 3: Wasseraufnahme- und Wassereindringkoeffizienten an Objekten	97
-	Anhar	g 4: Bohrwiderstandskurven	98
-	Anhar	g 5: Biaxiale Biegezugfestigkeit	99
-	Anhar	g 6: Wasseraufnahme- und Wassereindringkoeffizienten an Proben	100
-	Anhar	g 7: Wasserdampfdiffusion	101
	Anhar	g 8: Foto-/Diaverzeichnis	102

1 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit einem Thema, das heute keinesfalls nur von historischem Interesse ist. Die Problematik älterer Steinkonservierungsmaßnahmen erlangt bei der Restaurierung vieler Objekte aus Stein eine ganz praktische Bedeutung. Diese Maßnahmen, die oft eine starke Veränderung des Materials hervorriefen, können durchaus bis in die Gegenwart wirksam sein. Es wäre ein großer Fehler, diese Tatsache heute zu ignorieren.

Allerdings ist es sehr schwierig, solche zum Teil über 100 Jahre alten Steinbehandlungen direkt zu erkennen, sofern nicht historische Quellen eindeutige Erkenntnisse liefern. Nur die richtige Interpretation oft untypischer Schadensbilder und verschiedene Untersuchungsmethoden bieten hier eine Möglichkeit. Dazu ist allerdings die Kenntnis der früher verwendeten Steinschutzmittel und ihrer Wirkungsweise unerläßlich.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einige der damit verbundenen Fragen zu beantworten. Allerdings ist es unmöglich, das Problem historischer Steinkonservierungsmaßnahmen im Rahmen einer Diplomarbeit umfassend zu bearbeiten, da die Menge verwendeter Substanzen unüberschaubar groß ist und bei verschiedenen Steinvarietäten ganz unterschiedliche Wirkungen auftreten können.

Die Entscheidung, sich bei den Untersuchungen zu diesem Thema auf die Region des ehemaligen Königreiches Sachsen zu beschränken, hat vor allem mit dem Bericht über die Ergebnisse einer Umfrage im Königreich Sachsen über die Wirkung von Steinerhaltungsmitteln von 1905 zu tun¹. Es handelt sich dabei um eine der wenigen Quellen, die flächendeckend und zudem recht exakt Art und Zeitpunkt der Steinbehandlungen dokumentieren, was für die Untersuchung der dort aufgeführten Objekte von unschätzbarem Wert ist. Ein weiterer Vorteil ist die relativ große Anzahl der verwendeten Mittel sowie der damit behandelten Steinsorten. Zudem wurde nur ein begrenzter Zeitraum etwa zwischen 1880 und 1910 beleuchtet, der auch in Sachsen einige Besonderheiten aufwies.

¹ Königlich Sächs. Kommission zur Erhaltung der Kunstdenkmäler (1907)

Bei der Bearbeitung dieses Themas sollte nicht nur die Untersuchung der Objekte im Vordergrund stehen, da die daraus resultierenden Erkenntnisse für eine vertretbare Beurteilung der angewandten Verfahren nicht ausreichend erschienen.

Aus diesem Grund wurden mehrere Versuchsreihen mit den vier am häufigsten verwendeten Produkten Leinöl, Wachs, Fluat und Testalin an Cottaer Sandstein getestet. Nur so konnte der Einfluß der Mittel auf physikalische Kennwerte des Gesteins systematisch erfaßt werden. Ein Weg, der sich durchaus als sinnvoll erwies, da die aus den Versuchen gewonnenen Erkenntnisse eine gezielte Untersuchung der Objekte ermöglichten.

Mindestens genauso wichtig war der für die Durchführung der Versuche notwendige Umgang mit den genannten Steinerhaltungsmitteln, gerade in Bezug auf die Verarbeitungseigenschaften und Probleme bei der Applikation der Mittel.

Obwohl von den insgesamt 160 erfaßten Objekten heute nur noch ein geringer Teil so erhalten ist, daß eine Untersuchung sinnvoll erschien, war auch hier eine Beschränkung notwendig. Das Ziel, möglichst alle noch auswertbaren Objekte zu besichtigen, konnte weitestgehend realisiert werden. Eine über die Besichtigung hinausgehende Untersuchung war allerdings wegen des ungleich höheren Aufwands nur in 2 bis 3 Fällen pro Verfahren möglich.

2 Grundlagen

2.1 Historischer Überblick

2.1.1 Denkmalpflege und Restaurierungsethik am Beginn des 20. Jh.

Eine genauere Betrachtung der Art und Weise, wie vor 100 Jahren mit dem Problem der Erhaltung von Kunstdenkmälern umgegangen wurde, ist zur Vermeidung von Vorurteilen durchaus nützlich.

Der zeitliche Abstand sowie unbestreitbare Fortschritte auf dem Gebiet der Wissenschaft und Technologie verleiten heute zu einer Geringschätzung der früheren Anstrengungen auf dem Gebiet der Denkmalpflege. Auch wenn die damals verfügbaren Kenntnisse und Hilfsmittel nicht mit den heutigen vergleichbar sind, geben die vielen auch jetzt noch existierenden Schwierigkeiten bei der Konservierung von Objekten aus Stein keinerlei Anlaß zur Überheblichkeit.

Beim Studium zahlreicher historischer Quellen kann man feststellen, daß die öffentliche Diskussion zu diesem Thema mit einem erstaunlich hohen Maß an Ernsthaftigkeit und Verantwortungsbewußtsein geführt wurde. Zumindest in dieser Hinsicht sind die damaligen Bemühungen mit den gegenwärtigen vergleichbar.

Der Historismus, dem besonders auf dem Gebiet der Architektur und Baukunst eine eher konservative Einstellung zu Grunde lag, sowie die Besinnung auf die Geschichte als eine Art nationale Klammer führen am Ende des 18. Jh. zu ersten ganz gezielten Maßnahmen zur Erhaltung überkommener Denkmäler in Deutschland. Nicht zuletzt zwingt die zunehmende Industrialisierung mit ihren für die Bausubstanz schädlichen Folgen zu einer intensiven Auseinandersetzung mit den Möglichkeiten und Grenzen der Denkmalpflege, ein Prozeß der sich zur gleichen Zeit auch in anderen Ländern Europas vollzieht.

Interessant ist an dieser Stelle ein Zitat, das die Auffassungen von Sir Baines, dem Leiter der obersten englischen Baubehörde um 1920 wiedergibt²: "Sir Baines betont, daß 'Preservation' grundsätzlich etwas anderes ist, als 'Restoration' oder 'Renovation'. Nicht Erneuerung oder Wiederherstellung, sondern Erhaltung im Geiste des mittelalterlichen Schöpfers sei die Losung der Stunde. Es gilt die Erhaltung der Individualität und Rettung des eigentümlichen Baucharakters. Im Gegensatz zu den Verwüstungen früherer Zeiten

_

² HÖRMANN (1928; 18-19)

und der Restaurierungssucht der letzten Epoche will die heutige Denkmalpflege grundsätzlich schonen und erhalten, was von den Vorfahren auf uns überkommen ist, solange es irgendwie geht, ohne Abstrich und ohne Zutat."

An gleicher Stelle wird die Situation der Denkmalpflege in Deutschland im Vergleich mit England und Frankreich positiv hervorgehoben. Begründet wird dies mit sehr frühzeitig nämlich schon um 1815 geschaffenen Richtlinien.

Bemerkenswert scheint außerdem, daß die geäußerte Kritik zur Praxis "früherer Zeiten" ein auch heute noch kontrovers diskutiertes Problem beschreibt. Zweifellos führte die rasante technische und wissenschaftliche Entwicklung dazu, daß neu entwickelte Konservierungsmittel und -verfahren oft auch dort verwendet wurden, wo sie mehr Schaden als Nutzen verursachten. Ein Grund dafür war die dem Wunsch nach einem Wundermittel entsprechende Leichtgläubigkeit gegenüber unrealistischen Herstellerangaben, die in einigen Veröffentlichungen sehr deutlich wird. Dem stehen aber zahlreiche Versuche gegenüber, sich dem Problem objektiv und wissenschaftlich zu nähern. Daß dies der einzig vernünftige Weg sein kann, formuliert der bereits erwähnte Hans Hörmann mit folgenden Worten³: "...Auch ein Bauwerk hat nur beschränkte Lebensdauer. Aufgabe des Denkmalpflegers aber ist es, gleich einem getreuen Hausarzt über das Leben seiner Schutzbefohlenen zu wachen, den Sterbetag hinauszuschieben, den Zersetzungsprozeß zu verlangsamen. Was heute den malerischen Reiz so vieler mittelalterlicher Baudenkmale ausmacht, sind im Grunde nur Spuren der langsamen Auflösung. Die köstliche Patina der Jahrhunderte darf uns darüber nicht hinwegtäuschen. Diesen Sterbegang unserer Baudenkmäler zu studieren, ehe man zu Eingriffen und Erhaltungsmaßnahmen schreitet, forderte Clemen schon vor bald 20 Jahren. Und doch sind wir in solcher "Denkmälerpathologie" noch heute stark zurück."

Auch wenn diese Äußerung nicht mehr in den hier betrachteten Zeitraum fällt, zeigt Hörmanns Verweis auf ähnliche, bereits 20 Jahre zuvor aufgestellte Forderungen, daß auch schon zu Beginn dieses Jahrhunderts sensible und realistische Einschätzungen zu den Möglichkeiten der Denkmalpflege existierten. Die hier zitierte Meinung mag auf den ersten Blick pessimistisch erscheinen, zeigt aber nur sehr deutlich die Grenzen menschlicher Einflußnahme auf den Verfallsprozeß der Denkmäler. Dieser Realismus ist schon allein deshalb so wichtig, weil er vor dem bereits erwähnten unkritischen Glauben an immer neue Konservierungsmittel schützen kann. Die Erkenntnis, daß diese Gefahr vor fast 100 Jahren

_

³ HÖRMANN (1928; 9)

erkannt wurde, ist deshalb für die Beurteilung der damaligen Bemühungen von größter Bedeutung.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Auseinandersetzung mit den Ursachen der besonders seit Mitte des 19. Jahrhunderts rasant fortschreitenden Verwitterung von Objekten aus Stein. Nicht nur in Deutschland werden die verheerenden Folgen der Verbrennung riesiger Mengen von Kohle beklagt. Anhand zahlreicher entsprechender Äußerungen bekommt man eine Vorstellung von der gerade in Großstädten extrem hohen Luftverschmutzung. Hörmann⁴ beziffert die allein in London jährlich verbrannte Kohlenmenge auf 17 bis 20 Millionen Tonnen, was der kaum vorstellbaren täglichen Menge von ca. 50.000t entspricht. Dieser Aspekt ist für die folgenden Untersuchungen nicht unwichtig, da gerade in Sachsen im Zuge der Industrialisierung sehr zeitig Ballungszentren entstehen, die zum größten Teil eine hohe Konzentration an Baudenkmälern aufweisen wie zum Beispiel das obere Elbtal von Pirna über Dresden bis Meißen, die Gegend um Leipzig und Chemnitz sowie die traditionellen Industriestandorte um Zwickau und Crimmitschau. Dazu kam ein dichtes Eisenbahnnetz mit seinen ebenfalls negativen Einflüssen auf den Zustand der Luft.

Dieser offensichtlich dramatischen Situation konnte die Denkmalpflege nur sehr wenig entgegensetzen. Zweifellos gutgemeinte Vorschläge zur Reduzierung des Schadstoffausstoßes wirken da angesichts der industriellen Dynamik eher hilflos. Eine Situation die mit dem Problem der heutigen Autoabgase durchaus Parallelen aufweist.

Es ist anzunehmen, daß das Problem der schädlichen Umwelteinflüsse die Suche nach geeigneten Steinerhaltungsmitteln zusätzlich belebt hat. Wenn schon nicht die Ursache vieler Schäden ausgeschlossen werden konnte, sollten wenigstens die Wirkungen abgeschwächt werden.

Dabei ist ein grundsätzlicher Unterschied zur heutigen Restaurierungspraxis zu beobachten. Es wurden bei weitem nicht nur historische, bereits geschädigte Objekte behandelt, sondern vor allem neu errichtete Gebäude, Denkmäler und Grabsteine. Offensichtlich hatte die Idee eines prophylaktischen Steinschutzes einen ganz anderen Stellenwert, was nicht bedeutet, daß es dazu keine kontroversen Diskussionen gab.

-

⁴ HÖRMANN (1928; 13)

Es bleibt am Ende die Erkenntnis, daß die Stellung der Denkmalpflege in der damaligen Gesellschaft erstaunlich hoch war. Gerade in Sachsen wird das an der Tatsache deutlich, daß sich der König zum Teil persönlich um die Belange der Denkmalpflege kümmerte, die Schirmherrschaft über den Tag für Denkmalpflege, eine jährlich in Deutschland stattfindende Zusammenkunft von Denkmalpflegern übernahm und auch selber daran teilnahm. Eher vernünftige Auffassungen standen übertriebenen Erwartungen in technischen und wissenschaftlichen Fortschritt gegenüber, was sich in den erfolgten Restaurierungsund Konservierungsmaßnahmen widerspiegelt, wobei in der nachfolgenden Zeit die negativen Ergebnisse sicher mehr Beachtung fanden, als die auch erreichten positiven Resultate.

2.1.2 Steinkonservierung bis etwa 1910

Es ist unmöglich, den Beginn der Steinkonservierung eindeutig zu datieren. Der Übergang von Steinbehandlungen mit vorrangig ästhetischen Zielen wie Farbfassungen und Polituren zu rein konservatorisch ausgerichteten Maßnahmen ist fließend. Zudem muß angenommen werden, daß in einigen auch weit zurückliegenden Fällen ganz bewußt neben gestalterischen auch steinerhaltende Ziele verfolgt wurden. So betrachtet, dürfte die Geschichte der Steinkonservierung nicht wesentlich jünger sein als die der Natursteinverarbeitung. Allerdings bleibt die Entwicklung lange Zeit an die üblichen Bindemittel für Fassungen auf Stein beschränkt. Dazu zählen vor allem Kalk, Kasein, Leinöl und Wachs.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts setzt dann eine Entwicklung ein, die von zeitweiliger Stagnation und immer wieder auftretenden Rückschlägen abgesehen bis heute andauert und keinesfalls abgeschlossen ist. Zu diesem Zeitpunkt erlangt die Chemie genau wie alle anderen Naturwissenschaften eine industrielle Dimension, was sich nicht zuletzt auf die Entwicklung von Steinerhaltungsmitteln auswirkt. Im wesentlichen wird immer wieder versucht, oft für völlig andere Zwecke entwickelte Verfahren und Substanzen für die Steinkonservierung zu nutzen, eine Situation, die die geringe wirtschaftliche Bedeutung der Denkmalpflege widerspiegelt und sich bis in die Gegenwart erhalten hat. Dabei darf nicht unterschätzt werden, was auf dem Weg dieser sekundären Verwertung neuester wissenschaftlicher Erkenntnisse geleistet wurde.

Am Anfang dieses Prozesses steht die Entwicklung des Wasserglases durch v. Fuchs im Jahre 1818. Auch diese Substanz findet zunächst als Bindemittel in der Wandmalerei Verwendung, bevor sie als Steinerhaltungsmittel eingesetzt wird. Häufig auftretende Schäden, vor allem Salzausblühungen lassen die Popularität dieses bis dahin sehr beliebten Mittels aber bereits um die Jahrhundertwende sinken. Es ist anzunehmen, daß der zunehmend schlechte Ruf des Wasserglases zum großen Teil auf unsachgemäße Anwendung⁵ und ungeeignete Produkte zurückzuführen ist. Aus Kostengründen wurde meist Natronwasserglas verwendet. Dieses in Wasser gelöste Natriumsilikat hat den Nachteil, daß bei der Reaktion Natriumcarbonat entsteht, das sich auf der Oberfläche in Form von Ausblühungen ablagert. Laut Schramm/Hering⁶ wird dagegen das bei der Verwendung von Kaliwasserglas entstehende Kaliumcarbonat durch Wasser ausgewaschen.

Die seltenere Verwendung von Wasserglas hängt zweifellos mit der Entdeckung einer neuen Verbindung für konservatorische Zwecke zusammen. Es handelt sich dabei um die häufig nur als Fluate bezeichneten Salze der Fluorokieselsäure, die bereits am Ende des 19. Jahrhunderts immer häufiger eingesetzt werden. Die Gefahr der Salzschäden scheint hier tatsächlich geringer zu sein, dagegen bestehen andere Risiken ebenso wie beim Wasserglas. Dabei muß vor allem eine unbefriedigende Eindringtiefe genannt werden, genauso wie durch falsche Anwendung verursachte Schäden. Auch wenn dieses Mittel in kombinierter Anwendung mit Wasserglas für Sandstein wirksam sein sollte, war es ursprünglich für kalzitisch gebundene Steine vorgesehen.

Gerade in Hinblick auf diese Materialien waren die mit den Fluaten verknüpften Erwartungen sehr optimistisch, zeitweise sogar euphorisch. Wenn sich Fröde⁷ 1910 noch kein Urteil zu den Fluaten erlaubt, hebt Rathgen⁸ 1926 deren Vorteile hervor. Anon⁹ äußert 1924 zum Festigungserfolg sogar: "...Der diese Wirkung hervorbringende chemische Vorgang ist tiefgreifend und sicher wirksam."

Das Wasserglas und die Fluate sind mindestens bis zur Mitte dieses Jahrhunderts die dominierenden anorganischen Substanzen für Konservierungszwecke. Erst Kieselsäureester und Kunstharzprodukte verdrängen allmählich diese Produkte¹⁰. Daneben werden auch immer wieder Aluminium-, Calzium- und besonders Bariumverbindungen eingesetzt.

⁵ FRÖDE (1910; 11-12)

⁶ SCHRAMM/HERING (128)

⁷ FRÖDE (1910; 25)

⁸ RATHGEN (1926; 58)

⁹ ANON (1924)

¹⁰ HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998; 9-10)

Die große Anzahl in der Literatur auftauchender Produktnamen täuscht etwas darüber hinweg, daß es sich oft nur um geringfügig modifizierte Verfahren handelt, die Hauptkomponenten also meist die gleichen sind. Sicher besteht hier ein Zusammenhang mit der gestiegenen wirtschaftlichen Bedeutung von Denkmal- und Bautenschutz. Da es durchaus üblich ist, Neubauten vorbeugend zu behandeln, wird es für die Baustoffindustrie immer lohnender, diesen Markt zu bedienen. Natürlich gelingt das am besten mit ständig weiterentwickelten Produkten, deren Wirksamkeit in vielen Fällen allerdings angezweifelt werden muß. In diesem Zusammenhang sollte beachtet werden, daß der Zeitraum um die Jahrhundertwende nicht ohne Grund als Gründerzeit bezeichnet wird. Gerade die Bauwirtschaft erlebt einen ungeahnten Aufschwung. Neben riesigen Fabrikanlagen entstanden Schulen, Kasernen und Wohnhäuser und nicht selten wurde dabei Naturstein verbaut.

Ähnlich wie bei den anorganischen Mitteln wird die Anwendung organischer Substanzen von zwei Stoffgruppen beherrscht nämlich den Leinölprodukten und allem, was weitläufig als Wachs bezeichnet wird, also Bienenwachs, Paraffin, Stearin u.a.. Diese Stoffe haben zumindest als Bindemittel eine sehr lange Tradition, die für die Enkaustik bis in die Antike zurückreicht. Daß allein diese Tatsache für Schmid¹¹ ein Beweis der Überlegenheit von Wachsbehandlungen ist, erscheint eher fragwürdig. Dennoch zeigt es, daß die Akzeptanz dieser schon lange vertrauten und zudem weitestgehend natürlichen Konservierungsmittel ebenfalls über einen sehr langen Zeitraum bis etwa zum 2. Weltkrieg ungebrochen ist. Die Wandlung von Bindemitteln für Farbfassungen zu reinen Steinschutzstoffen vollzieht sich hier im 19. Jahrhundert besonders fließend, was mit den veränderten ästhetischen Auffassungen zur Steinsichtigkeit zusammenhängt. Die mit Leinöl gemachten Erfahrungen können kaum gegensätzlicher sein, was Ende der Zwanzigerjahre unseres Jahrhunderts zu einer unerwartet heftigen Diskussion führt, die zeitweise unsachliche Züge annimmt¹².

Im Zusammenhang mit Wachsbehandlungen muß ein Mittel genannt werden, daß mit den Handelsnamen Szerelmey-Öl bzw. Lapidensin auftaucht. Angesichts der widersprüchlichen Angaben zur Zusammensetzung aber gleichzeitig überschwenglicher Urteile scheint es sich um den Prototyp eines Wundermittels auf der Basis einer Paraffinlösung¹³ zu handeln. Leider bleibt dieses Produkt keine Ausnahme. Auch im Bereich der organischen Steinkonservierungsmittel wird die Zusammensetzung der Produkte sowie deren Bezeichnung

⁻

¹¹ SCHMID (1929; 46-47)

¹²Vergl. S.51-53

¹³ HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998; 17,20) & RATHGEN (1926; 64)

immer undurchsichtiger, wobei auch hier kaum einschneidende Verbesserungen zu beobachten sind. Die oft abenteuerlichen Rezepturen vermitteln zeitweilig den Eindruck von Hilflosigkeit statt Fortschritt.

Erstaunlich ist die große Anzahl von Steinschutzmitteln, die die Ablagerung schwerlöslicher Salze in den Poren bewirken. Dazu zählen Aluminiumverbindungen wie z.B. das Testalin, Barium- und Kalziumverbindungen sowie zahlreiche Sulfate.

Es soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden, einen lückenlosen Überblick sämtlicher verwendeter Mittel zu geben, da dazu bereits sehr aufschlußreiche Veröffentlichungen existieren¹⁴.

Wichtiger ist an dieser Stelle, herauszufinden, welche Ziele mit dem Einsatz der zur Verfügung stehenden Mittel verfolgt wurden. Auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften sind auch die zu erwartenden Wirkungen sehr verschieden. Betrachtet man die dazu gemachten Äußerungen genauer, fällt eine gewisse Unsicherheit auf. Tiefgreifende Denkmodelle sind im Verleich zu eher allgemein formulierten empirischen Erwartungen selten. Dennoch lassen sich im wesentlichen zwei Auffassungen unterscheiden, einerseits den Stein mittels Porenverschluß abzudichten und zum anderen neben einer hydrophobierenden auch eine die Oberfläche festigende Wirkung zu erreichen.

Dabei kann die zweite Zielstellung als die modernere angesehen werden, die schließlich ab dem Beginn unseres Jahrhunderts die öffentliche Diskussion bestimmte. Dabei prallen zum Teil sehr unterschiedliche Meinungen aufeinander. Moormann¹⁵ schreibt 1913: "...Jede Dichtung der Oberfläche ist nützlich." wohl in der Annahme, die Schädigung des Steins wäre nur auf Wassereintrag von außen zurückzuführen. Dagegen äußert Fröde¹⁶ bereits drei Jahre zuvor folgende Meinung: "...Diejenigen Konservierungsmittel, welche nur zu dem Zwecke präpariert wurden, die Steinporen auszufüllen, zu verstopfen, wie alle Harz-, Wachs-, Kasein- u. dergl. Präparate, wurden hier absichtlich keiner Besprechung gewürdigt. Es ist kaum nötig, einer solchen Prozedur noch viele Worte zu widmen, welche – um das Eindringen der schwefeligen Rauchgassäure zu verhindern – einfach die Poren, diese lebenserhaltenden Organe des Steines, verstopft, somit also das Material möglichst schnell zu Grunde richtet, um damit das langsamere Absterben zu verhindern." Ähnliche Meinungen sind in den 20er und 30er Jahren immer häufiger anzutreffen, wenn auch etwas

¹⁴ HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998)

¹⁵ MOORMANN (1913; 86)

¹⁶ FRÖDE (1910; 44-45)

vorsichtiger formuliert. 1930 schreibt Obst¹⁷: "...in vielen Fällen erfordert die Natur die Zusammensetzung und Struktur des Steinmaterials durchaus eine naturgewollte Respektierung seines Innenlebens und eine Erhaltung der Porosität als Kommunikationsweg mit der Außenwelt, und eine Abschneidung dieses Weges durch Porenschluß-Imprägnation würde sich später oder früher als innerer Zerstörungsvorgang dokumentieren." Rathgen¹⁸ spricht dagegen einer "künstlichen Verkrustung" durchaus positive Wirkungen zu, solange die entsprechenden Voraussetzungen bestehen, das heißt keine Feuchte- bzw. Salzbelastung aus dem Steininnern zu erwarten ist. Die Liste der dieses Thema betreffenden Anschauungen ließe sich hier beliebig fortsetzen. Tatsache ist, daß die steinschädigenden Mechanismen immer besser erkannt wurden, wobei man um die Jahrhundertwende verglichen mit den 30er Jahren noch am Anfang steht. Dieser Umstand muß bei allen folgenden Betrachtungen zum hier untersuchten Zeitraum berücksichtigt werden. Die zum Teil sehr umfangreichen Langzeitversuche mit behandelten Steinen von Stois 19 und vor allem Rathgen 20 führen erst ab 1912 zu verwertbaren Resultaten. Die immer wieder unternommenen Bemühungen, durch Laborversuche praxisrelevante Erkenntnisse zu gewinnen, mußten in der Regel scheitern, da realistische Bedingungen kaum nachzustellen und die zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden unzureichend waren. An dieser Stelle muß auf die herausragende Rolle Friedrich Rathgens hingewiesen werden, der seinerzeit wie kaum ein anderer die Weiterentwicklung der Steinkonservierung mit bewundernswerter Beharrlichkeit zu seinem Lebenswerk machte, und das über einen Zeit-

_

raum von mehr als vier Jahrzehnten.

¹⁷ OBST (1930; 604)

¹⁸ RATHGEN/KOCH (1934; 103-104)

¹⁹ STOIS (1933; 1-10)

²⁰ RATHGEN (1910/1913/1914/1916) & RATHGEN/KOCH (1934)

2.2 Steinerhaltungsmittel – Berichte der Königlich Sächsischen Kommission zur Erhaltung der Kunstdenkmäler

Die wichtigste Grundlage dieser Diplomarbeit erschien 1907 in Form eine Broschüre am Ende eines fast zehnjährigen Entstehungsprozesses. Eigentlicher Anlaß für die langwierigen Untersuchungen waren längst fällige Konservierungsmaßnahmen am Dresdner Zwinger, dessen Zustand zu dieser Zeit auf Grund extrem schädlicher Eingriffe sehr bedenklich war. Des weiteren waren Behandlungen des sogenannten "Totentanz" vom Dresdner Residenzschloß sowie der Freiberger "Goldenen Pforte" geplant.

Dabei erwies sich die Suche nach geeigneten Verfahren für diese in Sandstein gefertigten Objekte als äußerst schwierig. Zur Klärung der anstehenden Fragen wurde vom Innenministerium in Dresden eine eigene Expertenkommission gebildet, der neben Denkmalpflegern auch Bausachverständige, Kunsthistoriker, Naturwissenschaftler und Finanzbeamte angehören. Dabei bestand eine enge Zusammenarbeit mit der Technischen Hochschule in Dresden. Da zunächst zu Rate gezogene Gutachten aus Berlin, Potsdam, Rom, Paris und London keine befriedigenden Erkenntnisse brachten, wurde noch 1899 beschlossen, eigene Versuche mit Sandsteinen und verschiedenen Steinerhaltungsmitteln durchzuführen und in Sachsen gemachte Erfahrungen mit diesen Mitteln zusammenzutragen.

2.2.1 Untersuchungen mit Steinerhaltungsmitteln

In die Versuche wurden neben bruchfrischen auch bereits verwitterte Sandsteine aus der Umgebung Dresdens einbezogen. Dazu zählten Cottaer, Postelwitzer, Postaer und Teichsandstein aus dem Elbtal sowie Spechtshausener und Grillenburger Sandstein aus dem westlich von Dresden gelegenen Tharandter Wald.

Letztere sollen an dieser Stelle vernachlässigt werden, da sie bei keinem der von mir untersuchten Objekte auftauchten. Bei den Elbsandsteinen soll der Schwerpunkt auf dem besonders häufig verwendetem Cottaer Stein liegen.

Die anhand der damals durchgeführten Versuche gewonnenen Aussagen sind ohnehin nur schwer zu bewerten, da sehr widersprüchliche Ergebnisse zu Grunde lagen und die Prüfverfahren relativ ungenau und teilweise gänzlich ungeeignet waren. Dagegen sind die

petrographischen Analysen der Materialien als durchaus positiv zu bewerten, da deren Kernaussagen von heutigen Untersuchungsergebnissen gestützt werden.

Überprüft wurden die Wasseraufnahme, die Druckfestigkeiten und die Abnutzbarkeit von unbehandelten Prismen und solchen, die vorher mit Testalin, Wachs, Fluat und Leinöl getränkt wurden. Für den bruchfrischen Cottaer Sandstein wurden dabei folgende Beobachtungen gemacht:

Wasseraufnahme: Dazu wurden Probewürfel vollständig in Wasser getaucht und danach gewogen. Eine deutlich verringerte Wasseraufnahme war nur an den mit Wachs behandelten Steinen zu erkennen. Dieses Ergebnis ist aber mit einiger Vorsicht zu betrachten, da die Verhältnisse in einem Wasserbad von denen an einer beregneten Oberfläche deutlich abweichen.

Druckfestigkeit: Zur Versuchsdurchführung werden hier keine genaueren Angaben gemacht. Zunächst wird der Effekt festgehalten, das die Festigkeiten der feuchten Steine deutlich unter denen der trockenen liegt.

Ansonsten bewirkt nur das Fluat eine spürbare Erhöhung der Druckfestigkeit besonders beim "wassersatten" Stein. Dieses Resultat wird mit der Verkieselung der Oberfläche bei der Fluatbehandlung erklärt. Festgestellt wird des weiteren eine Verminderung der Druckfestigkeit bei den mit Wachs behandelten Proben. Man ging davon aus, daß das Wachs ähnlich einem Gleitfilm Verschiebungen im Steingefüge und vor allem zwischen Stein und Druckpresse erleichtert. Alle anderen Mittel zeigten keine auffälligen Wirkungen.

Abnutzbarkeit: Bei diesem Versuch wurde der Abrieb der Oberflächen gemessen, indem eine Schleifscheibe mit 400 Umdrehungen einwirkte. Die Ergebnisse variieren zwischen den Steinvarietäten, den verwendeten Mitteln und dem Feuchtegehalt des Steins so stark, daß es wenig sinnvoll scheint, näher darauf einzugehen. Es darf auch nicht vergessen werden, daß die hier simulierte Beanspruchung der Oberflächen kaum etwas mit den tatsächlich auf den Stein einwirkenden Kräften zu tun hat. Eine direkte abrasive Zerstörung ist in unseren Breiten eher unwahrscheinlich. Die eigentlichen Verwitterungsprozesse finden in den obersten Kornlagen statt, ausgelöst durch die verschiedensten Ursachen wie Kristallisationsdrücke, Frostsprengung oder Quellung tonhaltiger Mineralien.

Zum Schluß wurde ein nicht unbedeutendes Kriterium erwähnt, nämlich der Einfluß der Mittel auf die Farbe und Struktur der Steinoberflächen.

Testalin soll die Farbe "matt" und "tot" gemacht haben. Wachs dagegen bewirkte eine "Vertiefung" der Farbe. Bei den fluatbehandelten Proben war keine Veränderung zu erkennen. Leinöl brachte eine deutliche dunkelgelbe Verfärbung.

Die zu Fluaten und Leinöl getroffenen Aussagen entsprechen im wesentlichen den Ergebnissen, die Versuche im Rahmen dieser Diplomarbeit lieferten²¹. Bei Wachs konnte allerdings nur eine ganz schwache Verdunklung festgestellt werden, was möglicherweise mit unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Wachssorten zusammenhängen kann. Auch beim Testalin war keine erkennbare Veränderung nach der Behandlung zu bemerken. Es ist vorstellbar, daß gerade bei diesem Mittel, das auf einer sehr schnellen Fällungsreaktion der beiden beteiligten Komponenten beruht, unterschiedliche Konzentrationen bzw. Stoffmengen auch sehr verschiedene Wirkungen hervorrufen können, so daß unter Umständen eine Ablagerung des Reaktionsproduktes nicht nur in den Gesteinsporen sondern auch an der Oberfläche stattfinden kann, was wiederum deren Aussehen beeinflußt. Dieser Umstand muß in ähnlicher Weise bei der Verwendung von Wasserglas, Fluat aber auch Leinölfirnis berücksichtigt werden. Immer wieder stößt man in der Literatur auf Warnungen vor einer Übersättigung der Steinoberfläche mit der Tränkungssubstanz.

Da die Angaben zu den von der Königl. Sächs. Kommission eingesetzten Stoffen sehr allgemein sind, erübrigt sich leider auch hier eine weitergehende Betrachtung.

Die dann durchgeführten petrographischen Untersuchungen geben die auch heute noch gültigen Erkenntnisse zu den Eigenschaften der Elbsandsteine wieder. Dabei werden für die Cottaer Varietät folgende Eigenschaften zusammengefaßt:

- deutliche Schichtung
- gleichmäßige feine Körnung
- relativ hoher Gehalt an glaukonitisch-tonigem Bindemittel
- sandet stark ab
- vergleichsweise geringe Festigkeit

Der Sand- und Kieselsäurehydratanteil wird mit 91,79% beziffert, der an Eisen- und Aluminiumoxiden mit 5,12%. Den Rest bilden geringe Mengen Calzium-, Mangan- und Natriumoxid.

-

²¹ Vergl. S.74

2.2.2 Berichte zur Umfrage über die Wirkung von Steierhaltungsmitteln

Es ist anzunehmen, daß sich die Kommission auf der Grundlage der bis dahin erlangten Resultate nicht in der Lage sah, endgültige Empfehlungen für die Konservierung der betreffenden Objekte abzugeben. Tatsache ist, daß im Jahre 1905 zwei Zusammenkünfte der Königlichen Kommission zur Erhaltung der Kunstdenkmäler und der Kommission zur Untersuchung von Steinerhaltungsmitteln stattfanden. Offensichtlich mit dem Ziel, eine weitere Entscheidungshilfe zu bekommen, wurde dort beschlossen, alle im Königreich Sachsen verfügbaren Erfahrungen zur Verwendung von Steinkonservierungsmitteln zusammenzutragen.

Zur Umsetzung dieses Vorhabens wurden Fragebögen an Steinbruchbesitzer, Bildhauer, Steinmetzen und Maurermeister verschickt. Außerdem wurden Behörden wie die Landund Militärbauämter, Baudirektionen und Oberpostdirektionen in die Aktion einbezogen.
Insgesamt erreichten die Kommission 229 ausgefüllte Fragebögen, wobei aus verschiedenen Gründen nur ein Teil wirklich verwertbar war. Am Ende wurden 160 Fälle veröffentlicht. Die Anteile der verwendeten Mittel stellten sich wie folgt dar:

- Testalin:	49
- Fluate:	43
- Leinölfirnis:	28
- Wachslösungen:	20
- Wasserglas:	11
- Keim'sche Mineralfarben:	3
- sonstige Mittel:	6

Der Inhalt der Fragebögen wurde in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt, die Auskunft über den Ausführenden, das Objekt, die Art der Behandlung und den Erfolg der Maßnahme geben.

Die oben aufgeführte Rangfolge gestattet bereits einen Einblick in die Beliebtheit der verschiedenen Mittel. Während die Akzeptanz von Fluaten, Leinöl, Wachs und Wasserglas in etwa dem Bild entspricht, das Veröffentlichungen deutschlandweit geben, muß die so häufige Anwendung der Testalintränkung doch verwundern. Es ist aus heutiger Sicht leider unmöglich, dafür eine befriedigende Erklärung zu finden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich aber um eine sowohl zeitlich als auch territorial begrenzte Erscheinung.

Bereits an dieser Stelle wird eine Gefahr deutlich, die schon von dem mit der Auswertung der Fragebögen beauftragten Prof. Böhm erkannt wurde. Zum einen sind das Vorurteile gleich welcher Art zur Eignung bestimmter Mittel, zum anderen ist das der subjektive Faktor, da fast jedes Objekt von einer anderen Person begutachtet wurde. Dazu muß angezweifelt werden, ob ein Handwerker die von ihm selber durchgeführte möglicherweise mißglückte Steinbehandlung objektiv beurteilen konnte.

Da aber der Zeitraum zwischen der Tränkung und der Beurteilung 1905/06 meist sehr kurz war, kommt der damaligen Bewertung ohnehin kaum Bedeutung zu.

Die wirklich herausragende Leistung dieses Berichts ist es, fast flächendeckend eine Vielzahl an Steinkonservierungsmaßnahmen erfaßt und festgehalten zu haben, ein Glücksfall, den bereits Rathgen und Koch²² zu schätzen wußten, indem sie 1929 einige Objekte zur erneuten Begutachtung aufsuchten²³.

Die wichtigsten Ergebnisse aus der Fragebogenaktion sollen deshalb nur kurz zusammengefaßt werden:

Testalin: Positive und negative Urteile halten sich die Waage. Böhm erklärt sich dieses unbefriedigende Resultat mit der oft falschen Anwendung. Als Argument führt er an, daß die Erfolgsrate in den Fällen, wo eine sachgerechte Ausführung ausdrücklich erwähnt wurde, deutlich höher war. Sehr oft wird die begrenzte Dauer der Wirksamkeit betont.

Fluat: Auch hier schwanken die Urteile, wobei die positiven überwiegen. Eine wiederholte Tränkung wird auch hier empfohlen.

Leinölfirnis: Alle 28 Urteile lauten günstig. Damit schneidet diese Substanz am erfolgreichsten ab. Ein Problem stellte die bereits erwähnte Verfärbung der Steinober-fläche dar, die allerdings relativ schnell wieder verschwand. Da die Schutzwirkung aber gleichermaßen abnahm, wurde dringend eine regelmäßige Erneuerung des Anstrichs angeraten.

Wachslösungen: Eine Beurteilung ist in den meisten Fällen nicht erfolgt. Die Wiederholung der Behandlung wird auch hier für notwendig erachtet.

Zu den übrigen Produkten wird kein Urteil abgegeben, da die Anzahl der betreffenden Objekte zu gering ist. Lediglich Wasserglas wird ein wechselnder Erfolg bescheinigt.

.

²² RATHGEN/KOCH (1934; 43-62)

²³ Vergl. S.27

Auch nach Auswertung aller Fragebögen schienen auf Seiten der Kommission noch deutliche Unsicherheiten zu bestehen, da weitere Tränkungsversuche an alten und neuen Bauwerken angekündigt wurden. Es wird deshalb auch nicht erwähnt, welche Behandlungen letztlich für die eingangs genannten Denkmäler in Betracht gezogen wurden.

3 Untersuchungen der vier am häufigsten verwendeten Steinschutzmittel

3.1 Vorbemerkungen

Die anfangs geplante Beschränkung auf die Untersuchung der historischen Festigungsmaßnahmen bzw. der betreffenden Objekte erwies sich schon zu Beginn der Recherche als
unzureichend. Angesichts sehr unterschiedlicher Erhaltungszustände und Schadensbilder
stellte sich eine Frage als die zentrale heraus: Welche Schäden sind auf eine ganz natürliche
Verwitterung und welche auf die Konservierungsmaßnahme zurückzuführen oder ist
möglicherweise sogar eine Schutzwirkung festzustellen?

Nur wenn es gelingen sollte, jene Verwitterungsprozesse abzugrenzen, die auch ohne eine Behandlung des Steins stattgefunden hätten, wären am Ende wirklich aufschlußreiche Informationen zu erwarten. Das bedeutet, daß eine genauere Betrachtung der typischen Schadensphänomene vor allem des am häufigsten verwendeten Cottaer Sandsteins unerläßlich ist. Zudem erschien die Durchführung eigener Versuche notwendig, um weitere Informationen als Interpretationshilfe zu gewinnen.

Die oft sehr komplexen Vorgänge im Bereich geschädigter Steinteile lassen leider nur allzu oft keine einfachen Erklärungen zu. Ein sehr schönes Beispiel für diesen Umstand sind die Untersuchungen an der Wappengalerie im Schloß Hartenfels zu Torgau²⁴.

Dort konnte eine Wachsbehandlung eindeutig nachgewiesen werden. Wie sich aber schließlich herausstellte, waren die beobachteten Schäden keineswegs allein auf die Wachsbehandlung zurückzuführen, sondern vielmehr auf eine durch den Einsatz ungeeigneter Mörtel verursachte Salzbelastung. Hier zeigt sich, daß die Klärung solcher auf den ersten Blick nicht erkennbaren Zusammenhänge zwar prinzipiell möglich aber zugleich äußerst schwierig ist. Voraussetzung sind immer geeignete naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden, die sowohl aufwendig als auch kostenintensiv sein können.

22

²⁴ SIEDEL/SCHLÜTTER/PFEFFERKORN/JULING (1993; 296-306)

3.1.1 Cottaer Sandstein – Eigenschaften und Verwitterung

Ein großer Teil der um 1905/06 beurteilten Objekte wurde in Cottaer Sandstein gefertigt, was die Beliebtheit dieses Materials in Sachsen wiederspiegelt. Gerade auf Grund seines feinkörnigen und weichen Gefüges wird die Cottaer Varietät für Bildhauerarbeiten den anderen zum Teil deutlich härteren Elbsandsteinen bis heute vorgezogen. Dafür müssen leider auch die längst bekannten Nachteile dieses Steins in Kauf genommen werden. Die für den Bildhauer sehr angenehmen Bearbeitungseigenschaften sind leider nur die Kehrseite einer hohen Verwitterungsanfälligkeit, die wiederum auf Bindemittel und Mineralbestand zurückzuführen ist. Auch bei den heute noch erhaltenen Objekten dominiert der Cottaer Sandstein, weshalb dieser bei der notwendigen Untersuchung gesteinsbedingter Schadensursachen bzw. typischer Schadensbilder im Vordergrund steht.

Der Name dieser Varietät stammt von der Ortschaft Cotta, die im südlich von Pirna gelegenen Abbaugebiet liegt. Allerdings gab es bis in die erste Hälfte dieses Jahrhunderts mehrere Steinbrüche in diesem Gebiet, weshalb Cottaer Sandstein eher ein Oberbegriff ist. Aus sehr heterogenen horizontalen und vertikalen Schichten ergibt sich eine ganze Reihe unterschiedlicher Gesteine. Aus diesem Grund ist es schwierig, allgemeingültige Aussagen zu treffen. In jedem Falle handelt es sich um einen feinkörnigen, kieselig/tonig gebundenen Sandstein, der seine typische fädige Bänderung eingelagerten Kohlehäutchen verdankt. Die Farbe kann je nach Herkunft zwischen grau und gelb bzw. ocker liegen.

In den Kornzwickeln ist ein sehr feines Zwischenmittel (Pelit)²⁵ eingelagert. Je mehr davon vorliegt, desto schwächer ist die eigentliche Kornbindung. Der hohe Pelitanteil der Cottaer Sandsteine bewirkt also deren geringe Festigkeiten. Im Vergleich mit dem wesentlich härteren Postaer Elbsandstein ergibt sich folgendes Bild²⁶:

Druckfestigkeit Cottaer: 37,4 N/mm² Postaer: 52,4 N/mm²
Biegefestigkeit Cottaer: 4,1 N/mm² Postaer: 6,3 N/mm²

Die vergleichsweise kleinen Poren bewirken eine geringe kapillare Steighöhe, wodurch sich Feuchte z.B. im Sockelbereich auf ein kleineres Gebiet konzentriert. Der hohe Sättigungsbeiwert von 0,81 bis 0,84 führt dazu, daß Cottaer Sandstein nur bedingt verwitterungsbeständig ist²⁷. Die damit zusammenhängende Frostverwitterung führt laut Grunert zu

²⁵ GRUNERT (1986; 129)

²⁶ Werte laut Materialprüfanstalt Dresden 1992

²⁷ GRUNERT (1986; 112)

einem verstärkten Absanden an der Oberfläche. Eine große Gefahr stellt der falsche Einbau der Steine dar. Liegt die Schichtung parallel zur Außenfläche, können ganze Schichten abgesprengt werden, da die dünnen Kohlehäutchen mehr Wasser aufnehmen und somit bei Frost stärker wirken. Die Frostanfälligkeit äußert sich nicht zuletzt darin, daß Cottaer Sandstein bis heute nur außerhalb der Frostperiode gewonnen wird und die Brüche im Winter mit Abraum abgedeckt werden.

Eine ähnlich zerstörende Wirkung können die sich nahe der Oberfläche anreichernden Minerale zeigen. An deren Bildung sind sowohl Bestandteile des Steins als auch von außen eindringende Substanzen beteiligt. Die Schäden zeigen sich vor allem in einem flächigen Absanden, narbiger Zerstörung bis Wabenverwitterung²⁸ und einer Krustenbildung, die zunächst die Konturen verunklärt und sich später mit mehreren Kornlagen ablöst.

Da um 1900 wesentlich mehr Steinbrüche in der Cottaer Umgebung existierten als heute, unterlagen vermutlich die physikalischen Eigenschaften der dort gewonnenen aber stets als Cottaer Sandstein bezeichneten Gesteine größeren Schwankungen, was schließlich zu sehr abweichenden Verwitterungsformen führen kann. Bei der Betrachtung zahlreicher Objekte aus Cottaer Sandstein, von denen keine Behandlungsmaßnahmen bekannt sind, fielen im wesentlichen zwei verschiedene Verwitterungsformen auf. Die erste entspricht in etwa den zuvor genannten Erscheinungen. Die zweite dagegen zeigt eine sehr dünne Schalenbildung von ca. 1mm Stärke (Abb.1; S.25). Die meist patinierte Oberfläche löst sich dann in unterschiedlich großen Bereichen. Die darunterliegende neue Oberfläche erscheint relativ glatt und kaum entfestigt.

Die Annahme, daß dies die Folgen einer nicht erfaßten Konservierungsmaßnahme sind, erscheint auf Grund des häufigen Auftretens eher unwahrscheinlich. Möglicherweise handelt es sich um eine besondere Gesteinsvarietät. Dafür spricht die Tatsache, daß beide beschriebenen Verwitterungsformen nie deutlich nebeneinander an einem Objekt zu beobachten waren. Ein Erklärungsversuch mit verschiedenen Bearbeitungsverfahren kann ebenfalls nicht überzeugen, da die Schalen zwar meist auf geschliffenen Oberflächen zu beobachten sind, dort an anderen Objekten aber wiederum andere Phänomene wie Absanden oder alveolare Verwitterung auftreten. Dieses Problem kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die Kenntnis dieser verschiedenen Schäden muß aber in die Untersuchung der behandelten historischen Objekte einbezogen werden, um falsche Schlußfolgerungen zu den Steinschutzmitteln zu vermeiden.

²⁸ siehe Borna, Grab Fam. Rost S.31

Bereits an dieser Stelle wird deutlich, auf welch unsicheres Terrain man sich begibt bei dem Versuch, "normale" Schäden von jenen zu unterscheiden, die auf eine Steinbehandlung zurückzuführen sind. Das einzige Indiz für eine Schädigung durch die Steinbehandlung kann nur eine Schalenbildung an der Steinoberfläche sein, die über das hier beschriebene Maß hinausgeht. Allerdings müßte dann der Zusammenhang zur Behandlung mit geeigneten Analyseverfahren belegt werden.



Abb.1: Dünne Schalen an einem unbehandelten Cottaer Sandstein

3.1.2 Untersuchungen historischer Steinkonservierungsmaßnahmen

Mit dem Ziel einer aussagefähigen Statistik sollten möglichst alle heute noch existierenden Objekte aufgesucht werden, zumal von Anfang an zu erwarten war, daß ein sehr großer Teil aus den verschiedensten Gründen für eine Untersuchung nicht mehr zur Verfügung steht. Einen Überblick über das Ergebnis der Recherche soll die folgende Tabelle geben:

	Testalin	Fluat	Leinöl	Wachs	Σ
gesamt	49 35%	43 31%	28 20%	20 14%	140 100%
zu weit enfernt	1	2	4	0	7 5%
zu ungen. Angaben	8	12	17	1	38 27%
Verlust	15	9	3	10	37 26%
ungeeignet	8	10	1	2	21 15%
bedingt geeignet	3	4	0	1	8 6%
besonders geeignet	4 / 2*	6 / 4*	2 / 1*	3 / 1*	15 11%
besuchte Objekte	11	18	3	5	40 29%

Tab.1: Statistik zu den Objekten

Zur Erklärung der Kriterien sei kurz angemerkt, daß es sich bei den ungeeigneten meist um später restaurierte oder überfaßte Objekte handelt, die heute eine Untersuchung unmöglich machen. Als bedingt geeignet wurden die Fälle bezeichnet, die eine spätere Erhaltungsmaßnahme vermuten lassen, welche aber nicht eindeutig nachweisbar ist oder wo in seltenen Fällen für die Region untypische Steine verwendet wurden, die die Auswertung auf Grund mangelnder Vergleichsmöglichkeiten erheblich erschwert hätte. Bei den als besonders geeignet eingeschätzten Denkmälern handelt es sich also in der Regel um Objekte aus Sandstein (meist Elbsandstein), die auf Grund ihres derzeitigen Zustands keine Hinweise auf eine später erfolgte Restaurierungs- bzw. Konservierungsmaßnahme liefern. Unter die Kategorie "zu ungenaue Angaben" fielen zum größten Teil nicht näher bezeichnete Grabsteine. Zusammen mit den Verlusten sind das 75 Fälle, mehr als 50%, die für weitere Untersuchungen nicht in Frage kamen. So betrachtet, kann die geringe Ausbeute von 15 besonders geeigneten Objekten kaum überraschen. Etwas enttäuschend ist dagegen, daß für Leinöl und Wachs nur jeweils ein Objekt aus Cottaer Sandstein zur Verfügung steht.

^{*} davon Cottaer Sandstein

Bereits Rathgen und Koch²⁹beklagen reichlich 20 Jahre nach Veröffentlichung des Berichts, daß viele der behandelten Steine nicht mehr auffindbar waren. Dennoch sind deren Beobachtungen sehr aufschlußreich, besonders weil Rathgen sehr genau wußte, worauf es bei
der Beurteilung von Schäden ankommt. Diese ausführlicheren Kommentare finden an
späterer Stelle bei der Untersuchung der einzelnen Objekte Beachtung. Die folgende
Tabelle gibt nur eine sehr grobe Gegenüberstellung der Urteile von 1907 bzw. 1929 wieder:

	Anzahl	Urteil 1907		Urteil 1929	
	1929	gut	schlecht	gut	schlecht
Testalin	21	76%	24%	24%	76%
Fluat	16	88%	12%	44%	56%
Leinöl	7	86%	14%	43%	57%
Wachs	7	100%		43%	57%

Tab.2: Bewertung des Erfolgs der Maßnahmen 1907 und 1929

Die Unzulänglichkeiten einer gut/schlecht Beurteilung liegen natürlich auf der Hand. Dennoch ist interessant, daß sich der Zustand sehr vieler Steine schon nach zwei Jahrzehnten deutlich verschlechtert zu haben schien. Die Frage ist, inwiefern Rathgens Blick kritischer war als der der Gutachter von 1907. Spätestens an dieser Stelle wird deutlich, daß auch die Beobachtungen von Rathgen und Koch nur vage Anhaltspunkte liefern, was eine genauere Betrachtung der Steinschutzmittel und der bereits erwähnten für heutige Untersuchungen besonders geeigneten Objekte erforderlich macht.

3.2 Testalin

3.2.1 Zusammensetzung und Wirkungsweise

Die Wirkung des Testalins beruht auf der Reaktion zweier organischer Komponenten. Dabei handelt es sich zum einen um die wässrige Lösung des basischen Aluminiumhydroxyddiacetats, auch als essigsaure Tonerde aus der Medizin bekannt. Chemisch betrachtet ist es das Aluminiumsalz der Essigsäure bzw. dessen wässrige Lösung.

Als zweite Komponente dient eine Seife der Ölsäure. Etwas präziser ausgedrückt ist das das Kaliumsalz dieser ungesättigten Fettsäure. Um aber mit dem Aluminiumacetat

²⁹ RATHGEN/KOCH (1934; 43)

reagieren zu können, muß diese Seife vorher gelöst werden. In der entsprechenden Literatur³⁰ wird in diesem Zusammenhang von einer alkoholischen Seifenlösung gesprochen, wobei der Grund dafür unklar ist, da Kalium- und Natriumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren durchaus wasserlöslich sind. Entweder war es Unkenntnis, was eher unwahrscheinlich erscheint, oder man versuchte mit einer alkoholischen Lösung ein besseres Eindringen zu erreichen.

Bei der Reaktion wird also die lösliche Kaliumseife in die wasserunlösliche Aluminiumseife umgewandelt. Als Nebenprodukt entsteht Kaliumacetat, das laut Rathgen und Koch³¹ durch das Regenwasser ausgewaschen werden soll.

$$\begin{array}{lll} 3C_{17}H_{35}COOK + (HO)Al(O\text{-}CO\text{-}CH_3)_2 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_3Al + 2CH_3\text{-}COOK + KOH \ (1) \\ Kaliumsalz \ d. & Aluminiumhydroxid- & Aluminiumsalz & Kaliumacetat & Kalium- \\ \ddot{O}ls\ddot{a}ure & diacetat & d. \ddot{O}ls\ddot{a}ure & hydroxid \\ \end{array}$$

Da die historischen Quellen zu diesem Verfahren nur sehr unzureichende Informationen liefern, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob neben dem Kaliumoleat auch andere



Abb.2: Ausgangsstoffe des Testalin u. Reaktionsprodukt

-

³⁰ RATHGEN/KOCH (1934; 1)

³¹ RATHGEN/KOCH (1934; 1)

Alkaliseifen Verwendung fanden, wobei auf Grund der guten Löslichkeit nur die Natriumseife eine entsprechende Alternative dargestellt haben dürfte.

Die Reaktion verläuft sehr schnell unter Bildung des deutlich sichtbaren weißen Fällungsprodukts (Abb.2; S.28). Nach dem Verdunsten der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein weißes leicht gelbliches Pulver. Die Beschaffenheit dieses Endprodukts läßt kaum auf eine den Stein stabilisierende Wirkung schließen. Erreicht wird mit dem Testalin also ausschließlich eine Porenfüllung, die im besten Fall wasserabweisende Eigenschaften besitzt. Das Zusammenbringen der beiden Komponenten erfolgte in der Praxis einfach durch einen mehrfachen wechselnden Auftrag mit dem Pinsel, wobei auf Grund der sofort stattfindenden Reaktion ein zu starker Auftrag vermieden werden sollte. Möglicherweise dadurch verursachte sichtbare Veränderungen der Steinoberfläche wurden auch auf einem Fragebogen der Kommission erwähnt.

3.2.2 Entwicklung, Technologie, Erfahrungen

Leider wurde das Testalin in fast allen Veröffentlichungen entweder völlig ignoriert oder so knapp abgehandelt, daß heute kaum verläßliche Informationen zur Verfügung stehen. Hier wird ein ganz entscheidender Mangel der Berichte der Kommission von 1907 deutlich, nämlich daß den Mitteln selber kaum Beachtung geschenkt wurde. Deren Zusammensetzung bzw. Wirkungsweise wird völlig verschwiegen.

Aus diesem Grund ist gleichfalls eine genauere Datierung der ersten Testalinanwendungen unmöglich. Es kann aber angenommen werden, daß bereits ab der Mitte des 19. Jahrhunderts zumindest ähnliche Verfahren Anwendung fanden. Ein Beispiel ist das sogenannte Sylvesterverfahren, das sich vom Testalin nur darin unterscheidet, daß anstelle des Aluminiumacetats Alaun eingesetzt wurde. Dieses Verfahren wird schon 1861 erstmalig erwähnt³². Die älteste Testalinbehandlung, die 1905/06 in Sachsen registriert wurde, stammt dagegen aus dem Jahr 1887, was allerdings vorherige Maßnahmen nicht ausschließt.

Angesichts der wenigen das Testalin betreffenden Erkenntnisse ist es ein sehr glücklicher Umstand, daß Rathgen dieses Mittel in seine Versuche mit Steinerhaltungsmitteln³³

_

³² HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998; 20-21)

³³ RATHGEN (1910) & (1913) & (1914) & (1916) & RATHGEN/KOCH (1934)

einbezieht, und das immerhin bis 1934. Die nachweisliche Anwendung dieses Verfahrens über nahezu fünf Jahrzehnte zeigt, daß es eine nicht zu unterschätzende Rolle auf dem Steinschutzmittelmarkt spielte. Allerdings fällt Rathgens Urteil³⁴ 1928 nicht zuletzt auf Grund seiner eigenen Erfahrungen zurückhaltend aus: Das Testalin "...verschließt die Poren zum größten Teil und läßt Wasser nicht in den Stein eintreten. Nach meinen Versuchen ist diese Wirkung nicht von längerer Dauer."

Rathgens langjährige Verwitterungstests bringen in Bezug auf das Testalin leider keine klaren Ergebnisse, auch wenn es nach sechsjähriger Lagerungszeit für gelben Cottaer Sandstein erstaunlich gut abschneidet, der Gewichtsverlust der behandelten Prismen also geringer war als der der unbehandelten Steine. Einige Jahre später wurden aber nur noch schlechte Resultate erzielt, die eine längere Wirksamkeit fast ausschlossen.

Auch Rathgens Begutachtung der 1905/06 in Sachsen erfaßten Objekte läßt das Testalin im Vergleich zu den anderen Substanzen negativ abschneiden. Hier hat sich binnen 24 Jahren die Zahl der mit gut beurteilten Denkmäler auf ein Drittel verringert.

Testalin wurde zumindest zu Beginn dieses Jahrhunderts von der Industrie für die Zwecke des Steinschutzes zur Verfügung gestellt. Darauf läßt Rathgens Äußerung³⁵ von 1928 schließen, daß Testalin im Handel nicht mehr erhältlich wäre.

Es fällt auf, daß das Testalin tatsächlich nur in Sachsen und Preußen (Rathgen) in umfangreichere Untersuchungen einbezogen wurde. Inwiefern diese Tatsache wirklich auf eine regional begrenzte Popularität zurückzuführen ist, ist aus heutiger Sicht nicht mehr befriedigend zu klären und muß deshalb Spekulation bleiben.

³⁴ RATHGEN (1928; 255)

³⁵ RATHGEN (1928; 255)

3.2.3 Untersuchung um 1900 behandelter Objekte

• Borna, Grabmal der Fam. Rost

Dieses Grabmal befindet sich in Borna ca. 30 km südlich von Leipzig an der nördlichen Mauer des Friedhofs. Das Grab ist zweifellos in Anlehnung an Ägyptische Architektur als etwa 5 x 4 m großer Pylon mit einem erhöhten Mittelteil, zwei begrenzenden seitlichen Pfeilern sowie zwei Schrifttafeln gestaltet. Die Inschriften und die Datierung der Behandlung weisen daraufhin, daß das in Cottaer Sandstein gefertigte Grabmal 1903 im fast



Abb.3: Borna, Grabmal Fam. Rost, Gesamtansicht von Süden

frischen Zustand mit Testalin getränkt wurde. Dabei muß es sich laut Gutachter um mehrere Tränkungsversuche gehandelt haben. 1905 wird ein guter Erfolg bescheinigt. Das Grab erscheint widerstandsfähiger, wasserabweisend und leichter zu reinigen.

Rathgen³⁶ beobachtet 1929 schon erste Verwitterungserscheinungen. Er berichtet von starken Magnesiumsulfatausblühungen und Stellen, an den beiden Pfeilern, die wie "ausgenagt" aussehen, was er mit dem bis 1929 vorhandenen Efeubewuchs in Verbindung bringt. Der Stein sei allerdings an den erwähnten Stellen durchaus fest.

³⁶ RATHGEN/KOCH (1934; 44)

Mit dieser Beschreibung deutet Rathgen in weiten Teilen den heutigen Zustand an. Dieses Objekt weist von den hier untersuchten Bauten den eindeutig schlechtesten Zustand auf. Die Originaloberfläche ist großflächig abgewittert und nur im unteren Bereich des Mittelteils zusammenhängend erhalten. Auffällig ist die starke wabenartige Verwitterung mit bis zu 10 cm tiefen Löchern vor allem an den Pfeilern und um die Schriftplatten herum (Dia4). Eine nennenswerte Schalenbildung ist nur noch in Resten an den Pfeilern zu erkennen. Sichtbare Salzausblühungen oder Krusten sind dagegen nicht mehr erkennbar. Lediglich in einem ca. 5 cm tief ausgewitterten Loch konnte eine kleine Salzablagerung festgestellt werden. Zur genaueren Untersuchung des Objekts wurden von einer der wenigen noch vorhandenen Schalen mit originaler Oberfläche Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt (Abb.4). Dabei wird deutlich, daß es sich hier um einen Cottaer Sandstein mit einem hohen Anteil feinster toniger Bestandteile handelt³⁷.

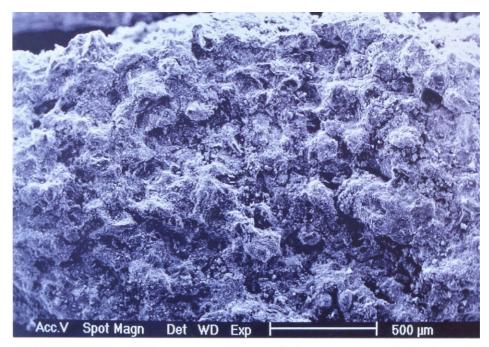


Abb.4: Borna, Grabmal Fam. Rost, REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Schale

32

³⁷ Vergl. S.23

Diese Tatsache ist ein Hinweis auf einen Stein mit verminderter Festigkeit, da dieser tonige Feinstanteil die festere Bindung zwischen den Quarzkörnern eher behindert.

Ein weiteres Ziel dieser Untersuchung war es, mögliche Rückstände der Testalinbehandlung zu erkennen. Diese Hoffnung erwies sich allerdings als unbegründet. Im Gefüge waren keinerlei Strukturen zu erkennen, die gesteinsfremden Stoffen zuzuordnen wären. Die entsprechende EDX-Analyse konnte ebenfalls keine neuen Erkenntnisse liefern, da vom Testalin nur das Aluminium eindeutig nachgewiesen werden kann, aber genau dieses Element in den Tonmineralen des Gesteins enthalten ist.

Interessant ist die Tatsache, daß hier erhöhte Magnesium- und Schwefelanteile festgestellt wurden, was Rathgens Feststellung einer Magnesiumsulfatbelastung bestätigt. Eine weitere Untersuchung galt der Wasseraufnahme der Originaloberfläche im Vergleich zu zurückgewitterten Bereichen (Dia 6). Die mürbe Beschaffenheit sowie die kraterartige Struk-

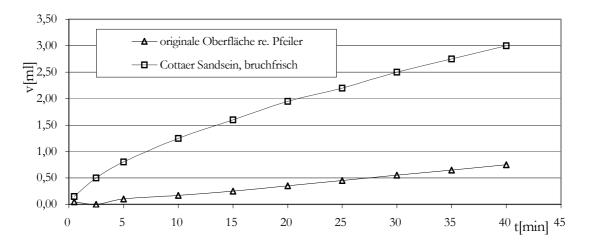


Abb.5: Wasseraufnahme, Borna, Grab Fam. Rost

tur der verwitterten Flächen machten eine Messung der Wasseraufnahme dort unmöglich. Im Vergleich zum bruchfrischen Cottaer Sandstein scheint die Originaloberfläche deutlich verdichtet, auch wenn die unterschiedliche Herkunft der Steine einen direkten Vergleich erschwert. Bezogen auf die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen muß angenommen werden, daß nicht Reste der Behandlungsmaßnahme die Ursache dafür sind, sondern andere Ablagerungen. Die Heftigkeit und Tiefe der Verwitterungsschäden läßt einen Zusammenhang zur Testalintränkung unzutreffend erscheinen. Im extremsten Fall konnte diese unter Umständen den Beginn der Verwitterung beschleunigen aber keinesfalls allein Lochfraß verursachen, der bis in Tiefen von 10 cm reicht. Vielmehr kommt der seit

mindestens 1929 beobachteten hohen Salzbelastung eine wesentliche Bedeutung zu, die bei dem hier verbauten Stein geringerer Festigkeit mit einem hohen Tonanteil sicher zu den extremen Schäden führen konnte.

• Eibau, Grabmal Th. Krampf

Das 1898 oder 1899 errichtete Grabmal befindet sich auf dem älteren Teil des Friedhofs der in der Oberlausitz gelegenen Gemeinde Eibau. Das Baumaterial ist ein weißgrauer schlesischer Sandstein aus der Gegend um Herzogswaldau. Verglichen mit dem Cottaer Elbsandstein ist dieses Material poröser und scheinbar fester. Die zweimalige Testalinbehandlung erfolgte unmittelbar nach Fertigstellung des Wandgrabes im Herbst 1899. Das Grab ist etwa 2,5 x 2,5 m groß und gliedert sich in einen Sockelbereich, drei darüber-

liegende Felder mit Schriftplatten und einen nach oben abschließenden Architrav.



Abb.6: Eibau, Grab Th. Krampf, Gesamtansicht von Osten

Rathgens Urteil von 1929 lautet wie folgt³⁸: "Größtenteils ziemlich stark zersetzt, sandet stark ab. Eine Mittelplatte und frei in die Luft ragende Teile meistens fest." Zudem wird der auf diesem Friedhof gerne angewandte Bleiweißanstrich als schädlich eingeschätzt.

34

³⁸ RATHGEN/KOCH (1934; 51)

Der aktuelle zustand ist relativ schlecht aber noch deutlich besser als der des Bornaer Grabmals der Fam. Rost. Auf Grund der andersartigen Steinzusammensetzung unterscheiden sich auch die Verwitterungsformen deutlich. Es dominieren wie bereits von Rathgen festgestellt sandende Flächen und solche mit alveolarer Verwitterung, die wie ausgewaschen erscheinen (Dia 8). Schalen sind eher selten und nur im unteren Sockelbereich zu finden. Diese Beobachtung ist deshalb bedeutsam, weil das Absanden weniger auf eine Verdichtung der Oberfläche hindeutet, sondern eher eine allmähliche Entfestigung einzelner Kornlagen vermuten läßt, was das Testalin zunächst entlasten würde. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde auch an diesem Objekt die Wasseraufnahme unterschiedlicher Stellen gemessen. Dazu gehörten neben einer intakten, leicht patinierten

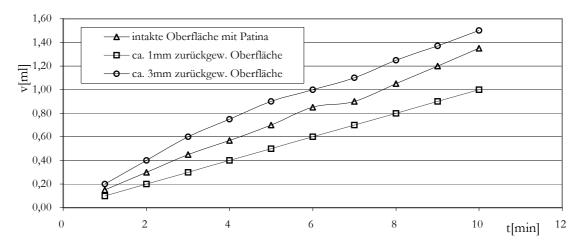


Abb.7: Wasseraufnahme, Eibau, Grab Th. Krampf

Oberfläche zwei unterschiedlich tief zurückgewitterte Stellen. Die Streuung der einzelnen Werte ist an diesem Objekt vergleichsweise gering (Abb. 7). Außerdem liegt die Wasseraufnahme der Originaloberfläche (W-Wert³⁹ 1,63 kg/m²·h^{-0,5}) nicht unter, sondern zwischen denen beider abgewitterten Stellen (W-Werte 0,89 und 2,94 kg/m²·h^{-0,5}). Aus diesem Grund kann eine im Vergleich zu diesen sandenden Stellen deutlich verdichtete Oberfläche nicht festgestellt werden. Da Testalin aber normalerweise stark hydrophobierend wirkt⁴⁰, muß angenommen werden, daß im Oberflächenbereich keine wirksamen Testalinreste mehr vorhanden sind. Eine schädigende Wirkung der Tränkung am Beginn des Verwitterungsprozesses erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da Rathgen schon 1929 vom Absanden

³⁹ der W-Wert charakterisiert die pro Zeiteinheit und Fläche aufgenommene Wassermenge

35

⁴⁰ Vergl. S.80

aber nicht von Schalen berichtet. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es sich bei den hier auftretenden Schäden um "normale" Verwitterungserscheinungen handelt, die höchstwahrscheinlich nicht mit der 1899 erfolgten Testalinbehandlung zusammenhängen.

3.3 Fluate

3.3.1 Zusammensetzung und Wirkungsweise

Der Begriff Fluate ist die Abkürzung für Fluorosilikate, das heißt die wasserlöslichen Salze der Fluorokieselsäure der allgemeinen Formel M^I₂[SiF₆], wobei M^I für ein einwertiges Metall steht⁴¹. Die für den Bautenschutz am häufigsten eingesetzten Salze sind die Magnesium-, Aluminium-, Blei- und Zinkfluate.

Die Wirkung der Fluate war zunächst vorrangig für alle kalzitisch gebundenen Materialien vorgesehen, was mit deren Eigenschaften zusammenhing. Neben der Kieselsäure bildet sich dabei in Anwesenheit von Kalzium das beständige Fluorit (Flußspat). Die Reaktion in einem z.B. mit Mg-Fluat behandelten Kalkstein läuft in etwa nach folgender Gleichung ab⁴²:

$$3MgSiF_6 + 6CaCO_3 \rightarrow 6CaF_2 + 3MgF_2 + 3SiO_2 + 6CO_2$$

$$Mg-Fluat Kalkstein Fluorit Mg- Kiesel- Kohlen$$

$$(Flußspat) Fluorid säure dioxid$$

$$(2)$$

Von beiden entscheidenden Reaktionsprodukten wurde auf Grund der im Vergleich zum Kalziumcarbonat (3) höheren Mohs'schen Härte⁴³ (Fluorit 4 und Kieselsäure 7) eine festigende Wirkung erwartet. Auch das in der Mineralogie als Sellait bezeichnete MgF₂ soll laut Hauenschild⁴⁴ ein unlösliches und sehr festes Mineral sein. Die Reaktionen der anderen Fluate laufen fast nach dem gleichen Prinzip ab.

Etwas anders ist dagegen die Wirkungsweise der Fluate beim Einsatz an Materialien ohne nennenswerte kalzitische Bestandteile. Dies trifft unter anderem auch für die in Sachsen verwendeten Elbsandsteine zu. Um hier eine entsprechende Wirkung zu erzielen, ist eine

⁴³ JUBELT (1970, 96, 128, 206)

⁴¹ RÖMPPLEXIKON CHEMIE Bd. 2 (1997, 1367)

⁴² HAUENSCHILD (1913, 12)

⁴⁴ HAUENSCHILD (1913, 12)

Vorbehandlung mit einem sogenannten Avantfluat notwendig gewesen. Hinter diesem Begriff verbirgt sich nichts anderes als eine gewöhnliche Wasserglaslösung, die vor der Fluatierung aufgetragen wurde. Ziel war es dabei, die zur Bildung beständiger Mineralien notwendigen Substanzen in die Steinoberfläche einzubringen. Beim Einsatz von Aluminiumfluat und Natronwasserglas würde folgende Reaktion ablaufen⁴⁵:

$$6\text{Na}_{2}\text{SiO}_{3} + \text{Al}_{2}\text{Si}_{3}\text{F}_{18} + 9\text{H}_{2}\text{O} \rightarrow (\text{NaF})_{12}\text{Al}_{2}\text{F}_{6} + 9\text{H}_{2}\text{SiO}$$
Wasser- Aluminium- Wasser Kryolith Kiesel-
glas fluat säure

An der Reaktion sind folglich nur gesteinsfremde, nachträglich eingebrachte Substanzen beteiligt. Bei dem Kryolith handelt es sich um ein relativ beständiges allerdings mit einer Mohs'schen Härte von 2,5 bis 3 eher weiches Mineral⁴⁶.

Anstelle des Aluminiumfluats wurde in Sachsen häufiger das Magnesiumfluat verwendet, was zweifellos mit einer entsprechenden Empfehlung Hauenschilds für Cottaer Sandstein zusammenhängt⁴⁷. Eine Vorbehandlung mit Kaliwasserglas würde hier zu folgender Reaktion führen:

$$\begin{array}{lll} 6 \text{K}_2 \text{SiO}_3 & + & 3 \text{MgSiF}_6 \rightarrow & 12 \text{KF} + & 3 \text{MgF}_2 + & 9 \text{SiO}_2 \\ \text{Kali-} & \text{Mg-Fluat} & \text{Kalium-} & \text{Mg-} & \text{Kiesel-} \\ \text{Wasserglas} & & \text{fluorid} & \text{fluorid} & \text{säure} \\ \end{array}$$

Diese Reaktion weist durchaus Ähnlichkeiten mit jener der Mg-Fluatbehandlung auf Kalkstein auf⁴⁸. Allerdings entsteht hier anstelle des stabilen Fluorits das leicht lösliche Kaliumfluorid. Die festigende Wirkung dürfte bei kalkfreien Steinen folglich geringer ausfallen als bei kalzitisch gebundenen.

Es ist dennoch schwierig, die Wirkung der Fluatbehandlungen gerade bei quarzitisch bzw. tonig gebundenen Sandsteinen zu beurteilen. Die Tatsache, daß Bestandteile des Steins nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt sind, ist dabei sicher von Nachteil. Unklar ist aber auch, inwiefern die neu entstandenen Minerale in der Lage sind, die Gesteinspartikel stärker aneinander zu binden. Die kristalline Struktur der beteiligten Substanzen läßt

⁴⁷ HAUENSCHILD (1913; 26)

⁴⁵ HAUENSCHILD (1913; 13)

⁴⁶ JUBELT (1970; 159)

⁴⁸ siehe Gleichung (2) Seite 36

zumindest erwarten, daß dies mehr oder weniger der Fall sein könnte.

Zweifellos spielte beim Einsatz von Fluaten auch der Gedanke an eine Wasserabdichtung der Gesteinsoberfläche eine große Rolle, da durch die Bildung neuer Mineralien immer auch eine Verstopfung der Poren erreicht wurde. Zudem dürfte bei einer Vorbehandlung mit Wasserglas die Menge bzw. Konzentration der Lösungen eine entscheidende Rolle spielen. Nur wenn die Mengen beider Ausgangsstoffe aufeinander abgestimmt sind, ist eine optimale Reaktion mit einer nahezu vollständigen Umsetzung zu erwarten.

Verarbeitet werden die Fluate immer in wässrigen Lösungen genauso wie das Wasserglas. Hauenschild empfiehlt für den konkreten Fall des Cottaer Sandsteins einen einmaligen Auftrag mit ca. 8%iger Wasserglaslösung und zwei darauffolgenden Mg-Fluatanstrichen mit 25%iger Lösung⁴⁹.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß in seltenen Fällen auch erfolgreiche Vorfluatierungen mit einfachem Kalkwasser beschrieben wurden. Auf Grund der geringen Löslichkeit von Kalk sind hier allerdings Zweifel angebracht, die außerdem durch später beschriebene Versuche⁵⁰ bestätigt werden. Ein Gemisch aus Kalkwasser und Mg-Fluatlösung gab keiner-

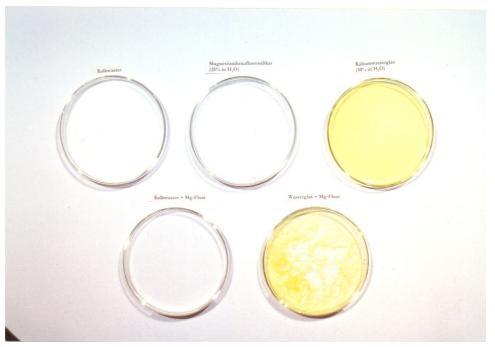


Abb.8: Ausgangsstoffe (Wasserglas, Kalkwasser, Mg-Fluat) und Reaktionsprodukte

_

⁴⁹ HAUENSCHILD (1913; 26, 35)

⁵⁰ siehe S. 71

lei Hinweise auf eine chemische Reaktion. Weder war das Entweichen von Kohlendioxid zu beobachten, noch unterschieden sich die nach dem Verdunsten des Wassers entstandenen Salzkristalle von denen der aus reiner Mg-Fluatlösung gebildeten Blindprobe. Beim Vermischen von Wasserglas und Mg-Fluat entstand dagegen sofort eine gelartige Substanz, die nach dem Verdunsten des Wassers weiße pulvrige Kristalle bildete.

Die Wirkung der Fluate setzt also ähnlich wie beim Testalin unmittelbar nach der Applikation ein (Abb.8, S.38).

Der unbestreitbare Vorteil der Fluate liegt im Vergleich zu vielen anderen seinerzeit üblichen Steinkonservierungsmitteln in der Art der wirksamen Stoffe, die verhältnismäßig beständig sind und somit auch länger wirken können.

3.3.2 Entwicklung, Technologie, Erfahrungen

Glücklicherweise erscheinen bereits unmittelbar nach den ersten Anwendungen der Fluate für den Bautenschutz entsprechende Veröffentlichungen, so daß auch heute noch zahlreiche Informationen zur Verfügung stehen. Ein Grund für die günstige Quellenlage ist die industrielle Herstellung der Fluate und deren europaweiter Vertrieb, da die Hersteller bestrebt waren, den Kunden über die Produkte aufzuklären. Dabei reicht die Qualität z.B. der Hauenschildschen Broschüre⁵¹ weit über die einer reinen Werbeschrift hinaus.

Die Salze der Fluorokieselsäure dürften schon länger bekannt gewesen sein, als sie das erste Mal gezielt für die Konservierung mineralischer Baustoffe eingesetzt wurden, was mit einiger Sicherheit um 1880 der Fall war.

Die danach rasch steigende Akzeptanz der Fluate in Denkmalpflegerkreisen ist eng mit dem Wirken von L. Keßler und H. Hauenschild verbunden. Die von Hauenschild gegründete gleichnamige G.m.b.H. übernahm in Deutschland auf lange Zeit den Vertrieb der auch als Keßlersche Fluate bezeichneten Produkte. Später wurden die Fluate auch unter der Bezeichnung Lithurin verkauft.

Die Palette der angebotenen Produkte war sehr breit. Neben Substanzen zur Natursteinkonservierung existierten auch solche zur Behandlung von Mörtel, Beton und Terrakotten sowie zur Herstellung von Kunststein. Außerdem wurde nicht ausschließlich eine Festigung angestrebt. Mit Eisen-, Chrom- und Kupferfluaten standen auf Grund deren

-

⁵¹ HAUENSCHILD (1913)

Eigenfarbe vielversprechende Anstrichsysteme zur Verfügung. Zur Reinigung von Steinoberflächen wurde ein sogenanntes Ravalfluat angeboten.

Die folgenden Betrachtungen sollen sich aber auf die zur Konservierung der Steinoberflächen genutzten Aluminium-, Zink- und Magnesiumfluate konzentrieren.

Zunächst lag der Schwerpunkt zweifellos auf der Festigung von Kalksteinen, da die hier erzielten Erfolge kaum angezweifelt wurden. 1913 erwähnt die Hauenschild G.m.b.H. in ihrer Firmenschrift⁵² die Möglichkeit, Sand- und Tuffsteine erfolgreich zu behandeln. Dabei wird die Zusammensetzung des Avantfluats wohlweislich verschwiegen, da an gleicher Stelle das Wasserglas als für den Stein höchst schädlich beschrieben wird.

Sicher sind die durchweg positiven Wertungen von Seiten des Herstellers mit einiger Zurückhaltung zu beurteilen. Dennoch erscheinen die zur Beweisführung durchgeführten Laborversuche glaubwürdig. Die deutlichen Nachweise der Wirksamkeit entsprechen vielen unabhängigen Versuchen. Daß die mit Fluaten gemachten Langzeiterfahrungen zumindest bei Sandstein⁵³ nicht so euphorisch ausfielen, läßt erneut die Vermutung zu, daß nicht selten die Verarbeitung zu wünschen übrig ließ. So brachten Versuche des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie⁵⁴ 1905 folgende Ergebnisse für mit Magnesiumfluat behandelte Sandsteine: Die Wasseraufnahme verringerte sich um ca. 40% und die Abnutzbarkeit gegenüber einer Schleifscheibe nahm deutlich ab. Wo könnte also die scheinbar verborgene Schwäche dieses Verfahrens liegen? Es ist zu vermuten, daß auch in diesem Fall die unbefriedigende Eindringtiefe der Tränkungssubstanzen eine entscheidende Rolle spielt. Das war sicher kein dem Mittel zuzuschreibendes Problem sondern vielmehr der unzureichenden Applikationsmethode geschuldet. Ein zwei- oder dreifacher Pinselauftrag kann ein Eindringen nur im Bereich weniger Millimeter gewährleisten. Die Verdichtung einer sehr dünnen Oberflächenschicht könnte wiederum Schäden wie eine beschleunigte Schalenbildung erklären. Diese Vermutung kann an dieser Stelle keinesfalls bewiesen werden, sollte aber im folgenden Beachtung finden.

In Anbetracht der erst zum Ende des 19. Jahrhunderts einsetzenden Verwendung der Fluate lassen die ersten Berichte über dabei gewonnene Erfahrungen einige Jahre auf sich warten. So traut sich Fröde⁵⁵ 1910 noch kein Urteil zu. Moormann⁵⁶ kritisiert drei Jahre

⁵² HAUENSCHILD (1913; 25-28)

⁵³ hier sind ausschließlich nicht kalzitisch gebundene Sandsteine gemeint

⁵⁴ HAUENSCHILD (1913; 23-24)

⁵⁵ FRÖDE (1910; 25-31)

⁵⁶ MOORMANN (1913; 86)

später die unvollständige Wasserabweisung der Fluate, was das Abblättern der Oberfläche bewirken kann. Diesen für Moormann negativen Aspekt bewertet Rathgen⁵⁷ dagegen als positiv: "Der Vorteil der Fluatierung gegenüber Harz- und Öllösungen besteht darin, daß das Fluat eine chemische Veränderung und Härtung der Oberfläche bewirkt, ohne die Poren des Steins zu verschließen. Man kann daher Steine auch fluatieren, wenn sie etwa im Innern noch nicht ganz trocken sind, da der Feuchtigkeit der Ausgang nicht versperrt wird." Nur zwei Jahre später fällt sein Urteil allerdings so aus: "....sie [die Fluate] haben die zuerst auf sie gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt, wenn sie auch in gewissen Fällen, z.B. bei Steinen, die nur äußerlich abpulvern, aber im Innern noch gesund sind, wirksam sein können." Diese scheinbar widersprüchlichen Meinungen hängen mit Rathgens Langzeitversuchen⁵⁸ mit verschiedenen Steinschutzmitteln zusammen. Insgesamt enttäuschen hier die Resultate der Fluate tatsächlich, besonders was die Behandlung von Kalkstein betrifft. Interessant ist dagegen, daß Rathgen gerade bei Cottaer Sandstein mit Magnesiumfluat überdurchschnittlich gute Wirkungen erzielte.

Aus diesem Grund bietet sich an dieser Stelle ein Blick auf die 1907 in Sachsen registrierten Erfahrungen an. Die Urteile sind auch hier überwiegend positiv, wobei die ältesten Behandlungen gerade 10 Jahre zurücklagen, so daß große Schäden auch am unbehandelten Stein nicht zu erwarten waren. Rathgens Begutachtung dieser Objekte⁵⁹ brachte zwar bessere Ergebnisse als Testalin, die aber mit denen des Leinöls bzw. Wachs' vergleichbar waren. Die Zahl der als gut erhalten eingeschätzten Denkmäler hatte sich zwischen 1907 und 1929 etwa halbiert. Eine Bestätigung der von Hauenschild prophezeiten Erfolge kann auch das nicht gerade sein. An gleicher Stelle wertet Rathgen Langzeitversuche an preußischen Gebäuden mit Testalin, Szerelmey⁶⁰ und Fluat aus. Auch dabei konnte sich Fluat nicht von den anderen Mitteln positiv abheben, sondern schnitt eher durchschnittlich ab. Nur in 16% aller Fälle war der Zustand der fluatierten Steine nach etwa 10 Jahren besser als der der unbehandelten. Etwas, was möglicherweise für die Fluate spricht, ist die Dauerhaftigkeit der Wirkung. Die dazu gemachten Aussagen von Hauenschild⁶¹ werden von Rathgen zumindest etwas bestätigt. Am Ende seiner Kleinversuche mit mittlerweile 1650 Prismen zeigte sich 1934, daß die Fluate in der Rangliste der erfolgreichen Tränk-

_

⁵⁷ RATHGEN (1926; 58-59)

⁵⁸ RATHGEN (1916; 349-352)

⁵⁹ RATHGEN/KOCH (1934; 59)

⁶⁰ Paraffinhaltiges Produkt

⁶¹ HAUENSCHILD (1913)

ungsmittel nach etwa 6 Jahren das Szerelmey vom zweiten auf den dritten Rang verdrängen und sich hinter dem Leinöl einordnen. Ein Beweis ist das sicherlich nicht, aber im Vergleich zu anderen Mitteln lassen die Reaktionsprodukte der Fluate eine länger anhaltende Wirkung erwarten.

Neben der Frage der richtigen Verarbeitung stellt sich gerade bei den Fluaten die Frage der auf den Stein abgestimmten Zusammensetzung. Dabei ist die Wahl eines geeigneten Fluates genauso wichtig wie die Konzentration der Salzlösung und die bereits erwähnte Abstimmung der applizierten Mengen von Wasserglas und Fluat. Diese schwierigen Fragen zu klären, war dem Anwender damals sicherlich nicht möglich. Zwar bestand von Seiten des Herstellers das Angebot, anhand eingeschickter Proben das optimale Verfahren herauszufinden, aber inwiefern das tatsächlich geschah, ist nicht bekannt.

Auf Grund der sehr verschiedenen Zusammensetzung der Gesteine und der komplexen Schadensmechanismen kann ein und dieselbe Fluatbehandlung unter Umständen sehr unterschiedliche Wirkungen hervorrufen. Deshalb greifen gerade aus heutiger Sicht Pauschalurteile zu den Fluatbehandlungen zu kurz, um diese als gutgemeinten aber erfolglosen Versuch abzutun.

3.3.3 Untersuchung um 1900 behandelter Objekte

• Schwarzenberg, Postgebäude

Das heute noch als Post genutzte Gebäude wurde etwa 1902 fertiggestellt und noch im gleichen Jahr mit Mg-Fluat behandelt. Der große Backsteinbau weist gotisierende Merkmale auf, vor allem an zwei Giebeln, den Fenstern und zwei Pfeilern an der Westseite. Im wesentlichen sind genau diese Bauteile in Cottaer Sandstein ausgeführt. Der Zustand ist insgesamt gut, wobei die erwähnten Pfeiler im unteren Bereich stark geschädigt sind. Da Fenstergewände, -stürze und Sohlbänke und die Giebel außer einer leichten Patina keine Schäden zeigen und zudem kaum erreichbar sind, beschränken sich die folgenden Untersuchungen auf die beiden Pfeiler. Beide Pfeiler stützen die Ecken eines Vorbaus, der als Eingangsbereich dient und reichen in eine Höhe von etwa 5 m. Die verwitterte Zone betrifft aber nur die unteren 2-3 m. In großen Bereichen ist eine fortgeschrittene alveolare Verwitterung bis zu 10 cm tief zu beobachten. Die Oberfläche sandet an diesen Stellen ab.



Abb.9: Schwazenberg, Post, Ansicht von Südosten

Deutlich seltener sind Stellen mit einer dünnen Schalenbildung, deren Stärke 1 mm kaum überschreitet. Dieses Schadensbild ähnelt damit sehr dem an späterer Stelle beschriebenen des Grabmals Schulz und Biesolt in Meißen⁶². Auch hier liegt in den betreffenden Bereichen eine Patina vor. Zur Untersuchung der Schalenstruktur wurde eine geeignete Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dabei zeigt sich ein Unterschied zur auf die gleiche Weise untersuchten Grabmal Rost in Borna⁶³. Der tonhaltige Feinstanteil scheint insgesamt geringer, da mehr Quarzkörner aus diesem herausragen. Laut Grunert⁶⁴ bewirkt das eine höhere Festigkeit. Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Schädigung der beiden Objekte wird diese Annahme bestätigt, da der vermeintlich weichere Stein in Borna viel stärker zerstört ist. Was die REM-Aufnahme (Abb.10; S.44) aber nicht zeigt, sind Hinweise auf Reste der Fluatbehandlung. Es finden sich keine Ablagerungen, die als gesteinsfremd erkennbar wären. Auch die EDX-Analyse kann hier keine Hinweise liefern. Zwar finden sich geringe Magnesiumanteile sowie Kalium und Natrium als mögliche Reste der Wasserglasvorbehandlung, doch können alle drei Elemente auch auf andere Weise in den Stein gelangt sein wie z.B. durch Mörtel oder Salze. Der entscheidende Nachweis von

⁶² Vergl. S. 46

⁶³ Vergl. S.31

⁶⁴ GRUNERT (1986; 90-103)

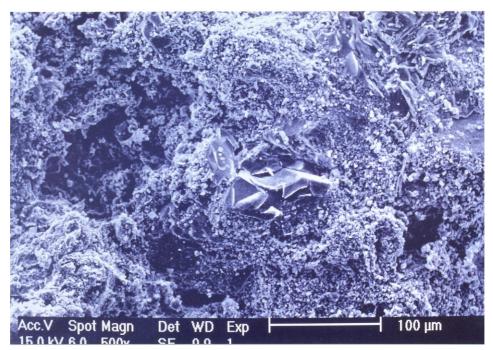


Abb.10: Schwarzenberg, Post, REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Schale

Fluor gelingt leider nicht. Zudem muß darauf hingewiesen werden, daß die Schäden an den Pfeilern auf eine Salz- und Feuchtebelastung aus dem Baugrund schließen lassen.

Um festzustellen, wie stark die Oberfläche verdichtet ist, wurde die Wasseraufnahme an verschiedenen Stellen gemessen (Abb.11; S.45). Eine Messung erfolgte an einem Steinblock, der weder Patina noch Schalen aufwies (Stein 1). An der intakten Oberfläche ist keine Verdichtung zu erkennen, da die Wasseraufnahme hoch ist und in etwa der eines bruchfrischen Cottaer Sandsteins entspricht. Die Messung einer verwitterten Stelle an diesem Stein war auf Grund des extremen Absandens unmöglich. Sehr wahrscheinlich ist hier die Wasseraufnahme aber nicht geringer. Die Messung bestätigt somit für diesen Stein die fehlende Schalenbildung.

Anders verhält es sich an einem anderen Stein mit Patina und Schalen (Stein 2). Hier ist die Wasseraufnahme auf der intakten und der zurückgewitterten Oberfläche nahezu gleich aber jeweils sehr niedrig. Allerdings lag die beschädigte Fläche nur ca. 1mm unter der intakten. Eine tiefer liegende Stelle konnte ebenfalls wegen des starken Absandens nicht gemessen werden. Die in Versuchen festgestellte Verringerung der Wasseraufnahme durch eine Fluatierung ist aber wesentlich schwächer⁶⁵. Die Verdichtung muß also noch andere

-

⁶⁵ Vergl. S.80-82

Ursachen haben, wobei mineralische Ablagerungen am wahrscheinlichsten sind. Die sehr unterschiedlichen Beobachtungen an den beiden Steinen läßt zudem vermuten, daß an diesem Objekt verschiedene Sandsteine der Cottaer Varietät verbaut wurden.

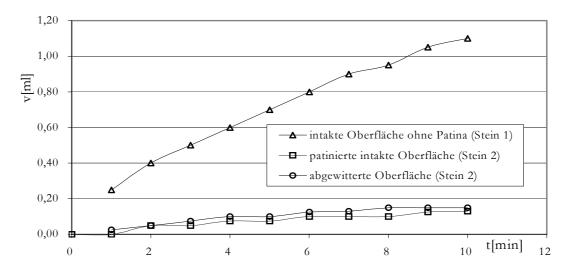


Abb.11: Schwarzenberg, Post, Wasseraufnahme

Abschließend muß festgestellt werden, daß der Nachweis von Resten der Fluatierung nicht gelang. Die Schalenbildung kann durchaus mit von der Maßnahme verursacht sein, wahrscheinlicher sind dafür aber Salzablagerungen verantwortlich. Allein die Fluatierung hat die Schäden mit Sicherheit nicht hervorgerufen, da weite Teile des Objekts in einem sehr guten Zustand sind. Zudem deutet die in eine große Tiefe reichende alveolare Verwitterung auf von der Fluatierung unabhängige Prozesse hin.

• Meißen, Grabmal der Fam. Schulz und Biesolt

Das Grab befindet sich auf dem städtischen Friedhof in Meißen. Gebaut wurde es etwa 1899 oder kurz davor. Die Fluatierung erfolgte nämlich in jenem Jahr auf den laut Fragebogen neuen Stein. Auch hier ist das Baumaterial Cottaer Sandstein.

Das Grabmal umfaßt eine in Stein gerahmte mächtige Bronzeplatte mit bekrönendem Giebel, zwei Stufen und zwei gedrungene seitliche Säulen. Außerdem ist die mit Putzquaderung versehene Ziegelmauer auf der Mauerkrone mit Cottaer Sandstein abgedeckt.

Die Beobachtungen von 1905 beschränken sich darauf, daß eine Strukturveränderung des Steins nicht zu beobachten sei sondern lediglich eine leichte Verdunklung. Diese hat sich bis heute weiter verstärkt, so daß das gesamte Grabmal schwarzgrau erscheint. Dabei handelt es sich aber nicht um eine Kruste sondern eine Patina. Der Gesamtzustand kann

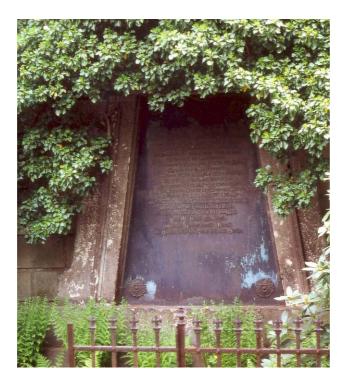


Abb.12: Meißen, Grab Fam. Schulz und Biesolt, Gesamtan-Ansicht von Westen

durchaus als gut bezeichnet werden. Fast einzige Schadensform ist eine merkwürdige Schalenbildung. Merkwürdig vor allem wegen Stärke und Beschaffenheit (Abb.13). Die max. 1 mm starken Schalen wirken fest und spröde und lösen sich dadurch sehr groß-



Abb.13: Schale auf der Oberseite einer Stufe

flächig. Damit ist der Prozeß der Schalenbildung hier noch auffälliger und ausgeprägter als an der Schwarzenberger Post. Dennoch weisen beide Objekte Material und Verwitterung betreffende Ähnlichkeiten auf. Offensichtlich handelt es sich ebenfalls um einen Cottaer Sandstein mit hohem Anteil kieseliger Bindungen. Die Frage ist auch hier, was genau zu den extrem dünnen Schalen geführt hat. Auf den ersten Blick kommt natürlich die Fluatierung in Frage, vorausgesetzt es wurde bei der im Winter vorgenommenen Tränkung nur eine geringe Eindringtiefe erreicht. Dagegen spricht allerdings, daß in der Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Schale vom Postgebäude in Schwarzenberg bei ähnlichen Schäden keine Ablagerungen im Gestein zu erkennen sind. Dazu kommen unzählige höchstwahrscheinlich unbehandelte Objekte in Meißen, Varnsdorf und vor allem auf dem katholischen Friedhof in Dresden, die eine vergleichbare Verwitterung aufweisen. Um die zu erwartende Verdichtung der Oberfläche einschätzen zu können, wurden

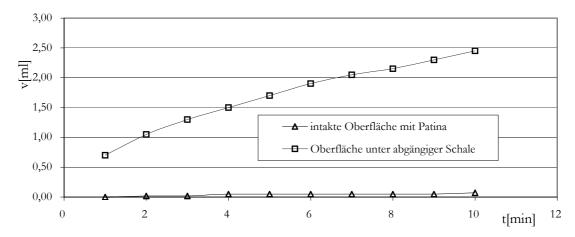


Abb.14: Meißen, Grab Fam. Schulz u. Biesolt, Wasseraufnahme

Messungen der Wasseraufnahme durchgeführt (Abb.14 u. Dia 13/14). Beide Meßreihen weichen deutlich voneinander ab. Die originale Oberfläche nimmt kaum Wasser auf (W-Wert 0,17 kg/m²·h-0,5). Die abgewitterte Fläche dagegen hat eine für Cottaer Sandstein deutlich erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit (W-Wert 7,97 kg/m²·h-0,5). Offensichtlich weichen beide Werte von denen des "gesunden" Steins ab. Diese Feststellung zeigt aber leider nur die sichtbare Schalenbildung von einer anderen Seite, ohne neue Erkenntnisse zu den Ursachen zu liefern. Das bereits erwähnte Problem sehr unterschiedlicher Verwitterungsformen des Cottaer Sandsteins⁶⁶ erscheint zu komplex, um hier umfassend behandelt zu werden. Aus diesem Grund ist es kaum möglich, anhand der vorliegenden

66 Vergl. S.24

Informationen die Ursachen der an diesem Objekt erkennbaren Schäden zu erkennen. Auch kann eine schädigende Wirkung der Fluatierung nicht ausgeschlossen werden. Es darf aber nicht vergessen werden, daß der Gesamtzustand des Grabmals bei Berücksichtigung des Alters sowie des Materials erstaunlich gut ist. Insofern kann in keinem Fall von einer Schädigung durch die Behandlung die Rede sein.

3.4 Leinöl

3.4.1 Zusammensetzung und Wirkungsweise

Das Leinöl zählt zweifellos zu den ältesten Steinkonservierungsmitteln, da es schon sehr lange nicht nur als Bindemittel aus der Tafelmalerei, sondern auch als Anstrichsystem z.B. auf Stein bekannt war.

Die dafür entscheidende Eigenschaft des Leinöls ist seine Fähigkeit, einen festen Film zu bilden. Dazu sind auch andere Öle in der Lage, die aber auf Grund zu schnellen Trocknens⁶⁷ und ihrer Herkunft in Europa keine größere Bedeutung erlangten.

Die trocknenden Öle sind genau betrachtet Fette mit Schmelzpunkten unterhalb der Raumtemperatur. Diese Eigenschaft ist wiederum auf den hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen⁶⁸. Beim Leinöl sind das vor allem:

Ölsäure:
$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

Linolsäre: $CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH$
 $= CH - (CH_2)_7 - COOH$

Linolensäure:
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2$$

$$- CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

In den Ölen liegen diese Fettsäuren allerdings nicht in reiner Form vor, sondern sind mit Glycerol verestert, weshalb man auch von Glyceriden spricht. Bei der Veresterung wird aus Carbonäure und Alkohol Wasser abgespalten. Allgemein läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:

-

⁶⁷ SCHRAMM/HERING (1995; 92)

⁶⁸ STREITWEISER/HEATHCOCK/KOSOWER (1994; 554-556)

Die Prozesse, die zur Trocknung des Ölfilmes führen, sind auch heute noch nicht restlos aufgeklärt. Es ist aber weitestgehend unbestritten, daß Sauerstoff aus der Luft die Doppelbindungen der Glyceride aufspaltet, sich dort anlagert und somit zu einer Vernetzung oder Polymerisation der einzelnen Glyceridketten führt. Belegt wird dieser Prozeß durch eine deutliche Massen- und Volumenzunahme des Films während der Trockenphase, die mehrere Jahrzehnte andauern kann. Leinöl nimmt dabei bis zu 28% seines Eigengewichts an Sauerstoff auf, was sich in der Runzelbildung des Films äußert⁶⁹. Allerdings beginnen danach Abbauprozesse, die den Leinölfilm schrumpfen lassen. In der Malerei wird das dabei entstehende Rißsystem als Krakelee bezeichnet. Beide Erscheinungen sind auch für die Beurteilung von Leinöltränkungen von entscheidender Bedeutung. So werden sich die Porenräume möglicherweise mit der Zeit langsam wieder vergrößern, was besonders beim Vergleich der Wasseraufnahmefähigkeit eines frisch behandelten Steins mit der eines schon mehrere Jahre bewitterten berücksichtigt werden muß. Dieser Rückgang der Hydrophobie bedeutet aber keinesfalls, daß kein Leinöl mehr vorhanden ist.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß ähnlich wie in der Malerei auch auf dem Gebiet der Steinkonservierung in der Regel kein reines sondern schon verschiedenartig vorbehandeltes Leinöl verwendet wurde. Wurde das Leinöl sowohl durch Erhitzen als auch durch den Zusatz von Siccativen anoxidiert bzw. anpolymerisiert, handelt es sich um einen Leinölfirnis. Fand dagegen nur das Erhitzen statt, spricht man vom sogenannten Standöl. Diese Produkte unterscheiden sich vom reinen Leinöl durch eine beschleunigte Filmbildung. Zudem ist die Konsistenz meist zäher und die Färbung intensiver, weshalb der Firnis oft erwärmt oder verdünnt auf den Stein aufgetragen wurde. Die in der älteren Literatur verwendete Terminologie ist oft sehr ungenau. Es kann aber vermutet werden, daß auch in den Fällen, wo nur von Leinöl die Rede ist, häufig Leinölfirnis verwendet wurde.

⁶⁹ SCHRAMM/HERING (92-93)

3.4.2 Entwicklung, Technologie, Erfahrungen

Das Leinöl wird bereits seit der Antike als Bindemittel in der Malerei angewendet. Die Grundlage für die Nutzung als Steinimprägnierung war aber zweifellos der Ölfarbenanstrich im Außenbereich. Neben der primären ästhetischen Wirkung wurde als nützlicher Nebeneffekt auch ein gewisser Steinschutz erwartet. Gleichzeitig offenbarten die Ölfarbenanstriche aber auch immer ihre Nachteile. Rissige Farbschichten und hinterfeuchtete Bauteile führten zu verheerenden Schäden wie z.B. am Dresdner Zwinger. Es war also naheliegend, diese störenden Effekte einzudämmen, indem man von einem auf der Gesteinsoberfläche aufliegenden Farbfilm zu einer in den Stein eindringenden Tränkung mit reinem Leinöl bzw. Leinölfirnis überging. Es ist denkbar, daß dabei auch gestalterische Aspekte eine Rolle spielten, da die Steinsichtigkeit der Fassaden populärer wurde.

In etwa ab 1815 wird das Leinöl häufiger als Steinschutzmittel erwähnt, wenn auch noch oft in Mischverbindungen. Laut Drexler⁷⁰geriet das Leinöl um die Jahrhundertwende wieder in Vergessenheit, was aber kaum glaubhaft scheint, da dem zahlreiche Veröffentlichungen und Versuchsreihen aus dieser Zeit widersprechen. Rathgen gibt für Leinöl zunächst nur Verarbeitungshinweise⁷¹. Der Stein sollte vor allem sauber und absolut trocken sein. Für eine befriedigende Eindringtiefe rät er zu einer Verdünnung mit Benzin oder Petroläther im Verhältnis 1Teil Öl: 3Teile Lösungsmittel. Die Leinöltränkung ist seiner Meinung nach nicht für helle Kalksteine zu empfehlen, da eine Gelbfärbung entstehen kann.

Stois beschreibt 1933 Versuche⁷² u.a. mit reinem Leinöl, auf 60°C erhitzt, mit einer 50%igen wässrigen Leinölemulsion und mit einer 30%igen Lösung von Leinölstandölextrakt. Alle Mittel wurden dreimal aufgetragen. Bei dem beprobten Stein handelte es sich um Abacher Grünsandstein. Um eine mögliche Festigung der Probekörper feststellen zu können, wurden vier Wochen nach der Tränkung die Zugfestigkeiten gemessen. Dabei zeigte sich, daß die Zugfestigkeit proportional zur Eindringtiefe des Mittels war. Danach wurde der Versuch im Freien fortgesetzt, wobei die anfängliche Verdunklung rasch abnahm, weil der Ölfilm an der Oberfläche wahrscheinlich abwitterte. Nach 32 Monaten wurden starke Treibsprünge und Rißbildungen an der Oberfläche beobachtet. Auch die

⁷⁰ DREXLER (1929; 44)

⁷¹ RATHGEN (1926; 59)

⁷² STOIS (1933; 2-10)

erneute Messung der Zugfestigkeit brachte eher schlechte Ergebnisse. Stois Fazit fällt aus diesem Grund ziemlich ratlos aus: "Eine restlos befriedigende Erklärung für die beobachteten Zerstörungserscheinungen durch Leinöl scheint mir in Anbetracht der noch mangelnden Kenntnisse von den Bindemitteln der Sandsteine wie der komplizierten kolloidphysikalischen Vorgänge, denen der Leinölfilm unter dem Einfluß der Feuchtigkeit im Gestein ausgesetzt ist, zur Zeit kaum möglich."

Stois äußert hier bereits den Verdacht, daß die Feuchte ein Anquellen des Leinölfilmes bewirken kann. Er zitiert dazu A. Eibner, der 1920 auf den "irrigen Analogieschluß" hinwies, Ölfilme seien hydrophob, nur weil es die Öle sind. Die sogenannte Hydrophilie ist zu dieser Zeit ein ständiger Streitpunkt.

1936 veröffentlicht Zahn⁷³ seine Erfahrungen mit Leinöl am Regensburger Dom, wo vor allem Glaukonitsandstein verbaut wurde. Zunächst berichtet er nicht ganz ohne Stolz, daß gigantische Mengen Leinöl verarbeitet wurden, insgesamt 3000 kg für 3600 m².

Auf Grund einer durchschnittlichen Eindringtiefe von 10 bis 15 mm sei der Stein auch noch nach kleineren Abplatzungen geschützt. Nach 10 Jahren wird der Zustand behandelter Flächen als gut eingeschätzt, wobei wahrscheinlich in Anspielung auf das Quellvermögen des Ölfilms ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß kaum Feuchtebelastung vorlag. Auch in diesem Fall war die Verdunklung der Oberfläche nach drei Jahren verschwunden. Mit den Worten "Doch besitzen wir offenbar im Leinöl und seinen Abarten Mittel, die obwohl sie mehr oder weniger selbst der Verwitterung unterliegen, imstande sind, bei gewissen Steinarten den Fortschritt der Verwitterung wenigstens auf Jahre hinaus Einhalt zu gebieten." fällt Zahns Urteil wesentlich positiver aus, als das von Stois.

Die extremen Gegensätze in den vorherrschenden Meinungen zum Leinöl werden sehr deutlich in dem Disput zwischen Rathgen und Tucholski die Restaurierung der Wappengalerie von Schloß Hartenfels zu Torgau betreffend. Im Gegensatz zu Rathgen lehnte Tucholski ein Leinöltränkung mit folgenden Worten strikt ab:⁷⁴

"Was die Behandlung mit Konservierungsmitteln und das Tränken mit Wachs oder Leinöl betrifft, so möchte ich im vorliegenden Falle entschieden davon abraten. Wenn auch eine wasserabweisende Oberfläche schützend das Wasser abhält, so verhindert sie auch zugleich das Verdunsten von Feuchtigkeit, welche von unten aufsteigt oder von anderer Seite in das

⁷³ ZAHN (1936; 1-10)

⁷⁴ SIEDEL/SCHLÜTTER/PFEFFERKORN/JULING (1993; 298)

Innere des Steins eindringt. Diese innere Feuchtigkeit wird bei Frost die ganze imprägnierte Schicht absprengen. Für eine vollständige Durchtränkung wird aber kein Verfahren die hinreichende Gewähr bieten... . Verfahren, die im Laboratorium erprobt sind und sich draußen 5 oder 10 Jahre bewährt haben, beweisen eigentlich gar nichts."

Eine interessante Ergänzung zu Zahns Erfahrungen am Regensburger Dom sind die Untersuchungen Drexlers⁷⁵. Er fertigte Dünnschliffe getränkter Steine an mit der Erkenntnis, daß die Porenwände getränkter Steine ausgekleidet schienen, ohne die Poren vollständig zu verschließen. Diese Tatsache erscheint besonders wichtig, da man oft voreilig davon ausging, daß bei der Tränkung ein ähnlicher Porenabschluß entsteht wie bei einem Ölfarbenanstrich. Diese Ansicht zeigt sich in extremer Form bei H. Schmid, der einer der entschiedensten Gegner des Leinöls war⁷⁶: "Das Leinöl ist ein tückischer Geselle, der jahrelang ganz unschuldig erscheint bis endlich seine gefährlichsten Seiten sich offenbaren." Schmid beklagt vor allem die Hydrophilie, Versprödung und Rißbildung des Leinölfilms. Der anschließende Verweis auf Ölfarbenanstriche und deren schädigende Wirkung erscheint wenig plausibel zumal im weiteren recht abenteuerliche Argumente folgen, die bis in die Antike zurückreichen. Die Auseinandersetzung zum Leinöl wird immer schärfer geführt und hinterläßt den Eindruck, als entwickle sich dieses Mittel zum Reizthema der Konservatoren. So äußert Schmid in Anspielung auf Zahns positive Erfahrungen am Regensburger Dom⁷⁷:

" Der Gedanke, mit irgendeinem Mittel, mag es sein, was es will, einen ganzen Dom zum Beispiel anzustreichen, zeugt von einer geradezu kindlichen technischen Auffassung."

Die zunehmende Polarisierung bewirkt, daß persönliche Erfahrungen immer weniger relativiert werden. Diese sehr hitzige Diskussion wird besonders in der Zeitschrift "Denkmalpflege und Heimatschutz" von 1929 deutlich. Die offensichtliche Akzeptanz Rathgens in Fachkreisen bringt ihm den Auftrag ein, einen schlichtenden Schlußaufsatz zu formulieren⁷⁸, der dann tatsächlich sehr neutral ausfällt. Eine Veränderung des Leinölfilms mit der Zeit muß nicht automatisch den Stein zerstören. Er hält das Leinöl für durchaus geeignet, den Zerfall aufzuschieben.

Zum Schluß sollen noch kurz die von der Sächsischen Kommission erfaßten Urteile erwähnt werden. Das Leinöl schneidet dabei recht gut ab vergleichbar mit den Fluaten.

⁷⁵ DREXLER (1929; 43-45)

⁷⁶ SCHMID (1929; 46-48)

⁷⁷ SCHMID (1929; 48)

⁷⁸ RATHGEN (1929; 51-52)

Nach Rathgens Begutachtung 1929 hatte sich die Anzahl der mit gut bewerteten Objekte im Vergleich zu 1907 genau halbiert. Auch dieses Ergebnis ist mit dem der Fluate vergleichbar⁷⁹.

3.4.3 Untersuchung um 1900 behandelter Objekte

• Sebnitz, Kriegerdenkmal

Dieses Denkmal wurde für die Gefallenen des Deutsch-Französischen Krieges von 1871 ein Jahr später errichtet. Es handelt sich dabei um einen Obelisk auf einem Sockel. Die Seitenflächen des Sockels sind mit Schrift versehen. Der Fuß des Obelisk sowie dessen Seitenflächen sind mit plastischen Ornamenten bzw. Symbolen geschmückt.



Abb.15: Sebnitz, Kriegerdenkmal, Ansicht von Nordosten

⁷⁹ siehe Tab.2, S.27

Das verwendete Steinmaterial ist Cottaer Sandstein. Im Sommer 1872 also wahrscheinlich unmittelbar nach der Fertigstellung wurde das Denkmal zweimal mit reinem heißen Leinölfirnis getränkt. Das Ergebnis wurde 1905 auf dem Fragebogen mit zufriedenstellend beschrieben. Von Rathgen/Koch liegt leider keine Einschätzung zu diesem Objekt vor. Insgesamt ist der Zustand des Denkmals gut, was einzelne Verwitterungserscheinungen nicht ausschließt. Im oberen Bereich des Obelisk ist an allen Seiten eine deutliche Patina zu beobachten. Darunter schließt ein Bereich mit leichter alveolarer Verwitterung an. An den Schriftplatten befindet sich zu großen Teilen noch originale Oberfläche, wobei hier die Verwitterung in Form kleiner Löcher, Risse und Ausbrüche deutlich fortschreitet. Die größten Schäden sind Ausbrüche an allen vier Seiten des Profils oberhalb des Sockels. Eine Schalenbildung ist dagegen ausschließlich am untersten Profil des Sockels erkennbar. Die Schalendicke beträgt etwa 2-3 mm (Dia 16). Eine Probe aus diesem Bereich wurde mittels Infrarotspektroskopie analysiert (Abb.16).

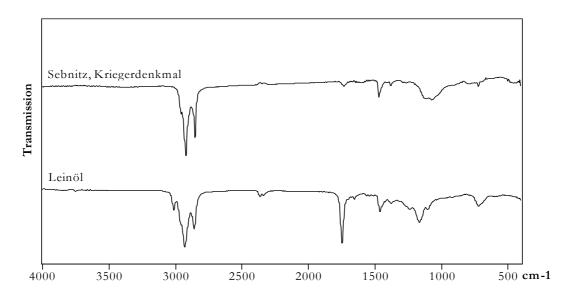


Abb.16: Sebnitz, Kriegerdenkmal, IR-Spektrum vom Eluat einer Schale und von reinem Leinöl

Die Anordnung der Banden zeigt deutliche Übereinstimmungen. Allerdings sind genauso Unterschiede vor allem in der Ausprägung der Banden festzustellen. Diese sind möglicherweise mit den Veränderungen zu erklären, denen der Leinölfilm unterliegt. Außerdem muß die unterschiedliche Zusammensetzung von Leinöl und Leinölfirnis berücksichtigt werden. Insofern liefert das Spektrum sehr deutliche Hinweise auf Reste von Leinöl oder verwandten Substanzen. Offensichtlich wurde das Denkmal nach der ersten

Tränkung farbig gefaßt, wobei weder der Zeitpunkt noch nähere Angaben zum verwendeten Bindemittel bekannt sind. Kleine Farbschollen in vielen Bereichen deuten auf einen Anstrich des gesamten Objekts hin. Ein Einfluß dieser Maßnahme auf die durchgeführten Untersuchungen ist leider nicht völlig auszuschließen.

Zur Beurteilung des Wasseraufnahmevermögens der originalen Oberfläche wurden intakte Stellen und bereits tiefer abgewitterte Bereiche untersucht (Abb.17 u. Dia 17/18).

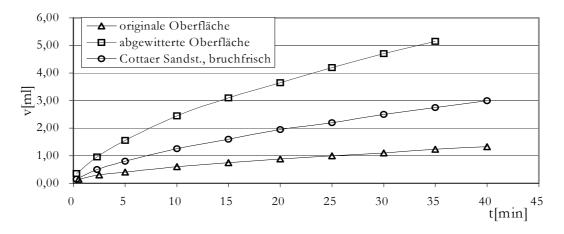


Abb.17: Wasseraufnahme, Sebnitz Kriegerdenkmal und Vergleichsprobe

Die Ergebnisse zeigen eine verdichtete originale Oberfläche mit einem W-Wert von 2,45 kg/m²·h⁻-0,5, die damit deutlich weniger Wasser aufnimmt als der bruchfrische Stein (W-Wert 4,47 kg/m²·h⁻-0,5). Die etwas mürbe Oberfläche der Ausbruchstelle hat mit einem W-Wert von 6,92 kg/m²·h⁻-0,5 erwartungsgemäß die höchste Wasseraufnahme. Dafür können aber auch andere Ursachen in Frage kommen wie zum Beispiel mineralische Ablagerungen. Sichtbare Salzanreicherungen konnten allerdings an diesem Objekt nicht beobachtet werden.

Die vorliegenden Beobachtungen und Untersuchungen liefern somit keinen Beweis für Schäden, die in irgendeiner Weise mit der Leinölfirnistränkung zusammenhängen. Da die Schäden aber in Anbetracht des Alters und verglichen mit anderen unbehandelten Objekten aus Cottaer Sandstein eher als gering bis durchschnittlich eingeschätzt werden können, erübrigt sich ohnehin eine derartige Ursachenzuweisung. Vielmehr besteht die Möglichkeit, daß die Tränkung von 1872 tatsächlich konservierend gewirkt hat. Hier stellt sich die Frage nach der Dauerhaftigkeit der Behandlung. Sollte das Infrarotspektrum tatsächlich Reste des Leinölfirnis zeigen, wäre das ein Indiz für eine längere Haltbarkeit, als bisher angenommen wurde. Leider steht heute kein weiteres mit Leinöl getränktes Objekt

aus Cottaer Sandstein zur Verfügung, das unter Umständen die hier nur vage formulierten Vermutungen bestätigen könnte.

• Elsterberg, Dietzel'sches Erbbegräbnis

Bei diesem Objekt handelt es sich um ein 1889/1890 errichtetes Mausoleum. Einzige behandelte Bauteile sind die vier Säulen aus Rotem Mainsandstein. Diese wurden unmittelbar nach Aufstellung mit warmen Leinöl getränkt. 1905 wird die Maßnahme als unbedingt erfolgreich bezeichnet. Rathgen erwähnt 1934 aber bereits ein starkes Absanden der

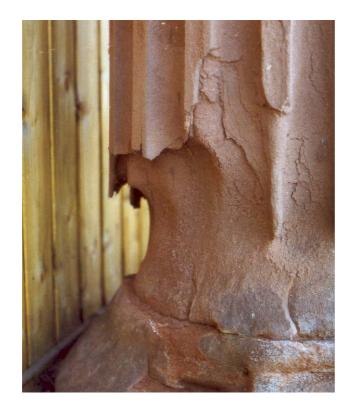


Abb.18: Verwitterung mit Salz-Ausblühungen an Säulenfuß

Säulenbasen⁸⁰. Heute ist der Zustand der Säulen relativ gut, wobei die von Rathgen beschriebenen Schäden weiter fortgeschritten sind. Die Säulenschäfte dagegen sind völlig intakt. An den Basen ist alveolare Verwitterung, starkes Absanden und auch Schalenbildung zu erkennen. Die Lage der geschädigten Zone läßt auf eine Salz- und Feuchtebelastung schließen. Tatsächlich fällt unter abgängigen Schalen die Anreicherung eines weißen Pulvers auf. Die Stärke der Schalen liegt zwischen 5 und 8 mm. Damit weichen sie

56

⁸⁰ RATHGEN/KOCH (1934; 51)

deutlich von der für diesen Stein üblichen Stärke bis 2 mm ab⁸¹. Mit dem Ziel, mögliche Reste des Leinöls nachzuweisen, wurde ein Infrarotspektrum vom Eluat einer Schale angefertigt (Abb.19).

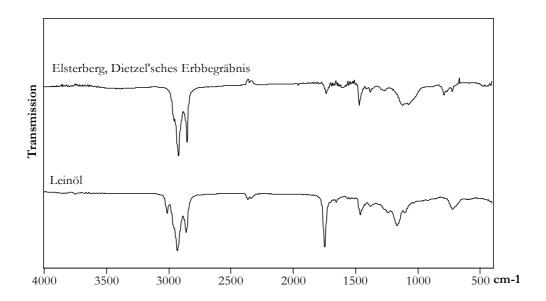


Abb.19: Elsterberg, IR-Spektren vom Eluat einer Schale und von reinem Leinöl

Das Ergebnis ist erstaunlich deutlich. Die Banden des Eluats stimmen im wesentlichen mit der Vergleichsprobe aus reinem Leinöl überein. Abweichungen sind höchstwahrscheinlich auf Zersetzungsprozesse des Leinöls im Stein zurückzuführen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß nach etwa als 100 Jahren zumindest noch Reste der Tränkungssubstanz im Stein erhalten sind. Die Frage ist nun ob auch noch eine Wirkung zu erkennen ist. Deshalb wurde die Wasseraufnahmefähigkeit an einer intakten Stelle gemessen. Sehr geringe Werte bestätigen die Annahme einer oberflächlichen Verdichtung. Die Vergleichsmessung an einer abgewitterten Stelle mißlang leider wegen des mürben Gefüges, zeigte aber bei der genauen Beobachtung eine stärkere Wasseraufnahme. Anhand der Untersuchungsergebnisse und der vorliegenden Schäden ist in diesem Fall der Zusammenhang von Verwitterung und Steinschutzmaßnahme am eindeutigsten nachzuweisen. Die Schalen sind in der hier vorliegenden Form mit einiger Sicherheit auf die Leinöltränkung zurückzuführen. Aber auch hier ist nicht allein die Behandlung Schadensursache. Das

-

⁸¹ SCHUH (1987; 15)

gleichzeitige Vorliegen von Salzen, die sich eindrucksvoll hinter den Schalen angereichert haben, hat schließlich zum Ablösen der behandelten Schicht geführt. Vermutlich wären auch ohne die Tränkung Schäden aufgetreten allerding eher in Form von Schuppen oder eines Absandens an der Oberfläche.

3.5 Wachslösungen

3.5.1 Zusammensetzung und Wirkungsweise

Wachse können sowohl natürlichen Ursprungs sein als auch synthetisch hergestellt werden, wobei es allein etwa 100 verschiedene natürliche Wachse gibt. Ursprünglich wurden nur diese als Wachse bezeichnet. Mit der Entwicklung synthetischer Produkte mit ähnlichen Eigenschaften wurde der Begriff auch auf diese ausgeweitet, so daß heute auch Paraffin als Wachs bezeichnet wird. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß sich natürliche und synthetische Wachse chemisch sehr stark unterscheiden. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel die beiden hier interessierenden Vertreter dieser Stoffgruppen getrennt betrachtet werden.

• Bienenwachs

Von den natürlichen Wachsen besitzt das Bienenwachs seit jeher einen besonderen Stellenwert. Dieser spiegelt sich nicht zuletzt auf dem Gebiet der Steinkonservierung wieder. Bienenwachs besteht wie alle natürlichen Wachse aus Estern höherer Karbonsäuren mit höheren einwertigen Alkoholen, freien aliphatischen Karbonsäuren, Alkoholen, Ketonen und Kohlenwasserstoffen⁸². Den Hauptbestandteil bildet der Hexadecansäuretriacontanylester mit 74 %. Dessen Komponenten sind die Palmitinsäure (Hexadekansäure) und der Myricylalkohol (Triacontanol):

$$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$$
 $CH_3 - (CH_2)_{28} - CH_2OH$
Hexadecansäre Triacontanol

_

⁸² SCHRAMM/HERING (1995; 86)

Gewonnen wird das Bienenwachs als Stoffwechselprodukt der Bienen, die daraus ihre Waben bauen. Durch Schmelzen wird zunächst das noch verunreinigte Rohwachs hergestellt. Dieses relativ dunkle Material kann im Wasserbad gereinigt und anschließend gebleicht werden. Das so behandelte Wachs ist nahezu farbneutral, was sich bei der Steinkonservierung positiv bemerkbar macht. Der ebenso wichtige Schmelzbereich liegt zwischen 62 und 66°C. Damit liegt es bei den natürlichen Wachsen im Durchschnitt.

Bienenwachs ist in zahlreichen Lösungsmitteln wie Benzen, Benzinen, Chlorkohlenwasserstoffen, fetten Ölen und Terpentin löslich. Der größte Vorteil der Wachse liegt allerdings in deren Beständigkeit. Sie sind sehr reaktionsträge, weshalb sie sich im Kontakt mit Atmosphärilien kaum verändern. Selbst gegenüber Säuren sind sie sehr beständig. Weitere Vorteile sind die Hydrophobie und eine sehr geringe Neigung zum Schwinden, was gegenüber dem Leinöl ein enormer Vorteil ist.

Da der Verwendung von Bienenwachs im großen Maßstab auf Grund der begrenzten Ressourcen und der aufwendigen Gewinnung Grenzen gesetzt sind, bot die Entwicklung synthetischer Wachse wie z.B. das Paraffin völlig neue Möglichkeiten auch auf dem Gebiet der Steinkonservierung.

• Paraffin

Das auch als makrokristalines Paraffin bezeichnete Paraffinwachs ist mit ca. 3-15% im Erdöl enthalten und kann durch entsprechende Verarbeitung (Destillation) gewonnen werden. Es fällt praktisch bei der Entparaffinierung der Schmieröldestillate an.

Das so gewonnene Rohparaffin ist allerdings nur für einige wenige Zwecke geeignet, da es sich um bräunliche, weiche, salbige Massen handelt. Deshalb werden erst ölige Bestandteile entfernt. Bei einem Ölgehalt um 0,4% spricht man von Hartparaffinen. Anschließend wird das Paraffin im Zuge der Raffination mit unterschiedlichen Methoden gebleicht, bis schließlich das weiße feste als Kerzenwachs bekannte Paraffin entsteht.

Chemisch betrachtet handelt es sich bei den Paraffinen um komplexe Verbindungen gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Alkane), alkylsubstituierter Cyclopentane Cyclohexane (Naphtene) und Aromate. Die Alkane liegen sowohl als geradkettige sogenannte n-Paraffine als auch in Form verzweigter Isoparaffine vor⁸³.

-

⁸³ ULLMANN Bd.24 (24-34)

Ähnlich wie das Bienenwachs sind auch die Paraffine unter Normalbedingungen außerordentlich reaktionsträge. Entsprechend ihrer Ausgangsstoffe schwanken die Schmelzpunkte der vollraffinierten Paraffine zwischen 48°C und 64°C. Sie werden deshalb im
Handel mit verschiedenen Schmelzbereichen angeboten, wobei für Steintränkungen eher
die höheren Bereiche in Frage kommen. Die Farbe ist ähnlich dem gebleichten
Bienenwachs und somit für Steinbehandlungen unbedenklich. Paraffin ist in Wasser nicht
löslich, dafür aber in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen, Spezial- und Testbenzinen,
Benzol, Toluol, Xylol und höheren Aromaten. Die Löslichkeit nimmt mit höherem
Schmelzpunkt schnell ab, kann aber durch zusätzliche Erwärmung erhöht werden.

Die Hartparaffine sind in ihrer Konsistenz grob- bis mittelkristallin, spröde bis schwach plastisch und je nach Grad der Entölung hart bis sehr hart⁸⁴. In Verbindung mit Wachsbehandlungen taucht in der Literatur auch das Stearin auf. Dabei handelt es sich um eine weiße bis schwach gelbliche, wasserunlösliche, harte Masse⁸⁵. Hauptbestandteile sind Stearin und Palmitinsäure. Meist taucht Stearin aber in Verbindung mit Paraffin auf. Eine ausschließlich auf Stearin basierende Steinbehandlung ist nicht bekannt.

3.5.2 Entwicklung, Technologie, Erfahrungen

Die Geschichte des Bienenwachs als Bindemittel in der Malerei reicht noch weiter zurück als die des Leinöls, nämlich bis in die ägyptische Hochkultur. Die als Enkaustik bezeichnete Wachsmalerei fand nahezu durchgehend bis in die Neuzeit Verwendung. Versuche, Steinoberflächen mit natürlichem Wachs gegen Witterungseinflüsse zu schützen gab es sicher schon seit längerem. Dokumentiert sind sie allerdings erst seit Mitte des 19. Jahrhunderts. Schon zu dieser Zeit wird das Wachs fast ausschließlich in Lösungen auf die Oberfläche aufgebracht. Etwa zur gleichen Zeit werden erstmals die Paraffine hergestellt. Um 1830 wurden sie von C. L. von Reichenbach als Bestandteile von Buchenholzteer entdeckt.

Bedeutung erlangt das Paraffin aber erst fünf Jahrzehnte später, als es durch die industrielle Gewinnung relativ preiswert und in großen Mengen zur Verfügung stand. Aus diesem Grund verdrängen die synthetischen Wachse in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zunehmend die natürlichen Wachse, wobei Bienenwachs nie gänzlich aus der Stein-

-

⁸⁴ ULLMANN Bd.24 (24-34)

⁸⁵ FACHLEXIKON CHEMIE Bd.2 (1987; 1073) & ULLMANN Bd.24 (35)

konservierung verschwand. In Sachsen behauptete sich z.B. die sogenannte Schultz'sche Wachslösung seit etwa 1870 sehr lange⁸⁶. Dabei handelte es sich um Bienenwachs kalt in Chloroform und Benzin gelöst. Im wesentlichen unterscheiden sich die zahlreichen Wachstränkungen nur durch die Art der Zusätze und Lösungsmittel. Hauptbestandteil sind fast immer Bienenwachs und Paraffin.

Rathgen geht 1926 vor allem auf Paraffin ein, da er es für besonders beständig hält⁸⁷. Geeignet sind nach seiner Meinung vor allem jene Paraffine, deren Schmelzpunkt über 50°C liegt. Seine als Wachsbad beschriebene Tränkung ist allerdings nur für transportable Museumsgüter relevant. Paraffin zieht er auch aus Kostengründen dem Bienenwachs vor. Bei Kalksteinen sieht er die Gefahr, daß die Oberfläche ein speckiges Aussehen bekommt. Die Verwendung von Wachslösungen lehnt Rathgen ab, ohne eine Begründung dafür zu geben.

Hörmann beschreibt 1928 Versuche⁸⁸ mit Kalksteinproben u.a. für Paraffinlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wobei auch er eine Aussage zum Erfolg schuldig bleibt.

Recht diffus sind die Erwartungen, die mit Wachsbehandlungen verbunden wurden. Es sind nur wenige diesbezügliche Äußerungen zu finden. Moormann sagt 1913 dazu⁸⁹: "Jede Dichtung der Oberfläche ist nützlich…". Er lobt deshalb Wachs- und Harzlösungen auf Grund ihrer guten Effizienz gegenüber anderen Mitteln wie z.B. Fluaten.

Diese sehr extreme Auffassung dokumentiert die Schwierigkeit, Konservierungsmaßnahmen wissenschaftlich zu legitimieren. Zu groß ist die Versuchung, in der Hoffnung auf wundersame Effekte der Intuition zu folgen. Im Vordergrund stand bei Wachstränkungen sicher immer die Hoffnung auf eine möglichst wirksame Hydrophobierung. Dennoch deuten einzelne Versuchsanordnungen darauf hin, daß man sich auch eine festigende Wirkung versprach. Im Jahr 1936 veröffentlicht Zahn die Ergebnisse zehnjähriger Versuche am Regensburger Dom⁹⁰. Verwendet wurden Verbindungen von Paraffin, Bienenwachs und Paraffinöl. Das größte Problem war eine unbefriedigende Eindringtiefe an dem beprobten Glaukonitsandstein. Nach zehn Jahren mußte ein umfangreicher Verfall festgestellt werden. Die Überzugsschicht war mit einem Netz von Schwundrissen überzogen. An vielen Stellen löste sich diese Schicht bereits ab. Wo sie noch vorhanden

61

⁸⁶ HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998; 19)

⁸⁷ RATHGEN (1926; 62-64)

⁸⁸ HÖRMANN (1928; 32 ff)

⁸⁹ MOORMANN (1913; 85-87)

⁹⁰ ZAHN (1936; 1-10)

war, zeigte sich eine starke Schwärzung. Die Erwähnung der Überzugsschicht läßt allerdings darauf schließen, daß das Wachs tatsächlich nur an der Oberfläche haftete.

Im Zusammenhang mit der Wachstränkung muß auch ein Produkt genannt werden, das unter den Handelsnamen "Szerelmey" und später "Lapidensin" auftaucht. Zur Zusammensetzung widersprechen sich die Quellen leider heftig und vom Hersteller werden keinerlei Angaben gemacht. Wahrscheinlich gab es unter der Bezeichnung "Szerelmey" mehrere Produkte. Zumindest beim Lapidensin handelt es sich mit einiger Wahrscheinlichkeit um eine Paraffinlösung in Petroleum⁹¹. Dazu existiert die bereits erwähnte sehr aussagekräftige Untersuchung von 1993 an der Wappengalerie des großen Wendelstein von Schloß Hartenfels zu Torgau⁹². Der dort verbaute schlesische und Elbsandstein wurde mit Lapidensin und möglicherweise Fluaten behandelt. Mittels EDX-Analyse und Infrarotspektroskopie konnte Paraffin eindeutig nachgewiesen werden. Anhand von Differenzhistogrammen wurde die Porenradienverteilung von behandeltem und unbehandeltem Material verglichen. Dabei zeigte sich, daß der Anteil kleiner Poren beim behandelten Material größer ist. Es wurde deutlich, daß das Wachs die Poren nicht völlig verschlossen hat. An Rasterelektronenmikroskopaufnahmen erkennt man sehr deutlich das in den Poren abgelagerte Wachs. Das Ergebnis der Untersuchung war, daß die Schäden keineswegs der Lapidensinbehandlung zuzuschreiben waren, sondern erst das Zusammenspiel mit bauschädlichen Salzen Wirkung zeigte. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die auffällige Stärke der sich lösenden Schalen, die einen Zusammenhang mit der Eindringtiefe vermuten lassen.

Dieses Beispiel zeigt sehr eindrucksvoll, daß mit Hilfe geeigneter Untersuchungsmethoden eine Klärung der Schadensursachen auch noch nach sehr langer Zeit möglich sein kann, und daß nicht immer die frühere Steinschutzmaßnahme Schuld ist an den festgestellten Schäden.

An dieser Stelle soll noch ein Blick auf die 1907 in Sachsen gemachten Erfahrungen mit Wachsen geworfen werden. Insgesamt sind nur 20 Wachstränkungen registriert worden.

Davon wurden nur wenige bewertet, von denen aber keine negativ eingeschätzt wurde. Auf Grund der geringen Anzahl bringt auch Rathgens spätere Beurteilung der Objekte keine auswertbaren Ergebnisse.

_

⁹¹ HERM/PFEFFERKORN/SNETHLAGE (1998; 17)

⁹² SIEDEL/SCHLÜTTER/PFEFFERKORN/JULING (1993; 296-306)



Abb.20: Schalen an einem Wappenstein der Wappengalerie von Schloß Hartenfels/Torgau

3.5.3 Untersuchung um 1900 behandelter Objekte

• Varnsdorf, Mausoleum Fr. Hanisch

Varnsdorf liegt heute auf dem Gebiet der Tschechischen Republik im Grenzgebiet zu Deutschland ca. 20 km südwestlich von Zittau. Die zahlreichen, meist aus der Zeit der Jahrhundertwende stammenden deutschen Gräber wurden nach dem Ende des 2. Weltkrieges offensichtlich kaum noch gepflegt bzw. restauriert. Dieser Tatsache sind heute Grabmäler in einem ursprünglichen Zustand zu verdanken, die weitestgehend frei von für diese Untersuchung ungünstigen, späteren Erhaltungsmaßnahmen sind. So betrachtet ist es bedauerlich, daß hier nur ein Objekt aus Cottaer Sandstein erfaßt wurde.

Bei dem Mausoleum für Fr. Hanisch handelt es sich um ein relativ großes Gebäude, das bis auf den Sockelbereich, die Treppe sowie die beiden Säulen in Cottaer Sandstein errichtet wurde. 1897 wurde der Neubau mit einer heißen Mischung aus Wachs, Stearin, Terpentin und Benzin getränkt. Die Beurteilung 1905 ist weitestgehend gut, nur wird auf die geringe Dauer der Wirksamkeit hingewiesen. Heute überrascht auch bei diesem Objekt zunächst



Abb.21: Varnsdorf, Mausoleum. Fr. Hanisch, Südfassade

der erstaunlich gute Zustand. Alle drei sichtbaren Fassaden sind bisher von großflächigen Verwitterungserscheinungen verschont geblieben. Deutliche Schäden sind dort zu finden, wo Feuchtigkeit verstärkt in das Bauwerk eindringen kann. Das betrifft sowohl Giebel und Architrav als auch den Sockelbereich, der aus Granit und einem härteren und grobkörnigeren Sandstein besteht. Durch die dort permanent stattfindende Verdunstung konnten sich Salze ablagern, die zur Krusten- und Schalenbildung geführt haben (Dia 22). Fast der gesamte mittlere Bereich ist dagegen frei von sichtbaren Schäden, was um so bemerkenswerter ist, da er aufwendigen plastischen Schmuck einschließt. Auch die anderen Seiten einschließlich der nördlichen Rückwand weisen kaum Schäden auf. Selbst die teilweise vorhandene Patina ist nur schwach ausgebildet. So gestaltete sich die Suche nach geeigneten Probestellen für die Wasseraufnahme schwierig, da nur eine geeignete Ausbruchstelle existierte (Dia 22/23). Außerdem wurde eine unverwitterte Vergleichsstelle getestet. Dabei ergab sich ein ähnliches Bild, wie beim Sebnitzer Kriegerdenkmal (Abb.22; S.65). Die geringe Wasseraufnahme der originalen Oberfläche (W-Wert 1,59 kg/m²·h⁻0,5) steht einer wesentlich höheren der Ausbruchstelle gegenüber (W-Wert 4,38 kg/m²·h^{-0,5}). Der Unterschied Ausbruchstelle/bruchfrischer Stein ist schwer erklärbar, da es sich um eine mechanische Ausbruchstelle handelte, die keine Gefügeveränderung zeigte. Ein

Vergleich beider Steine ist aber ohnehin schwierig, da deren genaue Herkunft aus dem Cottaer Abbaugebiet unbekannt ist.

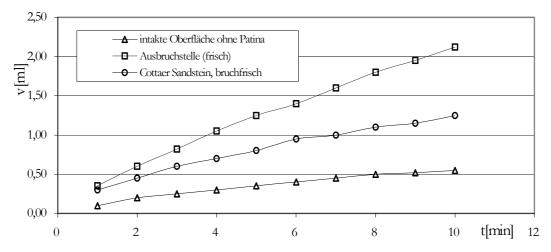


Abb.22: Varnsdorf, Wasseraufnahme

Nimmt man also den Wert der Ausbruchstelle als "normal" an, muß die gut erhaltene originale Oberfläche verdichtet sein. Die entscheidende Frage ist auch hier wieder die nach der Ursache. Deshalb wurde das Infrarotspektrum vom Eluat einer Probe aus der Originaloberfläche des Mausoleums angefertigt (Abb.23). Leider fällt der Vergleich mit der

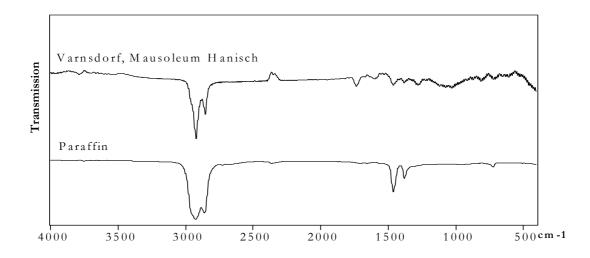


Abb.23: Varnsdorf, IR-Spektren vom Eluat einer Schale und von reinem Paraffin

Paraffinvergleichsprobe nicht allzu eindeutig aus. Eine Ursache kann die Zusammensetzung des Tränkungsmittels sein, bei dem es sich um ein Stoffgemisch handelte. Weiterhin ist unklar, welche Produkte sich hinter dem Begriff Wachs verbergen. Möglich

ist außer Paraffin und Stearin auch Bienenwachs bzw. eine Mischung aus diesen Produkten. Auch wenn diese chemisch sehr stabil sind, können zudem Zersetzungs- oder Umwandlungsprozesse nicht völlig ausgeschlossen werden. Dessen ungeachtet deutet das Spektrum auf Reste einer Behandlung mit organischen Substanzen hin. Inwiefern diese Reste noch in der Lage sind, die Wasseraufnahme zu verringern oder ob doch andere Ursachen dafür verantwortlich sind, kann nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden. Sicher ist aber, daß die Behandlung auch hier in keinem Fall zu einer Schädigung des Steins geführt hat. Die vereinzelten Verwitterungserscheinungen in Form von sich lösenden Krusten und Schuppen entsprechen eher den für Cottaer Sandstein typischen Formen.

• Dresden, Grabmal der Fam. Bienert

Das 1897 errichtete Grabmal befindet sich auf dem Friedhof Dresden-Altplauen. Behandelt wurde es noch im selben Jahr wiederum mit einer heißen Mischung aus Wachs, Stearin, Terpentin und Benzin. Ausgeführt wurde die Tränkung von jenem Bildhauer, der im gleichen Jahr das Varnsdorfer Mausoleum Fr. Hanisch behandelte. Leider wurde hier kein Cottaer sondern Bunzlauer also ein schlesischer Sandstein verbaut. Auffällig ist dessen grobkörnige poröse Struktur sowie die tiefgelbe Farbe.

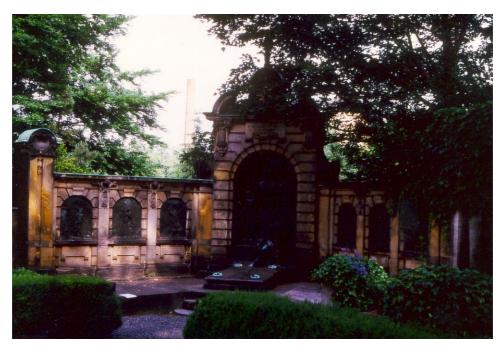


Abb.24: Dresden, Gesamtansicht des Bienertgrabmals von Nordosten

Der derzeitige Zustand des Grabmals ist schlechter als der des Mausoleums in Varnsdorf. Die Verwitterungsformen sind mit Absanden, Krustenbildung, Schuppen und Salzausblühungen vielfältig und teilweise weit fortgeschritten. Besonders auffällig ist aber die Bildung großflächiger Schalen an mehreren Stellen. Die Stärke dieser Schalen beträgt bis zu 8 mm. Die davon betroffenen Bereiche liegen relativ weit oben und beschränken sich auf die seitlichen Pfeiler und einen Stein links neben dem Mittelteil (Abb.25).



Abb.25: Dresden, Bienertgrab, Schalen am linken Pfeiler

Anhand der Farbunterschiede zu den anderen Steinen erscheint die Verwendung verschiedener Gesteinsvarietäten sehr wahrscheinlich. Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Pfeiler mit ihren auffälligen Schäden gelegt.

Hier fällt zunächst die hohe Feuchtebelastung auf, die zweifellos mit der starken Versalzung zusammenhängt. Beide Probleme können die Schalenbildung auch in Verbindung mit der Wachsbehandlung verursacht oder zumindest verstärkt haben.

Um eine mögliche Verdichtung der Oberfläche feststellen zu können wurde wieder die Wasseraufnahme verschiedener Stellen getestet (Abb.26; S.68). Dazu zählte ein Bereich mit scheinbar intakter Oberfläche und eine davon nicht weit entfernte Stelle mit bereits abgängiger Schale (Dia 26/27). Beide befanden sich an dem linken Pfeiler. Außerdem

wurde an dem helleren, weniger geschädigten Stein ebenfalls eine intakte und eine zurückgewitterte Stelle gemessen (Dia 28/29).

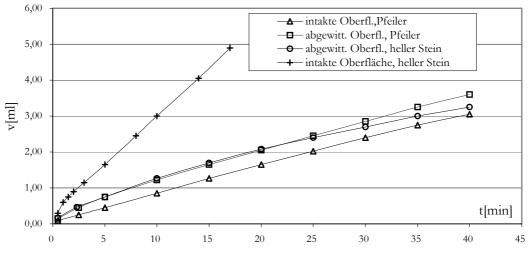


Abb.26: Wasseraufnahme Bienertgrab

Die beiden zurückgewitterten Stellen haben ein sehr ähnliches Wasseraufnahmevermögen. Für den Pfeiler liegen die entsprechenden Werte (W-Wert 3,69 kg/m²·h⁻-0,5) etwas über denen der originalen Oberfläche (W-Wert 2,0 kg/m²·h⁻-0,5). Die extrem hohe Wasseraufnahme der Originaloberfläche des helleren Steins (W-Wert 7,12 kg/m²·h⁻-0,5) steht im Widerspruch zum Saugverhalten des zurückgewitterten Steins (W-Wert 4,67 kg/m²·h⁻-0,5), der damit im Bereich der gelben stark schalenden Varietät liegt. Aus diesem Grund sollte diese auffallend hohe Wasseraufnahme nicht überbewertet werden. Ursache kann eine nicht sofort erkennbare Gefügeauflockerung oder Rißbildung sein.

Wichtigste Schlußfolgerung ist auch hier, daß eine zumindest schwach ausgeprägte Verdichtung der Steinoberfläche im Bereich verstärkter Schalenbildung vorzuliegen scheint. Das dazu angefertigte Infrarotspektrum vom Eluat einer Schalenprobe (Abb.27; S.69) gibt aber einige Rätsel auf. Eine Übereinstimmung des Bandenspektrums mit dem Paraffinspektrum ist kaum zu erkennen. Schon eher ist das Leinölspektrum vergleichbar, obwohl auch hier Unterschiede bestehen. Interessant ist an dieser Stelle ein Vergleich mit dem Varnsdorfer Spektrum⁹³, da offensichtlich die gleiche Rezeptur von der selben Person eingesetzt wurde, was wiederum Ähnlichkeiten erwarten läßt. Aber auch dieser Vergleich schafft neue Unsicherheiten, da das Spektrum vom Mausoleum in Varnsdorf gerade im

-

⁹³ siehe Seite 51

Bereich zwischen 500 und 1700 cm⁻¹ schwer zu interpretieren ist. Dennoch liegen auch in diesem Fall Anhaltspunkte für die Existenz organischer Substanzen im Stein vor.

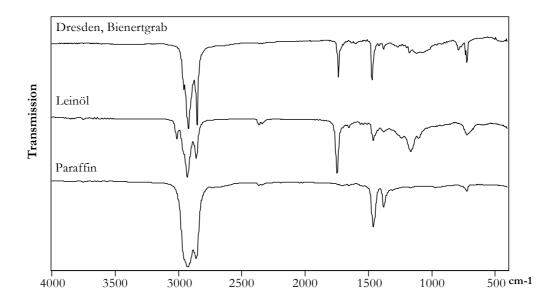


Abb.27: Dresden, Bienertgrab, IR-Spektren vom Eluat einer Schale und von reinem Leinöl und Paraffin

1929 wurde das Bienertgrab von Rathgen auf seiner Reise durch Sachsen besucht. Damals schien der Zustand erwartungsgemäß wesentlich besser zu sein. Rathgen⁹⁴ berichtet nur von leichtem Absanden an zwei nicht näher beschriebenen Steinen und geringen Salzausblühungen. Die somit schon frühzeitig bis heute durchgängig wirkenden Salze stellen einen ganz wesentlichen Schadensfaktor dar, der zweifellos auch an der Schalenbildung beteiligt ist. Dennoch ist davon auszugehen, daß dazu noch andere Prozesse im Stein beigetragen haben, die z.B. zur Verdichtung der Oberfläche geführt haben. Die genauen Ursachen können an dieser Stelle nicht geklärt werden. Genauso unbeantwortet muß deshalb die Frage nach den Auswirkungen der Wachstränkung bleiben, zumal auf Grund der verschiedenen Gesteine keine Vergleiche mit dem Varnsdorfer Mausoleum möglich sind.

_

⁹⁴ RATHGEN/KOCH (1934; 50)

3.6 Versuche zur Überprüfung der Wirksamkeit historischer Steinschutzmittel

Erwartungsgemäß lassen allein die Untersuchungen der früher mit Steinschutzmitteln behandelten Objekte keine zufriedenstellenden Schlußfolgerungen auf die Wirkungsweise und damit verbundene Vor- und Nachteile zu. Inwiefern die durch die Behandlung entstehenden Veränderungen unter der Steinoberfläche eine ernstzunehmende Gefahr darstellen, kann nur durch geeignete Versuche geklärt werden. Dabei sollten die chemische Zusammensetzung der Steinkonservierungsmittel und vor allem physikalische Parameter des getränkten Steinmaterials im Vordergrund stehen. Wegen der begrenzten Bearbeitungszeit war nur die Untersuchung der chemischen Reaktion sowie von Eindringverhalten, Verarbeitbarkeit, Wasseraufnahme, Wasserdampfdiffusion, Bohrwiderstand, Biegezugfestigkeit und Verwitterungsresistenz mittels Kristallisationstest möglich. Eine weitere Einschränkung betraf die Gesteinsauswahl. Das umfangreiche Versuchsprogramm ließ in dem gesetzten Zeitrahmen nur Proben einer Varietät zu, wobei die Entscheidung zugunsten des Cottaer Sandsteins auf Grund seiner früher häufigen Anwendung naheliegend war.

3.6.1 Chem. Reaktion, Reaktionsprodukte

Ziel dieses Versuchs war es, die normalerweise im Stein stattfindenden Prozesse während und nach der Tränkung nur mit den entsprechenden Substanzen in der Petrischale zu simulieren und somit sichtbar zu machen. Dadurch konnte z.B. die für das Eindringverhalten entscheidende Reaktionsgeschwindigkeit eingeschätzt werden.

Im Zusammenhang mit diesem Versuch erfolgt auch eine genauere Beschreibung der verwendeten Chemikalien und Rezepturen⁹⁵.

• Fluate

An erster Stelle steht hier die Fluatierung, der eine Vorbehandlung mit Avantfluat also Wasserglas vorrausging. Ausnahmslos alle 1905 erfaßten Fluatbehandlungen erfolgten nach diesem Prinzip. Hier wurde Kaliwasserglas und die Lösung von Magnesiumhexafluoro-

⁹⁵ siehe auch Anhang 1; S.94

silikat verwendet. Bei der Auswahl geeigneter Lösungskonzentrationen dienten im wesentlichen H. Hauenschilds⁹⁶ als Vorgabe. So kam eine 10%ige Kaliwasserglaslösung und 20%ige Magnesiumfluatlösung zum Einsatz. In der Petrischale wurden diese im Verhältnis 1:2 vermischt, da in der Praxis meist auf einen Avantfluatanstrich zwei Mg-Fluatanstriche folgten. Die Reaktion verlief sehr schnell im Moment des Zusammengießens beider Komponenten, wobei eine farblose gelartige Substanz entstand. Nach dem Verdunsten der wässrigen Bestandteile blieb eine weiße Kruste zurück, die bei Berührung sofort zu Pulver zerfiel (Abb.28).

Da neben diesem Verfahren auch die erfolgreiche Vorbehandlung mit Kalkwasser erwähnt wurde, sollte auch diese Reaktion getestet werden. Dazu wurde gesättigtes Kalkwasser mit der bereits beschriebenen Mg-Fluatlösung im Verhältnis 1:1 vermischt. Eine sichtbare Reaktion fand dabei nicht statt. Erst mit dem Verdunsten des Wassers bildeten sich flächige,



Abb.28: Reaktionsprodukte von Mg-Fluat mit Kaliwasserglas und Kalkwasser

durchscheinende Salzkristalle (Abb.28). Deren Form entsprach allerdings genau der reiner Magnesiumhexafluorosilikatkristalle, die sich aus einer reinen Mg-Fluatlösung gebildet haben. Der Anteil von gelöstem Kalk im Kalkwasser ist offensichtlich zu gering für eine

⁹⁶ HAUENSCHILD (1913; 24-38)

sichtbare Reaktion. Zum Vergleich wurde Marmormehl in 20%ige Mg-Fluatlösung gegeben. Dabei entstand eine deutliche Bläschenbildung, die durch das entweichende CO₂ verursacht wurde⁹⁷. Die Reaktion hielt über mehrere Tage an und bildete schließlich einen gelblich/weißen Rückstand, der extrem hart war und sich dadurch von dem Wasserglas/Fluat-Produkt unterschied.

• Testalin

Für das Testalin war die Festlegung sinnvoller Konzentrationen für die beiden beteiligten Lösungen wegen der ungenauen Quellenlage am schwierigsten. Anhand mehrerer Vorversuche erschien die Verwendung einer 10% igen Aluminiumacetatlösung und einer gesättigten Lösung von Ölsäurekaliseife in Ethanol praktikabel. Die Reaktion erfolgte auch hier unmittelbar nach dem Zusammenbringen der beiden Substanzen unter Bildung eines schlammigen weißen Niederschlags. Nach dem Trocknen verblieb eine lockere weiße Kruste, die leicht zu zermahlen war. Die Geschwindigkeit und Heftigkeit der Fällungsreaktion ließ vermuten, daß ein naß-in-naß-Auftrag schnell zu unerwünschten Ablagerungen auf dem Stein führen kann.



Abb.29: Reaktionsprodukt Testalin (Aluminiumseife der Ölsäure) nach einer Woche

⁹⁷ siehe Gleichung (2) Seite 36

• Leinölprodukte

Da die Angaben zu verwendeten Rezepturen extrem voneinander abweichen, war die Einbeziehung mehrerer verschiedener Zusammensetzungen notwendig. In den historischen Veröffentlichungen wird sowohl Leinöl als auch Leinölfirnis erwähnt. Zudem wurden neben den reinen auch mit verschiedenen Lösungsmitteln verdünnte Produkte verwendet. Aus diesem Grund sind in die Untersuchungen neben reinem Leinöl und Leinölfirnis auch Lösungen der beiden Stoffe in Benzin im Verhältnis 1:2 einbezogen worden.

Interessant war bei diesen Schutzmitteln vor allem die Filmbildungszeit. Dabei zeigten sich sehr starke Unterschiede. Während beide Leinölfirnisprodukte bereits nach einem Tag einen Film bildeten, der nach 5 Tagen als dicke runzlige Haut vorlag, war beim reinen und verdünnten Leinöl erst nach 10 Wochen eine leichte Filmbildung zu beobachten. Da diese organischen Stoffe in ihren Eigenschaften sehr stark von der Herstellung abhängig sind und gerade Leinölfirnis unterschiedlich vorpolymerisiert sein kann, ist eine Verallgemeinerung dieses Ergebnisses unzulässig. Dennoch unterscheiden sich die Filmbildungszeiten beider Stoffe sicher in jedem Fall deutlich.

Nicht unwesentlich sind außerdem die verschiedenen Farbigkeiten von Leinöl und Leinölfirnis. Der hier verwendete Firnis besaß eine tief rote Farbe im Gegensatz zum eher wässrig gelben Leinöl.

Wachslösungen

Wie beim Leinöl wurden auch hier vier verschiedene Mittel hergestellt und untersucht. Der Großteil aller früher durchgeführten Wachsbehandlungen basierte auf Bienenwachs und Paraffin (seltener Stearin) und verschiedenen Mischungen. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurde bei diesen Versuchen auf Wachsgemische verzichtet und nur reines Bienenwachs bzw. Paraffin verwendet. Da ein Eindringen der Wachse in den Stein unverdünnt nur schwer zu erreichen ist, wurden jeweils 5 und 30%ige Lösungen in Terpentin angesetzt. Die höheren Konzentrationen erstarrten bereits beim Abkühlen zu salbenartigen Massen, wobei zwischen Bienenwachs und Paraffin kaum Unterschiede zu erkennen waren. Erst nach etwa einem Tag setzte sich das niedrig konzentrierte Bienenwachs in Form kleiner Flocken ab. Noch später nämlich erst nach ca. 2 Wochen setzte der gleiche Prozess bei der 5%igen Paraffinlösung ein.



Abb.30: verschiedene Wachslösungen nach einer Woche Standzeit

3.6.2 Verarbeitbarkeit, Eindringtiefe, Farbveränderung

• Verarbeitbarkeit

Alle hier untersuchten Steinschutzmittel wurden mit dem Borstenpinsel auf 7x7x3 cm bzw. 5,5x9x3 cm große Probesteine appliziert. Die unterschiedlichen Abmessungen sind lediglich dem zur Verfügung stehenden Probematerial geschuldet, das für alle Probesteine mit einheitlicher Form nicht ausreichte. Eine Beeinträchtigung der Versuchsergebnisse kann aber ausgeschlossen werden, da alle Steine exakt die gleiche Herkunft aufwiesen und die Tränkung ausschließlich auf die Spaltfläche erfolgte. Dieses Vorgehen entspricht damit einer Behandlung am sachgemäß versetzten Stein.

Beim Testalin erwies sich die Befürchtung, die Reaktion beider Komponenten könnte auf der Steinoberfläche stattfinden als unbegründet. Selbst nach dreimaligem, abwechselndem Auftrag waren keine Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen. Beide Substanzen schienen gut und relativ schnell einzudringen, beim dritten Auftrag allerdings schon spürbar langsamer als beim ersten.

Ähnlich unproblematisch verlief die Fluatierung. Hierbei wurde die Kaliwasserglaslösung bis zur Sättigung aufgetragen. Nach einer 24-stündigen Trockenphase erfolgte die erste Fluatierung und weitere 24 Stunden später die zweite. Beide Komponenten zogen sehr gut in den Stein ein, wobei kein Unterschied bei den drei einzelnen Tränkungen festgestellt wurde.

Bei den Leinölprodukten zeigten sich dagegen sehr unterschiedliche Verarbeitungseigenschaften. Alle Substanzen wurden dreimal mit je 24 Stunden Pause aufgetragen. Reines Leinöl bzw. reiner Firnis wurden zuvor auf 60°C erwärmt. Die Benzinlösungen dagegen wurden kalt verarbeitet. Die geringsten Probleme traten beim Leinöl rein und verdünnt auf. Auch nach dem dritten Auftrag zogen beide Mittel schnell und vollständig in den Stein ein. Bei beiden Leinölfirnissubstanzen verlangsamte sich das Eindringen schon beim zweiten Auftrag. Ein anfänglicher Glanz verschwand erst nach etwa 5 Minuten. Nach dem dritten Auftrag zeigte sich dann ein interessanter Unterschied. Die mit verdünntem Leinölfirnis behandelten Proben verloren ihren Glanz im Gegensatz zu den mit reinem Leinölfirnis getränkten Steinen nicht mehr. Offensichtlich konnte die Verdünnung das Eindringverhalten weniger verbessern als die Erwärmung. Diese Erkenntnis ist wichtig, da der Einsatz extrem feuergefährlicher und flüchtiger Lösungen folglich nicht unbedingt ein verbessertes Endringen des Mittels bewirkte. Häufige Hinweise, die Tränkung im Sommer auf die möglichst warme Fassade vorzunehmen und das Tränkungsmittel zu erwärmen erweisen sich somit als durchaus zutreffend.

Für Leinölfirnisprodukte muß in jedem Fall die Glanzbildung vermieden werden. Angesichts der kurzen Filmbildungszeit von nur 24 Stunden sind sicher deutlich kürzere Pausen zwischen den Aufträgen von Vorteil.

Große Schwierigkeiten zeigten sich auch bei der Applikation der verschiedenen Wachslösungen, obwohl alle vier Mittel vor dem Auftrag auf 40°C erwärmt wurden. Die höher konzentrierten Lösungen von Bienenwachs und Paraffin in Terpentin erstarrten sofort auf der Steinoberfläche. Nach etwa zwei Minuten war dennoch ein geringer Teil des Wachs in den Stein eingedrungen. Der Rest mußte aber von der Oberfläche abgewischt werden. Etwas günstiger verlief dagegen die Tränkung mit den 5%igen Lösungen. Diese drangen vollständig in den Stein ein. Auch hier war danach kein weiterer Auftrag möglich, da der Porenraum an der Oberfläche schon zu verdichtet war.

• Eindringtiefe

Zur Messung der Eindringtiefen wurden die zuvor beschriebenen Probekörper nach zwei Monaten zerbrochen. Da für jede Tränkungssubstanz 4 Probesteine präpariert wurden, konnten Durchschnittswerte ermittelt werden. Große Abweichungen innerhalb einer Meßreihe traten nicht auf.

Auf Grund der vielen immer wieder benutzten Bezeichnungen für die Probekörper empfiehlt sich die Verwendung sinnvoller Abkürzungen, die im folgenden erklärt sind:

TES – Testalin, FLG – Mg-Fluat mit Kaliwasserglasvorbehandlung, FLK – Mg-Fluat mit Kalkwasservorbehandlung, FLO – Mg-Fluat ohne Vorbehandlung, LÖR – Leinöl/ rein, LÖV – Leinöl mit Benzin verdünnt, LFR – Leinölfirnis/rein, LFV – Leinölfirnis mit Benzin verdünnt, BIG – Bienenwachslösung in Terpentin gering konzentriert (5%), BIH – Bienenwachslösung in Terpentin hoch konzentriert (30%), PAG – Paraffinlösung in Terpentin gering konzentriert (5%), PAH – Paraffinlösung in Terpentin hoch konzentriert (30%), UNB – unbehandelter Stein.

Sofern die Proben nicht anders bezeichnet sind, finden diese Bezeichnungen bei der Auswertung der folgenden Versuche Verwendung. Zusätzliche Zahlenangaben von 1 bis 4 bezeichnen die Steine einer Meßreihe (mit dem gleichen Mittel behandelt) näher.

Eine Übersicht zu den ermittelten Eindringtiefen der verschiedenen Mittel gibt die folgende Tabelle:

	TES	FLG	FLK	LÖR	LÖV	LFR	LFV	BIG	BIH	PAG	PAH
Eindringtiefe [mm]	2	-	-	6-8	6-8	2-3	2-3	0-1	1	0-1	1-2

Tab.3: Eindringtiefen der verwendeten Substanzen

Leider konnte die Eindrintiefe beider Fluatierungen nicht ermittelt werden, da sie weder als Verfärbung erkennbar waren, noch eine spürbar verminderte Wasseraufnahme zeigten, ein Test mit Wassertropfen folglich scheitern mußte. Auf Grund des Eindringverhaltens der einzelnen Komponenten kann aber eine zumindest durchschnittliche Tiefe bis etwa 5 mm angenommen werden.

Etwas überraschend ist der geringe Wert des Testalin von 2 mm. Offensichtlich hat die Ausfällung der wirksamen Aluminiumseife noch nahe der Oberfläche stattgefunden, so daß das weitere Eindringen zumindest stark behindert wurde.

Interessant sind zudem die starken Unterschiede der Leinöl- und Leinölfirnisprodukte. Hier zeigt sich deutlich ein Nachteil der Leinölfirnistränkung, der scheinbar auch nicht mit einer Verdünnung des Mittels ausgeschlossen werden kann. Sicher wäre hier mit aufwendigen Maßnahmen eine Verbesserung möglich z.B. durch die Erwärmung des verdünnten Mittels oder der Steinoberfläche. Dabei muß aber immer die Durchführbarkeit der Maßnahme berücksichtigt werden.

Das gleiche gilt für die Wachslösungen. Auch hier kann unter Umständen das Eindringvermögen noch verbessert werden. Dennoch dürften gerade bei den Wachsen Grenzen existieren, die kaum überschritten werden können. Eine dem Leinöl vergleichbare Eindringtiefe ist wohl nur in Ausnahmefällen zu erreichen.

• Farbveränderungen

Farbveränderungen zeigten sich bei den meisten Probesteinen. Die Art der Veränderung hängt im wesentlichen von der Art des Tränkungsmittel aber auch von der Eindrintiefe

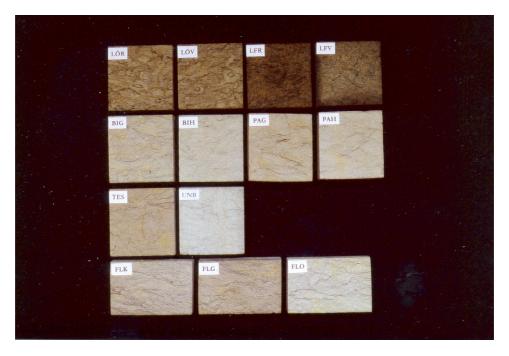


Abb.31: Probesteine 2 Wochen nach der Behandlung

ab. Am deutlichsten haben sich die mit Leinölfirnis behandelten Steine verändert. Sie sind stark verdunkelt und weisen einen leicht rötlichen Farbton auf. Etwas heller und ohne diese

Rotfärbung sind die mit Leinöl getränkten Steine. Unterschiede zwischen den reinen Substanzen und den Verdünnungen sind kaum auszumachen. Bei allen vier Leinölprodukten ist ein Naßeffekt zu beobachten.

Die mit Wachs getränkten Steine sind nur leicht verändert. BIH und PAH zeigen kaum Unterschiede zum unbehandelten Stein. BIG und PAG erscheinen ganz leicht dunkler. Hier sind kaum Abweichungen zwischen Paraffin und Bienenwachs erkennbar.

Bei den fluatierten Steinen weist nur FLG eine leichte Verdunklung auf, die wahrscheinlich auf die gelbe Färbung des Kaliwasserglas zurückzuführen ist. Eine vergleichbare leichte Verfärbung ist beim Testalin zu beobachten.

Ernsthafte ästhetische Bedenken sind somit nur für die Leinöl-/Leinölfirnisprodukte angebracht. Ob diese extremen Verfärbungen mit der Zeit verblassen und wie lange dieser Prozeß andauert, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. In den historischen Quellen werden in diesem Zusammenhang Zeiträume zwischen 3 und 5 Jahren genannt, in denen sich allerdings auch die Wirkung der Schutzmaßnahme verringern soll.

3.6.3 Festigkeit

Die genauere Betrachtung dieser Größe sollte weitestgehend klären, von welchen Steinschutzbehandlungen tatsächlich eine festigende Wirkung erwartet werden kann und wo eher eine hydrophobierende Wirkung im Vordergrund steht. Noch zu Beginn dieses Jahrhunderts schienen diesbezüglich widersprüchliche Vorstellungen zu existieren.

Zunächst wurden Bohrwiderstandsmessungen⁹⁸ an getränkten Probesteinen durchgeführt. Als vorteilhaft erschien es, möglicherweise die Festigkeitsprofile und damit auch die Eindringtiefen erkennen zu können. Diese Untersuchungsmethode erwies sich aber für den hier verfolgten Zweck als nur eingeschränkt nützlich. Aus diesem Grund mußte eine weitere, geeignetere Methode zur Erfassung der Festigungswirkung gefunden werden. So wurde schließlich noch die biaxiale Biegezugfestigkeit behandelter Proben gemessen, was dann zu den eingangs formulierten Informationen führen sollte.

78

⁹⁸ Beschreibung des Verfahrens in: WENDLER/SATTLER (1996; 145-159)

• Bohrwiderstandsmessung

Bei diesem Versuch konnten die bereits für die Bestimmung der Farbveränderung und der Eindrintiefe verwendeten Steine angebohrt werden. Die Tränkung lag zum Zeitpunkt der Bohrung bereits 8 Wochen zurück. Für jedes Mittel wurden zwei Bohrungen durchgeführt, um Einflüsse gesteinsbedingter Inhomogenitäten besser erkennen zu können. Die Ergebnisse⁹⁹ lassen sich relativ kurz zusammenfassen. Außer den Leinöl-/Leinölfirnisproben zeigen alle anderen keinen im Vergleich zum unbehandelten Stein erhöhten Bohrwiderstand. Zumindest für die Fluate enttäuscht dieses Ergebnis, wurde doch gerade diesem Mittel eine Festigungswirkung nachgesagt.

Dagegen verwundern die deutlichen Profile der Leinöl-/Leinölfirnisproben. Sehr gut zeigt sich hier die Eindringtiefe, die bei LÖR und LÖV tatsächlich zwischen 6 und 8 mm liegt. Der Bohrwiderstand liegt in diesem Bereich für LÖR allerdings etwas höher als bei LÖV. Ähnlich verhält es sich mit LFR und LFV. Auch hier dokumentieren sich die Eindringtiefen von 2-3 mm. Die Werte der Bohrwiderstände entsprechen denen von LÖR und LÖV. LFR liegt also etwas höher als LFV.

Zweifel müssen aber hinsichtlich einer realen Festigung angemeldet werden. Sicher vermag es Leinöl, die Porenwände auszukleiden und dadurch das Gefüge zu stabilisieren. Dennoch besteht die Möglichkeit, daß der Leinölfilm unter Einfluß der beim Bohren auftretenden Hitze mit dem Steinmehl einen zähen Kitt bildet, der in der Lage ist, den Bohrwiderstand aber nicht die Festigkeit zu erhöhen. Diese Fragen können allein mit diesem Verfahren nicht geklärt werden. Zudem verlangt gerade das unbefriedigende Resultat der Fluate eine Überprüfung mit einem Meßverfahren, das weniger von störenden Faktoren abhängt und die Festigkeit direkt erfaßt.

• Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit

Dieses Verfahren entspricht in etwa der üblichen Biegezugfestigkeitsprüfung, nur daß die Kraft hier ringförmig auf den flachen Probezylinder eingeleitet wird. Die erforderlichen Steinproben konnten problemlos mit den betreffenden Mitteln getränkt werden. Ziel war es, vollständig durchdrungene Probesteine zu erhalten. Für die einzelnen Substanzen wurden je vier Proben vorbereitet. Leider konnten nicht alle zur Verfügung stehenden Mittel geprüft werden. Zum Einsatz kamen schließlich UNB, TES, FLG, LFR und PAG.

⁹⁹ Bohrwiderstandsprofile siehe Anhang 4, S.96

Tatsächlich widersprechen die erzielten Resultate (Abb.32, S.80) denen der Bohrwiderstandsmessung ganz eindeutig. LFR zeigt fast die gleiche Festigkeit wie der unbehandelte Stein. Eine sehr geringe Zunahme der Festigkeit ist beim Testalin zu beobachten. Erstaunlich ist dagegen die nicht geringe Verfestigung für PAG. Zwar muß berücksichtigt werden, daß hier ein vollständig getränkter Probekörper zum Einsatz kam, Wachse ansonsten aber eher geringe Eindringtiefen erreichen.

Den mit Abstand höchsten Wert liefert erwartungsgemäß FLG. Zum Bruch der Probe war

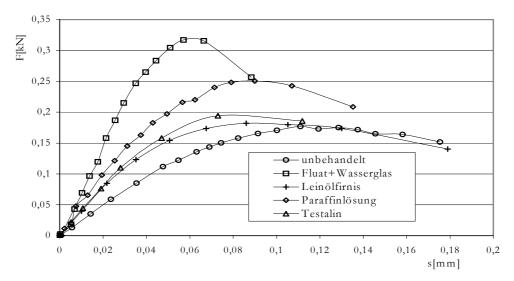


Abb.32: biaxiale Biegezugfestigkeit, F-s-Diagramm, repräsentative Kurven versch. Proben

fast die doppelte Kraft verglichen mit dem unbehandelten Stein notwendig.

Als Erkenntnis aus beiden Versuchen bleibt, daß die Bohrwiderstandsmessung zur Beurteilung eines Festigungserfolgs für die hier verwendeten Steinschutzmittel ungeeignet ist. Als ausgesprochenes Festigungsmittel scheint sich nur Fluat anzubieten. Die erstaunliche Wirkung der Paraffinlösung läßt sich schwer erklären, sollte deshalb auch nicht überbewertet werden. Testalin und Leinölprodukte scheinen ausschließlich zur Hydrophobierung geeignet, sofern sich deren wasserabweisende Wirkung bestätigen sollte.

3.6.4 Wasseraufnahme

Der Wasseraufnahme kommt ebenfalls eine ganz zentrale Bedeutung zu, da sie den Einsatzbereich der verschiedenen Steinschutzstoffe ähnlich wie die Festigungswirkung bestimmt. In Verbindung mit den Biegezugfestigkeiten soll die Messung der Wasseraufnahmefähigkeit eine Klassifizierung in eher festigende, hydrophobierende oder solche Mittel ermöglichen, die beide Eigenschaften vereinen.

Der Versuch wurde mit an der Oberfläche behandelten Steinen durchgeführt. Zu jedem Mittel standen 4 Probekörper aus bruchfrischem Cottaer Sandstein zur Verfügung, so daß stark abweichende Werte erkannt werden konnten und somit der verfälschende Faktor gesteinsbedingter Inhomogenitäten minimal blieb. Anhand der gemessenen Werte wurden anschließend W- und B-Werte¹⁰⁰ berechnet¹⁰¹. Folgendes Diagramm gibt einen Überblick über die ermittelten Werte.

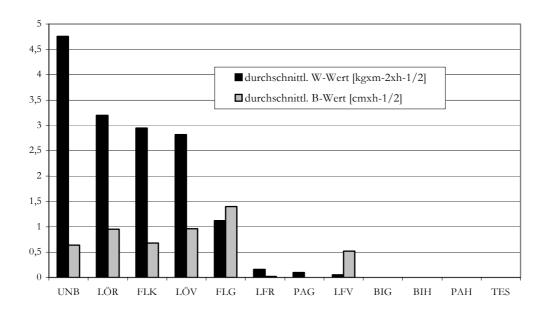


Abb.33: durchschnittliche W- und B-Werte der Probesteine

Bei genauerer Betrachtung zeigen sich mehrere unerwartete Resultate. Wenig überrascht zunächst die hohe Wasseraufnahme des unbehandelten Steins, die deutlich über der aller anderen Proben liegt. Daß an 2. bzw. 3. Stelle beide Leinölprodukte liegen muß dagegen verwundern, da sie damit deutlich von den Leinölfirnisprodukten abweichen, die beide eine extrem verringerte Wasseraufnahme aufweisen. Eine Begründung ist nur schwer zu finden. Vermutlich lagert sich das Leinöl in den Gesteinsporen anders ab als der Firnis. Möglicherweise bildet sich dabei ein weniger dichter Film. Diese Hypothese wird von dem

¹⁰⁰ der B-Wert charakterisiert die Geschwindigkeit der eindringenden Wasserfront

¹⁰¹ Beschreibung des Verfahrens und der Berechnung in: POSCHLOD (1990; 34-35) & WENDLER/SNETHLAGE (1991

an späterer Stelle beschriebenen Versuch zur Wasserdampfdiffusion und dem Kristallisationstest gestützt¹⁰².

Die Tatsache, daß die verdünnten Leinöl- bzw. Firnisproben weniger Wasser aufnehmen als die mit reinen Substanzen behandelten, ist ebenso schwer zu erklären. Mit einer unterschiedlichen Eindringtiefe kann dieser Fakt nicht begründet werden, da sie nahezu gleich war und zweifellos auch mit oberflächlichen aber entsprechend dichten Behandlungen wasserabweisende Flächen hergestellt werden können. Auch hier kann die Ursache zuerst in der Art der Filmbildung innerhalb der Gesteinsporen vermutet werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden konnte.

Bemerkenswert erscheint zudem die deutlich verminderte Wasseraufnahme der mit Wasserglas vorbehandelten Fluatproben. Zumindest in der ersten Zeit nach einer Fluatierung ist die Steinoberfläche somit nicht nur spürbar gefestigt sondern auch teilweise gegen von außen eindringendes Wasser geschützt. Dagegen können die geringen Werte sämtlicher Wachsproben kaum verwundern, da in den historischen Quellen immer wieder eine imprägnierende Wirkung mit diesen Produkten verbunden wird.

Zum Schluß muß das Testalin hervorgehoben werden, das die Wasseraufnahme vollständig verhindert. Unter Berücksichtigung seiner Festigkeitswerte scheint es sich hier um ein reines Hydrophobierungsmittel zu handeln, das aber durchaus effektiv ist.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Verringerung der Wasseraufnahme immer auch schädigend wirken kann. Speziell der mit Salzen verbundene Feuchtetransport aus dem Steininnern nach außen kann zu Anreicherung von Mineralen hinter der behandelten Zone und somit zu Sprengwirkungen mit der Folge von Schalenbildung führen¹⁰³.

3.6.5 Wasserdampfdiffusion

Die Untersuchung der Wasserdampfdiffusion ist zur Beurteilung durch Steinkonservierungsmittel verursachter Schäden unerläßlich. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen werden, sind aus dem Wasseraufnahmevermögen keinesfalls Rückschlüsse auf die Wasserdampfdiffusion zulässig. Anders als bei der Wasseraufnahme ist eine verringerte

¹⁰² Vergl. Seite 82/84

¹⁰³ Vergl. Kristallisationstest S.84

Wasserdampfdiffusion in erster Linie negativ zu bewerten, da beispielsweise an Gebäuden immer ein Wasserdampftransport stattfindet. In diesem Fall entsteht genau wie bei aufsteigender Mauerwerksfeuchte ein Feuchtestau, der insbesondere bei Frost ein schaliges Ablösen der behandelten Gesteinsschicht verursachen kann.

Bei diesem Versuch sollte ein Feuchtetransport unter möglichst realistischen Bedingungen getestet werden. Ein geeignetes Verfahren ist in DIN 52 615¹⁰⁴ beschrieben. Auf dieser Grundlage wurde dieser Versuch durchgeführt¹⁰⁵. Aus den Werten der vier für jedes Mittel angefertigten Proben wurde ein Durchschnittswert gebildet. Um alle Werte vergleichen zu können, wurde der Wert des unbehandelten Steins gleich 100% und alle anderen dazu in

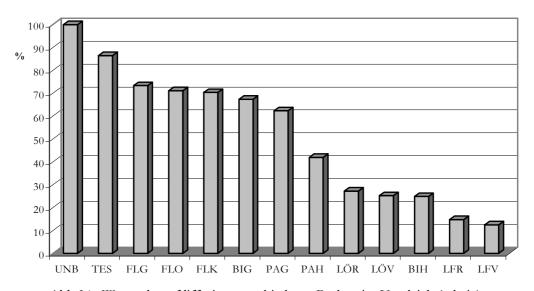


Abb.34: Wasserdampfdiffusion verschiedener Proben im Vergleich (relativ)

Relation gesetzt. Eine Berechnung der Diffusionswiderstandszahl konnte wegen technischer Probleme leider nicht durchgeführt werden.

Auch hier zeigen sich mehrere interessante Ergebnisse (Abb.34). Zuerst fällt die kaum verminderte Wasserdampfdiffusion des Testalin auf. Dieses Ergebnis steht im krassen Gegensatz zur nicht mehr stattfindenden Wasseraufnahme nach der Testalinbehandlung. Ungeachtet einer vollständigen Hydrophobie gestattet die Testalintränkung einen dem unbehandelten Stein vergleichbaren Wasserdampftransport.

Nicht minder überraschend ist das Ergebnis des reinen und unverdünnten Leinöls. War die Wasseraufnahme noch erstaunlich gut, zeigt sich hier eine deutlich verminderte Wasser-

-

 $^{^{104}\,\}mathrm{DIN}$ 52 615 "Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen" 1987

¹⁰⁵ Vergl. Anhang 7, S.99

dampfdiffusion. Diese Tatsache könnte sich in der Praxis als sehr schädlich erweisen, da die Tränkung wie eine halbdurchlässige Membran wirkt und Wasser in das Gesteinsinnere läßt, es dann aber bei der Diffusion nach außen behindert. Die Folge wäre ein Feuchtestau mit allen damit verbundenen Schadenspotentialen. Ausgeglichener ist dieses Verhältnis beim Leinölfirnis, wo die geringe Wasserdampfdiffusionsfähigkeit einer noch geringeren Wasseraufnahme gegenübersteht. Allerdings bestehen bei aufsteigender Feuchte ebenso Gefahren. Gleiches gilt in etwa für alle 4 Wachsmittel, nur das hier die Wasserdampfdiffusion schon deutlich über der Wasseraufnahme liegt, was eher von Vorteil ist. Unproblematisch stellt sich die Situation bei den Fluatsubstanzen dar. Die Wasserdampfdiffusion ist noch relativ hoch während die Wasseraufnahme etwas stärker vermindert ist. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Wassertransport im flüssigen Aggregatzustand anderen Gesetzmäßigkeiten unterliegt als der von Wasserdampf. Eine Untersuchung solcher Mechanismen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, so daß vorerst nur die dadurch verursachten Wirkungen registriert werden können.

3.6.6 Kristallisationstest

Wie die Untersuchung historischer Objekte zeigte, liegt häufig eine Salzbelastung vor, die eindeutig an der beschleunigten Verwitterung beteiligt ist. Offensichtlich wirken sich Steinbehandlungen oft erst dann negativ aus, wenn bauschädliche Salze im Stein vorliegen. Ziel dieses Versuchs war es, die Schadensmechanismen zu erkennen und Unterschiede der Schadensbilder in Abhängigkeit vom Tränkungsmittel festzustellen. Dabei diente die DIN 52111 als Grundlage¹⁰⁶. In Anbetracht der speziellen Problemstellung wurden aber einige Änderungen vorgenommen¹⁰⁷. So stand hier nicht der Masseverlust im Vordergrund, sondern die Art der Schädigung (Schalenbildung etc.) sowie der Vergleich der Geschwindigkeit dieses Prozesses. Aus diesem Grund wurde auf ein Abbürsten der Proben zwischen den Versalzungszyklen verzichtet. Die Trockentemperatur betrug nur 70°C, was aber eine Verfärbung der Leinölsubstanzen nicht verhindern konnte. Zudem wurden die Proben nur bis etwa 3 cm unter der behandelten Schicht in die Salzlösung gestellt, um die Wirkung einer aus dem Gesteinsinnern kommenden Salzlösung zu imitieren. Für jedes

¹⁰⁶ DIN 52111 "Kristallisationsversuch mit Natriumsulfat" 1990

¹⁰⁷ Vergl. Anhang 2, S.95

Mittel wurden 2 Probekörper eingesetzt, um Gesteinsinhomogenitäten besser berücksichtigen zu können. Bereits nach dem 2. Zyklus zeigten sich erste Zerstörungen, die sich aber im wesentlichen auf die Testalinproben beschränkten (Abb.35). Eine ca. 1-2 mm starke Schicht löste sich in Form von Runzeln vom darunter liegenden Steinmaterial. Alle anderen Proben zeigten noch keine Gefügeveränderungen von kleinen Abplatzungen und Löchern abgesehen (Dia 34-37).



Abb.35: Probesteine nach dem 2. Versalzungszyklus

Nach dem 3. Zyklus zeigten sich dann auch an fast allen anderen Steinen deutliche Verwitterungsspuren (Abb.36 u.Dia 37). Lediglich bei den Leinöl- und Leinölfirnisprodukten war die Oberflächenstruktur nahezu unverändert, weshalb ein 4. Und letzter Zyklus durchgeführt wurde (Dia 38-44). Nach diesem hatten sich alle bereits vorhandenen Schäden verstärkt und auch an den LÖR-, LÖV-, LFR- und LFV-Proben war eine deutliche Schalenbildung zu erkennen. Die gesamte getränkte Schicht löste sich in großen, kompakten Schalen. Eine Ausnahme bildet hier nur das verdünnte Leinöl. Die behandelte Schicht scheint durchlässig genug, um Salzlösung an die Oberfläche gelangen zu lassen. Offensichtlich mindert das den Kristallisationsdruck hinter dieser Zone, denn Schalen sind noch nicht zu erkennen. Während bei dieser Probe ein Salzrasen auf der Oberfläche

vorliegt, gelangt Natriumsulfat bei den LÖR-, LFR- und LFV-Proben nur über einzelne Risse durch die Tränkungsschicht.

Keine deutlichen Unterschiede weisen die Bienenwachs- und Paraffinproben auf. Zudem ähneln sie nach 4 Zyklen auffallend dem unbehandelten Stein. Dieser Umstand könnte mit der geringen Eindringtiefe der entsprechenden Mittel zusammenhängen. Die dünne



Abb.36: Probesteine nach dem 4. Versalzungszyklus

Wachsschicht wird von dem kristallisierenden Salz mühelos angehoben und bildet danach eine runzlige Schicht, ähnlich wie bereits vom Testalin beschrieben. Die Testalinproben haben sich seit dem zweiten Zyklus nur gerinfügig verändert. Die Verwitterung ist an der Oberfläche kaum weiter fortgeschritten.

Den deutlich besten Zustand weisen die Fluatproben auf. Es ist keinerlei Schalenbildung zu beobachten und die Oberfläche ist weitestgehend frei von Aufwölbungen oder krustenartigen Ablagerungen. Damit ist sie weit besser erhalten, als die des unbehandelten Steins. Somit scheint sich die Vermutung zu bestätigen, daß das Fluat die einzige hier untersuchte Substanz ist, die eine nennenswerte Festigung verspricht und somit in der Lage ist, dem Kristallisationsdruck zumindest anfangs entgegenzuwirken.

Die Eindringtiefe hat bei den anderen Mitteln zweifellos Einfluß auf die Verwitterungsbeständigkeit, nur muß dabei beachtet werden, daß stärkere Schalen auch einen größeren Substanzverlust bedeuten. Die bei diesem Versuch gemachten Beobachtungen

sind sicher nicht automatisch auf der Verwitterung ausgesetzte Steinobjekte übertragbar. Es steht aber außer Zweifel, daß die hier im Zeitraffer verursachten Schäden in ähnlicher Art und Weise nur in wesentlich längeren Zeiträumen auch unter "normalen" Bedingungen auftreten.

3.6.7 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Nach Auswertung aller Versuche ist eine Einteilung der untersuchten Mittel nach ihrer Wirksamkeit weitestgehend möglich. Die Mehrzahl eignet sich demnach ausschließlich für die Hydrophobierung der Steinoberfläche. Am effektivsten ist dabei das Testalin, das sich durch eine extrem wasserabweisende Wirkung bei gleichzeitig hoher Wasserdampfdiffusionsfähigkeit auszeichnet.

Eine Frage, die sich angesichts der extremen Schäden am Grabmal der Fam. Rost in Borna stellt, ist die nach der Dauerhaftigkeit der Wirkung. In Anbetracht des negativen Nachweises an diesem Objekt muß sie eher als gering angenommen werden. Probleme können zudem bei Salz- und Feuchtebelastung des Objekts auftreten.

Ähnliche Eigenschaften vereinen sowohl die Paraffin- als auch die Bienenwachssubstanzen. Ein Problem stellt hier das schlechte Eindringverhalten dar, was wiederum beim Ablösen von Schalen vorteilhaft ist, da sich der Substanzverlust wegen der dünnen Schalenstärke in Grenzen hält. Zudem kann den Wachstränkungen unter Umständen eine leicht festigende Wirkung zugeschrieben werden.

Eher problematisch sind angesichts der vorliegenden Resultate die Leinöl- und Leinölfirnisprodukte. Die Verdunklung der Steinoberfläche kann die Ästhetik eines Objekts stark
beeinträchtigen. Außerdem birgt beim Leinöl die gute Wasseraufnahme in Verbindung mit
der geringen Wasserdampfdurchlässigkeit eine sehr große Gefahr. Leinölfirnis scheint
dadurch Vorteile zu besitzen. Dafür kann Leinölfirnis bei einer Salzbelastung auf Grund
der dichteren Ablagerung eher zur Schalenbildung neigen. Ein Vorteil der Leinölprodukte
ist das relativ gute Eindringverhalten.

Einziges hier getestetes Mittel mit eindeutig festigender Wirkung ist das Magnesiumfluat. Selbst bei einer begrenzten Eindringtiefe scheint es weniger zur Schalenbildung zu neigen als andere Mittel. So übersteht es den Kristallisationstest mit Abstand am besten. Leider konnte die Fluatierung mit vorangegangener Kalkwassertränkung nicht in alle Versuche

einbezogen werden. Eine Wirksamkeit deutet sich hier an, auch wenn die Reaktion keine entsprechenden Hinweise liefert. Hier kann nur eine Messung der Biegezugfestigkeit Aufschluß geben. Außerdem zeigen die fluatbehandelten Steine eine deutlich verminderte Wasseraufnahme.

4 Schlußfolgerungen

Am Ende dieser Arbeit muß die Frage im Vordergrund stehen, welche Auswirkungen die gewonnenen Erkenntnisse heute auf den Umgang mit historischen Steinobjekten haben. Dazu muß zuerst festgestellt werden, daß die Steinkonservierung um 1900 einen sehr hohen Stellenwert hatte und ein großer Teil vor allem der neu errichteten Bauten mit verschiedensten Mitteln behandelt wurde. Statistisch betrachtet, ist eine Behandlung mindestens genauso wahrscheinlich wie die Möglichkeit, daß der Stein nicht getränkt wurde. Bei der Untersuchung gerade um die Jahrhundertwende entstandener Denkmale sollte also immer mit einer vorliegenden Steinschutzmaßnahme gerechnet werden. Diese Tatsache allein begründet aber noch keine notwendigen Maßnahmen.

Zudem muß klar sein, daß besonders Fluate und Testalin heute schwer nachzuweisen sind, eine negative Probe aber keinesfalls bedeutet, daß der Stein unbehandelt ist.

Bei der Beurteilung von Schäden kann in den meisten Fällen davon ausgegangen werden, daß die Konservierungsmaßnahme allein keine Schäden verursacht hat, also immer gleichzeitig andere Schadensfaktoren vorhanden sein müssen. In der Regel ist das eine Feuchteund Salzbelastung vor allem durch kapillar aufsteigende Feuchte. Da eine Entfernung der Tränkungssubstanz aus der Gesteinsoberfläche kaum möglich ist und wenig sinnvoll wäre, sollten sich heutige konservatorische Maßnahmen darauf konzentrieren, solche Gefahren wie Salz- und Feuchteeintrag zu verhindern, auch wenn dazu Eingriffe in die Baukonstruktion notwendig sind. Bei einem stark durchfeuchtetem Bauwerk wären solche Maßnahmen ohnehin erforderlich, unabhängig davon ob der Stein behandelt ist oder nicht.

In Anbetracht des Zustands der meisten untersuchten Objekte stellt sich deren Situation als weit weniger dramatisch dar, wie ursprünglich erwartet. Die Ausnahme des extrem geschädigten Bornaer Grabmals ist aber kaum der Testalintränkung zuzuschreiben, da die Verwitterung so tief fortgeschritten ist, daß kein Zusammenhang zur Behandlung hergestellt werden kann. An diesem Beispiel wird eine wichtige Tatsache deutlich. Eine schädigende Wirkung der Konservierungsmaßnahme zeigt sich vor allem zu Beginn des Verwitterungsprozesses beispielsweise während der Schalenbildung. Dieses Stadium ist heute an vielen Objekten überschritten, indem sich die Schalen bereits abgelöst haben. Die weitere Verwitterung (meist alveolar) kann dann nicht mehr mit der Tränkung in Verbindung gebracht werden. Genauso kann nicht jede Verdichtung der Oberfläche auf

eine frühere Steinschutzmaßnahme zurückgeführt werden. Hier kommen immer auch mineralische Ablagerungen in Frage.

Gerade bei Objekten aus Cottaer Sandstein muß zudem beachtet werden, daß es sich um ein sehr weiches und eher verwitterungsanfälliges Material handelt und Schäden nach etwa 100 Jahren durchaus normal sind. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die vielen besichtigten Objekte aus Cottaer Sandstein, von denen keine Behandlung bekannt war, im Durchschnitt kaum besser erhalten waren, teilweise sogar stärkere Schäden aufwiesen.

Die Beobachtungen an den Objekten werden im wesentliche von den Ergebnissen der im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuche bestätigt. Abgesehen von den Problemen mit der Farbigkeit der Leinölprodukte und deren zum Teil geringen Wasserdampfdiffusionsfähigkeit sowie der hier nicht untersuchten Dauerhaftigkeit der Wirkung belegen die Resultate eine zum Teil hohe Effizienz der Mittel, die nicht automatisch zur Schädigung der Steinoberfläche führen muß. So erweist sich Testalin als ernstzunehmendes Hydrophobierungsmittel, was im nachhinein dessen Popularität in Sachsen erklärt. Des weiteren bestätigt sich die festigende Wirkung der Fluatbehandlung. Aber auch die anderen Mittel zeigen ihre Eignung zumindest als Hydrophobierungsmittel.

Ein großes Problem stellt die geringe Eindringtiefe fast aller Mittel dar. Diese Schwierigkeit hat aber nicht immer wie beim Testalin mit den beteiligten Substanzen zu tun, sondern liegt in unzureichenden Applikationsmethoden begründet. Dieses Problem stellt sich genauso bei heute üblichen Festigungs- und Hydrophobierungsmaßnahmen. Hier wären sicher deutliche Verbesserungen möglich, die vor 100 Jahren angewandt vermutlich zu besseren Ergebnissen geführt hätten. So konnten die meisten damals durchgeführten Konservierungsmaßnahmen die zum Teil ungerechtfertigten Erwartungen nicht erfüllen. Was diese konnten, war sicher maximal eine zeitlich begrenzte Festigung bzw. Hydrophobierung, was aber nur funktionierte, wenn die bereits genannten Schadensfaktoren (Salze/Feuchte) ausgeschlossen werden konnten.

Es hat sich gezeigt, daß es aus heutiger Sicht keinerlei Grund zur Überheblichkeit gibt. Die Mittel waren deutlich besser, als es ihr heutiger Ruf widerspiegelt. Allerdings muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß vor allem wegen der begrenzt zur Verfügung stehenden Zeit nicht alle wichtigen Aspekte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden konnten, sich ein abschließendes und umfassendes Urteil zu den verwendeten Mitteln folglich verbietet. Aus diesem Grund soll zum Schluß ein kurzer Ausblick all die Dinge zusammenfassen, die das bereits durchgeführte Programm ergänzen könnten.

An erster Stelle steht hier die Prüfung der Dauerhaftigkeit der Behandlungen. Dazu bietet sich eine langfristige Lagerung aller Proben im Freien an. Anschließend könnten sämtliche Versuche erneut durchgeführt werden.

Sehr aufschlußreich wäre zweifellos die Anfertigung von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Gefüges der frisch getränkten Proben, um die bisher kaum bekannte Form der Ablagerung in den Poren zu erkennen. Dadurch wäre es möglich, ältere getränkte Steine gezielter zu untersuchen.

Die Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit sollte für alle Substanzen durchgeführt werden. Somit könnte u. a. die mögliche Wirksamkeit der Kalkwasservorbehandlung bei Fluaten geklärt werden.

Zudem sollte die Messung der Wasserdampfdiffusionsfähigkeit mit vollständig durchtränkten Proben durchgeführt werden. So ließe sich der Einfluß der Eindringtiefe verringern, was einen direkten Vergleich der Mittel erleichtern würde.

Sofern sich die Möglichkeit bietet, ist eine Durchführung der soeben genannten Maßnahmen vorgesehen, um das bisher entstandene Bild zu vervollständigen und zumindest einen Teil der noch bestehenden Zweifel und Unsicherheiten auszuräumen.

Literaturverzeichnis

- ANON (1924): Steinhärtung und Erhaltung durch Lithurin (Fluat).- In: Die Bautechnik, 2(17), S.173, Berlin
- DIN 52111 (03/1990): Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen Kristallisations-Versuch mit Natriumsulfat.
- DIN 52615 (11/1987): Wärmeschutztechnische Prüfungen Bestimmung der Wasser-Dampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen.
- DREXLER, F. (1929): Steinzerstörungen und Steinschutz am Regensburger Dom.-In: Denkmalpflege und Heimatschutz, 31, S.43-45, Wien/Berlin
- FACHLEXIKON ABC CHEMIE (1987): Bd.2, Frankfurt/Main (Verlag Harri Deutsch)
- FRÖDE, F.W. (1910): Das Konservieren der Baumaterialien sowie der alten und neuen Bauwerke und Monumente.- Wien (Druckerei- und Verlags Aktiengesellschaft)
- GRUNERT, S. (1986): Der Sandstein der Sächsischen Schweiz.- Abhandlungen des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden, Leipzig
- HAUENSCHILD, H. (1913): Keßlersche Fluate.- Berlin (Tonindustriezeitung G.m.b.H.)
- HERM,C./PFEFFERKORN, S./SNETHLAGE, R. (1998): Historische Verfahren und Handelsmarken in der Steinkonservierung 1840-1940.- In: Denkmalpflege und Naturwissenschaft-Natursteinkonservierung II, S.9-26, Stuttgart
- HÖRMANN, H. (1928): Denkmalpflege und Steinschutz in England. Veröffentlichungen Der Bayerischen Staatsbauverwaltung, München (Verlag Georg D.W. Callwey)
- JUBELT, R. (1976): Mineralbestimmungsbuch.- Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)
- KÖNIGLICHE Kommission zur Erhaltung der Kunstdenkmäler (1907): Steinerhaltungsmittel.- Dresden (Verlag von Gerhard Kühtmann)
- MOORMANN (1913): Der Schutz der Sandsteine gegen Verwitterung.- In: Zentralblatt der Bauverwaltung, 33(7), S.85-87, Berlin
- OBST (1930): Neues über Steinkonservierung.- In: Das Betonwerk 18(43), S.603, Berlin

- POSCHLOD, K. (1990): Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluß auf die Verwitterung.- In: Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen, 7, München (Verlag Friedrich Pfeil)
- RATHGEN, F. (1910): Über Versuche mit Steinerhaltungsmitteln.- In: Zeitschrift für Bauwesen, 60, S.608-622, Berlin
- RATHGEN, F. (1913): Über Versuche mit Steinerhaltungsmitteln.- In: Zeitschrift für Bauwesen, 63, S.65-82, Berlin
- RATHGEN, F. (1914): Über Versuche mit Steinerhaltungsmitteln.- In: Tonindustrie-Zeitung, 41(23), S.145-146, Berlin
- RATHGEN, F. (1916): Über Versuche mit Steinerhaltungsmitteln.- In: Zeitschrift für Bauwesen, 66, S.349-358, Berlin
- RATHGEN, F. (1926): Die Konservierung von Altertumsfunden mit Berücksichtigung Ethnographischer und kunstgewerblicher Sammlungsgegenstände.- Berlin und Leipzig (Walter de Gruyter & Co.)
- RATHGEN, F. (1928): Steinverwitterung und Steinschutzmittel.- In: Zentralblatt der Bauverwaltung, 48(16), S.253-256, Berlin
- RATHGEN, F. (1929): Steinschutz durch Leinöl und Wachs.- In: Denkmalpflege und Heimatschutz, 31, S.51-52, Berlin
- RATHGEN, F./KOCH, J. (1934): Verwitterung und Erhaltung von Werksteinen Beiträge zur Frage der Steinschutzmittel.- Berlin (Verlag Zement und Beton G.m.b.H.)
- RÖMPPLEXIKON CHEMIE (1997): Bd.2, Stuttgart (Georg Thieme Verlag)
- SCHMID, H. (1929): Steinschutz und Enkaustik.- In: Denkmalpflege und Heimatschutz, 31, S.46-47, Berlin
- SCHRAMM, H.-P./HERING, B.(1995): Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung.-Graz (Akademische Druck- und Verlagsanstalt)
- SCHUH, H. (1987): Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihren verwitterten Oberflächen.- In: Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen, 6, München (Verlag Friedrich Pfeil)

- SIEDEL, H./SCHLÜTTER, F./PFEFFERKORN, S./ JULING, H. (1993): Historische Konservierungsmaßnahmen und Steinschäden an der Wappengalerie des großen Wendelsteins im Schloß Hartenfels zu Torgau.- In: Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall Steinkonservierung, Bd.5, S.296-306, Berlin (Verlag Ernst und Sohn)
- STOIS, A. (1933): Über Versuche mit Steinschutzmitteln.- In: Bautenschutz, 4(1), S.2-10, Berlin
- STREITWEISER, A./HEATHCOCK, C. H./KOSOWER, E. M. (1994): Organische Chemie.- Weinheim (VCH Verlagsgesellschaft m.b.H.)
- ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie (1983): Bd.24, Wachse bis Zünd-Hölzer.- Weinheim (Verlag Chemie G.m.b.H.)
- WENDLER, E./SATTLER, L. (1996): Bohrwiderstandsmessung als zerstörungsarmes Prüfverfahren.- 4. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauindstandsetzen, S.145-159, Technische Akademie Esslingen
- WENDLER, E./SNETHLAGE, R. (1991): Der Wassereindringprüfer nach Karsten Anwendung und Interpretation der Meßwerte.- Forschungsbericht Nr.3/1991,

 München (Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege)
- ZAHN, K. (1936): Zehn Jahre Steinschutz am Regensburger Dom.- In: Bautenschutz, 7(1), S.1-10, Berlin

Anhang

Anhang 1: Chemikalien und Rezepturen zur Herstellung der Steinschutzmittel

- <u>TES:</u> Ölsäure-Natriumsalz, C₁₈H₃₃NaO₂, M=304 g/mol, Gehalt Ölsäure 60%, Bezugsquelle: Carl Roth G.m.b.H. + Co., 76185 Karlsruhe
 - Aluminiumacetat (essigsaure Tonerde) ca. 10%ige Lösung
 - Ethanol, C_2H_5OH , 96%
 - 2,5%ige Lösung (gesättigt) von Ölsäure-Natriumsalz in Ethanol und 10%ige Aluminiumacetatlösung wurden 3 mal nacheinander wechselnd mit Borstenpinsel aufgetragen
- <u>FLK:</u> Magnesiumhexafluorosilicat-6-hydrat (technisch), MgSiF₆ · 6H₂O, min. 99%, M=274 g/mol, Bezugsquelle: Riedel-de Haën AG, 30926 Seelze
 - Kalk, CaCO₃ in vollentsalztem Wasser (gesättigt)
 - auf einen fünfmaligen Kalkwasseranstrich folgten nach 24-stündiger Trockenphase zwei Aufträge von 25%iger wässriger Magnesiumhexafluorosilicatlösung mit 24 Stunden Pause
- FLG: Mg-Fluat siehe FLK
 - Kaliwasserglas, K₂SiO₃, ca. 20%ige Lösung in Keim Fixativ, Bezugsquelle: Keimfarben G.m.b.H. & Co KG, 86420 Diedorf
 - auf einmaligen Anstrich mit 10%iger Kaliwasserglaslösung folgte nach 24h ein zweimaliger Mg-Fluatanstrich (25%ige Lösung) mit 24h Trockenpause
- <u>FLO:</u> zweimaliger Anstrich mit 25%iger Mg-Fluatlösung (siehe FLK) mit 24h Trockenpause ohne Vorbehandlung
- BIG: Bienenwachs gebleicht
 - Terpentin reinst DAB9, Bezugsquelle: Kremer 88317 Aichstetten
 - 5%ige Bienenwachslösung in Terpentin (auf 40°C erhitzt) wurde 3 mal hintereinander mit einem Borstenpinsel aufgetragen
- BIH: 30%ige Bienenwachslösung in Terpentin (siehe BIG) wurde einmal aufgetragen
- PAG: Paraffin, Erstarrungspunkt 52°C-54°C, Laborbestand
 - Terpentin reinst DAB9, Bezugsquelle: Kremer 88317 Aichstetten
 - 5%ige Paraffinlösung in Terpentin (auf 40°C erhitzt) wurde 3 mal hintereinander mit Borstenpinsel aufgetragen
- <u>PAH:</u> 30%ige Paraffinlösung in Terpentin (siehe PAG) wurde einmal aufgetragen
- <u>LÖR:</u> reines Leinöl (auf 60°C erhitzt) wurde 3 mal mit je 24h Pause mit Pinsel aufgetragen

LÖV: - reines Leinöl

- Petroleumbenzin reinst, Siedebereich 30-50°C, Bezugsquelle: Kremer 88317 Aichstetten
- 1 Teil Leinöl mit 2 Teilen Benzin verdünnt wurde kalt 3 mal mit je 24h Pause mit dem Borstenpinsel aufgetragen

LFR: - Leinölfirnis, Bezugsquelle: Rethmann G.m.b.H., 38112 Braunschweig

- Leinölfirnis (auf 60°C erhitzt) wurde 3 mal mit je 24h Pause mit Pinsel aufgetragen

<u>LFV:</u> - Leinölfirnis (siehe LFR)

- Petroleumbenzin (siehe LFR)
- 1 Teil Leinölfirnis mit 2 Teilen Benzin verdünnt wurde kalt 3 mal mit je 24h Pause mit dem Borstenpinsel aufgetragen

Anhang 2: Untersuchungsmethoden

Wasseraufnahme:

- Karstensches Prüfröhrchen (Ø 2,5 cm), Fassungsvermögen 5 ml
- Auswertung (Berechnung der W- und B-Werte) mit Programm zur "Optimierung der Messung des Wassereindring- und Wasseraufnahmekoeffizienten mit Hilfe von Karsten'schen Prüfröhrchen" von Dipl.-Min. K.Rapp u. Dr. E. Wendler,7/96

Wasserdampfdiffusion:

- Durchführung nach DIN 52615 "Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau-und Dämmstoffen", 11/1987
- Randbedingungen: Temp. 23°C, $\phi_{\text{feuchte Seite}}$ 95%, $\phi_{\text{trockene Seite}}$ 53%
- Proben: 1 cm hohe Zylinder (∅ 4,8 cm), Kreisfläche senkrecht zur Schichtung, 4 Proben je Mittel, Glasgefäß mit Paraffin abgedichtet
- Luftfeuchte im Glas durch vollentsalztes Wasser, im Klimaschrank durch Magnesiumnitrat-Hexahydrat (zur Analyse), MgN₂O₆ · 6H₂O, Bezugsquelle: Merck KG Darmstadt
- Wägung alle 48h mit Präzisionswaage, Meßgenauigkeit 0,001g

Bohrwiderstand:

- Bohrhärteprüfgerät Durabo III S, Hersteller: Leonhardt Vertriebs G.m.b.H., 83620 Vagen
- Bohrer 3 mm, jeweils nur einmal verwendet, Gewicht 2kg, Papiervorschub Stufe 2
- Auswertung anhand der analogen Bohrkurven

Biaxiale Biegezugfestigkeit:

- Meßvorrichtung: Dr. K.-D. Dewitz, Materialprüfungsamt Brandenburg

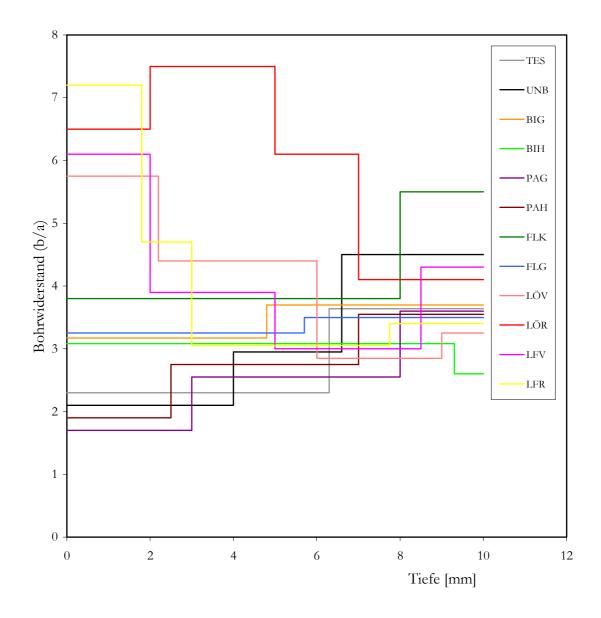
Kristallisationstest:

- Durchführung nach DIN 52111 "Kristallisationsversuch", 03/1990, Verfahren A (mit gesättigter Natriumsulfatlösung)
- Natriumsulfat-Decahydrat reinst, Na₂SO₄ · 10H₂O, Bezugsquelle: Merck KG Darmstadt, gelöst in vollentsalztem Wasser (ca. 75%ige Lösung)
- Reinigung und Wägung entfiel, da Schadensbilder erfaßt werden sollten

Anhang 3: Wasseraufnahme- und Wassereindringkoeffizienten an Objekten

Objekt/Meßstelle	W-Wert [kg/m²h-0,5]	B-Wert [cm/h ^{-0,5}]
Borna, intakte Oberfläche	0,26	3,25
Eibau, intakte Oberfläche mit Patina	1,63	3,90
Eibau, ca. 1 mm zurückgewitterte Oberfl.	0,89	5,27
Eibau, ca. 3 mm zurückgewitterte Oberfl.	2,94	2,33
Meißen, intakte Oberfläche mit Patina	0,17	1,06
Meißen, Oberfläche mit abgängiger Schale	7,97	1,06
Sebnitz, originale Oberfläche	2,45	0,33
Sebnitz, abgewitterte Oberfl., sandend	6,92	0,92
Varnsdorf, intakte Oberfl. Ohne Patina	1,59	1,30
Varnsdorf, Ausbruchstelle (frisch)	4,38	2,39
Dresden, intakte Oberfläche, Pfeiler	2,00	1,86
Dresden, abgewitterte Oberfläche, Pfeiler	3,69	1,09
Dresden, intakte Oberfl. heller Stein	7,12	1,55
Dresden, abgewitterte Oberfl. heller Stein	4,67	0,64

Anhang 4: Bohrwiderstandskurven



Anhang 5: Biaxiale Biegezugfestigkeit

Probe	F(beim Bruch)[kN]	Verform. beim Bruch[mm]
UNB 1	0,177	0,111
UNB 2	0,221	0,097
UNB 3	0,211	0,122
UNB 4	0,174	0,108
TES 1	0,245	0,068
TES 2	0,194	0,073
TES 3	0,249	0,085
TES 4	0,222	0,071
FLG 1	0,317	0,057
FLG 2	0,512	0,040
FLG 3	0,490	0,044
FLG 4	0,436	0,053
LFR 1	0,182	0,086
LFR 2	0,207	0,083
LFR 3	0,242	0,077
LFR 4	0,282	0,065
PAG 1	0,209	0,119
PAG 2	0,301	0,089
PAG 3	0,226	0,879
PAG 4	0,251	0,090

Anhang 6: Wasseraufnahme- und Wassereindringkoeffizienten an Proben

Probe	W-Wert [kg/m²h ^{-0,5}]	B-Wert [cm/h ^{-0,5}]	Probe	W-Wert [kg/m²h ^{-0,5}]	B-Wert [cm/h ^{-0,5}]
UNB 1	4,47	0,60	LFR 1	0	0
UNB 2	5,06	0,68	LFR 2	0	0
UNB 3	4,78	0,63	LFR 3	0	0
UNB 4	5,10	0,78	LFR 4	0	0
TES 1	0	0	LFV 1	0	0
TES 2	0	0	LFV 2	0	0
TES 3	0	0	LFV 3	0,15	0,02
TES 4	0	0	LFV 4	0,06	2,07
FLK 1	2,05	0,66	BIG 1	0	0
FLK 2	3,23	0,55	BIG 2	0	0
FLK 3	2,91	0,61	BIG 3	0	0
FLK 4	3,60	0,89	BIG 4	0	0
FLG 1	1,19	1,39	BIH 1	0	0
FLG 2	0,94	1,44	BIH 2	0	0
FLG 3	1,00	1,62	BIH 3	0	0
FLG 4	1,35	1,16	BIH 4	0	0
LÖR 1	5,07	0,91	PAG 1	0,24	1,31
LÖR 2	3,03	0,68	PAG 2	0,17	1,67
LÖR 3	3,54	0,95	PAG 3	0	0
LÖR 4	1,18	1,27	PAG 4	0	0
LÖV 1	4,45	0,59	PAH 1	0	0
LÖV 2	1,93	1,14	PAH 2	0	0
LÖV 3	3,24	0,76	PAH 3	0	0
LÖV 4	1,68	1,37	PAH 4	0	0

Anhang 7: Wasserdampfdiffusion

diffundierte Wassermenge in 48 Stunden:

Probe	Δm[g]	Probe	Δm[g]	Probe	Δm[g]
UNB 1	0,519	LÖR 1	0,123	BIG 1	0,364
UNB 2	0,511	LÖR 2	0,143	BIG 2	0,359
UNB 3	0,515	LÖR 3	0,150	BIG 3	0,331
UNB 4	0,516	LÖR 4	0,144	BIG 4	0,333
TES 1	0,444	LÖV 1	0,141	BIH 1	0,100
TES 2	0,438	LÖV 2	0,127	BIH 2	0,116
TES 3	0,457	LÖV 3	0,118	BIH 3	0,149
TES 4	0,443	LÖV 4	0,133	BIH 4	0,148
FLK 1	0,366	LFR 1	0,075	PAG 1	0,340
FLK 2	0,369	LFR 2	0,098	PAG 2	0,335
FLK 3	0,372	LFR 3	0,067	PAG 3	0,307
FLK 4	0,342	LFR 4	0,064	PAG 4	0,303
FLG 1	0,409	LFV 1	0,066	PAH 1	0,192
FLG 2	0,378	LFV 2	0,063	PAH 2	0,206
FLG 3	0,370	LFV 3	0,070	PAH 3	0,205
FLG 4	0,354	LFV 4	0,058	PAH 4	0,260
FLO 1	0,366				
FLO 2	0,348				
FLO 3	0,359				
FLO 4	0,373				

Anhang 8: Foto-/Diaverzeichnis

- <u>Dia 01/Abb.1(S.25)</u>: Varnsdorf, unbekanntes Grab (wahrscheinlich unbehandelt), Cottaer Sandstein, dünne Schalen mit Patina
- <u>Dia 02/Abb.2(S.28)</u>: Testalinherstellung, Aluminiumacetat und Ölsäure-Natriumsalz vor und nach der chemischen Reaktion
- Dia 03/Abb.3(S.31): Borna, Grab Fam. Rost, Gesamtansicht von Süden
- Dia 04: Borna, Grab Fam. Rost, Lochfraß neben rechter Schriftplatte in ca. 1 m Höhe
- <u>Dia 05/Abb.4(S.32)</u>: Borna, Grab Fam. Rost, REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Schale, 94fache Vergrößerung
- <u>Dia 06:</u> Borna, Grab Fam. Rost, Meßstelle Wasseraufnahme, intakte Oberfläche mit kleinen Löchern und angrenzender Verwitterung
- Dia 07/Abb.6(S.34): Eibau, Grab Th. Krampf, Gesamtansicht von Osten
- Dia 08: Eibau, Grab Th. Krampf, alveolare Verwitterung am rechten Pfeiler
- <u>Dia 09/Abb.8(S.38):</u> Ausgangsstoffe (Kaliwasserglas, Kalkwasser, Mg-Fluat) und Reaktionsprodukte der Fluatierung
- <u>Abb.9(S.43):</u> Schwarzenberg, Postgebäude, Gesamtansicht von Südosten, (Dia liegt wegen einem Laborfehler nicht vor)
- <u>Dia 10/Abb.10(S.44)</u>: Schwarzenberg, Post, REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Schale, 500fache Vergrößerung
- <u>Dia 11/Abb.12(S.46)</u>: Meißen, Grab der Fam. Schulz und Biesolt, Gesamtansicht von Westen
- <u>Dia 12/Abb.13(S.46)</u>: Meißen, Grabmal der Fam. Schulz und Biesolt, Schale auf der oberen Stufe
- <u>Dia 13:</u> Meißen, Grab der Fam. Schulz und Biesolt, Meßstelle Wasseraufnahme, intakte Oberfläche mit Patina und angrenzender Schalenbildung
- <u>Dia 14:</u> Meißen, Grab der Fam. Schulz und Biesolt, Meßstelle Wasseraufnahme, Oberfläche unter abgängiger Schale
- <u>Dia 15/Abb.15(S.53)</u>. Sebnitz, Kriegerdenkmal, Gesamtansicht von Nordosten
- Dia 16: Sebnitz, Kriegerdenkmal, Sockel mit Schalen
- <u>Dia 17:</u> Sebnitz, Kriegerdenkmal, Meßstelle Wasseraufnahme, intakte Oberfl. mit kleinen Löchern
- <u>Dia 18:</u> Sebnitz, Kriegerdenkmal, Meßstelle Wasseraufnahme, abgewitterte Oberfläche, sandend
- <u>Abb.18(S.56)</u>: Elsterberg, Dietzel'sches Erbbegräbnis, Verwitterung mit Salzausblühungen an einem Säulenfuß, (Dia liegt wegen einem Laborfehler nicht vor)
- <u>Dia 19/Abb.20(S.63):</u> Schalen an einem Wappenstein der Wappengalerie von Schloß Hartenfels zu Torgau

Dia 20/Abb.21(S.64): Varnsdorf Grab Fam. Hanisch, Südfassade

Dia 21: Varnsdorf, Grab Fam Hanisch, Schäden im unteren Bereich (ca. 1 m Höhe)

Dia 22: Varnsdorf, Grab Fam. Hanisch, Meßstelle Wasseraufn., intakte Oberfl. ohne Patina

Dia 23: Varnsdorf, Grab Fam. Hanisch, Meßstelle Wasseraufnahme, frische Ausbruchstelle

Dia 24/Abb.24(S.66): Dresden, Bienertgrab, Gesamtansicht von Nordosten

Dia 25/Abb.25(S.67): Dresden, Bienertgrab, Schalen am linken Pfeiler in 1 m Höhe

Dia 26: Dresden, Bienertgrab, Meßstelle Wasseraufnahme, intakte Oberfl. am linken Pfeiler

<u>Dia 27:</u> Dresden, Bienertgrab, Meßstelle Wasseraufnahme, abgewitterte Oberfläche am linken Pfeiler

Dia 28: Dresden, Bienertgrab, Meßstelle Wasseraufn., intakte Oberfläche an hellem Stein

Dia 29: Dresden, Bienertgrab, Meßstelle Wasseraufn., abgewitterte Oberfl. an hellem Stein

<u>Dia 30/Abb.28(S.71):</u> Reaktionsprodukte von Kaliwasserglas und Kalkwasser mit Mg-Fluat nach einer Woche

Dia 31/Abb.29(S:72): Testalin- Reaktionsprodukt nach einer Woche

<u>Dia 32/Abb.30(S.74)</u>: Bienenwachs- und Paraffinlösungen nach einer Woche

Dia 33/Abb.31(S:77): getränkte Probesteine nach einer Woche

Dia 34: Kristallisationstest, Probesteine vor dem Versuch

Dia 35/Abb.35(S.85): Kristallisationstest, Probesteine nach dem 2. Versalzungszyklus

Dia 36: Testalinprobe nach dem 2. Verslzungszyklus

Dia 37: Kristallisationstest, Probesteine nach dem 3. Versalzungszyklus

Dia 38/Abb.36(S.86): Kristallisationstest, Probesteine nach dem 4. Versalzungszyklus

Dia 39: unbehandelte Probe nach dem 4. Versalzungszyklus

Dia 40: Testalinprobe nach dem 4. Versalzungszyklus

<u>Dia 41:</u> Fluatprobe (mit Wasserglasvorbehandlung) nach dem 4. Versalzungzyklus

Dia 42: mit reinem Leinölfirnis behandelte Probe nach dem 4. Versalzungzyklus

Dia 43: mit reinem Leinöl behandelte Probe nach dem 4. Versalzungzyklus

Dia 44: mit 5%iger Bienenwachslösung behandelte Probe nach dem 4. Versalzungzyklus

Leider existieren auf Grund eines Entwicklungsfehlers im Fotolabor keine Dias bzw. Fotos von Meßstellen zur Wasseraufnahme an der Schwarzenberger Post und dem Dietzel'schen Erbbegräbnis in Elsterberg.