

Untersuchung bauwerksrelevanter Nitratsalze im Hinblick auf ihr Schadenspotenzial

mit Studien zum Fallbeispiel des Wandmalereizyklus im
Kreuzgang des Schleswiger Doms

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) an der Fakultät für Mathematik, Informatik
und Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie der
Universität Hamburg

Amelie Stahlbuhk

Hamburg 2021

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Steiger

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Burger

Datum der Disputation: 26. November 2021

Datum der Druckfreigabe: 09. Dezember 2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Steiger im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg in der Zeit zwischen Februar 2016 und August 2020 angefertigt.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 26.10.2021

Amelie Stahlbuhk

Publikationsliste

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in den untenstehenden Publikationen 1 und 2 sowie 4 bis 13 veröffentlicht.

Publikationen in Fachzeitschriften

- 1) A. Stahlbuhk, M. Steiger, Thermodynamics of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ to 393 K and Solubilities in the Reciprocal System $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ with Implications for Salt Damage, *J. Chem. Thermodyn.*, **2021**, eingereicht.
- 2) A. Stahlbuhk, M. Steiger, Damage Potential and Supersaturation of KNO_3 and Relevance in the Field of Salt Damage to Porous Building Material, *Constr. Build. Mater.*, **2021**, eingereicht.
- 3) N. Lindström, T. Talreja, K. Linnow, A. Stahlbuhk, M. Steiger, Crystallization behavior of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior, *Appl. Geochem.*, **2016**, 69, 50–70.

Abschlussbericht

Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**.

- 4) A. Stahlbuhk, M. Steiger: Salz und Klima, pp. 53–61.
- 5) A. Stahlbuhk, M. Niermann, H. Grotian, M. Steiger: Die Verwendung der Kammermethode zur Untersuchung des Wasseraufnahme- und -abgabeverhaltens poröser Materialien, pp. 62–70.
- 6) A. Stahlbuhk, J. Heller: Identifizierung und Bewertung der Schädigungswirkung der gelben Oberflächenverfärbung, pp. 71–77.
- 7) J. Heller, A. Stahlbuhk: Erarbeitung eines Konzeptes zur Reduzierung gealterter Fixiermittel auf Putz- und Maleroberflächen, pp. 78–84.

Tagungsbeiträge

- 8) A. Stahlbuhk, M. Steiger in *Monument Future – Decay and Conservation of Stone. Proceedings of the 14th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone* (Eds.: S. Siegesmund, B. Middendorf), Mitteldeutscher Verlag, Halle (Saale), **2020**, pp. 419–424.

Vorträge:

- 9) A. Stahlbuhk, M. Steiger in *Proceedings of SWBSS 2021. Fifth International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, Delft University of Technology, 22–24 September 2021, Delft, the Netherlands* (Eds.: B. Lubelli, A. Kamat, W. Quist), TU Delft Open, Delft, **2021**, pp. 99–108.
- 10) A. Stahlbuhk, M. Steiger: An Approach to Quantifying and Comparing the Damage Potential of Salts. CRYSPOM VII – Crystallization in Porous Media, **2021**, Pau (Online).
- 11) A. Stahlbuhk, M. Niermann, M. Steiger in *Proceedings of SWBSS 2017. Fourth International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, University of Applied Sciences Potsdam, Germany, 20–22 September 2017* (Ed.: S. Laue), Verlag der Fachhochschule Potsdam, Potsdam, **2017**, pp. 57–64.
- 12) A. Stahlbuhk, M. Steiger: Investigations on the Supersaturation and Damage Potential of Potassium Nitrate. CRYSPOM VI – Crystallization in Porous Media, **2018**, Hamburg.

Poster:

- 13) A. Stahlbuhk, M. Niermann, H. Grotian, M. Steiger: Zerstörungsfreie Messmethode zur Untersuchung des Wasseraufnahme- und Wasserabgabeverhaltens von porösen Materialien. Archäometrie und Denkmalpflege Jahrestagung **2018**, Hamburg.

Danke...

Das Thema der Salzverwitterung im Bereich Kulturgut habe ich in den letzten Jahren mit großer Begeisterung bearbeitet. Die Möglichkeit, Beiträge zum langfristigen Erhalt des kulturellen Erbes zu erarbeiten, teilweise mit direktem Bezug zum Objekt, hat mich bei der Bearbeitung des Forschungsthemas immer wieder motiviert und mir viel Freude bereitet. Deshalb möchte ich mich bei Michael Steiger dafür bedanken, dass er mir mit der Aufnahme in seinen Arbeitskreis die Möglichkeit gegeben hat, dieses Thema mit viel wissenschaftlicher Freiheit zu bearbeiten. Durch die fachliche Unterstützung und die Optionen, an Tagungen, Workshops und wissenschaftlichen Austausch teilnehmen zu können, hat er es mir ermöglicht, viel Wissen aus den vergangenen Jahren mitzunehmen.

Herrn Prof. Dr. Peter Burger danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten der Arbeit zu übernehmen.

Ferner gilt mein Dank den Projektpartnern, genauer Julika Heller, Christian Leonhardt, Dr. Dirk Jonkanski, Birgit Löffler-Dreyer, Arnulf Dahm und Ingrid Wenk im Rahmen des DBU-Projekts in Schleswig und natürlich der DBU selbst, die die Durchführung des Projekts ermöglicht hat. Durch unsere interdisziplinäre Zusammenarbeit habe ich viel gelernt und ich bin froh, dass wir nach den anfangs großen Fragezeichen des Rätsels Lösung erarbeiten konnten. Dr. Carlo Lalli und Dr. Federica Innocenti danke ich für ihre Zeit während meines Aufenthalts am *Opificio delle Pietre Dure*. Diesbezüglich danke ich auch dem ARCHLAB-Programm im Rahmen des *Transnational Access to Research Infrastructures Activity* im Horizon 2020 Programm der EU (IPERI-ON CH Grant Agreement n. 654028) für die finanzielle Unterstützung des Aufenthaltes. Für die Bereitschaft, mich für die Zeit des Austauschs am *Opificio* aufzunehmen und für eine Reihe unvergesslicher Einblicke hinter die Kulissen der Restaurierungswerkstätten sowie auf die zu der Zeit dort befindlichen Kunstwerke danke ich Prof. Dr. Giancarlo Lanterna als Leitung des Chemielabors vor Ort. Der Forschungsaufenthalt hat in großem Maße zum Erfolg des DBU-Projektes beigetragen und mir einen Blick auf eine andere Forschungsumgebung ermöglicht.

Der Abteilung der zentralen Element-Analytik, ganz besonders Torborg Krugmann, danke ich für die zahlreichen durchgeführten Ionenanalysen. Ferner danke ich der Forschungswerkstatt der Physikalischen Chemie für den Bau der Messkammer. Patrick Funnemann danke ich herzlich für die Durchführung der Messungen zur Bestimmung der Porengrößenverteilung der untersuchten Materialien.

Für die hilfreichen Diskussionen, insbesondere bei technischen Fragen, und die Unterstützung, aber auch für Unterhaltungen fernab der Wissenschaft bedanke ich mich bei Michael Niermann. Bei Tanya Talreja bedanke ich mich auch für die Bereitstellung des SBA-15. Mein Dank gilt zudem

Jelena Berl, Jana Struck, Hannah Grotian und Maria Taplick; die Betreuung eurer Praktika und Bachelorarbeiten hat mir viel Freude bereitet.

Für die bedingungslose Unterstützung außerhalb der Uni möchte ich besonders den Dank an meine Familie, auch an die Malcherek'sche, und meine Freunde hervorheben. Letztere haben es in Mittagspausen, nach Feierabend und besonders am Wochenende geschafft, die Promotion einmal Promotion sein zu lassen und von Zeit zu Zeit den nötigen Abstand zu finden. Meiner Mutter danke ich vielmals für einen immer gestärkten Rücken und die liebevolle Unterstützung. Beides weiß ich sehr zu schätzen. Kathi, dir danke ich für das Nahebringen der „Leiden“ einiger Wandmalereien vor nun schon so vielen Jahren, wodurch du mein Interesse für das Kulturgut und letztlich auch für die Untersuchung dessen von chemischer Seite aus geweckt hast. Dein fundiertes Wissen, mit dem du aus einem anderen Blickwinkel auf die Problematiken schaust und das du gerne teilst, hat mir oftmals neue Impulse gegeben, und ich schätze unsere Diskussionen sehr. Ein großer Dank geht an Simon, der, zeitweise trotz größerer Entfernung, immer für mich da ist. Danke für deinen Rückhalt, deine Unterstützung und Geduld!

Inhaltsverzeichnis

KURZZUSAMMENFASSUNG	XIII
ABSTRACT	XV
1 EINLEITUNG	1
2 THEORIE	5
2.1 Salze im porösen Baumaterial	5
2.2 Wechselwirkung zwischen Salzen, porösen Baumaterialien und der Umgebung	6
2.3 Schadenswirkung durch Salzkristallisation	15
2.4 Übersättigung und Kristallisation	20
2.5 Phasengleichgewichte	26
2.6 Nitratsalze und ihre Relevanz im Bereich der Bauwerksschädigung	36
2.7 Weitere untersuchte Salze	45
2.8 Untersuchungsobjekt – Der Kreuzgang am Schleswiger Dom	48
3 MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	53
4 EXPERIMENTELLE METHODEN	57
4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	57
4.2 Raman-Mikroskopie und Infrarot-Spektroskopie	59
4.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX)	62
4.4 Ionenanalytische Methoden	63
5 EXPERIMENTELLER TEIL	65
5.1 Material und Methoden	65
5.2 Experimente im Rahmen der Untersuchungen der Wandgemälde im Schleswiger Dom	75
5.3 Modellierung binärer, ternärer und quaternärer Systeme	80
5.4 Untersuchungen zum Schadenspotenzial von Nitratsalzen und zur Übersättigung ihrer Lösungen	83
6 UNTERSUCHUNGEN ZUM SCHWAHL – ERGEBNISSE UND DISKUSSION	93
6.1 Versalzungssituation im <i>Schwahl</i>	93
6.2 Bewertung der Wechselwirkung zwischen Klima und Salz	97
	XI

6.3	Identifizierung des gelblichen Überzugs	104
6.4	Kammermessungen	109
6.5	Zusammenfassung der Untersuchungen zum Fallbeispiel <i>Schwahl</i>	124
7	<u>BINÄRE, TERNÄRE UND QUATERNÄRE SYSTEME MIT BEZUG ZU $Ba(NO_3)_2$ – ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	127
7.1	Parametrisierung des Pitzer-Modells für das binäre System $Ba(NO_3)_2$ -H ₂ O	128
7.2	Löslichkeits- und Phasendiagramm des Systems $Ba(NO_3)_2$ -H ₂ O	132
7.3	Ternäre Systeme	134
7.4	Reziproke Systeme	142
7.5	Auswirkungen auf das Schadenspotenzial von $Ba(NO_3)_2$	152
7.6	Zusammenfassung	155
8	<u>UNTERSUCHUNGEN ZUM SCHADENSPOTENZIAL VON NITRATSALZEN – ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	157
8.1	Schädigungsversuche	157
8.2	Übersättigung	187
9	<u>SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK</u>	243
10	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	249
	<u>ANHANG</u>	XIX
	Chemikalienverzeichnis	XXXI
	<u>FORMELSYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN</u>	XXXIII

Kurzzusammenfassung

Die Salzverwitterung poröser Baumaterialien gehört zu den relevantesten Faktoren, die den Erhalt des kulturellen Erbes gefährden. Zusätzlich zur Aufnahme von Salzen über diverse Quellen können sich im oberflächennahen Bereich der Objekte weitere Substanzen anreichern. Porenverschließende Materialien und Salze beeinflussen das intrinsische Sorptionsverhalten des Baumaterials und führen zu einer eingeschränkten Wasserabgabe beziehungsweise, im Falle hygroscopischer Salze, verstärkter -aufnahme. Eine Untersuchung des veränderten Sorptionsverhaltens kann dazu beitragen, kritische Situationen am Objekt zu erkennen, so beispielsweise das Vorliegen von porenverschließenden Krusten oder das Erfassen von relativen Luftfeuchtigkeiten, ab denen Kristallisationsprozesse einsetzen. Eine Schädigung durch Kristallisation beruht auf dem Kristallisationsdruck, den ein Kristall auf die ihn umgebende Porenwand ausübt, wenn er aus einer übersättigten Lösung wächst. Das Ausmaß der Schädigung wird unter anderem davon beeinflusst, ob und wie häufig die klimatischen Bedingungen Kristallisationszyklen ermöglichen. Mit der Übersättigung als notwendige Bedingung für den Kristallisationsdruck, ist es auch von der Tendenz der Salzlösungen, übersättigte Lösungen zu bilden, abhängig. Die Untersuchung der kritischen Übersättigung und relevanter Einflussfaktoren ermöglicht somit die Einschätzung des theoretischen Schadenspotenzials eines Salzes.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den zwar weitverbreiteten, aber bislang nur wenig untersuchten Nitratsalzen mit Relevanz im Bereich Kulturgut. Neben den diesbezüglich offensichtlicheren Nitraten wird auch das unter Umständen bei Wandgemälden zu berücksichtigende Bariumnitrat betrachtet. Systematische Schädigungsversuche ermöglichen eine Bewertung des Schadenspotenzials und des möglichen -ausmaßes. Darüber hinaus geben detaillierte Kühlexperimente von reinen und in poröse Materialien eingebrachten Lösungen sowie vergleichende Verdunstungsexperimente interessante und neue Einblicke in Bezug auf die erreichbare Übersättigung und den daraus zugänglichen maximalen Kristallisationsdruck. Diese Untersuchungen erlauben wiederum einen quantitativen Vergleich der Salze hinsichtlich ihres theoretischen Schadenspotentials. Für das erstmals in derartigen Untersuchungen berücksichtigte Bariumnitrat wird die Parametrisierung des zur Berechnung von Phasengleichgewichten und Eigenschaften wässriger Elektrolytlösungen anwendbaren Ionenwechselwirkungsmodells nach Pitzer vorgestellt. Neben dem binären System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ werden relevante ternäre und quaternäre reziproke Systeme parametrisiert beziehungsweise vorhergesagt.

Die Auswirkung von Anreicherungen auf das Sorptionsverhalten wird in Laborexperimenten für den Fall von Salzanreicherungen und am Objekt (Wandmalereien im Kreuzgang des Schleswiger Doms) für einen porenverschließenden Überzug mit einer zerstörungsfrei anwendbaren, auf dem Einsatz von Wasserdampf beruhenden Messkammer untersucht. Es zeigt sich, dass die Kammer mit simplem Aufbau und günstigem Equipment zu essenziellen Ergebnissen führt und neben der Ermittlung kritischer Situationen auch zur Verfolgung der Überzugsentfernung eingesetzt werden kann. Am Fallbeispiel dieser Wandmalereien erfolgt zudem eine objektspezifische Betrachtung in Bezug auf vorliegende Salze und deren Wechselwirkung mit dem Klima sowie die Charakterisierung des Überzugs.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass Nitratsalze hinsichtlich ihres Schadenspotenzials keineswegs vernachlässigt werden können, da Materialschädigungen und nennenswerte Übersättigungen bei allen Salzen beobachtet wurden. Dazu zählt auch Bariumnitrat, welches sich ebenfalls als ein, unter bestimmten Voraussetzungen, bauschädigendes Salz erwies. Zusammen mit den Berechnungen zum Bariumnitrat beleuchten die Experimente eine zwar an Objekten detektierte, bislang aber wenig untersuchte Salzgruppe, so dass die Ergebnisse wichtige Beiträge zum weiteren Verständnis des Verhaltens von Salzen hinsichtlich der Bauwerksschädigung liefern. Die Untersuchung der erreichbaren Übersättigung und eine anschließende Einstufung der Salze sind durchaus vielversprechend, nicht nur für die hier untersuchten Nitrate. Die objektspezifischen Untersuchungen an den Schleswiger Wandmalereien und die eingesetzte Kammermethode konnten hilfreich zur Erstellung eines Reinigungs- und Nutzungskonzeptes für den Kreuzgang und damit direkt zur Konservierung der Malereien beitragen. Die Kammermethode erwies sich als zuverlässig und damit auch als für den Einsatz an weiteren Objekten geeignet. Es wird deutlich, dass die Bewertung von Fallbeispielen nur mit Kenntnissen aus Laboruntersuchungen möglich ist, zusätzlich ist aber auch die Auswertung der objektspezifischen Gegebenheiten erforderlich. Ein interdisziplinärer Austausch unter Restauratoren und Naturwissenschaftlern ist dabei unabdingbar.

Abstract

Salt weathering of porous building materials is one of the most relevant factors threatening the preservation of cultural heritage. In addition to the uptake of salts via various sources, other substances may accumulate in the near-surface area of the objects. Pore-blocking materials and salts influence the intrinsic sorption behavior of the building materials and lead to restricted water release or, in the case of hygroscopic salts, increased uptake. An investigation of the affected sorption behavior can contribute to the detection of critical situations, such as the presence of pore-blocking crusts or the detection of relative humidities which allow crystallization processes to occur. Damage due to crystallization is based on the crystallization pressure exerted by a crystal on the surrounding pore wall during its growth from a supersaturated solution. The extent of damage is influenced, among other things, by whether and how often climatic conditions allow crystallization cycles. Being a necessary condition for crystallization pressure, the supersaturation and the tendency of salt solutions to supersaturate have a direct impact on the achievable pressure. Thus, the investigation of the maximum achievable supersaturation and relevant influencing factors allows the estimation of the theoretical damage potential of salts.

This thesis focuses on nitrate salts, which are commonly found in objects of cultural heritage but have been scarcely studied so far. Besides the more obvious nitrates, barium nitrate, which may be relevant to wall paintings, is also considered. Systematic damage tests allow an evaluation of the damage potential and its extent. In addition, detailed cooling experiments of pure solutions and solutions introduced into porous materials as well as comparative evaporation experiments provide interesting and new insights into the achievable supersaturation and the resulting maximum crystallization pressure. In turn, these investigations allow a quantitative comparison of the salts with respect to their theoretical damage potential. For barium nitrate, previously not considered in such experiments, the parameterization of the ionic interaction model according to Pitzer, applicable for the calculation of phase equilibria and properties of aqueous electrolyte solutions, is presented. In addition to the binary system $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, relevant ternary and quaternary reciprocal systems are parameterized or predicted.

The effect of enrichments on the sorption behavior is investigated in laboratory experiments for the case of salt accumulation and on an object (wall paintings in the cloister of the Cathedral of Schleswig, Germany) for a pore-blocking layer with a non-destructively applicable chamber method, based on the use of water vapor. It is shown that the chamber, with its simple design and inexpensive equipment, leads to valuable results and can be used not only to determine critical situations, but also to track the removal of the coating. The case study of these wall paintings also includes an object-specific analysis with regard to the present salts and their interaction with the climate as well as the characterization of the coating material.

The investigations carried out in this work show that nitrate salts must not be neglected with regard to their damage potential, since material damage and notable supersaturations were observed for all salts. This also includes barium nitrate, which proved to be a damaging salt under certain conditions. In combination with the calculations for barium nitrate, the experiments illuminate a hitherto poorly studied group of salts, so these results provide fundamental

contributions to further understanding of the behavior of salts with respect to material damage. The investigation of the achievable supersaturation and a subsequent classification of the salts are quite promising, not only for the nitrates investigated in this study. The object-specific investigations on the wall paintings in Schleswig and the applied chamber method contributed to the elaboration of a cleaning and utilization concept for the cloister and, thus, directly to the conservation of the paintings. The chamber method led to reliable results, making it suitable for the application on other objects as well. It is shown that the evaluation of the object-specific conditions is necessary, but the evaluation of case studies is also not possible without the knowledge gained from laboratory investigations. An interdisciplinary exchange including conservators and natural scientists is indispensable for this purpose.

1 Einleitung

Die Wandgemälde der Sixtinischen Kapelle, Angkor Wat, die Palazzi in der Altstadt von Venedig – nur wenige Beispiele einer Vielzahl an Objekten unseres kulturellen Erbes, aufgebaut aus porösem Baumaterial. Die Vielfalt der Objekte erstreckt sich über Statuen, Gebäude verschiedenster Art, Wandgemälde und kleinere mobile Gegenstände. Sie umfasst neben den prominentesten Beispielen auch unzählige, für die Masse weniger offensichtliche, Objekte. Als schützenswertes, kulturelles Erbe sind sie als materielle Zeitzeugen ein wichtiger Teil der Geschichte und demonstrieren handwerkliches Geschick sowie Kunstfertigkeit.

Über ihre poröse Oberfläche und bauliche Gegebenheiten sind die Objekte meist ungeschützt ihrer Umgebung ausgesetzt, so dass sich neben Schmutz und Feuchtigkeit vor allem auch Salze in den Poren anreichern können. Die potenzielle Schadenswirkung von Salzen, genauer der Kristallisationsdruck, ist einer der wichtigsten Faktoren hinsichtlich der Gefährdung des Erhalts unseres kulturellen Erbes. Dieser Druck wird relevant, wenn das Salz aus einer im Zuge der Verdunstung übersättigenden Porenlösung auskristallisiert und gegen das Gefüge arbeitet. Weit verbreitet ist das Problem durch vielfältige Quellen, über die Salze in die Objekte gelangen können, und die häufig vorliegende Schwierigkeit, diese Quellen und die bereits angereicherten Salze von den Objekten zu entfernen. Grundwasser, Umwelteinflüsse, Nutzungsgeschichte und verschiedene andere menschliche Eingriffe sind als Quellen verschiedener Salze zu nennen. In Abhängigkeit des Klimas können die Salze dann, im schlimmsten Falle, zyklische, Kristallisations- und Auflösungsprozesse durchlaufen.

Es ist nachvollziehbar, dass die Untersuchung schadensrelevanter Salze, ihrer Schadensmechanismen und ihres Schadenspotenzials wichtige Beiträge zum Erhalt und Schutz von mit Salz belasteten, nicht nur kulturell relevanten, sondern auch modernen und neueren Objekten darstellt. Nach Studien zum Kristallisationsdruck ab dem frühen 20. Jahrhundert wurde in den vergangenen Jahren vermehrt die Schadenswirkung spezifischer Salze und Schadensmechanismen untersucht, um das Verständnis der Salzschädigung auszubauen. Besonders Natriumsulfat und -chlorid als häufig an Objekten vorzufindende Salze, denen eine starke beziehungsweise weniger bedeutsame Schadenswirkung zugesprochen wird, standen im Fokus. Weniger Berücksichtigung fanden meist die verschiedenen und durchaus weitverbreiteten Nitratsalze, die in Bezug auf die Bauwerksschädigung betrachtet werden müssen. Einige gelten aufgrund stark ausgeprägter Hygroscopicität im Bereich der Bauwerksschädigung als wenig bedeutsam.

Da die Übersättigung eine grundlegende Voraussetzung für eine mögliche Materialschädigung ist, könnten über sie Hinweise auf das Schadenspotenzial eines Salzes erlangt werden. Das Schadenspotenzial wird meist in Schädigungsversuchen im Labor betrachtet. Diese Versuche geben essenzielle Informationen, sind jedoch vom Material und den Versuchsbedingungen abhängig und oft, verglichen mit realen Objekten, deutlich extremer in ihren Bedingungen. Direkte Vergleiche verschiedener Salze sind qualitativ anhand der Schadensbilder und Salzverteilungen möglich, quantitative Vergleiche sind aber durch variierende Porenfüllungen und weitere unvermeidbare Faktoren erschwert. Die Untersuchung der Übersättigung hingegen ermöglicht in einem ersten Schritt, zunächst ohne Berücksichtigung des Einflusses von Nukleationszentren im Baumaterial, die relative Einordnung der Salze zueinander. Die korrekte Berechnung der Übersättigung erfordert Zugang zu Daten thermodynamischer Eigenschaften des betrachteten Salzsystems, ermöglicht dann aber auch die Berechnung des maximalen Kristallisationsdrucks. Ferner ist eine Unterscheidung zwischen der durch Kühlung und durch Verdunstung erreichbaren Übersättigung notwendig, und es gilt zu diskutieren, was ein, mittels verschiedener Methoden, erfasster Wert für die Salzschädigung bedeutet.

Sowohl Schädigungsversuche als auch grundlegende Untersuchungen der Übersättigung geben wichtige, aber zunächst allgemeine Informationen zur theoretisch zu erwartenden Schädigung. Der Erhalt von Objekten verlangt jedoch zusätzlich eine objektspezifische Betrachtung der vorliegenden Situation, des möglichen Schadenspotenzials und der denkbaren Lösungsansätze.

Ein Fallbeispiel für ein Objekt mit hoher Nitratbelastung ist der sogenannte *Schwahl*, der mit Wandmalereien ausgestattete, an den Schleswiger Dom angeschlossene Kreuzgang. In diesem zeigt sich einerseits die Auswirkung des wichtigen Faktors des Umgebungsklimas und andererseits eines porenverschließenden Überzugs auf Teilen der Maleroberfläche von zunächst unbekannter Natur. Die Luftfeuchtigkeit ist ein wichtiger Faktor bei der Salzschädigung und entscheidet darüber, ob Salze in kristalliner oder gelöster Form in den Poren vorliegen. Über das zur Umgebung offene Porennetzwerk und beeinflusst durch enthaltene Salze oder vorliegende, porenverschließende Substanzen reagieren die Materialien auf die umgebende Luftfeuchtigkeit. Die Untersuchung des Wasseraufnahme- oder Trocknungsverhaltens kann somit aufschlussreiche Ergebnisse liefern. Zudem wurden in vergangenen Untersuchungen Bariumnitrat-Ausblühungen als Folge einer Gipsumwandlung mit der sogenannten Barium-Methode auf nitrathaltigem Untergrund am Objekt nachgewiesen. Die Problematik dessen ist bekannt, jedoch liegen keine Untersuchungen zum Schadenspotenzial dieses Salzes vor.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einer Darstellung der der Salzschädigung zugrundeliegenden Konzepte des Kristallisationsdrucks und der Übersättigung. Auch die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen zwischen Salz, porösem Material und Wasserdampf werden betrachtet. Die in

dieser Arbeit untersuchten Salzsysteme sowie das Pitzer-Modell, welches die Modellierung thermodynamischer Eigenschaften von Elektrolytlösungen ermöglicht, werden vorgestellt.

Der erste Abschnitt des Hauptteils der Arbeit befasst sich mit Untersuchungen am Fallbeispiel *Schwahl*. Neben der Ausgangssituation wird vor allem die Wechselwirkung zwischen Salz und Umgebungsklima beleuchtet. Neben einem Beitrag zu der durch die am Objekt arbeitenden Restauratoren durchgeführten Konservierung, in Form der Identifizierung des Überzugs, wird eine Kammermethode vorgestellt, mit der das Wasseraufnahme- und Trocknungsverhalten eines Objekts untersucht werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden anschließend in einen Kontext gestellt, und Auswirkungen der verschiedenen Faktoren auf das Objekt erläutert. Darauf folgen die spezifischeren Untersuchungen zu fünf bauwerksrelevanten Nitratsalzen. Einen wesentlichen Teil stellen Berechnungen zu Phasengleichgewichten im System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ dar, welche zum einen zur weiteren Betrachtung der Übersättigung von Lösungen des Systems erforderlich sind und zum anderen temperaturabhängige Verläufe der Löslichkeit und Deliqueszenzfeuchte zugänglich machen. Diese Berechnungen werden um solche zu einigen ternären und quaternären Gemischen mit Relevanz für mit hygroskopischen Salzen belastete Wandgemälde, wie die im *Schwahl* vorliegenden, erweitert. Im letzten Teil werden die Nitratsalze in Bezug auf ihr Schadenspotenzial in Laborexperimenten untersucht, und die Übersättigung ihrer Lösungen unter verschiedenen Einflussfaktoren betrachtet. In diesem Zusammenhang erfolgt zudem eine Diskussion über die Eignung sowie über die Vor- und Nachteile der zur Untersuchung der Übersättigung eingesetzten Methoden für die verschiedenen Salzlösungen. Exemplarisch werden auch Untersuchungen zur Auswirkung des Vorliegens eines zweiten Salzes auf die in der Lösung erreichbare Übersättigung vorgestellt. Schließlich werden die Ergebnisse der Untersuchungen für die einzelnen Salze gegenübergestellt und das von ihnen ausgehende Schadenspotenzial diskutiert.

2 Theorie

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Schadenspotenzials, gegeben entweder durch das Vorliegen spezifischer Salze im porösen Material oder durch eine objektspezifische Situation, bei der mehrere Faktoren zu berücksichtigen sind. In diesem Kapitel sollen die als Grundlage für die durchgeführten Untersuchungen anzusehenden Aspekte mit dem derzeitigen Wissensstand betrachtet werden. Angefangen bei den allgemein zu berücksichtigenden Quellen bauwerksrelevanter Salze, werden zunächst die für die Salzschädigung im porösen Material relevanten Wechselwirkungen der drei grundlegenden Komponenten Salz, Wasserdampf und Material beleuchtet. Es folgen die Erläuterungen zu Schadensmechanismen, dem ausgeübten Kristallisationsdruck und gängigen Methoden zur Untersuchung der Schadenswirkung von Salzen. Die Betrachtung des Kristallisationsdrucks bildet die Grundlage für die Erläuterung der Übersättigung als eine grundlegende Bedingung für eine Materialschädigung. Phasengleichgewichte werden mit ihren relevanten Größen vorgestellt, da sie zur Ermittlung der Bedingungen, unter denen das Salz aus einer Lösung auskristallisieren kann, sowie der Löslichkeit und damit zur Berechnung der Übersättigung unabdingbar sind. Dabei liegt der Fokus auf dem in dieser Arbeit verwendeten Pitzer-Modell, welches es erlaubt, osmotische und Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen zu berechnen. Nach der Darstellung der in dieser Arbeit betrachteten Salze, zusammen mit dem aktuellen Forschungsstand hinsichtlich ihres Schadenspotenzials und ihrer Übersättigung, wird das Untersuchungsobjekt mit einigen Aspekten der Restaurierung von Wandgemälden vorgestellt. Insgesamt soll die Basis für die im folgenden Kapitel dargestellte Motivation und Fragestellung der Arbeit geschaffen werden.

2.1 Salze im porösen Baumaterial

Zahlreiche Quellen ermöglichen die Anreicherung von Ionen im Porennetzwerk der Materialien. Diese reichen von den, wenn auch meist in geringem Maße, im Baumaterial selbst vorliegenden löslichen Bestandteilen bis zu anthropogenen und natürlichen Einflüssen. Grundwasser, das durch Kapillarsog in die Materialien eindringt, kann je nach umgebenden Bedingungen verschiedene, für das Umfeld charakteristische, Ionen enthalten. Beispiele sind hier Abwasser, Landwirtschaft (hinsichtlich Tierhaltung und Düngung), Streusalz, Unrat sowie nahegelegene Gräber. Auch die Nutzung und Geschichte des Objekts kann zur Anreicherung spezifischer Ionen führen. Für Objekte in Meeresnähe kommen Aerosole des Meerwassers als effektiver Ioneneintrag hinzu. Darüber hinaus können auch einige restauratorische Eingriffe als Quellen eine Rolle spielen.^{[1]-[4]}

Oberflächliche Gipskrusten, die vorwiegend auf der Umwelt exponierten Oberflächen von kalkhaltigen Baustoffen in urbanen Bereichen vorliegen, sind hingegen auf Luftverschmutzung mit SO_2 zurückzuführen. Meist erfolgt eine saure Deposition von SO_2 auf dem Material und eine anschließende Gipsbildung unter Auflösung von Calciumcarbonat.^{[5],[6]} Seit Ende des letzten Jahrhunderts ist der Ausstoß von SO_2 deutlich geringer, so dass die Quelle der Luftverschmutzung beispielsweise in Europa weniger Relevanz hat.^{[7],[8]} Auch Stickoxide, aus denen später Nitrate resultieren können, sowie weitere feine Partikel sind Teil der Luftverschmutzung.^{[2],[5]}

Die für Bauwerke relevantesten Salze sind Chloride, Sulfate, Nitrate und Carbonate mit Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium als Kationen.^[3] Aufgrund der vielfältigen Ionenquellen können je nach Objekt weitere Ionen vorliegen. Aus dem so individuell im Objekt vorliegenden Ionengemisch können je nach Löslichkeit und klimatischen Bedingungen verschiedene Salzphasen auskristallisieren (s. Kapitel 2.2). Die Vielzahl relevanter Eintragsquellen für Ionen führt dazu, dass in realen Objekten meist nicht nur eine Belastung mit einem einzelnen Salz vorliegt, sondern mehr oder weniger komplexe Mischungen enthalten sind. Im Zuge der Salzkristallisation kann es zu einer Materialschädigung kommen, indem der sogenannte Kristallisationsdruck auf das Porengefüge wirkt (s. Kapitel 2.3).^{u.a.[9]-[11]} Die auf diese Weise hervorgerufene Schädigung zählt zu den wichtigsten Gefährdungen in Bezug auf den Erhalt von Kulturgut aus porösem Baumaterial.^[3] Wasser spielt dabei nicht nur als Salzquelle und -transportmedium eine maßgebliche Rolle, sondern ist auch über den Feuchtegehalt in der Luft ein entscheidender Faktor bei den, zumindest potenziell, schädigenden Prozessen der Salzkristallisation.^{[12],[13]}

2.2 Wechselwirkung zwischen Salzen, porösen Baumaterialien und der Umgebung

2.2.1 Wechselwirkung zwischen Salzen und Wasser

Wasserdampf und kristallines Salz, Salzlösung und kristallines Salz sowie Wasserdampf und Salzlösung – bei der Wechselwirkung zwischen einem Salz und Wasserdampf sind drei Gleichgewichte und deren Beeinflussung durch Temperatur, Konzentration des Wasserdampfs in der Luft und Konzentration der Salzlösung zu berücksichtigen. Durch Abweichungen vom Gleichgewicht und erneute Gleichgewichtseinstellungen können im System Phasenumwandlungen auftreten.^[13]

Bezüglich der Wechselwirkung zwischen kristallinem Salz und umgebendem Wasserdampf hat jedes Salz einen temperaturabhängigen und spezifischen Wert der relativen Luftfeuchtigkeit φ , ab dem es Wasserdampf aus der Umgebung aufnimmt, um eine gesättigte Lösung zu bilden. Dieser Prozess wird als Deliqueszenz bezeichnet, der zugehörige Wert der Luftfeuchtigkeit als Deliqueszenzfeuchte φ_d . Im Gleichgewicht entspricht die Wasseraktivität a_w der Salzlösung der relativen Luftfeuchtigkeit über der Lösung, so dass sich eine Gleichgewichtsfeuchte gemäß

$$a_w = \frac{p_w}{p_{w,0}} = \varphi \quad \text{Gl. 2-1}$$

einstellt. Es sind p_w der Dampfdruck der Lösung und $p_{w,0}$ der Sättigungsdampfdruck von Wasser. Oberhalb der Deliqueszenzfeuchte liegt eine sich mit steigender Feuchte verdünnende Lösung vor, unterhalb von φ_d hingegen das kristalline Salz, so dass Änderungen von φ mit dem Ziel der erneuten Gleichgewichtseinstellung zur Kondensation oder Verdunstung von Wasser führen, und sich die Konzentration der Salzlösung entsprechend ändert.

In Abb. 2-1 ist die Wasseraufnahme in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für das stark hygroskopische Magnesiumchlorid-Hexahydrat^[14] ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und das weniger hygroskopische Kaliumnitrat^[15] (KNO_3) gezeigt. Deliqueszenzfeuchte und Wasseraufnahme variieren für bauwerksrelevante Salze teilweise stark, so dass auch die Hygroskopizität der Salze unterschiedlich ausgeprägt ist.^[3] Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ist in diesem Zusammenhang das Salz mit der geringsten Hygroskopizität, die Deliqueszenzfeuchte liegt oberhalb von 99.9 %.^[16] Über den Zusammenhang einer mit steigender Konzentration sinkenden Wasseraktivität unterscheidet sich auch die Löslichkeit der relevanten Salze stark; solche mit einer geringeren Deliqueszenzfeuchte weisen höhere Löslichkeiten auf und andersherum.^[13]

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit und Deliqueszenz kann in Löslichkeits- beziehungsweise Phasendiagrammen dargestellt werden, wie es exemplarisch für Kaliumnitrat^[15] in Abb. 2-2 gezeigt ist. Die Löslichkeit steigt bei den meisten Salzen mit zunehmender Temperatur, wodurch die Deliqueszenzfeuchte abnimmt.^[13] In einigen Salzsystemen sind ferner verschiedene Hydratphasen möglich, die ebenfalls in Abhängigkeit des umgebenden Klimas durch Hydratation oder Dehydratation gemäß der Hydratationsgleichgewichte gebildet werden können.^{[3],[13]}

Unter realen Bedingungen, wie sie an Bauwerken zu finden sind, ist die alleinige Anreicherung eines Salzes unwahrscheinlich, und es liegen mehr oder weniger komplexe Ionengemische vor. Diese Mischungen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens von den Lösungen einzelner Salze, so dass kein konkreter Punkt der relativen Feuchte vorliegt, ab dessen Unterschreitung die Salze aus der Lösung auskristallisieren. Vielmehr ist hier ein Feuchtebereich zu betrachten, in dem es sukzessive zur Kristallisation verschiedener Phasen kommt. Jener Wert von φ , bei dessen Erreichen die erste kristalline Phase ausfällt, wird als kritische Kristallisationsfeuchte φ_{cr} bezeichnet. Sinkt die Feuchte weit genug ab, wird die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte $\varphi_{d,m}$ erreicht, ab der nur noch kristalline Salze vorliegen.^{[3],[17]} Darüber hinaus können Doppel- oder seltener Tripelsalze gebildet werden, die in kongruent und inkongruent lösliche unterteilt werden können. Hat die Lösung des Salzes nicht die gleiche Zusammensetzung wie das kristalline Salz, handelt es sich um ein inkongruent lösliches Salz. Das Auflösen solcher Salze kann zu Lösungen führen, die in Bezug auf die Einzelkomponenten stark übersättigt sind, was, wie später erläutert (s. Kapitel 2.4), ein potenzielles Schadensrisiko darstellt.^[3] Das im Kapitel 2.5.2

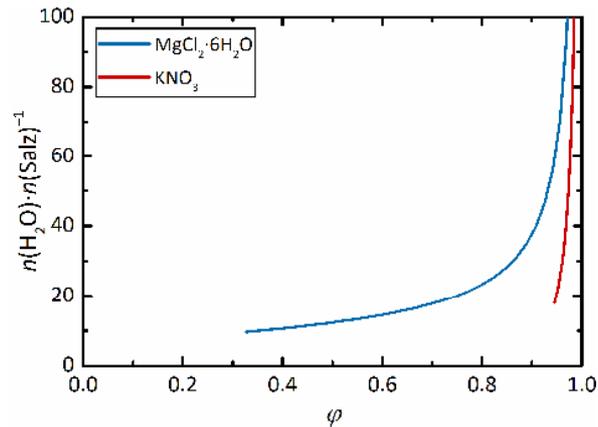


Abb. 2-1: Hygroskopische Feuchteaufnahme von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und KNO_3 bei 20 °C, aufgetragen als Stoffmenge n des aufgenommenen Wassers pro n des Salzes gegen φ . Nach Steiger et al.^[3].

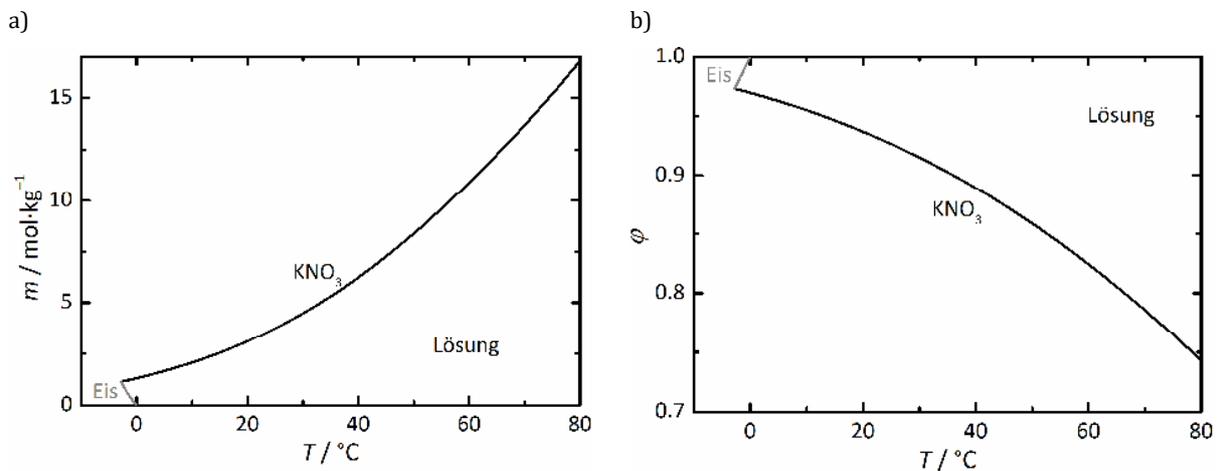


Abb. 2-2: a) Löslichkeits- und b) Phasendiagramm von KNO_3 .^[15]

genauer vorgestellte Programm *ECOS-Runsalt*^{[18],[19]} bietet die Möglichkeit, die Kristallisationsabfolgen aus einem Salzgemisch zu berechnen.

2.2.2 Wechselwirkung zwischen porösen Materialien und Wasser

Über ihre oberflächlichen Poren und ihr Porennetzwerk stehen poröse Baumaterialien im direkten Austausch mit ihrer Umgebung. So nimmt das Material, je nach Wasserdampfdruck in der Umgebungsluft, Wasserdampf auf oder gibt ihn an die Umgebung ab. Diese Vorgänge des Wasserdampfaustausches werden durch das sogenannte Sorptionsgleichgewicht beschrieben, das neben dem Wassergehalt im Material und klimatischen Bedingungen der Umgebung auch durch die Porengröße im Material beeinflusst wird.^{[12],[20]} Folglich stellt sich bei Änderung des Umgebungsklimas das Gleichgewicht stets neu ein. Die gegenteiligen Vorgänge sind hygroskopische Feuchteaufnahme und Trocknung, die einsetzen, wenn die Umgebungsfeuchte die Gleichgewichtsfeuchte bei der herrschenden Temperatur über- beziehungsweise unterschreitet.

Sorptionsisothermen geben bei konstanter Temperatur den Zusammenhang zwischen aufgenommener Menge Wasserdampf und dessen Partialdruck wieder. Die Sorption beschreibt den

allgemeinen Prozess der Wechselwirkung eines Gases (Sorptiv) mit einem Material (Sorbens), so dass Sorptiv und Sorbens als Verband das Sorbat bilden.^[21] Unterschieden werden darüber hinaus die Ad- und Absorption. Bei Ersterer erfolgt eine Anlagerung des Adsorptivs an der Grenzfläche des Adsorbens über physikalische Wechselwirkung (Physisorption) oder chemische Bindung (Chemisorption).^[20] Bei der Absorption wird das Adsorptiv vom Adsorbens über eine oberflächliche Anlagerung hinaus aufgenommen.^[21] Für die hier betrachtete Wechselwirkung sind lediglich die Physisorption und Wasserdampf als Sorptiv zu berücksichtigen. Je nach Wasseraktivität wird sich nach einer gewissen Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorptiv und Adsorbat einstellen. In Abhängigkeit der Porenstruktur und Größe ergeben sich verschiedene Verläufe der Isothermen, die nach *IUPAC* klassifiziert wurden (Abb. 2-3) und Aussagen über die Kinetik des Sorptionsprozesses erlauben.^[22] Bei Porendurchmessern $d_p < 2$ nm (Mikroporen) zeigen die Isothermen des Typs I (Langmuir-Isotherme, a bei kleineren und b bei weiteren Mikroporen bis hin zu kleinen Mesoporen < 2.5 nm) bereits bei geringen Partialdrücken eine schnelle Sorptivaufnahme. Aufgrund der kleinen Porengröße ist die Bildung einer durchgängigen Monoschicht nicht möglich, so dass die Isotherme einem Grenzwert entgegenstrebt. Relevant für Porendurchmesser > 50 nm (Makroporen) und somit für die meisten porösen Baumaterialien sind Isothermen des Typs II, bei denen zunächst eine Mono- und anschließend multimolekulare Schichten gebildet werden.^{[20],[21],[23]} Die bei Typ IVa zu beobachtende Hysterese ist auf unterschiedliche Wassergehalte bei der gleichen Umgebungsbedingung bei Sorption und Desorption zurückzuführen. Relevant sind diese Verläufe bei mesoporösen Materialien ($4 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$), bei denen nach der Mehrschichtenbildung im verbleibenden Porendurchmesser Wasser kondensiert und eine Flüssigkeitssäule mit Menisken gebildet wird (Kapillarkondensation).^{[21],[23]} Die Kondensation bei Wasserdampfpartialdrücken unterhalb der Sättigung und eine Desorption bei geringeren Partialdrücken können mit der Kelvin-Gleichung

$$\ln \frac{p_p}{p_0} = - \frac{2\gamma_s V_m \cos\theta_{s-1}}{RT r} \quad \text{Gl. 2-2}$$

erklärt werden. Es sind p_p und p_0 die Partialdrücke in und außerhalb der Pore, γ_s die Oberflächenspannung zwischen flüssiger und Gasphase, V_m das molare Volumen der flüssigen Phase, θ_{s-1} der Kontaktwinkel zwischen Adsorbens und flüssiger Phase, r der Radius der Pore sowie R und T die ideale Gaskonstante und die Temperatur in Kelvin. Das negative Vorzeichen ist auf die negative Krümmung bei konkavem Meniskus, aufgrund der Benetzbarkeit des Materials mit Wasser, zurückzuführen. Da mit abnehmendem Radius der Betrag der Krümmung und damit die Oberflächenspannung zunehmen, sinkt der Dampfdruck in der Pore. Folglich kann die Kondensation schon bei geringeren Dampfdrücken als dem für die Umgebung geltenden Sättigungsdampfdruck erfolgen. Da es sich bei der Kapillarkondensation jedoch um einen nukleationskontrollierten Prozess handelt, erfolgt sie erst oberhalb des laut Kelvin-Gleichung geltenden Gleichgewichtsdampf-

drucks. Die Desorptionskurve bildet hingegen den Verlauf eines dem Gleichgewicht folgenden Prozesses ab, so dass sich eine Hysterese ergibt.^[20]

Die Typen III und V gelten analog zu II und IV bei schwacher Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Für nicht-poröse Oberflächen mit stufenweiser Anlagerung in mehreren Schichten würde sich eine Isotherme nach Typ VI ergeben.^{[21],[23]}

Während die Isothermen die aufgenommene beziehungsweise abgegebene Wassermenge nach Erreichen eines Gleichgewichts bei der jeweiligen relativen Luftfeuchtigkeit angeben, können zudem die Gewichtsverläufe bis zum Erreichen des Gleichgewichts betrachtet werden. Abb. 2-4 zeigt eine schematische Darstellung eines porösen Materials und die Wasserabgabe im Zuge der Trocknung. Der Trocknungsverlauf eines zuvor befeuchteten, porösen Materials hängt ähnlich wie die Sorption von den klimatischen Bedingungen der Umgebung und den Materialeigenschaften ab. Neben der Porenstruktur sind in Bezug auf Letztere aber auch Feuchtetransport- und -speichereigenschaften entscheidend. Darüber hinaus haben die Strömungsbedingungen an der Verdunstungsoberfläche Einfluss auf die Trocknung.^[24] Herrscht in der Umgebung ein geringerer Dampfdruck als im Material, so führt dieser Gradient zur Abgabe von Wasserdampf und Trocknung des Materials.^[25] Der Trocknungsverlauf kann in unterschiedliche Abschnitte unterteilt werden.^[26] Im Ersten ist die Trocknungsgeschwindigkeit bei gleichbleibenden Randbedingungen konstant. Die Randbedingungen sind in diesem Regime geschwindigkeitsbestimmend, da der Feuchtegehalt im Material noch groß genug ist, so dass der Kapillartransport der Lösung an die Oberfläche schneller ist als die Verdunstung. Je nach Porenstruktur und feuchtebezogenen Materialeigenschaften kann die Dauer dieser Phase variieren. Die Steigung wird von den Einflussfaktoren in der Umgebungsluft bestimmt. Sinkt der Feuchtegehalt im Material, werden zunehmend die Materialeigenschaften limitierend.^[24] Der Feuchtetransport, der nun nur noch über Diffusion erfolgt, kann die Verdunstung an der Oberfläche nicht mehr kompensieren, und der Trocknungshorizont verschiebt sich zunehmend ins Innere des Materials, die Trocknungsgeschwindigkeit wird langsamer.^[27] Bei weit vorgeschrittener Trocknung, wenn kein flüssiges Wasser mehr vorliegt und lediglich die Diffusion von Wasserdampf an die Oberfläche und dessen Abtransport von dieser weg bestimmend sind, kann ein weiterer Abschnitt betrachtet werden. Die Probenabmessungen haben hier Einfluss auf die Dauer des Abschnitts, in dem die Trocknungsgeschwindigkeit noch langsamer und nahezu konstant ist und der Gleichgewichtswert der hygroskopischen Feuchte bei den herrschenden Umgebungsbedingungen erreicht wird.^[12]

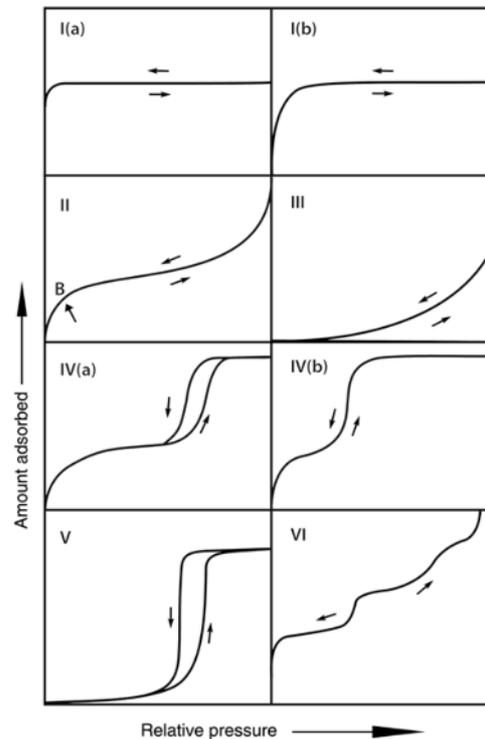


Abb. 2-3: Nach IUPAC klassifizierte Verläufe von Sorptionsisothermen.^[23] Der Punkt B markiert den Beginn einer Mehrschichtenbeladung.

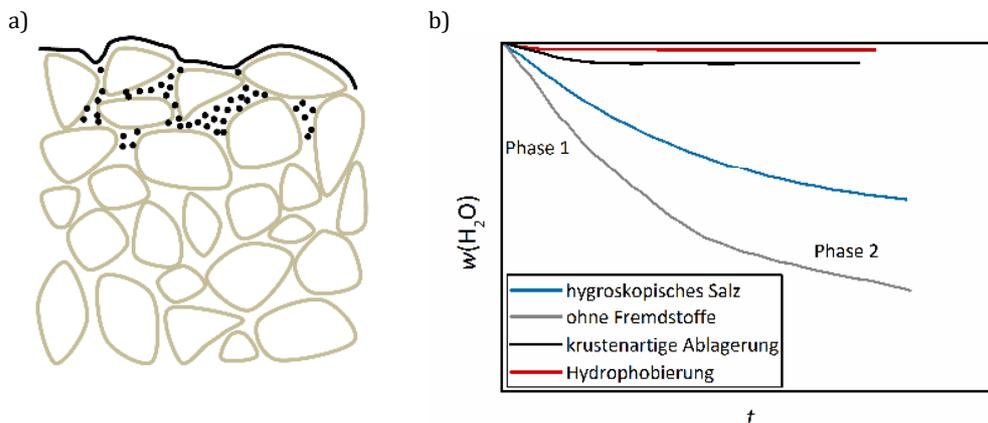


Abb. 2-4: a) Schematische Darstellung eines porösen Materials (beige) mit Salzanreicherungen im oberflächennahen Bereich (schwarze Punkte) und einem oberflächenverschießenden Material (schwarze Linie); b) schematische Auftragung der Wasserabgabe gegen die Zeit t bei der Befeuchtung eines porösen Materials mit unterschiedlichen Voraussetzungen (ohne Fremdstoffe, mit Anreicherungen eines hygroscopischen Salzes, mit einer krustenartigen Ablagerung sowie einem hydrophobierenden Material auf der Oberfläche).

2.2.3 (Salz-)Anreicherungen im porösen Material und Einfluss auf das Sorptionsverhalten

Die Wechselwirkung zwischen Material und Umgebung führt neben Sorptionsprozessen auch dazu, dass Fremdmaterial auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen angereichert werden kann, welches das intrinsische Sorptionsverhalten des reinen Materials beeinflusst. Dann tragen zusätzlich zum Trägermaterial auch die Eigenschaften des Fremdstoffs und die dadurch bedingte veränderte Oberflächenbeschaffenheit zum Wasseraufnahme- und -abgabeverhalten bei. Neben Salzen sind weitere Substanzen aus externen, meist anthropogenen Quellen zu nennen.

Darunter sind Luftschadstoffe und Schmutz, wie zum Beispiel Ruß, der je nach Umgebung und Nutzung des Objekts zusammengesetzt ist, oder Materialien aus früheren Reinigungs- und Konservierungsmaßnahmen zu nennen.^{[1],[2]} In Bezug auf Letztere spielen auch Materialien organischen Ursprungs eine Rolle, so dass Fixative und Harze oder deren Alterungsprodukte sich auf der Oberfläche absetzen können.^{[1],[28]} Auch hydrophobierende Agenzien, Farb- und Kalkanstriche verändern den Austausch von Wasserdampf.^{[29]-[31]}

Die Anreicherung von Salzen über diverse Quellen wurde bereits im vorherigen Kapitel 2.1 erläutert. Im Zuge der Trocknung können aus dem individuell im Objekt vorliegenden Ionengemisch, je nach Löslichkeit und klimatischen Bedingungen (vgl. Kapitel 2.2.1), verschiedene Salzphasen auskristallisieren. Bei Kontakt mit dem Grundwasser ergeben sich, je nach Löslichkeit, vertikale Anreicherungsprofile (Fraktionierung). Die Lösung steigt durch Kapillarsog im Material so weit nach oben, bis ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Kapillaraufstieg erreicht ist. An der Materialoberfläche kommt es unterdessen zur Verdunstung, so dass in Bezug auf schlechter lösliche Salze, wie Sulfate und Carbonate, schneller eine Sättigung erreicht wird. Als Folge werden sie nur bis zu einer geringeren, von der Verdunstungsgeschwindigkeit bestimmten Höhe mit der Lösung transportiert, während besser lösliche Salze sich entsprechend in größerer Höhe anreichern. Bei erneuter Überschreitung der Deliqueszenzfeuchten oder bei Flüssigwassereintrag sind die Salze im gelösten Zustand, je nach Löslichkeit, im Porennetzwerk mobil und können bei erneuter Trocknung an anderer Position auskristallisieren.^[2]

Neben der potenziellen Gefahr durch den Kristallisationsdruck wirken sich Salze auf die Wasseraufnahme und -abgabe aus. Hygroskopische Salze, die schon bei geringen relativen Luftfeuchtigkeiten verhältnismäßig viel Wasserdampf aus der Umgebung aufnehmen, erhöhen die Wasseraufnahme und können zu einer Sättigung des Porenraums und Durchfeuchtung der Materialien führen. Gips hingegen trägt mit seiner hohen Deliqueszenzfeuchte nicht zur hygroskopischen Feuchtaufnahme bei.^[16] Vielmehr führt es im Falle von Gipskrusten zu einem gehinderten Wassertransport zwischen Material und Umgebung. Durch die geringe Löslichkeit ist ein Weitertransport nicht möglich, Anreicherungen in Form von Krustenbildung können auftreten.^{[6],[16]} Auch Anreicherungen anderer Salze mit erhöhten Deliqueszenzfeuchten, wie KNO_3 , können die Poren blockieren (*pore clogging*) und durch gehinderten Kapillartransport oder Verringerung des effektiven Porendurchmessers das Sorptionsverhalten beeinflussen.^[32] Da an den meisten realen Objekten Salzmischungen vorliegen, ändert sich das Verhalten im Vergleich zu dem der Einzelsalze, und dessen Beeinflussung wird komplizierter. Kurvenverläufe der (De-)Sorption poröser Materialien mit Salzen können folglich stark von denen der reinen Materialien abweichen.^[33]

Bezüglich der Trocknungsverläufe (Abb. 2-4b) von salzhaltigen, porösen Materialien zeigt sich bei gleichen Randbedingungen, durch den geringeren Dampfdruck über Salzlösungen und den folglich geringeren Dampfdruckgradienten, im Vergleich zu salzfreien Materialien eine langsamere

Verdunstung. Auch hier gilt, dass in der ersten Trocknungsphase zunächst Lösung kapillar an die Oberfläche transportiert wird und die Verdunstung an der Oberfläche erfolgt. Das Salz aus der Lösung würde ebenfalls auf der Oberfläche auskristallisieren und Effloreszenzen bilden. Bei langsamer werdender Trocknung verschiebt sich der Verdunstungshorizont ins Innere, was zur Kristallisation unterhalb der Materialoberfläche, den Subfloreszenzen, führen würde.^[34] Dabei wird den Effloreszenzen primär eine Schädigung der Ästhetik zugesprochen, während Subfloreszenzen durch Kristallwachstum im Porenraum zu stärkeren Schädigungen führen.^{[31],[35]} Wo die Salze auskristallisieren, wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird auch hier durch die Randbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Luftbewegung) bestimmt.^[34] Diese wiederum entscheidet darüber, ob es eine Salzanreicherung an der Oberfläche oder eine gleichmäßige Ionenverteilung im Material gibt, und somit, ob Advektion oder Diffusion überwiegen. Das Verhältnis von advektivem zu diffusivem Transport wird durch die dimensionslose Peclet-Zahl Pe angegeben.^{[35]-[37]} Für ein poröses Material gilt:

$$Pe = \frac{u \cdot l}{\phi_M D_e} \quad \text{Gl. 2-3}$$

In dieser Gleichung sind u die Trocknungsgeschwindigkeit, l die Länge der Probe, ϕ_M die Porosität des Materials und D_e das effektive Diffusionsvermögen des Elektrolyten im Material, welches den Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten in Wasser und die Tortuosität des Materials einschließt. Je langsamer die Trocknung, desto stärker überwiegt die Diffusion und bedingt eine homogene Ionenverteilung ($Pe < 1$) und andersherum ($Pe > 1$).^[37]

Bei steigender Konzentration (und sinkender Temperatur) steigt die Viskosität der Salzlösungen. Dadurch verlangsamt sich zwar die Diffusion in der Lösung, allerdings verändern sich auch ihre Fließeigenschaften dahingehend, dass eine Advektion zur Oberfläche verhindert und eine homogenere Salzverteilung ermöglicht wird, so dass das Salz im Inneren des Materials kristallisiert.^{[38]-[41]} Darüber hinaus haben die Grenzflächenenergien einen Einfluss auf die Verteilung der Lösung im Material.^{[38],[42],[43]} Nicht zuletzt spielt auch die erreichbare Übersättigung in Bezug auf die Lösungseigenschaften und, wie später erläutert wird, vor allem auf die Schädigung (s. Kapitel 2.3 und 2.4) eine Rolle.

Es ist plausibel, dass auch die vorherigen Befeuchtungsbedingungen einen Einfluss auf die Salzverteilung bei der anschließenden Trocknung haben.^[44] Wird das Salz durch Überschreitung der Deliqueszenzfeuchte gelöst, handelt es sich um einen langsamen Vorgang, bei dem sich die Lösung homogen verteilen kann. Je nach erreichter relativer Luftfeuchtigkeit kann die Konzentration und damit die Oberflächenspannung zudem höher sein als nach einer Flüssigwasserbefeuchtung, bei der sich das Salz schnell und lokal auflöst. Auch das Vorliegen von Kristallisationskeimen, die sich beim schnellen Auflösen nicht gelöst haben und eine sekundäre Nukleation ermöglichen, kann die Bildung von Effloreszenzen begünstigen.^{[41],[42],[44]} Zudem können sich hier das auskristallisier-

ende Salz und die dadurch verringerte effektive Oberfläche sowie *pore clogging*^{[32],[45]} oder Krustenbildung^[46] auf die Trocknung auswirken und diese verlangsamen. Somit beeinflusst die Kristallisationskinetik über die Lösungseigenschaften und Trocknungs- und Befeuchtungsbedingungen die Lokalisation der Kristallisation und darüber das Schadensbild und -ausmaß.^[44]

Auch andere, oben genannte, porenverschließende Anreicherungen verlangsamen die Wasserabgabe ebenfalls durch die verringerte Oberfläche (schematische Darstellung einiger Beispiele in Abb. 2-4b). Neben möglichen Beeinträchtigungen der Ästhetik durch Anreicherungen sind die Folgen einer gehinderten Wasserabgabe unter anderem eine höhere Anfälligkeit für biologischen Befall und bessere Anhaftung von Schmutz. Sind weitere Salze hinter der Verdichtung angereichert, können sie sich unter Umständen durch den erhöhten Feuchtegehalt weiter im Porenraum verteilen.^[16] Zudem kann es aber auch zu einem massiven Substanzverlust kommen, wenn Trocknung, beispielsweise durch Rissbildung, in der Kruste erfolgt und zur Kristallisation der Salze hinter der Kruste führt.

Aufgrund der möglichen, unter Partizipation von Feuchte ausgelösten Schadensphänomene (z.B. Salztransport und Kristallisation, Frost, mikrobieller Befall)^[3] beschäftigen sich viele Arbeiten mit der Untersuchung des Feuchtegehalts und der Feuchteverteilung in porösen Materialien.^{[47]-[52]} Das Trocknungs- und Wasseraufnahmeverhalten, sowie die Sorptionsisothermen von Prüfkörpern können in Laborexperimenten ermittelt werden.^{[27],[45],[53],[54]} Sollen reale Objekte betrachtet werden, erfordern die Methoden jedoch die Entnahme von für das gesamte Objekt repräsentativen Prüfkörpern. Zwar existieren Methoden zur Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme am Objekt (Prüfplatten nach Karsten^[55] und nach Franke^[56]), die direkte Untersuchung des Trocknungsverhaltens am Objekt wurde jedoch erst kürzlich durch den Einsatz einer Kammermethode^[57] ermöglicht.^[58] Diese Kammermethode wurde bereits für die Untersuchung der irreversiblen Deposition von Schadgasen auf Baustoffen eingesetzt.^{[59],[60]} Auch die reversible Aufnahme von Wasserdampf durch salzbelastete Prüfkörper bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken wurde in Laborexperimenten mithilfe einer ähnlichen Kammer untersucht.^[61] Die nicht-invasive Untersuchung der Wasseraufnahme- oder -abgabe unmittelbar am Objekt ermöglicht es, Einflüsse verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten und Anreicherungen an variierenden Positionen zu erfassen und klimatische Bedingungen, bei denen eine erhöhte Feuchteaufnahme oder -abgabe einsetzt, abzuschätzen. Gerade für Objekte, die über Jahrhunderte hinweg der Umgebung ausgesetzt waren, kann die tatsächliche Situation nicht im Labor nachgeahmt werden, so dass eine individuelle in situ-Betrachtung der Objekte enorme Vorteile bieten würde.

2.3 Schadenswirkung durch Salzkristallisation

Die kritische Auseinandersetzung mit der Kraft, die ein wachsender Kristall im Kontakt mit einer übersättigten Lösung gegen ein Hindernis ausübt,^{[62]-[64]} geht zurück auf den Beginn des 20. Jahrhunderts. Bereits zu diesem Zeitpunkt waren unter anderem die Notwendigkeit eines Lösungsfilms für den Stofftransport und die Auswirkungen der Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Porenwand auf den ausübenden Druck bekannt. Correns und Steinborn,^[62] Everett^[65] und andere u.a. ^{[63],[64],[66]} trugen in diesem Wissen wichtige Beiträge zur Berechnung des Kristallisationsdrucks bei. Der heutige Wissensstand baut auf diesen Ergebnissen auf, ergänzte oder korrigierte jedoch wesentliche Aspekte.

Der heutige Stand geht ebenfalls von einem in einer Pore eingeschlossenen Kristall aus, der in Kontakt mit einer übersättigten Lösung steht und durch einen Lösungsfilm von etwa 1.5 nm Dicke^{[10],[67]} von der Porenwand separiert ist,^{[9],[11],[39],[67]} schematisch dargestellt in Abb. 2-5. Das Wachstum gegen die Porenwand führt durch den wirkenden Kristallisationsdruck zu einer Zugspannung, die eine Materialschädigung hervorrufen kann. Der Lösungsfilm, der den Ionentransport gewährleistet, ist auf die Abstoßung zwischen Kristall und Porenmaterial zurückzuführen,^{[9],[67]} so dass das Kristallwachstum zum Erliegen kommt, wenn Kristall und Porenwand sich berühren und der Kristallisationsdruck maximal dem Abstoßungsdruck entsprechen kann. Der Kristallisationsdruck ergibt sich aus der Differenz des erhöhten Drucks p_c , den die Kristallflächen aufgrund ihres Wachstums gegen die Porenwand erfahren, und des hydrostatischen Drucks p_h , den die freien Kristallflächen erfahren, die mit der Salzlösung in Kontakt stehen. Daraus folgt, dass der Kristall einem anisotropen Druck ausgesetzt ist, wobei der hydrostatische Druck dem Umgebungsdruck entspricht. Aus der Anisotropie resultiert, dass die Kristallflächen unterschiedliche chemische Potenziale μ_p aufweisen. Zusammen mit dem chemischen Potenzial des Salzes in der Lösung, μ_l , gilt im Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristallfläche:

$$\mu_p = \mu_l \quad \text{Gl. 2-4}$$

und

$$\mu_0 + w_b + pV_m = \mu_l^\circ + RT \ln a. \quad \text{Gl. 2-5}$$

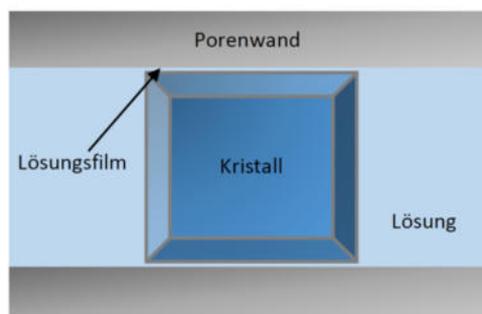


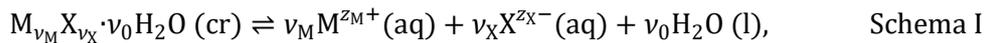
Abb. 2-5: Schematische Darstellung eines in einer Pore wachsenden Kristalls, nach Steiger.^[9]

In Gl. 2-5 sind μ_0 das chemische Potenzial des Kristalls im unbelasteten Zustand und w_b die molare Belastungsenergie. Der Kristall ist dem Druck p ausgesetzt, für den p_h oder p_c eingesetzt werden können. Ferner sind μ_1° das chemische Potenzial der Lösung im Standardzustand und a die Aktivität des Salzes in der Lösung. Aus Gl. 2-5 geht hervor, dass die Löslichkeit des Kristalls, und damit die Aktivität des Salzes in der Lösung, mit dem Druck zunimmt. Folglich ist die an einer gegen die Porenwand wachsenden Kristallfläche vorliegende, gesättigte Lösung in Bezug auf die freien Flächen übersättigt. Unter Vernachlässigung der geringen Differenzen der molaren Volumina des Kristalls unter p_h und p_c und der molaren Formänderungsenergie (diese beschreibt die auf die Kompressibilität des Kristalls zurückzuführende Verformung und somit Erhöhung der Löslichkeit an den vertikalen Kristallflächen in Abb. 2-5 durch das Wirken eines Drucks auf die horizontalen Flächen; bei den hier betrachteten Drücken ist diese Energie jedoch marginal) sowie der Vereinfachung, dass der Kristall mit der Sättigungsaktivität a_0 unter p_h dem Kristall im Referenzzustand entspricht, ergibt sich für den Kristallisationsdruck:^[9]

$$(p_c - p_h) = \Delta p = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{a}{a_0}. \quad \text{Gl. 2-6}$$

Der Term mit den Aktivitäten drückt die Übersättigung der Porenlösung unter Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens aus. Durch Kristallwachstum an den freien Flächen nimmt die Übersättigung an den Flächen, die p_c ausgesetzt sind, ab und der Kristall muss sich dort teilweise lösen, damit wieder ein Gleichgewicht zwischen Kristallfläche und Lösung erreicht wird. Daraus geht hervor, dass es sich beim Kristallisationsdruck um einen nur kurzzeitig wirksamen, dynamischen Prozess handelt, der keinen Gleichgewichtszustand widerspiegelt.^{[9],[68]}

Für ein Salz mit dem Lösungsgleichgewicht



mit den Kationen M und den Anionen X der Anzahl v_M beziehungsweise v_X und Ladung z sowie v_0 , der Anzahl an möglicherweise vorhandenen Wassermolekülen, gilt für die Aktivität des Salzes:

$$a = a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_w^{v_0} \quad \text{Gl. 2-7}$$

mit den Aktivitäten der Kationen a_M und Anionen a_X sowie der Wasseraktivität. Es folgt, dass die Aktivität des Salzes in der Porenlösung dem Ionenaktivitätsprodukt Q entspricht und die Aktivität in einer unter den herrschenden Bedingungen gesättigten Lösung dem thermodynamischen Löslichkeitsprodukt K des Salzes.

Die Aktivität eines Ions berechnet sich anhand der Aktivitätskoeffizienten γ , der Molalität des Ions (m) und der Standardkonzentration ($m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). So ergibt sich beispielsweise für die Berechnung der Aktivität eines beliebigen Ions i

$$a_i = \gamma_i \cdot (m_i / m^\circ). \quad \text{Gl. 2-8}$$

Für Einzelsalze kann ein mittlerer Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} eingeführt werden, so dass der logarithmische Term in Gl. 2-6 vereinfacht werden kann und sich die Gleichung

$$\Delta p = \frac{\nu RT}{V_m} \left(\ln \left(\frac{m}{m_0} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} \right) + \left(\frac{\nu_0}{\nu} \right) \cdot \ln \left(\frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \right) \quad \text{Gl. 2-9}$$

ergibt. Der Index 0 gibt die jeweiligen Größen für eine unter den Bedingungen gesättigte Lösung an.^[9] Im Falle wasserfreier Salze würde der letzte Term mit den Wasseraktivitäten entfallen, da $\nu_0 = 0$. Die Salzzusammensetzung wird durch ν , der Gesamtzahl an Ionen pro Formeleinheit des Salzes, berücksichtigt. Somit wird der resultierende Kristallisationsdruck mit ν größer,^{[69]-[71]} während ein größeres molares Volumen zu geringeren Drücken führt.^[9] Bei Hydratphasen reduziert sich der Druck darüber hinaus verhältnismäßig bei steigender Übersättigung, da a_w mit zunehmender Konzentration kleiner wird.^[69]

Bei Salzen mit mehreren möglichen Hydratstufen kann, ausgehend von einem geringeren Hydrat, bei weiterer Hydratation ebenfalls ein Druck auf das Gefüge ausgeübt werden. Dabei sind die Bedingungen der Kristallisation zu berücksichtigen. Bei der Befeuchtung des geringeren Hydrats mit Flüssigwasser oder bei relativen Luftfeuchtigkeiten oberhalb seiner Deliqueszenzfeuchte erfolgt die Kristallisation des höheren Hydrats aus einer in Bezug auf diese Phase übersättigten Lösung (s. Kapitel 2.4), da das höhere Hydrat eine geringere Löslichkeit aufweist als die entsprechende wasserfreie oder geringer hydratisierte Phase. Folglich kann Gl. 2-6 unter Verwendung des molaren Volumens und des thermodynamischen Löslichkeitsprodukts des gebildeten Hydrats zur Berechnung von Δp angewendet werden. Bei diesem Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus kann der berechnete Druck nur den maximal möglichen angeben, unter der Annahme, dass sich das geringere Hydrat schneller auflöst als das höhere auskristallisiert.^{[72],[73]} Bei der Festphasenreaktion, die bei der Hydratation bei $\varphi < \varphi_d$ erfolgt, ist hingegen die Übersättigung des Wasserdampfpartialdrucks gegenüber dem des Hydratationsgleichgewichts entscheidend. In den dann wirkenden Hydratationsdruck fließt auch die Differenz der molaren Volumina der beteiligten Phasen ein.^{[3],[66]} Auch wenn es sich hierbei um eine Festphasenreaktion handeln sollte, kann auch unterhalb von φ_d eine mit Wasser benetzte Schicht auf den Kristallen des geringeren Hydrats vorliegen, die, je nach Dicke der Schicht, die Kinetik der Phasenumwandlung beschleunigen kann.^[74]

Für kleine Poren mit Durchmessern < 100 nm kann der Einfluss der Kristallgröße auf die Löslichkeit und somit der Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Lösung nicht vernachlässigt werden, da die Oberfläche im Verhältnis zum Gesamtvolumen größer wird. Mit der Ostwald-Freundlich-Gleichung

$$\ln \frac{a_k}{a_{\infty}} = \frac{\gamma_{cl} V_m}{RT} \cdot \frac{2}{r} \quad \text{Gl. 2-10}$$

wird dieser Einfluss für sphärische Kristalle beschrieben, für die die Grenzflächenenergie γ_{cl} unabhängig von der Richtung ist. Es wird ersichtlich, dass ein kleinerer Kristall eine höhere

Löslichkeit hat, so dass höhere Übersättigungen für sein Wachstum erforderlich sind. In der Gleichung sind a_k die Aktivität einer in Bezug auf den kleinen und a_∞ die Aktivität einer in Bezug auf einen unendlich großen Kristall gesättigten Lösung. Der enthaltene Quotient $2/r$ ergibt sich aus dA/dV , dem Quotienten der Ableitungen der, in diesem Falle Kugel-, Oberfläche ($A = 4\pi r^2$) und des Volumens ($V = (4/3)\pi r^3$) nach r . Durch Variation der Ausdrücke für A und V können entsprechende Gleichungen für weitere Geometrien erhalten werden. Für Kristalle in der Gleichgewichtsform erweitert sich Gl. 2-6 für den Kristallisationsdruck in einer für die Situation im porösen Baustoff allgemeinen Form folglich um den Term $-\bar{\gamma}_{cl} dA/dV$, mit der mittleren Grenzflächenenergie $\bar{\gamma}_{cl}$.^[69]

Der Kristallisationsdruck als kurzzeitiger, dynamischer Nicht-Gleichgewichtszustand kann unter bestimmten Geometrien von Poren und Kristallen zu einem Gleichgewichtszustand werden, wenn stark gekrümmte freie Kristallflächen zu hohen Übersättigungen an den belasteten Flächen führen.^{[10],[11],[65]} Starke Schädigung über längere Zeiträume hinweg und dafür erforderliche hohe Übersättigungen an den belasteten Flächen sind zudem vorstellbar, wenn im Zuge der Verdunstung der Kontakt zwischen Lösung und freier Fläche aufgehoben wird und weiterhin lediglich der Ionen-transport zu den belasteten Flächen besteht.^{[11],[69]}

Trotz einer ausreichend hohen Übersättigung kann der Druck, den ein lokal vorliegender Kristall auf eine geringe Fläche des porösen Materials ausübt, noch keine Materialschädigung hervorrufen.^[72] Die Belastung auf das Material ist erst ab einer gewissen Porenfüllung des Materials ausreichend hoch.^{[10],[75]} Für die bei einem gegebenen, für den Porenraum durchschnittlichen Porenfüllgrad ϕ_a effektive Belastung σ^* gilt:^{[70],[76]}

$$\sigma^* = b_K \cdot \phi_a \cdot \Delta p. \quad \text{Gl. 2-11}$$

Der Biot-Koeffizient b_K geht auf den Bereich der Poroelastizität zurück und beschreibt, zu welchem Ausmaß der Druck in der Pore auf die Matrix übertragen wird.^{[77],[78]} Theoretisch sind Werte $0 \leq b_K \leq 1$ möglich, wobei b_K mit der Porosität des Gesteins steigt.^{[79],[80]} Zu beachten ist, dass meist kein einzelner Kristallisationsvorgang, sondern erst wiederholte Kristallisationszyklen zu einer Schädigung führen. Für das erneute Auflösen des zuvor auskristallisierten Salzes können sowohl Flüssigwassereintrag, auch durch Kondensation, als auch Deliqueszenz verantwortlich sein.

Neben der Schadenswirkung durch den Kristallisationsdruck gibt es weitere mechanische Schadensauslöser,^[3] die an dieser Stelle jedoch nicht detailliert dargestellt werden sollen. Darüber hinaus können aber auch chemische Reaktionen zum Verlust der Steinsubstanz führen. So werden kalkhaltige Baumaterialien durch saure Einwirkung unter der Bildung von Verwitterungsprodukten teilweise aufgelöst.^[81] Prominentes Beispiel ist die trockene Deposition von SO_2 und anschließende Bildung von Gips unter Auflösung von Calciumcarbonat (CaCO_3).^{[3],[6]}

2.3.1 Untersuchung der Schadenswirkung eines Salzes

Um die Schadenswirkung der aus einer Porenlösung auskristallisierenden Salze abschätzen zu können, ist es erforderlich, Phasengleichgewichte hinsichtlich relevanter Salzphasen bei verschiedenen klimatischen Bedingungen (vgl. Kapitel 2.2) sowie das Schadenspotenzial dieser Salze zu untersuchen. Letzteres wird häufig in Schädigungsversuchen, für die teilweise Standardvorschriften vorliegen (wie RILEM-PEM-25, EN-12370),^{[82],[83]} betrachtet.^{[34],[35]} Diese dienen teilweise ursprünglich der Untersuchung der Materialstabilität, machen jedoch gleichzeitig das Zerstörungspotenzial sichtbar. Prüfkörper werden entweder zyklisch mit gesättigten Salzlösungen imprägniert^{u.a.[40],[75],[84]} und anschließend bei erhöhter Temperatur getrocknet oder einmalig mit Salz beladen und zyklisch befeuchtet und getrocknet.^{[42],[85]–[87]} Zudem wird in sogenannten Wick-Experimenten ein permanent dem Grundwasser ausgesetztes Mauerwerk simuliert, indem ein Prüfkörper zum Teil in eine Salzlösung eintaucht und am oberen Teil, bei kontrollierten klimatischen Bedingungen, Verdunstung und Kristallisation einsetzen.^{u.a.[38],[88],[89]} Währenddessen werden die Prüfkörperveränderung und Salze auf unterschiedliche destruktive oder nicht-destruktive Weisen verfolgt (visuelle und gravimetrische Verfolgung, mikroskopische,^{[38],[86]} tomographische Methoden,^{[38],[46],[90]} Veränderung der Porengrößen^{[38],[88],[91]} und andere^[34]). Kürzlich stellten Lubelli et al.^[34] die Anforderungen, Herausforderungen und Probleme dieser Schädigungsversuche kritisch zusammen. Vergleiche von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen werden beispielsweise erschwert, da sie leicht variierte Bedingungen anwenden. Zwar sollen die Tests in endlicher Zeit zu Ergebnissen führen, so dass verschärfte Bedingungen gewählt werden müssen, jedoch sind diese im Vergleich zu realen Objekten oft unrealistisch. Zudem erfolgt meist die Untersuchung von Einzelsalzen und nicht von Salzmischungen.^{[34],[35],[92]} Die häufig vorkommenden Salze Natriumchlorid (NaCl) und -sulfat (Na₂SO₄) wurden besonders oft in derartigen Experimenten untersucht, so dass viele Erkenntnisse hinsichtlich ihres Schadenspotenzials und -mechanismus bei unterschiedlichen klimatischen Bedingungen vorliegen (vgl. Kapitel 2.7.1 und 2.7.2).^{[34],[36],[72],[75],[86],[88],[93]} Ein direkter Vergleich unterschiedlicher Salze ist mit diesen Experimenten lediglich qualitativ hinsichtlich des Schadensausmaßes möglich. Ein quantitativer Vergleich auf Basis des Substanzverlusts wird durch die abweichenden Porenfüllgrade bereits erschwert. Nichtsdestotrotz ermöglichen Schädigungsversuche gerade bei weniger gut untersuchten Salzen erste Einschätzungen in Bezug auf ein mögliches Schadenspotenzial und zu erwartender Schadensbilder.

2.4 Übersättigung und Kristallisation

Aus Gl. 2-6 für den Kristallisationsdruck geht hervor, dass die Übersättigung der Salzlösung einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe des Drucks hat und eine Bedingung für jeglichen Druckaufbau ist. Entscheidend für die Schädigung ist die Übersättigung zu dem Zeitpunkt, an dem der Kristall eine Porenwand erreicht. Die Wahrscheinlichkeit für eine zu diesem Zeitpunkt noch vorliegende Übersättigung ist höher, wenn die Übersättigung beim Eintritt der Kristallisation groß ist, so dass die Tendenz einer Salzlösung, übersättigte Lösungen zu bilden, indirekt ein Hinweis darauf ist, ob das Salz ein Schadenspotenzial darstellt. Aus den Erläuterungen in Kapitel 2.3 ging hervor, dass der Ausdruck der Übersättigung in Gl. 2-6 (S. 16) auch in Form von

$$S = Q/K \quad \text{Gl. 2-12}$$

ausgedrückt werden kann. Bevor die Übersättigung von Salzlösungen und deren Auslöser näher betrachtet werden, soll die Nukleation als Beginn des Kristallwachstums kurz dargestellt werden. Ausführliche Darstellungen können beispielsweise den angegebenen Literaturstellen entnommen werden.^{[94]-[98]} Nach der klassischen Nukleationstheorie (*classical nucleation theory, CNT*) bildet sich in einer übersättigten Lösung zunächst ein präkritischer Keim. Weiteres Wachstum des Keims und folglich Kristallisation anstelle des Auflörens ist erst ab Erreichen einer kritischen Größe möglich, da das Wachstum erst dann mit einer Verringerung der freien Überschussenergie ΔG^{ex} verbunden ist. Diese setzt sich aus der negativen Volumen- und der positiven Oberflächenüberschussenergie zusammen, die für einen sphärischen Kristall zur dritten beziehungsweise zweiten Potenz des Radius proportional sind. Die kritische Keimgröße stellt somit die kinetische Barriere dar, die nur durch zufällige energetische Fluktuationen erreicht werden kann. Treibende Kraft ist die Differenz der chemischen Potentiale der gelösten und kristallinen Spezies (Volumenüberschussenergie). Da das chemische Potenzial eines gelösten Stoffes in einer übersättigten Lösung größer ist als die des Stoffes im Kristall, ergibt sich, dass die Energie in Bereichen hoher Übersättigung größer und die Nukleation dort begünstigt ist. Zusätzlich beeinflusst die Temperatur die Höhe der Nukleationsbarriere.^[94] Da Größen makroskopischer Kristalle und eine klare Grenzfläche zwischen stabiler und instabiler Phase, wie sie in der *CNT* angenommen werden, für die Größenordnung kritischer Keime wenig realistisch erscheinen, wurde die *CNT* in neuen Ansätzen überdacht.^[97] Genaue Vorgänge der Nukleation sind im Detail noch nicht verstanden, jedoch gibt es mehrere Ansätze, für die in verschiedenen Systemen experimentelle^{[95],[96]} oder computerchemische^{[99],[100]} Belege erhalten wurden und die die Grenzen der *CNT* aufzeigen. Laut der Phasenregel nach Ostwald kann bei der Phasenänderung aus einer übersättigten Lösung anstelle der thermodynamisch stabilen Phase zunächst intermediär diejenige gebildet werden, die der ausgehenden Phase am ähnlichsten und folglich mit der geringsten Barriere der freien Energie verbunden ist.^{[94],[97],[101]} Ein derartiges metastabiles Zwischenprodukt wird auch beim Nukleationsmechanismus in zwei Schritten angenommen, bei dem zunächst eine dichte Lösung aus

metastabilen Clustern aufgrund von Dichtefluktuationen nukleiert. Durch anschließende Strukturfluktuationen kommt es darin zur Nukleation eines Kristalls.^{[95],[97],[99]} Ein weiterer Ansatz beruht auf der initialen Bildung von Pränukleationsclustern, welche keine Grenzfläche zur Lösung aufweisen und aufgrund hoher Entropie eine thermodynamisch stabile Spezies darstellen. Diese bilden sich bereits in ungesättigten Lösungen, aber erst im Bereich der Übersättigung kann die Nukleation durch Aggregation mehrerer Cluster erfolgen.^[96]

Darüber hinaus müssen verschiedene Arten der Nukleation unterschieden werden. Die erste Unterteilung erfolgt zwischen primärer und sekundärer Nukleation. Erstere umfasst Nukleation bei Abwesenheit kristalliner Komponenten in der Lösung, bei der hohe Übersättigungen erreicht werden können. Bei der homogenen Nukleation ist ferner keinerlei Fremdmaterial vorhanden, so dass die Nukleation über die oben beschriebenen Mechanismen verläuft. Reale Lösungen, frei von Fremdmaterial, zu erhalten, ist unwahrscheinlich, so dass im experimentellen Bereich meist eine heterogene Nukleation betrachtet wird, bei der Fremdmaterial die Barriere der Keimbildung verringert und diese begünstigt, so dass geringere Übersättigungen zu erwarten sind. Stäube und Unregelmäßigkeiten in verwendeten Geräten sind einige mögliche Heterokeime im nano- oder mikroskopischen Bereich. Bei Salzlösungen im porösen Material sind die Porenwände des mineralischen Materials als Zentren heterogener Nukleation zu verstehen, so dass geringere Übersättigungen zur Überschreitung der Energiebarriere erforderlich sind. Voraussetzung für eine vereinfachte Nukleation ist eine Affinität der Kristalle zum Heterokeim. Sekundäre Nukleation hingegen wird betrachtet, wenn bereits Kristalle der auszukristallisierenden Spezies vorliegen und ungehindertes Wachstum erfolgen kann.^[94]

Die Übersättigung der Lösung vor der Nukleation kann auf verschiedene Weisen erreicht werden. Bei der Betrachtung einfacher Salzsysteeme ohne Hydratstufen oder weitere Polymorphe, kann eine Übersättigung sowohl durch Kühlen der Lösung als auch durch Verdunstung des Lösungsmittels erreicht werden (Abb. 2-6). Wird eine Lösung gegebener Konzentration m_{start} und zugehöriger Sättigungstemperatur T_{sat} bei einer Starttemperatur T_{start} betrachtet, liegt zunächst eine ungesättigte Lösung vor. Wird die Temperatur gesenkt und T_{sat} erreicht, kommt es entgegen der thermodynamischen Vorhersagen jedoch noch nicht zum Einsetzen der Kristallisation. Die Lösung unterkühlt, und das Salz kristallisiert erst bei einer niedrigeren Kristallisationstemperatur T_{cr} . Die Unterkühlung ΔT_{max} ergibt sich aus $T_{\text{sat}} - T_{\text{cr}}$. Es kristallisiert so viel Salz aus, bis bei der dann vorliegenden Temperatur erneut Sättigung erreicht ist und ein Gleichgewicht vorliegt. Bei weiterer Kühlung würde die Lösungszusammensetzung der Löslichkeitskurve folgen, so dass kontinuierlich kleine Salzmengen auskristallisieren, bis letztlich die eutektische Zusammensetzung vorliegt. Auch das eutektische Gemisch unterkühlt, so dass die Erstarrungstemperatur unterhalb des thermodynamischen Gefrierpunktes liegt. Für diese Art der Übersättigung muss eine Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Salzes gegeben sein.

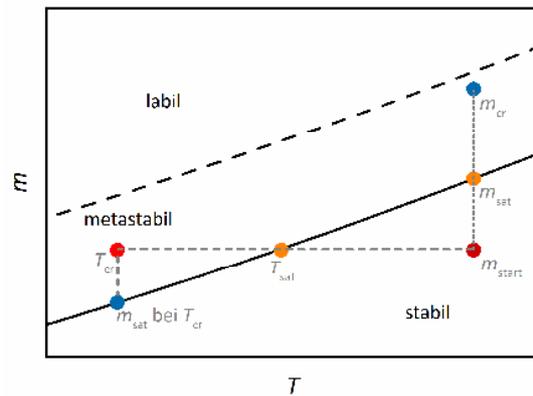


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der Breite des metastabilen Bereichs in einem Löslichkeitsdiagramm. Dargestellt sind auch die bei der Kühlung (gestrichelte graue Linie) beziehungsweise der Verdunstung (gepunktete graue Linie) der Lösung zu beachtenden Verläufe entlang der x- beziehungsweise y-Achse.

Wird die ausgehende Lösung mit m_{start} bei der herrschenden Temperatur nun nicht abnehmender Temperatur, sondern Verdunstung ausgesetzt, so steigt die Lösungskonzentration zunächst an. Auch hier wird das Salz nicht bei Erreichen der Sättigungskonzentration m_{sat} auskristallisieren, sondern erst bei einer höheren Kristallisationskonzentration m_{cr} . Nach der Nukleation kristallisiert so viel Salz aus, dass die Sättigungskonzentration bei der herrschenden Temperatur erreicht wird, bis bei voranschreitender Verdunstung mehr und mehr Salz kristallisiert und letztlich nur noch das kristalline Salz vorliegt.

In beiden Fällen erfolgt die Kristallisation beim Erreichen der kritischen Übersättigung. Bis dahin enthält die Lösung bei $T < T_{\text{sat}}$ oder bei $m > m_{\text{sat}}$ mehr gelöstes Salz als es laut thermodynamischer Berechnungen der Fall sein sollte. Somit liegt eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht vor, und die Lösungszusammensetzung liegt im metastabilen Bereich des Löslichkeitsdiagramms (Abb. 2-6). Der stabile Bereich wird durch die schwarze Linie und den darunterliegenden Bereich gekennzeichnet. Bei der zu einer jeweiligen Temperatur gehörenden Sättigungskonzentration (Zusammensetzungen auf der Linie) liegen kristallines Salz und entsprechend gesättigte Lösung gemeinsam vor. Darunter liegen Lösungen ohne Bodenkörper vor, darüber kristallines Salz. Nukleation ist im stabilen Bereich nicht möglich, da die Lösung entweder ungesättigt ist oder bei Konzentrationen auf der Linie nicht die erforderliche Übersättigung für das Einsetzen der Kristallisation erreicht werden kann. Der metastabile Bereich befindet sich zwischen der schwarzen und der gestrichelten Linie. In diesem Bereich ist spontane Kristallisation ebenfalls unwahrscheinlich, da die gebildeten Kristallisationskeime aufgrund ihrer geringen Größe eine höhere Löslichkeit haben und sich wieder auflösen, bevor die kritische Größe erreicht wird. Möglich ist sie in diesem Bereich aber im Falle heterogener oder sekundärer Nukleation. Zusätzlich können aus zufälligen molekularen Zusammenstößen größere, beständigere Kristalle hervorgehen, die die Kristallisation in diesem Bereich ermöglichen. Oberhalb der gestrichelten schwarzen Linie befindet sich der labile Bereich, in dem eine homogene Nukleation erfolgen kann.^{[94],[101]-[104]} Die gestrichelte Linie bildet somit die unter den verwendeten Bedingungen

maximal erreichbare Übersättigung ab. Die Breite dieser Zone (*metastable zone width, MSZW*) ist durch die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht gekennzeichnet und wird folglich durch kinetische Einflüsse bestimmt.^[94] So haben die Kühl- oder Verdunstungsrate, mechanische Erschütterung, Bewegung der Probe, Verunreinigungen und das Salz selbst Einfluss auf die erreichbare Übersättigung.^{[105]-[107]} Da die Breite der Zone Aussagen über Nukleation und Kristallisationsverlauf bei verschiedenen Versuchsbedingungen zulässt, spielt sie bei industriellen Kristallisationsprozessen eine wichtige Rolle, da unter anderem die Größenverteilung und darüber die Anzahl an Kristallen oder Polymorphismus über die Nukleation beeinflusst werden können.^{[95],[106],[108]-[111]}

Die Bestimmung der Breite des metastabilen Bereichs beziehungsweise der Übersättigung kann über die einsetzende Kristallisation in einer durch Kühlung oder Verdunstung übersättigten Lösung ermittelt werden. Bei der häufig eingesetzten Polythermalmethode wird eine Lösung bekannter Konzentration mit konstanter Rate gekühlt, um die Grenze des übersättigten Bereichs in Form der maximalen Unterkühlung zu ermitteln.^[112] Bei der Verdunstung können Lösungen bei kontrollierten Umgebungsbedingungen in Kapillaren oder Mikrotropfen bis zur Kristallisation verfolgt werden.^{u.a.[113]-[115]} Sehr hohe Übersättigungen können in levitierten Tropfen erhalten werden. Kristallisation und Deliquescenz werden auch bei dieser Methode, die häufig zur Untersuchung des Verhaltens von Aerosolpartikeln eingesetzt wird, durch Änderung der umgebenden relativen Luftfeuchtigkeit ausgelöst.^{u.a.[116]-[119]} Die Detektion der einsetzenden Kristallisation kann über die Messung konzentrationsabhängiger Eigenschaften der Lösungen (beispielsweise Ultraschallgeschwindigkeit oder Leitfähigkeit), thermische Analysen oder visuelle Betrachtung erfolgen.^{[94],[107]} Die detektierte Übersättigung hängt dabei von der eingesetzten Methode zur Detektion und deren Empfindlichkeit ab.^{[120],[121]} So kann bei der visuellen Betrachtung erst die Bildung makroskopischer oder, bei Möglichkeit optischer Vergrößerung, mikroskopischer Kristalle wahrgenommen werden.

Wesentlicher Unterschied zwischen der Übersättigung durch Kühlung oder durch Verdunstung ist, dass sich die Konzentration im Falle des Abkühlens nicht ändert, im Zuge der Verdunstung aber kontinuierlich ansteigt. Somit können im Falle des Letzteren, je nach Verdunstungsrate und Diffusionskoeffizient, Konzentrationsgradienten resultieren, so dass höhere Konzentrationen nahe der Grenzfläche von Luft und Flüssigkeit vorliegen können. Auch hier sind kinetische Einflüsse wie die der relativen Luftfeuchtigkeit und der Geschwindigkeit des Luftstroms entscheidend.^[107] Aussagen über die Ionenverteilung können auch hier über die bereits im Abschnitt 2.2.3 erläuterte Peclet-Zahl getroffen werden.^{[36],[37],[122]} Für den Fall der Verdunstung einer Lösung in einer Kapillare gilt:^[122]

$$\text{Pe} = \frac{\rho_g D \Delta \varepsilon}{\rho_s D_s} \frac{z_0}{(h - z_0) + \delta} \quad \text{Gl. 2-13}$$

In dieser Gleichung sind ρ_g und ρ_s die Dichte der Gasphase und die der Salzlösung. D und D_s sind die Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf und Salzlösung. Im ersten Term ist zudem $\Delta\varepsilon = \varepsilon_e - \varepsilon_\infty$ die Differenz der Massenanteile von Wasserdampf in der Luft am Meniskus der Lösung und in der Umgebung, folglich der Gradienten zwischen der Sättigungsfeuchte der Lösung und der Umgebungsluft. Im zweiten Term finden sich Werte zu den Abmessungen der Kapillare und der Flüssigkeitssäule. Somit sind z_0 die Position des Meniskus und h die Höhe der Kapillare. δ gibt die Dicke der Diffusionsschicht an und berücksichtigt den Grenzflächeneinfluss zwischen Flüssig- und Gasphase bei der Verdunstung. Werte von $Pe > 1$ geben eine heterogene Ionenverteilung an, $Pe \ll 1$ hingegen eine durch ausreichend schnelle Diffusion homogene Verteilung.^[122]

Liegen in einem Salzsystem verschiedene Hydratphasen vor, muss ein Sonderfall der Übersättigung betrachtet werden. Wie bereits in der Erläuterung des für Hydratsalze zu berücksichtigenden Kristallisationsdrucks beschrieben (s. Kapitel 2.3), erfolgt die Hydratation bei $\varphi > \varphi_d$ über einen Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus, bei dem die thermodynamisch stabile Phase aus einer in Bezug auf sie übersättigten Lösung auskristallisiert. Als prominente Beispiele für eine auf diese Weise hervorgerufene Übersättigung und dadurch bedingte Materialschädigung können das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und der Salzsprengtest^{[82],[83]} betrachtet werden.^{[40],[75],[84]} Prüfkörper werden mit Natriumsulfat-Lösungen imprägniert. Im Zuge der Trocknung bei hohen Temperaturen bildet sich eine wasserfreie Phase des Natriumsulfats (Thenardit oder Phase III). Vor einer erneuten Tränkung werden die Prüfkörper zwar auf Umgebungsbedingungen abgekühlt, die dann metastabile wasserfreie Phase liegt aber weiterhin vor. Wird erneut bei Umgebungsbedingungen mit einer in Bezug auf die bei diesen Bedingungen stabilen Phase (Mirabilit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) imprägniert, löst sich ein Teil des Thenardits beziehungsweise der Phase III auf, welches bei diesen Bedingungen eine höhere Löslichkeit besitzt. Die dabei entstehende Lösung ist in Bezug auf Mirabilit übersättigt, so dass die bei dessen Kristallisation wirkenden, hohen Drücke zu einer massiven Materialschädigung führen. Die Abläufe können anhand des in Abb. 2-7 dargestellten Löslichkeitsdiagramms nachvollzogen werden.

Dieser Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus ergibt sich zudem auch für Salzsysteme, bei denen verschiedene Polymorphe beteiligt sind. Ist eines unter den Befeuchtungsbedingungen metastabil, können auch hier ein teilweises Auflösen und die Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phase, aus der in Bezug auf sie übersättigten Lösung, zu hohen Kristallisationsdrücken führen. In solchen Fällen ist somit mit einer Übersättigung und gegebenenfalls auch mit einer Schädigung im Zuge der Befeuchtung zu rechnen, und die Übersättigung lässt sich direkt aus den thermodynamischen Löslichkeitsdaten, der Lösungskonzentration und den Umgebungsbedingungen berechnen.

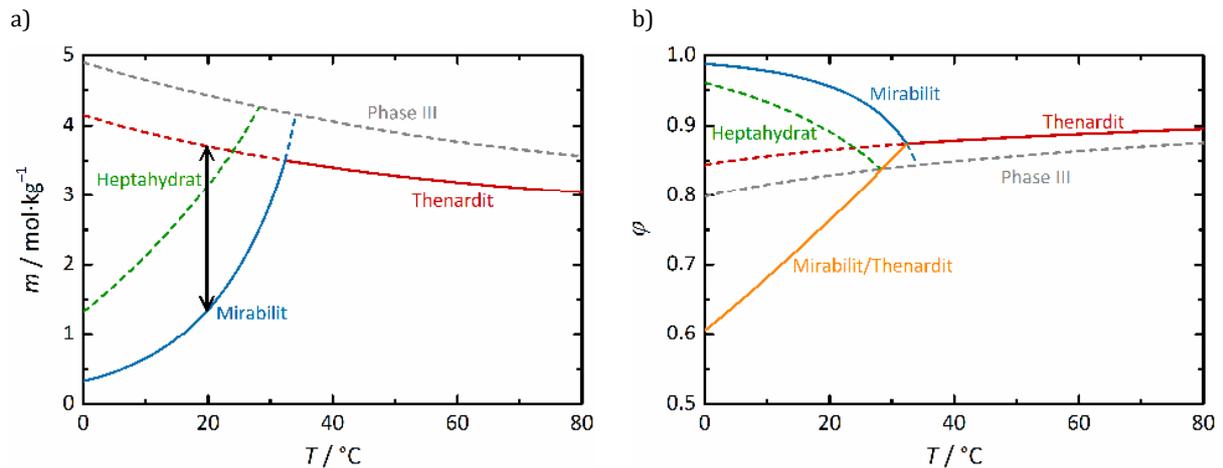


Abb. 2-7: Löslichkeits- (a) und Phasendiagramm (b) des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[72] mit den vier verschiedenen festen Phasen. Gleichgewichte, an denen metastabile Phasen beteiligt sind, sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Der Pfeil in a) markiert die Differenz der Löslichkeit des metastabilen Thenardits und des Mirabilits bei 20°C .

Bei der Untersuchung der Übersättigung bei Kühlung oder Verdunstung mit dem Hintergrund der Ermittlung des Schadenspotenzials oder der Berechnung des Kristallisationsdrucks ist zu berücksichtigen, dass die ermittelte, maximale Übersättigung nur während einer kurzen Zeitspanne vorliegt.^{[9],[113],[123]} So konnte die Gruppe um Naillon^[113] zunächst für Natriumchlorid-Lösungen in Verdunstungsexperimenten zeigen, dass beim anfänglich sehr schnellen Wachstum sämtliche Ionen bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration an der Kristalloberfläche konsumiert werden. Das Wachstum verläuft im ersten Wachstumsabschnitt schneller als der Ionentransport. Die Übersättigung während des anschließend langsamer werdenden Wachstums ist folglich sehr viel geringer, da der Ionentransport zum limitierenden Faktor wird. Anhand numerischer Simulationen zeigten sie später, dass die Übersättigung für das Wachstum innerhalb einer Pore unter bestimmten Voraussetzungen auch länger erhöht sein kann, und zwar wenn das Kristallwachstum langsam und die Ionendiffusion schnell ist.^[124] Entscheidend für die Bewertung des Kristallisationsdrucks ist letztlich, welche Übersättigung zum Zeitpunkt herrscht, an dem der Kristall die Porenwand berührt.^{[113],[124]} An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Situation im oben erläuterten Salzsprengtest mit Natriumsulfat von diesen Erläuterungen abweichen kann, da der Porenraum nach wenigen Zyklen vollständig mit der wasserfreien Phase gefüllt ist. Die Übersättigung in Bezug auf die thermodynamisch stabile Phase kann dann aufgrund des Platzmangels nicht vollständig durch dessen Wachstum abgebaut werden, so dass die Sättigung in Bezug auf die wasserfreie und damit die Übersättigung in Bezug auf die thermodynamisch stabile Phase aufrechterhalten bleiben.

2.5 Phasengleichgewichte

Aus den vorherigen Abschnitten ging die Notwendigkeit hervor, Löslichkeiten und vor allem Deliqueszenzfeuchten und deren Temperaturabhängigkeit zur Bewertung von Schadensprozessen, ausgelöst durch Salzkristallisation, zu kennen. Die Löslichkeit gibt diesbezüglich unter anderem Hinweise auf die Mobilität des Salzes im Objekt und den Bildungsort. Die Deliqueszenzfeuchte hingegen lässt Rückschlüsse auf die Hygroskopizität und damit die Affinität zur Feuchteaufnahme im porösen Material sowie kritische relative Luftfeuchtigkeiten zu, bei denen Kristallisation und Auflösen des Salzes erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beziehungsweise der Deliqueszenzfeuchte kann, wie bereits in Abb. 2-2 gezeigt, Löslichkeits- beziehungsweise Phasendiagrammen entnommen werden. Für das Auflösen eines Salzes nach Schema I (S. 16) kann die logarithmierte Gleichgewichtskonstante K gemäß

$$\ln K = \nu_M \ln m_M + \nu_X \ln m_X + \nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X + \nu_0 \ln a_w \quad \text{Gl. 2-14}$$

angegeben werden. Das nicht-ideale Verhalten wird vom Aktivitätskoeffizienten wiedergegeben, so dass bei einer unendlichen Verdünnung und vernachlässigbaren Wechselwirkungen zwischen den enthaltenen Spezies (Ionen und Wasser) $\gamma = 1$ gilt.

Wie bereits im Kapitel 2.2.1 erläutert, entspricht die Deliqueszenzfeuchte dem Gleichgewicht zwischen gesättigter Lösung, Wasserdampf und kristallinem Salz. Der in Gl. 2-1 angegebene Zusammenhang, dass die Wasseraktivität im Gleichgewichtszustand der relativen Luftfeuchtigkeit über der Lösung entspricht, gilt, wie im Folgenden erläutert, nur, wenn das nicht-ideale Verhalten des Wasserdampfes vernachlässigt wird. Denn auch für das Lösungsmittel Wasser gilt, dass das ideale Verhalten gemäß des Raoult'schen Gesetzes nur in verdünnten Lösungen angenommen werden kann. Die Betrachtung von Wasserdampf als ein ideales Gas ist, im Gegensatz zum Raoult'schen Gesetz, jedoch eine sehr gute Näherung. Die Wasseraktivität kann anhand der chemischen Potentiale des Wassers in der Lösung und des reinen Wassers ausgedrückt werden:^[125]

$$RT \ln a_w = \mu_{w,l} - \mu_{w,l}^\circ \quad \text{Gl. 2-15}$$

Durch Einführung der Fugazität f_w , die über den Fugazitätskoeffizienten γ_f und den Standarddruck p° von 10^5 Pa mit

$$f_w = \gamma_f \cdot p^\circ \quad \text{Gl. 2-16}$$

ausgedrückt werden kann, gilt für Wasser in einer Elektrolytlösung, im Gleichgewicht mit dem darüber stehendem Wasserdampf:

$$\mu_{w,l} = \mu_{w,g} = \mu_w^\circ RT \ln \frac{f_w}{p^\circ} \quad \text{Gl. 2-17}$$

Die Fugazität lässt sich analog zur Aktivität bei Elektrolyten verstehen und drückt die Abweichung vom idealen Verhalten aus. Folglich würde, unter Berücksichtigung der Fugazität, die Wasseraktivität dem Quotienten der Fugazität und der Sättigungsfugazität reinen Wassers, f_w° , entsprechen.

Die Wasseraktivität kann auch über den osmotischen Koeffizienten ϕ ausgedrückt werden:

$$\phi = -\frac{1000}{M_w \sum_i m_i} \ln a_w. \quad \text{Gl. 2-18}$$

Durch die Abhängigkeit vom negativen Logarithmus der Wasseraktivität zeigt er auch sehr geringe Abweichungen vom idealen Verhalten in stark verdünnten Lösungen.

Zur Berechnung der Löslichkeit und der Wasseraktivität von verschiedenen konzentrierten Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen werden folglich die Größen γ und ϕ benötigt.

2.5.1 Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer

Thermodynamische Eigenschaften können anhand des Ionenwechselwirkungsmodells nach Pitzer^[126] für Lösungen eines oder mehrerer Elektrolyte berechnet werden. Das Modell ermöglicht zudem auch Vorhersagen von Eigenschaften gemischter Lösungen und Temperaturbereiche, für die keine direkten Messungen durchgeführt wurden. Voraussetzung ist eine konsistente Datenlage und eine gute Parametrisierung benötigter Wechselwirkungsparameter. Das Modell, die zugrundeliegenden Gleichungen sowie die Anpassung über Regression sollen im Folgenden erläutert werden. Es sei aber bereits auf die entsprechende Literatur^[126] verwiesen.

Das „Pitzer-Modell“ gibt einen von der Molalität abhängigen Ausdruck für die freie Überschussenthalpie G^{ex} an, die die ideale freie Enthalpie zur realen korrigiert:

$$\frac{G^{\text{ex}}}{w_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad \text{Gl. 2-19}$$

Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen größerer Reichweite werden die bei hohen Konzentrationen relevanter werdenden Nahfeld-Wechselwirkungen berücksichtigt. Erstere werden durch ein von der Ionenstärke I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{Gl. 2-20}$$

abhängiges, erweitertes Debye-Hückel-Grenzesetz $f(I)$ ^[127] im ersten Term in Gl. 2-19 beschrieben. Das Debye-Hückel-Gesetz selbst ermöglicht zwar auch eine Näherung zur Berechnung mittlerer Aktivitätskoeffizienten, allerdings nur in verdünnten Lösungen, in denen die Coulomb-Wechselwirkungen überwiegen. Die Nahfeld-Wechselwirkungen werden mit einem Virialgleichungsansatz für Wechselwirkungen zwischen Paaren (i, j ; zweiter Term in Gl. 2-19), Tripeln (i, j, k ; dritter Term in Gl. 2-19) oder, seltener betrachtet, auch mehreren Spezies in der Lösung berücksichtigt.

Weitere Größen in den Gleichungen sind w_w , die Masse des Wassers in kg, λ_{ij} der zweite und von der Ionenstärke abhängige, und μ_{ijk} der dritte Virialkoeffizient (beide sind druck- und temperaturabhängig). Bei den Virialkoeffizienten handelt es sich um aus experimentellen, thermodynamischen Daten ermittelte Wechselwirkungskoeffizienten.

Die Abhängigkeit der Überschussenergie von γ und ϕ zeigt sich gemäß

$$\frac{G^{\text{ex}}}{w_w RT} = \sum_i m_i (1 - \phi + \ln \gamma_i). \quad \text{Gl. 2-21}$$

Sie kann über den Zusammenhang der freien Mischungsenthalpie G^{mix} , den chemischen Potenzialen der Solutspezies ($\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a$) und des Wassers (Gl. 2-17) sowie unter Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens erhalten werden.^[126] Durch Ableitung nach m_i beziehungsweise w_w können Virialgleichungen für γ_i beziehungsweise $\phi - 1$ erhalten werden. In diesen tauchen die Virialkoeffizienten λ_{ij} und μ_{ijk} jedoch in anderer Form und zwar als aus experimentell bestimm- baren Werten ermittelbare Größen auf.

Für ein binäres System MX-H₂O ergeben sich für den osmotischen Koeffizienten und den mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} :

$$(\phi - 1) = |z_M z_X| \frac{-A_\phi I^{2/3}}{(1 + bI^{1/2})} + m(2\nu_M \nu_X / \nu) B_{\text{MX}}^\phi + m^2 [2(\nu_M \nu_X)^{3/2} / \nu] C_{\text{MX}}^\phi \quad \text{Gl. 2-22}$$

und

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_M z_X| A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + bI^{1/2})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + m(2\nu_M \nu_X / \nu) B_{\text{MX}}^\gamma + m^2 [2(\nu_M \nu_X)^{3/2} / \nu] C_{\text{MX}}^\gamma. \quad \text{Gl. 2-23}$$

Darin sind A_ϕ der Debye-Hückel-Koeffizient, der nach Archer und Wang^[128] bestimmt wird, und b ein universeller Parameter der Größe $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.^[126]

Die Virialkoeffizienten B_{MX}^ϕ und C_{MX}^ϕ in der Gleichung für den osmotischen Koeffizienten hängen mit λ_{ij} und μ_{ijk} gemäß

$$B_{\text{MX}}^\phi = \lambda_{\text{MX}} + I \lambda'_{\text{MX}} + \left(\frac{\nu_M}{2\nu_X} \right) (\lambda_{\text{MM}} + I \lambda'_{\text{MM}}) + \left(\frac{\nu_X}{2\nu_M} \right) (\lambda_{\text{XX}} + I \lambda'_{\text{XX}}) \quad \text{Gl. 2-24}$$

und

$$C_{\text{MX}}^\phi = [3/(\nu_M \nu_X)^{1/2}] (\nu_M \mu_{\text{MMX}} + \nu_X \mu_{\text{MXX}}) \quad \text{Gl. 2-25}$$

zusammen. Auch sie beschreiben folglich die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen zwei beziehungsweise drei Teilchen, wobei C_{MX}^ϕ von der Ionenstärke unabhängig ist. Sie haben die Einheit $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.

Wechselwirkungen zwischen drei Spezies des gleichen Vorzeichens (MMM und XXX) werden aufgrund ihres geringen Beitrags nicht berücksichtigt. Für die Konzentrationsabhängigkeit von B_{MX}^ϕ gilt:

$$B_{\text{MX}}^\phi = \beta_{\text{MX}}^{(0)} + \beta_{\text{MX}}^{(1)} e^{(-\alpha_1 I^{1/2})} + \beta_{\text{MX}}^{(2)} e^{(-\alpha_2 I^{1/2})}, \quad \text{Gl. 2-26}$$

mit den binären Wechselwirkungsparametern $\beta^{(i)}$ (Einheit $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) und den numerischen Konstanten α_i in $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.^[126] Es ist möglich, diese Gleichung um den Term $\beta_{\text{MX}}^{(3)} e^{(-\alpha_3 I^{1/2})}$ zu erweitern, um Daten bei höheren Konzentrationen besser wiedergeben zu können.^[15] Im Rahmen

dieser Arbeit wurde darauf jedoch nicht zurückgegriffen. Ferner kann der Term $\beta_{MX}^{(2)}e^{(-\alpha_2 I^{1/2})}$ mit einem entsprechenden Wert von α_2 verwendet werden, um die Bildung von Ionenassoziaten bei 2-2-Elektrolyten zu berücksichtigen und eine bessere Anpassungsfähigkeit des Modells bei hohen Molalitäten zu ermöglichen.^{[129],[130]} Unter anderem für 2-1-Systeme, wie dem in dieser Arbeit betrachteten System $Ba(NO_3)_2-H_2O$, wurde von Pitzer eine kürzere Form des Ausdrucks für B_{MX}^ϕ , lediglich mit den Wechselwirkungsparametern $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ zusammen mit einem Wert für α_1 von $2.0 \text{ kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$, eingesetzt. Bei anderen Systemen oder erweiterten Gleichungen werden die Werte für verschiedene α_i empirisch ermittelt.^[126]

Für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten in Gl. 2-23 ergeben sich für die darin verwendeten Parameter B_{MX}^γ und C_{MX}^γ die Zusammenhänge

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\phi \quad \text{Gl. 2-27}$$

und

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3C_{MX}^\phi}{2} \quad \text{Gl. 2-28}$$

mit

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)}g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)}g(\alpha_2 I^{1/2}). \quad \text{Gl. 2-29}$$

Für die Funktion g , mit $x = \alpha I^{1/2}$ für den entsprechenden Wert von α in den Termen mit $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$, gilt:

$$g(x) = 2x^{-2}[1 - (1+x)e^{-x}]. \quad \text{Gl. 2-30}$$

Aus den obenstehenden Zusammenhängen resultiert, dass die Parameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^ϕ aus experimentellen, thermodynamischen Daten bestimmt werden müssen, um die Gleichungen für den osmotischen und den Aktivitätskoeffizienten lösen zu können.

Der Ausdruck für die Überschussenthalpie erweitert sich bei der Betrachtung von Elektrolytmischungen, bei denen mehr als zwei Ionenspezies berücksichtigt werden müssen. So ergeben sich die Ausdrücke

$$\begin{aligned} (\phi - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} & \left[\frac{-A_\phi I^{3/2}}{(1 + bI^{1/2})} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \right. \\ & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) \\ & \left. + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right) \right] \end{aligned} \quad \text{Gl. 2-31}$$

und

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\pm} = & |z_M z_X| F + \left(\frac{v_M}{v}\right) \sum_a m_a \left[2B_{Ma} + ZC_{Ma} + 2\frac{v_X}{v_M} \Phi_{Xa} \right] \\
& + \left(\frac{v_X}{v}\right) \sum_c m_c \left[2B_{cX} + ZC_{cX} + 2\frac{v_M}{v_X} \Phi_{Mc} \right] \\
& + \sum_c \sum_a m_c m_a v^{-1} [2v_M z_M C_{ca} + v_M \psi_{Mca} + v_X \psi_{caX}] \\
& + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \frac{v_X}{v} \psi_{cc'X} + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \frac{v_M}{v} \psi_{Maa'}.
\end{aligned} \tag{Gl. 2-32}$$

Neben den bereits erläuterten Größen und Indizes sind a und c allgemeine Bezeichnungen eines Anions oder Kations, verschieden von X beziehungsweise M . Während a' und c' weitere verschiedene Anionen beziehungsweise Kationen beschreiben, werden in den folgenden Gleichungen Ableitungen von Funktionen nach der Ionenstärke df/dI eingefügt und ebenfalls durch ein Apostroph gekennzeichnet. F und Z sind definiert als:

$$\begin{aligned}
F = A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + bI^{1/2})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\
+ \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}
\end{aligned} \tag{Gl. 2-33}$$

und

$$Z = \sum_i m_i |z_i|. \tag{Gl. 2-34}$$

Für den Parameter B'_{MX} in Gl. 2-33 gelten die Beziehung $B'_{MX} = B_{MX} + IB'_{MX}$ und der Ausdruck

$$B'_{MX} = \frac{1}{I} \beta_{MX}^1 g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 g'(\alpha_2 I^{1/2}) \tag{Gl. 2-35}$$

mit

$$g'(x) = -2x^{-2} [1 - (1 + x + x^2/2) e^{-x}], \tag{Gl. 2-36}$$

der mit I multiplizierten Ableitung von g (Gl. 2-30) nach I .

Für den Parameter C_{MX} ergibt sich:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^{\phi}}{2|z_M z_X|^{1/2}}. \tag{Gl. 2-37}$$

Benötigt wird dieser Koeffizient jedoch erst bei Konzentrationen $> 2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.^{[127],[131]}

Während die binären Wechselwirkungsparameter und die damit verknüpften Parameter mit den entsprechenden Indizes denen der Einzelsalze entsprechen, müssen die Terme von Φ_{ij} sowie Ψ_{ijk} für alle ternären Gemische in der Elektrolytlösung bestimmt werden. Auch sie werden mithilfe experimenteller Daten, beispielsweise Löslichkeiten oder Aktivitätskoeffizienten, ermittelt. Sie beschreiben die ternären Wechselwirkungsparameter. Φ_{ij} betrachtet auch hier die Wechselwirkung zwischen zwei Ionen, allerdings derselben Ladung. Ψ_{ijk} beschreibt die zwischen drei Ionen, jeweils zwei Ionen der gleichen und einem Ion entgegengesetzter Ladung, wobei, wie im Falle des binären Parameters C , Druck- und Temperatur-, jedoch keine Ionenstärkeabhängigkeit

berücksichtigt wird. Wechselwirkungen zwischen drei Ionen gleicher Ladung werden auch hier vernachlässigt.^[126] Zu Vereinfachungen von Gl. 2-31 und Gl. 2-32 kommt es, wenn es sich um ternäre Mischungen mit nur drei verschiedenen Ionen handelt. Wichtig anzumerken ist, dass nach der Parametrisierung aller im betrachteten Gemisch möglichen binären und ternären Mischungen (mit nur drei verschiedenen Ionen), osmotische und Aktivitätskoeffizienten sowie Löslichkeitsgleichgewichte für Lösungen mit mehr als drei Ionen berechnet werden können und somit Vorhersagen für komplexere Mischungen zugänglich sind.

Für Φ_{ij} gilt:

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I). \quad \text{Gl. 2-38}$$

Darin ist θ_{ij} ein Term, der die bei Ionen gleicher Ladung geringen Nahfeldwechselwirkung berücksichtigt. Der Term ${}^E\theta_{ij}$ hingegen berücksichtigt asymmetrische elektrostatische Wechselwirkungen und somit solche in Mischungen mit Kationen beziehungsweise Anionen unterschiedlicher Ladungszahl. Folglich ergibt sich eine Abhängigkeit von der Ladung der Ionen i und j . Zudem ist er von der Ionenstärke abhängig. Die Ionenstärkeabhängigkeit ist im Falle von θ_{ij} vernachlässigbar klein, so dass nur eine Druck- und Temperaturabhängigkeit vorliegt.

Die Ableitung von Gl. 2-38 nach der Ionenstärke ergibt:

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I). \quad \text{Gl. 2-39}$$

Zudem ist

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \Phi_{ij} + I\Phi'_{ij}. \quad \text{Gl. 2-40}$$

Für die Funktionen ${}^E\theta_{ij}$ und ${}^E\theta'_{ij}$ gelten für die Wechselwirkung zwischen Ionenpaaren unter Berücksichtigung der vom Ionenabstand und der Molalität abhängigen elektrostatischen Wechselwirkungen sowie deren Reichweite:

$${}^E\theta_{ij}(I) = \frac{z_i z_j}{4I} \left[J(x_{ij}) - \frac{1}{2}J(x_{ii}) - \frac{1}{2}J(x_{jj}) \right] \quad \text{Gl. 2-41}$$

und

$${}^E\theta'_{ij}(I) = -\frac{{}^E\theta_{ij}}{I} + \frac{z_i z_j}{8I^2} \left[x_{ij}J'(x_{ij}) - \frac{1}{2}x_{ii}J'(x_{ii}) - \frac{1}{2}x_{jj}J'(x_{jj}) \right]. \quad \text{Gl. 2-42}$$

Dabei werden die aufgrund der Abstoßung zwischen Ionen derselben Ladung geringen Nahfeldwechselwirkungen vernachlässigt.^{[126],[132]} Eine Lösung der Funktion J (es gilt $J'(x)=dJ(x)/dx$) ist durch numerische Integration möglich.^[133] Simplerer Ausdrücke, die eine für experimentelle Daten meist ausreichende Näherung ergeben, wurden von Pitzer angegeben.^[132]

Für x_{ij} gilt:^[132]

$$x_{ij} = 6z_i z_j A_{\phi} I^{1/2}. \quad \text{Gl. 2-43}$$

Verschiedene thermodynamische Daten eignen sich zur Ermittlung der Größen γ und ϕ . Isopiessische Messungen geben durch Referenzierung auf Systeme, deren Aktivitäten genau bekannt sind, Zugang zu Wasseraktivitäten unbekannter Lösungen. Dazu werden Referenz und Probe unter den gleichen, isothermen Bedingungen equilibriert, so dass die Lösungen den gleichen Dampfdruck und folglich die gleiche, über die Referenz kalkulierbare Wasseraktivität erreichen.^[134] Zudem ermöglichen direkte Dampfdruckmessungen über den Zusammenhang aus Gl. 2-1, unter Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens und unter Verwendung einer Gleichung nach Rard und Plattford,^[134] Zugang zu Wasseraktivitäten. Da Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung von der Wasseraktivität abhängen, können auch deren Bestimmungen zur Ermittlung osmotischer Koeffizienten genutzt werden.

Liegen experimentelle Daten zu osmotischen oder Aktivitätskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen vor, so kann die Temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter P modelliert und mit dem in der Arbeitsgruppe typischerweise verwendeten Ausdruck^[135]

$$P(T) = q_1 + q_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) T_0 + q_3 \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) + q_4 \frac{(T - T_R)}{T_0} + q_5 \frac{(T^2 - T_R^2)}{T_0^2} + q_6 \ln \frac{(T - 225 \text{ K})}{T_0} \quad \text{Gl. 2-44}$$

mit $T_R = 298.15 \text{ K}$ und $T_0 = 1 \text{ K}$ berechnet werden. Sämtliche verwendete thermodynamische Daten werden so in einer Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate verwendet, bei der für jeden Wechselwirkungsparameter maximal sechs Parameter q_1 bis q_6 zur Verfügung stehen. Ziel ist eine gute Reproduktion der experimentellen Daten. Diese benötigt nicht unbedingt alle zur Verfügung stehenden Parameter, so dass das endgültige Ergebnis der Parametrisierung die Auswahl geeigneter Parameter zur Beschreibung von $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ und C_{MX} ist. Durch Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate kann eine mit zunehmender Wahrscheinlichkeit die experimentellen Daten wiedergebende Parameterkombination erhalten werden. Das Modell wird umso konsistenter, je mehr experimentelle Daten einfließen. Auch die Diversität der experimentellen Methoden sowie Konzentrations- und Temperaturbereiche erhöhen die Konsistenz.

Werden zusätzlich experimentelle Daten zu Enthalpien oder Wärmekapazitäten verwendet, können auch Gleichungen genutzt werden, die partielle Ableitungen der Virialkoeffizienten und Wechselwirkungsparameter nach der Temperatur enthalten. Auch sie fließen dann in die Modellierung der Temperaturabhängigkeit von Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten ein, und das Modell gewinnt thermodynamisch an Konsistenz.

Für die Größen der relativen Enthalpie L und der Wärmekapazität C_p (C_p° : Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung) gilt:

$$L = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G^{\text{ex}}}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,m} \quad \text{Gl. 2-45}$$

$$C_p = C_p^\circ + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad \text{Gl. 2-46}$$

Es kann lediglich die scheinbare molare Größe ermittelt werden, da nicht direkt erfassbar ist, welcher Anteil des gemessenen Wertes auf welche Komponente zurückzuführen ist. Als kurzer Einschub sollen hier die partiellen und die scheinbaren molaren Größen erläutert werden.

Partielle molare Größen ergeben sich durch die partielle Ableitung der Größe nach der Stoffmenge der betrachteten Komponente n_i . Die Gesamtgröße resultiert aus der Summe der partiellen Größen. Scheinbare molare Größen ergeben sich gemäß

$$\phi_{J_2} = \frac{J - J^\circ}{n_i}, \quad \text{Gl. 2-47}$$

indem ein Teil der gemessenen Größe J der betrachteten Komponente und einer dem Lösungsmittel zugesprochen wird. Der Anteil des Lösungsmittels J° ist bekannt, so dass der durch die Komponente verursachte, scheinbare Anteil der Größe ϕ_{J_2} auf die Stoffmenge bezogen angegeben werden kann. Für die Enthalpie kommt hinzu, dass sie sich nur relativ zu einem Standardzustand messen lässt, der im Falle von Elektrolytlösungen der unendlichen Verdünnung und damit einer idealen Lösung entspricht, deren Enthalpie null ist. Folglich vereinfacht sich der Ausdruck für die relative scheinbare molare Enthalpie zu

$$\phi_L = \frac{L}{n_i}. \quad \text{Gl. 2-48}$$

Für die scheinbare molare Wärmekapazität gilt:

$$\phi_{C_p} = \frac{C_p - C_p^\circ}{n_i}. \quad \text{Gl. 2-49}$$

Die Werte von ϕ_L und ϕ_{C_p} können aus Lösungs- oder Verdünnungswärmen, beziehungsweise direkt aus Messungen der Wärmekapazitäten erhalten werden.

Mit Gl. 2-48 und Anwendung der Gleichung für die Überschussenthalpie (Gl. 2-19) ergibt sich ein Ausdruck für die scheinbare molare Enthalpie ϕ_L mit entsprechenden Virialkoeffizienten und Wechselwirkungsparametern sowie dem Debye-Hückel-Parameter A_L :^[128]

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,i}, \quad \text{Gl. 2-50}$$

$$\beta_{MX}^{i,L} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^i}{\partial T} \right)_p \quad \text{Gl. 2-51}$$

und

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p \quad \text{Gl. 2-52}$$

Mit den Ausdrücken für die scheinbare molare Wärmekapazität (Gl. 2-49) und die relative scheinbare molare Enthalpie (Gl. 2-48) und Ableitung von Gl. 2-48 nach T kann eine Gleichung für die scheinbare molare Wärmekapazität ${}^\phi C_p$ erhalten werden, bei der die partielle molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung, \bar{C}_p° , angepasst wird:

$${}^\phi C_p - \bar{C}_p^\circ = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p,m} \quad \text{Gl. 2-53}$$

Die enthaltenen Virialkoeffizienten beinhalten die zweite Ableitung von B_{MX} und C_{MX} nach der Temperatur und es wird der Debye-Hückel-Parameter A_j verwendet.^[128] Letzterer ist die partielle Ableitung nach T des Parameters, der für ${}^\phi L$ verwendet wird.^[126] Zur Berechnung der für die Ermittlung von ${}^\phi C_p$ aus Daten der Wärmekapazität benötigten partiellen, molaren Wärmekapazität von Wasser ($c_{p,w}$) kann beispielsweise die Gleichung von Wagner und Pruss^[136] verwendet werden. Die Temperaturabhängigkeit von \bar{C}_p° wird ebenfalls mit einem Polynom ausgedrückt. Auf das in dieser Arbeit verwendete wird im Kapitel 7.1 eingegangen.

Da die Druckabhängigkeit im Rahmen der für diese Arbeit relevanten Berechnungen nicht berücksichtigt wird, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

Neben dem Pitzer-Modell, welches bis zu Konzentrationen von mindestens $6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, unter Verwendung eines erweiterten Modells auch bis zu weitaus höheren Konzentrationen, für Elektrolytlösungen verwendet werden kann, gibt es noch weitere Modelle, die die Darstellung thermodynamischer Daten ermöglichen. Auf deren Darstellung soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden. Auf einige dieser Modelle gehen beispielsweise Luckas und Krissmann^[131] ein.

2.5.2 ECOS-Runsalt

Das Programm *ECOS-Runsalt*^{[18],[19]} (*Environmental Control of Salts*) basiert ebenfalls auf einem Ionenwechselwirkungsmodell (*mole fraction model*).^[126] Ausgehend von Gleichgewichtszuständen werden thermodynamische Phasenumwandlungen bei variierbarem Klima für das Multikomponentensystem mit Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und H_2O berechnet. Bei *ECOS-Runsalt* handelt es sich um eine von Bionda^[19] programmierte Benutzeroberfläche zum ursprünglichen *ECOS*-Programm, welches im Rahmen einer Kooperation des University College London, der University East Anglia Norwich und der Universität Hamburg unter europäischer Förderung entwickelt wurde.^[18] Da das Programm auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, soll es im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Bei der Untersuchung eines Objekts stellt sich neben der Frage der vorliegenden Ionenzusammensetzung im porösen Material auch die Frage, unter welchen klimatischen Bedingungen Kristallisations- und Auflösungsprozesse im jeweiligen Gemisch erfolgen würden. Die Kenntnis darüber

bringt hinsichtlich der passiven Konservierung Vorteile, da durch geeignete Klimabedingungen potenziell schädigende Kristallisationszyklen vermieden werden könnten. Das Programm *ECOS-Runsalt* ermöglicht die Berechnung der Kristallisationsabfolge aus einem Ionengemisch für wählbare, optimalerweise am Objekt gemessene oder zumindest realistische, klimatische Rahmenbedingungen. So kann die Abfolge in Abhängigkeit der Temperatur oder der relativen Luftfeuchtigkeit in den Bereichen zwischen -30 und 50 °C sowie 15 und 98 % ermittelt werden, während jeweils der andere Klimafaktor konstant gehalten wird. Neben den aus dem Gemisch auskristallisierenden Phasen können auch Werte von φ_{cr} und $\varphi_{d,m}$ ermittelt werden. Da das Modell somit von Gleichgewichtszuständen ausgeht, müssen bei der Interpretation der Ergebnisse einige Punkte berücksichtigt werden. Kinetische Einflüsse, Übersättigung oder die Bildung metastabiler Phasen können nicht in den Ergebnissen wiedergegeben werden. Auch Transportprozesse im Material können nicht in Betracht gezogen werden, da das Programm von einer stetig vereinten Mischung ausgeht. So können Phasen, die nur in einem begrenzten Klimabereich stabil wären, zugunsten der Bildung anderer Phasen wieder gelöst werden.^[137] Am Objekt hingegen würde eine auskristallisierende Phase am Ort seiner Bildung immobilisiert sein, die restliche Lösung könnte jedoch durch Kapillarkräfte weiter transportiert werden.^[2]

Bedingung für die Verwendung des Programms sind ausgeglichene Ladungsbilanzen der berücksichtigten Anionen und Kationen. Fehler der analytischen Messmethode und möglicherweise andere vorkommende Ionen führen jedoch zu Abweichungen und machen eine bedachte vorherige Datenbearbeitung erforderlich. In Extrakten von Oberflächenproben wird häufig Gips nachgewiesen, welches jedoch nicht im Modell berücksichtigt und aus dem Gemisch herausgerechnet werden muss, da es aufgrund seiner geringen Löslichkeit schnell auskristallisiert und einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kristallisation anderer Phasen hat. Gleichzeitig bedingt die Vernachlässigung von Gips eine geringere Anzahl an Parametern und somit eine Vereinfachung des Modells.^[137] Die Gipsproblematik muss für entsprechende Objekte separat bewertet werden. Bei einigen Systemen, beispielsweise $MgSO_4-H_2O$, sind Fehler bei der Vorhersage von Stabilitätsbereichen einiger Hydratphasen möglich, so dass zwar eine Phase des Systems gebildet wird, aber nicht unbedingt die vom Programm angegebene Hydratstufe.^[19] Die Diskussion zeigt, dass bei der Interpretation der Vorhersagen des Programms teilweise eine kritische Bewertung erforderlich ist. Trotzdem bietet das kostenfreie Programm die Möglichkeit, zunächst ohne Laborexperimente, Informationen hinsichtlich kritischer Klimabereiche zu erhalten.^[138]

2.6 Nitratsalze und ihre Relevanz im Bereich der Bauwerksschädigung

Das Vorkommen von Nitratsalzen im porösen Baumaterial^{[139]-[141]} ist auf eine Vielzahl von Quellen zurückzuführen. Dazu gehören Landwirtschaft, Unrat, Gräber und Luftverschmutzung.^{[3],[5],[142],[143]} In einer von Siedel^[140] veröffentlichten Studie zu Salzausblühungen an Objekten im sächsischen Raum konnten Nitrate in 15 % der Proben nachgewiesen werden. Trotz ubiquitärer Quellen wurden Nitratsalze kaum in Untersuchungen zum Schadenspotenzial berücksichtigt.^{[34],[144]} Während für Magnesium- und Calciumnitrat die geringe und an realen Objekten selten unterschrittene Deliqueszenzfeuchte und starke Hygroskopizität zu der Annahme führen, dass diese Phasen nur selten am Objekt auskristallisieren,^{[2],[3]} sind zumindest Kalium- und Natriumnitrat potenzielle Ausblühsalze. Neben den vier, aufgrund typischer Eintragsquellen, relevantesten Nitratsalzen ergibt sich durch eine häufig eingesetzte Festigungsmethode, besonders für Wandgemälde, unter Umständen auch Bariumnitrat als resultierende Ausblüfung am Objekt. Im Folgenden sollen diese fünf Nitratsalze hinsichtlich ihrer Phasen, Wechselwirkungen mit dem Umgebungsklima sowie einer Auswahl bereits bekannter Untersuchungen hinsichtlich Übersättigung und Salzschädigung dargestellt werden.

2.6.1 Kaliumnitrat und das System $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Die Löslichkeit von Kaliumnitrat (Niter) beträgt $3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist stark temperaturabhängig, so dass bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch $1.31 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ gelöst werden können. Die Deliqueszenzfeuchte beträgt 93.7 % bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$.^[15] Folglich spielt die Auflösung über die Luftfeuchtigkeit am Objekt eine untergeordnete Rolle. Löslichkeits- und Phasendiagramm des Systems wurden bereits in Abb. 2-2 gezeigt. Es liegen zwar keine Hydratphasen des Salzes vor, allerdings sind bei Atmosphärendruck drei verschiedene Polymorphe zu berücksichtigen.^[145] Die bei Umgebungsbedingungen vorliegende Phase ist $\alpha\text{-KNO}_3$ oder auch Phase II. Beim Erhitzen wird bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ $\beta\text{-KNO}_3$ (Phase I) gebildet. Das dritte Polymorph ($\gamma\text{-KNO}_3$, Phase III) ist lediglich metastabil und bildet sich beim erneuten Abkühlen von $\beta\text{-KNO}_3$ als Zwischenprodukt bei etwa $125 \text{ }^\circ\text{C}$.^{[145]-[147]} Erst bei weiterer Absenkung der Temperatur erfolgt die Umwandlung zu $\alpha\text{-KNO}_3$. Aufgrund ferroelektrischer Eigenschaften des $\gamma\text{-KNO}_3$ wurden die Bildungsbedingungen und die Stabilität häufig untersucht.^[145] Es ist inzwischen bekannt, dass die metastabile Phase nicht nur aus $\beta\text{-KNO}_3$ oder bei erhöhter Temperatur gebildet werden kann, sondern auch im Zuge des Eindampfens von KNO_3 -Lösungen bei Raumtemperatur.^{[148]-[151]} Zudem wurde festgestellt, dass die ferroelektrische Phase in mesopörsen Materialien über einen mit abnehmender Porengröße breiter werdenden Temperaturbereich existieren, und darin nicht nur während des Kühlens, sondern auch während des Heizens gebildet werden kann.^{[152],[153]} Da es sich um eine metastabile Phase handelt, wird die Stabilität von kinetischen Faktoren bestimmt. Dazu zählen neben der Kühlrate,^{[154],[155]} vorheriger Erhitzungstemperatur und Temperaturverlauf^[156] auch die Partikelgröße,^[157] Verunreinigungen^{[158],[159]} oder das Wirken mechanischer Belastungen.^{[148],[149]} Letztere führen schnell zu einer

Umwandlung in die thermodynamisch stabile Phase. Aus der Metastabilität von γ -KNO₃ folgt auch, dass es eine höhere Löslichkeit als α -KNO₃ aufweist. Hinsichtlich der in dieser Arbeit untersuchten Salzschädigung ergibt sich damit, dass γ -KNO₃ zumindest teilweise in einer in Bezug auf α -KNO₃ gesättigten Lösung gelöst werden könnte. Dadurch würde eine bezüglich der thermodynamisch stabilen Phase übersättigte Lösung resultieren, und es könnte ein Kristallisationsdruck im Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus während einer Befeuchtung wirksam werden. Aus den Daten von Laval et al.^{[150],[160]} bezüglich der Löslichkeit der Phase (Abb. 2-8) wurde für 21 °C eine mögliche Übersättigung von etwa 1.2 in Bezug auf α -KNO₃ ermittelt, was zu einem Kristallisationsdruck von 8.3 MPa führen würde (berechnet mit Daten aus ^[15]). Dieser würde die Zugfestigkeit vieler gängiger Steinmaterialien überschreiten. Dass der Kristallisationsdruck durch KNO₃ schnell zunehmen kann, wenn eine Lösung bei 20 °C durch verdunstendes Wasser übersättigt, ist in Abb. 2-9 gezeigt.

Neben der Unterscheidung von α - und γ -KNO₃ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie^{[148],[154]} und anderen Methoden,^[145] eignet sich auch der Einsatz der Raman-Spektroskopie.^{[150],[151],[155]} Da die beiden Polymorphe unterschiedliche Raumgruppen aufweisen, verschieben sich die Raman-Banden der Schwingungsmoden mehr oder weniger stark. α -KNO₃ weist Schwingungen bei 1042 cm⁻¹ (ν_1 , symmetrische Streckschwingung), 702 cm⁻¹ (ν_4 , Deformationsschwingung, zweifach entartet, aber nicht aufgelöst) und ein Doppelsignal bei 1341 und 1354 cm⁻¹ (ν_3 , asymmetrische Streckschwingung, zweifach entartet) auf. Die entsprechenden Schwingungen des γ -KNO₃ hingegen liegen bei 1045, 702, 1345 und 1414 cm⁻¹, wobei die zuletzt genannte Bande stark verbreitert auftritt.^{[155],[161]} Aufgrund der geänderten Geometrie eignet sich der Wellenzahlbereich der asymmetrischen Streckschwingung besonders gut für die Differenzierung der Phasen.

Obwohl Kaliumnitrat auf Objekten des kulturellen Erbes nachgewiesen wurde,^{u.a.[140],[162]–[165]} liegen nur wenige Untersuchungen vor, die sich mit dem Schadenspotenzial des Salzes befassen. In Untersuchungen von Ausblühungen bei verschiedenen Temperaturen und auf variierenden Untergründen^[164] sowie der Kristallisation und deren Auswirkungen auf das Porengefüge^[162] wurde die Schädigung porösen Materials nur indirekt betrachtet. In Wick-Experimenten zeigte sich kürzlich zwar die Bildung einer Salzkruste, jedoch keine Substanzverluste.^[166] Wird das Ionengemisch Na⁺-K⁺-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O betrachtet, zeigt sich, dass Kaliumnitrat aus einer großen Bandbreite an Lösungszusammensetzungen kristallisieren kann, bereits wenn sowohl die Gehalte an Kalium- als auch die an Nitrat-Ionen im Überschuss vorliegen. Außerdem teilen sich KNO₃ und NaCl eine große gemeinsame Phasengrenze, so dass die beiden Phasen ein stabiles Gemisch bilden.^[15] Die Bildung von KNO₃ aus bauwerksrelevanten Mischungen ist folglich von hoher Relevanz.

Die Übersättigung von Kaliumnitrat-Lösungen wurde in mehreren Untersuchungen bezüglich Kristallisationskinetik und Kristallwachstum nur indirekt betrachtet, indem leicht übersättigte Lösungen eingesetzt wurden (mit $S \leq 1.07$; dabei ist, sofern nicht anders erwähnt, $S = Q/K$).^{[167]-[169]} Dass Lösungen mit höherem Übersättigungsgrad erreicht werden können, zeigten jedoch Arbeiten, die die Nukleation, die Breite des metastabilen Bereiches sowie darauf wirkende Einflussfaktoren untersuchten. Die höchste Übersättigung (bis zu 3.8) wurde dabei in Verdunstungsexperimenten mit levitierten Tropfen erhalten.^[118] In Kühlexperimenten zeigten sich die erwarteten Abhängigkeiten von der Kühlrate,^{[170],[171]} der Ausgangskonzentration,^{[150],[171]} dem Probenvolumen,^{[171],[172]} einer zuvor durchgeführten Filtration^[173] sowie zugegebenen Kristallisationskeimen^[174]. Laval et al.^{[150],[160]} erhielten aus Kühlexperimenten mit Mikrotropfen den Verlauf des metastabilen Bereiches, der in Abb. 2-8 dargestellt ist. Weitere Angaben zu Übersättigungen aus der Literatur sind in Tab. 2-1 zusammengefasst. Bei den Daten von Mielniczek-Broska^[171] ist zu berücksichtigen, dass bei größeren Probenvolumina die Detektion der Nukleation mit bloßem Auge erfolgte und nicht, wie bei kleinen Volumina, über die Absorption der Lösung im UV-Bereich, so dass davon auszugehen ist, dass die Nukleation verspätet und somit erst bei stärkerer

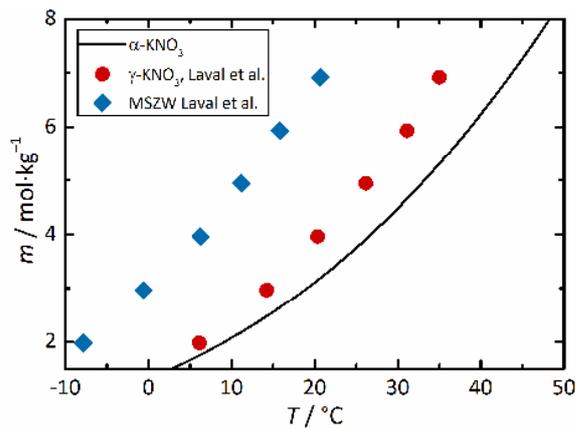


Abb. 2-8: Ausschnitt des Löslichkeitsdiagramms des Systems $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ^[15] mit Löslichkeiten für die metastabile γ -Phase und der *MSZW* nach Laval et al.^[150]

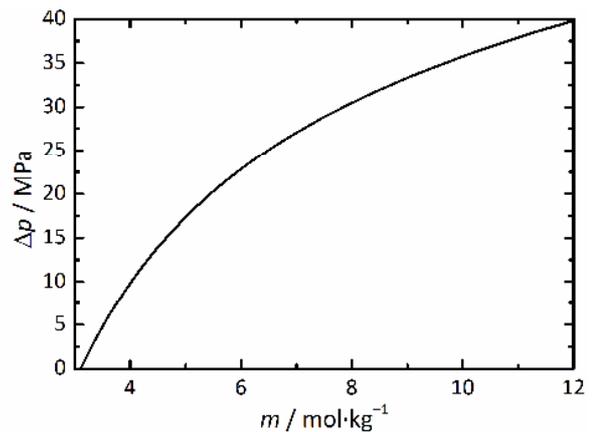


Abb. 2-9: Kristallisationsdruck in Abhängigkeit der Konzentration für KNO_3 bei 20 °C .^[15]

Tab. 2-1: Zusammenfassung einiger Literaturstellen zur erreichbaren Übersättigung S von KNO_3 -Lösungen mit den zugehörigen Lösungskonzentrationen m_{start} und Kühlraten r_K .

Literaturstelle	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$r_K / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	S
Nyvtl et al. ^[170]	4.48	0.03 – 0.3	1.06 – 1.1
Graber et al. ^[174]	~3.75 – 6.85	0.02 – 0.6	1.16 – 1.22
Kubota et al. ^[173]	7.27	0.1	1.7
Kubota et al. ^[172]	8.42	0.11	1.4
Mielniczek-Brzóska ^[171]	6.24 – 13.7	0.07 – 0.7	1.1 – 1.4
Laval et al. ^{[150],[160]}	3.11	~0.125	2.2
Titiz-Sargut und Ulrich ^[111]	4.48	0.16, 0.32 und 0.50	1.05 – 1.17
Sangwal ^[105]	3.11 – 4.48	- (berechnet)	1.41 – 1.37

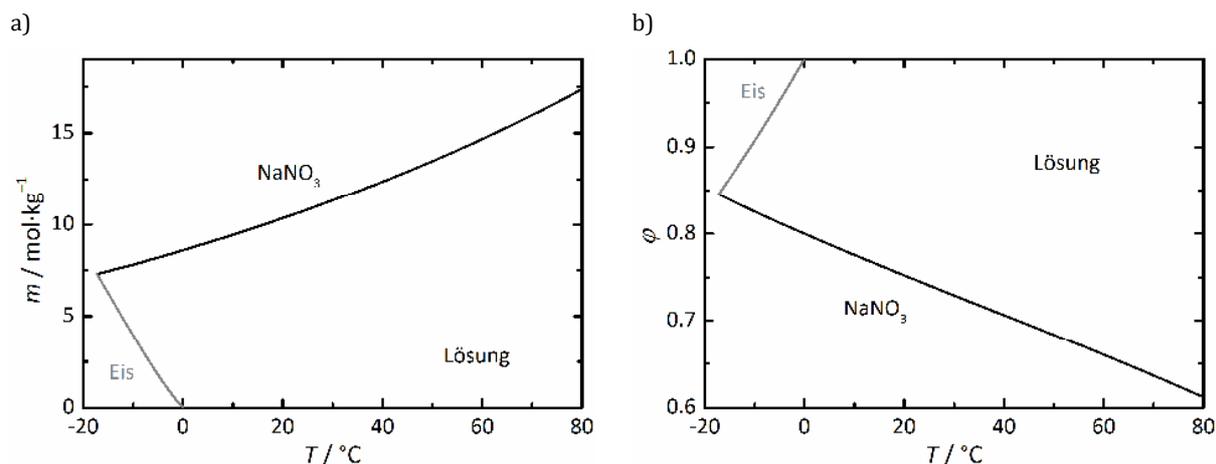
Unterkühlung detektiert werden konnte. Bei den Daten von Sangwal^[105] handelt es sich um Ergebnisse von Berechnungen der maximalen Übersättigung aus den Grenzflächenenergien. Auch wenn die Werte in einem ähnlichen Bereich liegen wie einige andere experimentell ermittelte, werden Auswirkungen kinetischer Einflüsse nicht berücksichtigt, wodurch Abweichungen zu anderen Literaturwerten erklärt werden könnten. Bezüglich der Übersättigung als Bedingung für die Salzsäure Schädigung poröser Baumaterialien wurde diese mittels Kalorimetrie in verschiedenen Ziegeln untersucht. Auch wenn die Übersättigung zu Beginn der Kristallisation noch gering ist, wird sie zunächst durch eine langsame Kristallisationsgeschwindigkeit und damit mangelndem Abbau der Übersättigung größer. Die maximal erreichten Übersättigungen lagen zwischen 1.02 und 1.75. Sie nahmen mit abnehmender Startkonzentration zu und wurden durch die Porosität des Materials beeinflusst.^{[175],[176]}

2.6.2 Natriumnitrat und das System $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Natriumnitrat (Nitronatrit) gehört mit einer Löslichkeit von $10.3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls zu den leicht löslichen Salzen. Die Deliqueszenzfeuchte bei dieser Temperatur liegt bei 75.3% ^[15] und ist damit sehr ähnlich zu der des Natriumchlorids. Anders als beim NaCl ist die Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenzfeuchte und der Löslichkeit wesentlich größer. Das Löslichkeits- und das Phasendiagramm des Salzsystems sind in Abb 2-10 gezeigt. Die unter Normalbedingungen vorliegende Phase ist das NaNO_3 II. Erst bei $275 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer Umwandlung zum I- NaNO_3 ,^[145] welches im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Relevanz hat.

Natriumnitrat-Ausblühungen wurden an einigen Bauwerken beobachtet,^{u.a.[140],[144],[177]} jedoch wird in diesem Zusammenhang keine massive Schädigung beschrieben, obwohl die Eigenschaften des Salzes für ein gewisses Schadenspotenzial bei geeigneten klimatischen Bedingungen sprechen.^[178] Trotz der zeitweisen Überschreitung der Deliqueszenzfeuchte konnten Schäden von mit Natriumnitrat imprägnierten Prüfkörpern in Klimazyklen nur oberhalb von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden.^{[179],[180]} In anderen Experimenten mit imprägnierten Ziegeln, Steinen und Mörtel wurden ebenfalls lediglich Ausblühungen, aber keine Schädigungen beobachtet.^{[181],[182]} Im Zuge von Untersuchungen zum Doppelsalz Darapskit ($\text{Na}_3\text{NO}_3\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), welches aus gemischten Lösungen mit Natriumsulfat und -nitrat auskristallisieren kann,^{[87],[183]} zeigte sich Natriumnitrat im betrachteten Salzsystem als am wenigsten schädliches Salz.^[87] Arnold und Zehnder hingegen betonen die Relevanz des Salzes im Bereich der Schädigung von Wandgemälden in beheizten Räumen. Sie zeigten, dass im Falle von Wandgemälden zwischen Putz und Malschicht Schäden bei der Kristallisation aus leicht übersättigter Lösung auftreten können.^[2]

Bezüglich der erreichbaren Übersättigung sind einige Literaturdaten in Tab 2-2 zusammengefasst, wobei bei Werten von Sangwal^[105] erneut darauf verwiesen wird, dass es sich um berechnete handelt (vgl. Kapitel 2.6.1). Meist erfolgte die Analyse der Übersättigung im Rahmen von

Abb. 2-10: a) Löslichkeits- und b) Phasendiagramm des Systems $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.^[15]

Tab. 2-2: Zusammenfassung einiger Literaturstellen zur erreichbaren Übersättigung S von NaNO_3 -Lösungen mit den zugehörigen Lösungskonzentrationen m_{start} und Kühlraten r_K . Die Angabe n.a. impliziert, dass in der Literatur keine genaueren Angaben zur Kühlrate vorlagen.

Literaturstelle	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$r_K / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	S
Nyvt et al. ^[170]	11.3 und 14.7	0.03 – 0.3	1.01 – 1.04
Graber et al. ^[174]	~10.4 – 13.1	0.02 – 0.6	1.05 – 1.07
Miers und Isaac ^[103]	10.7 – 13.1	verschiedene, n.a.	1.12 – 1.29
Jones et al. ^[184]	11.8	n.a.	1.04
Rusli et al. ^[185]	11.3	n.a.	1.15
Sangwal ^[105]	10.68	– (berechnet)	1.17

Untersuchungen der Wachstumskinetik sowie der Clusterbildung in Nitratlösungen auch hier eher indirekt.^{[170],[174],[184],[185]} Bei Untersuchungen zur *MSZW* mit agitierten Lösungen wurde diese als linear und parallel zur Löslichkeitskurve angegeben. Miers und Isaac^[103] sowie Nyvt et al.^[170] beschreiben zudem die erwarteten Einflüsse von Kühlrate und Lösungskonzentration auf die erreichbare Übersättigung. Da Natrium- und Nitrat-Ionen im Bereich der Aerosole besonders in Meeresnähe relevant sind,^{[142],[186]} wurden die erreichbare Übersättigung in (levitierten) Tropfen untersucht und teils hohe Werte ermittelt (3,^[187] 4.8,^[188] 6,^[117] > 7.9^[189] und 8.4^[190]).

2.6.3 Magnesiumnitrat und das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ enthält drei verschiedene Hydratphasen: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitromagnesit) und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dem Phasendiagramm (Abb. 2-11) des Systems^[135] ist zu entnehmen, dass das Enneahydrat ein vergleichsweise kleines Stabilitätsfeld bei niedrigen Temperaturen und $\varphi > 60\%$ hat. Bei -15.7 °C erfolgt die Umwandlung zum Hexahydrat. Der Schmelzpunkt dieser Phase beträgt 89.5 °C . Bei $\varphi < 6\%$ liegt das Dihydrat vor. Die Stabilitätsfelder des Hexa- und Dihydrats teilen sich bis zu 55.0 °C eine gemeinsame Phasengrenze. Wird bei höheren Temperaturen die Deliqueszenzfeuchte des Dihydrats überschritten, bildet sich zunächst eine Lösung. Bei steigender Luftfeuchte kommt es aber erneut zur Kristallisation, da das

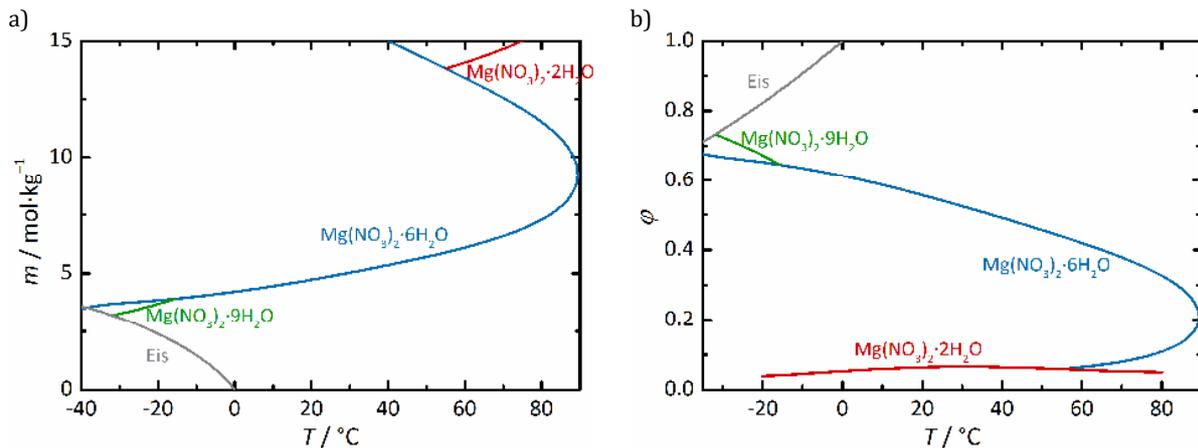


Abb. 2-11: a) Löslichkeits- und b) Phasendiagramm des Systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$.^[135]

Stabilitätsfeld des Hexahydrats erreicht wird. Steigt die Luftfeuchtigkeit weiter, deliquesziert aber auch dieses. Bei 20 °C weist das Hexahydrat eine Deliqueszenzfeuchte von 55,7 % und eine Löslichkeit von 4,73 mol·kg⁻¹ auf (Abb. 2-11).^[135] In Analogie zum Phasendiagramm ergibt sich bei einer Temperatur > 55,0 °C die Situation, dass das Hexahydrat bei hohen Konzentrationen wieder löslich ist, nachdem die Sättigung in Bezug auf diese Phase bereits bei geringeren Konzentrationen erreicht wurde. Bei weiter steigender Konzentration würde dann das Dihydrat aus der Lösung auskristallisieren.

Für ein Salz mit verschiedenen möglichen Hydratphasen könnten zwei verschiedene Schadensmechanismen in Betracht kommen. Würde das Dihydrat im Porenraum eines porösen Materials bei sehr trockenen Bedingungen gebildet, und das Material anschließend mit Wasser befeuchtet werden, würde sich das Dihydrat entsprechend seiner Löslichkeit lösen. Die entstehende Lösung wäre jedoch in Bezug auf das Hexahydrat übersättigt. Folglich würde $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Wirkung des Kristallisationsdrucks aus der übersättigten Lösung auskristallisieren und eine Schädigung im Zuge der Befeuchtung auftreten. Wenn das Kristallwachstum des Hexahydrats langsamer ist als das Auflösen des Dihydrats, können hohe Übersättigungen erreicht werden.^[72] Bei Temperaturen > 55,0 °C könnte auch die Deliqueszenz zum Auflösen des Dihydrats und zur anschließenden Kristallisation des Hexahydrats führen, wobei die im Kapitel 2.3 erläuterten Bedingungen der herrschenden relativen Luftfeuchtigkeit für den Mechanismus gelten.^[3] Die maximal erreichbare Übersättigung und der sich daraus ergebende maximale Kristallisationsdruck können anhand der Löslichkeit des Dihydrats bei der entsprechenden Temperatur^[135] berechnet werden. Bei einer Versuchstemperatur von 20 °C würde diese $S = 3,34$ entsprechen, der zugehörige Druck betrüge $\Delta p = 18,6$ MPa. Würde hingegen das Hexahydrat in den Poren vorliegen, so würde es sich im Zuge einer Befeuchtung lösen, und ein Kristallisationsdruck könnte bei der Trocknung aufgebaut werden, wenn sich die Lösung durch Verdunstung aufkonzentriert und das Hexahydrat erneut aus einer übersättigten Lösung auskristallisiert. Der mögliche Kristallisationsdruck in Abhängigkeit der Konzentration bei 20 °C ist in Abb. 2-12 gezeigt.

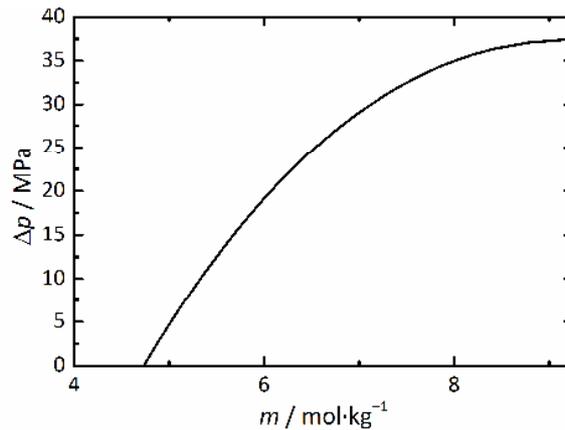


Abb. 2-12: Kristallisationsdruck in Abhängigkeit der Konzentration^[135] bei 20 °C für die Kristallisation des Hexahydrats aus einer eindunstenden Lösung.

Auch wenn, wie es anhand vorliegender Daten gezeigt werden kann, hohe Übersättigungen erreichbar wären, findet Magnesiumnitrat in Bezug auf die Bauwerksschädigung nur wenig Beachtung. Begründet liegt dies zum einen in der Hygroskopizität des Salzes, so dass seine Kristallisation nur selten erwartet wird,^[2] zum anderen wird das Dihydrat erst bei sehr trockenen Bedingungen gebildet, so dass seine Bildung an realen Objekten unwahrscheinlich ist.^[3] Lösungen des Magnesiumnitrats neigen zur Übersättigung, so dass es auch bei Unterschreitung der Deliqueszenzfeuchte nicht unbedingt zur Kristallisation kommen würde, und durch ihre hohe Hygroskopizität können sie zu einer Durchfeuchtung des Mauerwerks führen. Somit gibt es nur wenige Objekte, an denen Magnesiumnitrat als kristalline Phase nachgewiesen wurde.^{[2],[144]} Auch wenn Untersuchungen dazu vorliegen, wie Magnesiumnitrat als Salz an Bauwerken nachgewiesen werden könnte,^{u.a.[144],[191]} konnten in der zugänglichen Literatur keine systematischen Untersuchungen zum Schadenspotenzial des Salzes erfasst werden. Arnold und Zehnder verweisen in einer Arbeit lediglich auf eine Analogie zu Ergebnissen, die in Schädigungsversuchen mit Natriumnitrat erhalten wurden.^[2]

Untersuchungen zur Hygroskopizität von Aerosolpartikeln mit levitierten Tropfen verdeutlichen, dass Magnesiumnitrat-Lösungen hohe Übersättigungen erreichen können.^{[119],[192],[193]} Es konnten Tropfen mit Konzentrationen bis zu 19.8 mol·kg⁻¹ erhalten werden,^[193] was einer hohen Übersättigung in Bezug auf das Dihydrat entspräche. Vorliegende Ionenassoziate in hochkonzentrierten Lösungen oberhalb von 9 mol·kg⁻¹ (und noch höhere Konzentrationen bei erwärmten Lösungen) wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht.^{[194],[195]} Darüber hinaus gibt es im System Mg(NO₃)₂-H₂O zwei Konzentrationsbereiche, in denen Glasbildung möglich ist, was ebenfalls auf das Vermögen von Magnesiumnitrat-Lösungen, stark unterkühlte Lösungen bilden zu können, hindeutet.^[196] Trotz dieser Befunde und vorliegender Untersuchungen zur Unterkühlung von Schmelzen des Mg(NO₃)₂·6H₂O, welches attraktive Eigenschaften für die Verwendung als *phase change material* aufweist,^{[197]-[199]} liegen keine Arbeiten zur maximal erreichbaren Übersättigung oder dem metastabilen Bereich von Magnesiumnitrat-Lösungen vor.

2.6.4 Calciumnitrat und das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Wie auch Magnesiumnitrat zählt Calciumnitrat zu den stark hygroskopischen Salzen mit geringer Deliqueszenzfeuchte (53.1 % bei 20 °C). Calciumnitrat-Tetrahydrat (Nitrocalcit) weist bei 20 °C eine Löslichkeit von $7.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf. Dem Phasendiagramm (Abb. 2-13b) ist zu entnehmen, dass neben dem Tetrahydrat ebenfalls Stabilitätsfelder für das Tri-, Di- und Anhydrat vorliegen. Weiterhin würde es bei abnehmender Luftfeuchte bei einer Temperatur von 20 °C bei 20.5 % zur Bildung des Trihydrats kommen. Unterhalb von 12.4 beziehungsweise 8.3 % lägen das Di- und Anhydrat vor.^[3] Oberhalb von 51 °C ist nur noch das Anhydrat stabil.^[200] Die mit geringer werdendem Kristallwassergehalt steigende Löslichkeit ist im Löslichkeitsdiagramm in Abb. 2-13a dargestellt. Für die theoretisch in Frage kommenden Schädigungsmechanismen gelten somit analoge Annahmen wie für Magnesiumnitrat. Aber auch für Calciumnitrat gilt, dass die Kristallisation des Salzes, aufgrund seiner geringen Deliqueszenzfeuchte und der Tendenz der Lösungen zu übersättigen, an Objekten des kulturellen Erbes nur in Ausnahmefällen zu erwarten ist. Folglich ist die Bildung niedrigerer Hydratstufen als der des Tetrahydrats noch unwahrscheinlicher,^[3] genauso wie eine Schädigung durch Hydratation und Dehydratation.

Calciumnitrat findet besonders in Bezug auf Wandmalereien Beachtung. Zwar ist die Kristallisation meist unwahrscheinlich,^[2] allerdings führt es durch seine Hygroskopizität zur Durchfeuchtung des Mauerwerks, auch bei Bedingungen, die weit entfernt vom Taupunkt liegen. Daraus wiederum können potenziell schädigende Prozesse ausgelöst werden. Feuchtigkeit ist Nährboden für Mikroorganismen, ermöglicht das Auflösen einiger Bindemittel und somit den Verlust der Haftung von Farbschichten. In Bezug auf Salzsäure können die Lösungen des hygroskopischen Salzes durch das Lösen anderer Salze Auflösungs- und Rekristallisationszyklen auslösen.^[163] Ionen in der Lösung können zudem mit vorhandenen Ionen weniger hygroskopische Salze bilden, die unter gewöhnlichen klimatischen Bedingungen auskristallisieren; und sie beeinflussen die Kristallisationsbedingungen weiterer Salze im Gemisch.^{[2],[163]} Somit wird es zunächst als potenziell weniger gefährlich eingestuft, das Schadenspotenzial wird eher auf die verursachte Durchfeuchtung zurückgeführt. Die Gruppe um Piqué^[163] beobachtete die Übersättigung reinen Calciumnitrats, aber auch die Rekristallisation bei realistischen klimatischen Bedingungen. Auch Dei und Giorgi^[201] verweisen darauf, dass beim westeuropäischen Klima häufig Deliqueszenz- und Kristallisationszyklen des Nitrocalcits durchlaufen werden. Im Rahmen von Wick-Experimenten mit Zement-basierten Prüfkörpern zeigte sich eine mit abnehmender Porengröße zunehmende Schädigung durch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Kristallisation, wobei bei dieser Art der Proben auch eine Reaktion zwischen Salzlösung und Calciumhydroxid des Materials an der Schädigung beteiligt sein könnte. Sowohl das Di- als auch das Tetrahydrat wurden mittels XRD nachgewiesen.^[202]

Es gibt einige Fallbeispiele, bei denen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mittels Raman- oder IR-Spektroskopie an Objekten nachgewiesen wurde.^{u.a.[203]-[206]} Nur wenige weisen auf die Schwierigkeit hin, dass die

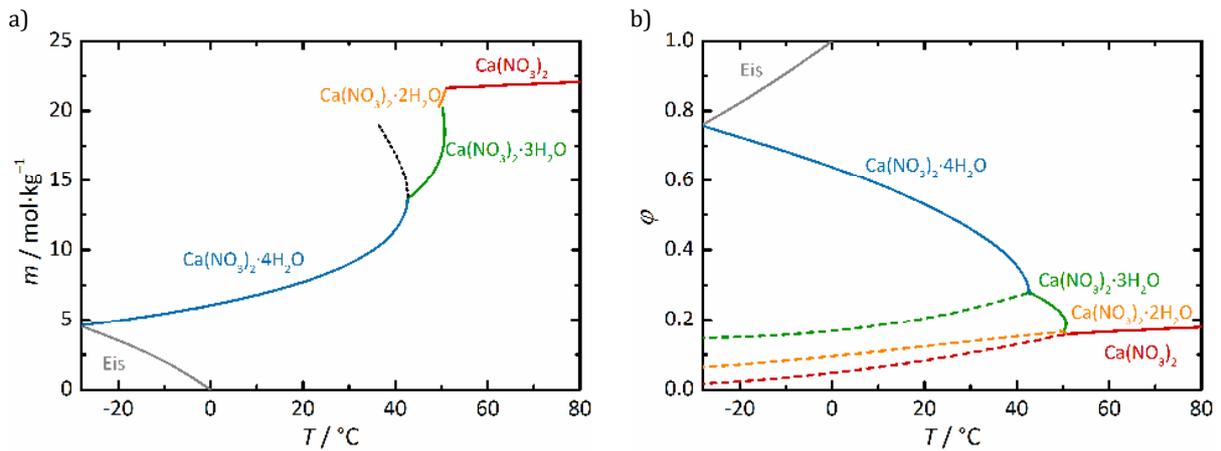


Abb. 2-13: a) Löslichkeits- und b) Phasendiagramm des Systems $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Gepunktete Linie in a): Verlauf des oberen Zweiges der Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gestrichelte Linie in b): Hydratationsgleichgewichte.^[200]

Hauptbanden des Kaliumnitrats und Nitrocalcits nur wenige Wellenzahlen auseinanderliegen, und eine Unterscheidung aufgrund dessen nicht erfolgen kann.^{[144],[204],[207]} Ergebnisse, bei denen aus Korrelationen von Ionengehalten, thermodynamischen Berechnungen oder hygroskopischer Feuchtaufnahme das Vorliegen von Calciumnitrat belegt wurde,^{[208]-[210]} erlauben ebenfalls keine Aussagen über die Kristallisation des Salzes, nur über die vorliegenden Ionen. Trotz der Uneinigkeit darüber, ob Calciumnitrat bezüglich eines möglichen Kristallisationsdrucks ein Risiko im porösen Baumaterial darstellt, konnten in der zugänglichen Literatur keine systematischen Untersuchungen zum theoretischen Schadenspotenzial des Salzes gefunden werden.

Die stark ausgeprägte Tendenz der Bildung übersättigter Lösungen im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ wurde in Bezug auf verschiedene Fragestellungen untersucht, so dass an dieser Stelle nur Auszüge dargestellt werden können. Die Bildung stark übersättigter Lösungen, halbfester Gele sowie von Gläsern wurde in verschiedenen Untersuchungen zur Ermittlung thermodynamischer Daten oder zu Transporteigenschaften von Lösungen beobachtet.^{u.a.[196],[211]-[216]} Die hohen Konzentrationen in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen eignen sich zudem für die Untersuchung von Ionenassoziaten, beispielsweise mittels Raman-Spektroskopie.^{u.a.[217]-[220]} Auch in levitierten Tropfen wurden hohe Übersättigungen erreicht.^{u.a.[116],[221],[222]} So berichten Tang und Fung^[116] dass unter Bildung eines semifesten Gels Konzentrationen von 2.8 mol H_2O pro mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ erreicht werden können. Pacák und Oesterreicherová^[223] untersuchten das Kristallwachstum in durch Kühlung übersättigten Lösungen und erhielten Werte von $S \leq 3.5$ bezogen auf $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Breite des metastabilen Bereichs wurde von Nyvlt et al.^[170] beim Vorliegen von Impfkristallen untersucht, wobei die maximal erreichte Übersättigung 1.06 entsprach.

2.6.5 Bariumnitrat und das System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Anders als die Nitrate der weiteren bauwerksrelevanten Erdalkalimetallkationen Mg^{2+} und Ca^{2+} hat Bariumnitrat nur eine geringe Löslichkeit ($0.347 \pm 0.005 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, gemittelt aus ^{[224]-[227]}). Im System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, für welches nur wenige thermodynamische Daten und noch kein Phasen-

oder Löslichkeitsdiagramm vorliegen, kann lediglich das wasserfreie Salz als feste Phase gebildet werden. Barium-Ionen gehören auf den ersten Blick nicht zu den typischen Ionen mit Bezug zur Salzschädigung am Bauwerk. Allerdings kann Bariumnitrat als Nebenprodukt bei der Barium-Methode zur Gipsreduzierung an Wandgemälden gebildet werden, wenn im Mauerwerk eine erhöhte Nitratbelastung vorliegt, die im Vorwege nicht ausreichend durch Salzreduzierungsmaßnahmen verringert wurde (s. Kapitel 2.8.1).^[228] Werden Barium-Ionen mit den Bariumhydroxid-Kompressen im zweiten Schritt der Maßnahme eingebracht (vgl. Schema II und III in Kapitel 2.8.1), wird die Sättigung bezüglich $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ schnell erreicht, so dass es dort auskristallisiert, wo die Ionen aufeinandertreffen. Ein Risiko durch Salzschädigung könnte bestehen, wenn das gebildete Salz nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in oberflächennahen Poren vorläge.^[229] Nachgewiesen wurde Bariumnitrat unter anderem auf Teilen der Wandgemälde im Kreuzgang des Schleswiger Doms.^[230] Da die Barium-Methode häufig eingesetzt wird, ist es aber gut vorstellbar, dass Bariumnitrat an weiteren Objekten vorzufinden ist. Darüber hinaus wurde auch von Bariumnitrat-Vorkommen auf Putz- und Ziegeloberflächen berichtet.^{[203],[231],[232]}

Grund für die mangelnde Berücksichtigung des Salzes in Bezug auf die Bauwerksschädigung könnte ferner auch die geringe Löslichkeit sein. In Untersuchungen mit levitierten Mikropartikeln wurde eine Deliqueszenzfeuchte von 98,8 % (bei 17,8 °C)^[116] ermittelt, so dass sie wie bei Gips hoch ist, und ein Auflösen des Salzes durch hygroscopische Feuchtaufnahme am Bauwerk kaum relevant wäre. Doch auch Gips, dessen Löslichkeit noch geringer ist, wird, neben chemischer Auflösung kalkhaltiger Materialien im Zuge seiner Bildung, ein Schadenspotenzial zugesprochen, da es bei Wassereintrag zumindest teilweise gelöst wird, und anschließend in nahezu vollständig gefüllten Poren ein Kristallisationsdruck wirken kann.^[16] Beim Trocknen des levitierten Tropfens wurde die erneute Kristallisation von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erst bei $\varphi = 91$ % und somit aus einer übersättigten Lösung beobachtet.^[116] Für die Übersättigung einer bei 20 °C gesättigten Lösung sind zudem Werte von $S = 1,4$ ^[233] und $S = 1,71$ ^[105] dokumentiert, wobei der letzte Wert von Sangwal berechnet wurde. Systematische Untersuchungen zum Schadenspotenzial des Salzes, zur Übersättigung von Lösungen, aber auch zum Verhalten des Salzes in Mischungen mit anderen hygroscopischeren Salzen würden das Verständnis bezüglich des Salzes hilfreich erweitern und gegebenenfalls für die Bildung des Salzes auf Wandgemälden sensibilisieren.

2.7 Weitere untersuchte Salze

Um das Verhalten der im Fokus der Arbeit stehenden Nitrat-Salze im Hinblick auf ihr Schadenspotenzial einordnen zu können, bietet sich ein Vergleich mit bereits eingehend untersuchten Salzsyste-men an. Somit wurden in vereinzelt Experimenten auch Natriumsulfat und -chlorid eingesetzt, die im Folgenden im Kontext der Salzschädigung zusammengefasst dargestellt werden sollen.

2.7.1 Natriumsulfat und das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Natriumsulfat ist im Bereich der Bauwerksschädigung das wohl am häufigsten untersuchte Salz. Im Phasendiagramm für den Temperaturbereich von 0 bis 100 °C liegen Stabilitätsfelder von vier verschiedenen Phasen vor: Thenardit (Na_2SO_4 , Phase V), Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Phase X), Phase III (Na_2SO_4) und das Heptahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Mirabilit ist bei Temperaturen oberhalb von 32,4 °C nicht mehr stabil, Phase III und das Heptahydrat sind metastabile Phasen. Sowohl das Löslichkeits- als auch das Phasendiagramm^[72] des Systems wurden bereits in Abb. 2-7 dargestellt.

Nachdem der Schadensmechanismus lange ungeklärt war, ist inzwischen bekannt, dass die Versuchsbedingungen darüber entscheiden, welche Phasen auskristallisieren und somit für die Schädigung verantwortlich sind.^{[73],[234]} Auch die Beteiligung der beiden metastabilen Phasen ist zu berücksichtigen. Phase III kann bei der Verdunstung von Natriumsulfat-Lösungen (neben Thenardit) gebildet werden^{[234]-[236]} und wurde auch im porösen Material bei geeigneten klimatischen Bedingungen nachgewiesen.^[87] Die Kristallisation des Heptahydrats im Zuge des Abkühlens oder des Eindampfens von Lösungen wurde ebenfalls im porösen Material beobachtet.^{[73],[93],[102],[235],[237]-[240]}

Aufgrund des destruktiven Charakters findet Natriumsulfat in Tests zur Beständigkeit von Baumaterialien oder zur Untersuchung der Salzverwitterung Anwendung.^{[34],[35]} Massive Schäden porösen Materials treten im Zuge der Befeuchtung auf.^{u.a.[11],[40],[72],[75],[84],[87],[241]} Der beim sogenannten Salzsprengtest zugrunde liegende Schadensmechanismus, der bei ausreichend hohen Porenfüllungen zu massiven Schäden führt, wurde bereits in Kapitel 2.3 erläutert. Auch in Wick-Experimenten^{[88],[242]} und Experimenten mit imprägnierten Prüfkörpern, die mit Flüssigwasser befeuchtet wurden,^{[42],[85],[87],[243]} konnten Schäden beobachtet werden. Je nach verwendeten Versuchsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse für imprägnierte Prüfkörper, die durch Feuchtewechsel zyklisch Deliqueszenz und Rekristallisation ausgesetzt wurden.^{u.a.[42],[179],[244],[245]} Sowohl Kühl- als auch Verdunstungsexperimente zeigen, dass in dem Salzsysteem hohe Übersättigungen erreicht werden können.^{[175],[176],[238],[246]}

2.7.2 Natriumchlorid und das System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$

Auch Natriumchlorid gehört zu den in Bezug auf ihr Schadenspotenzial häufig untersuchten Salzen, da es aufgrund diverser Quellen^{u.a.[3],[4]} stark verbreitet ist.

Weder die Löslichkeit noch die Deliqueszenzfeuchte des Natriumchlorids weisen eine starke Temperaturabhängigkeit auf (Abb. 2-14). Bei 20 °C hat es eine Löslichkeit von $6.14 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ und eine Deliqueszenzfeuchte von 75,4 %. Neben dem wasserfreien Natriumchlorid gibt es im System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ eine weitere Hydratphase, das $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches bei Temperaturen unterhalb von 0 °C stabil ist.^[247]

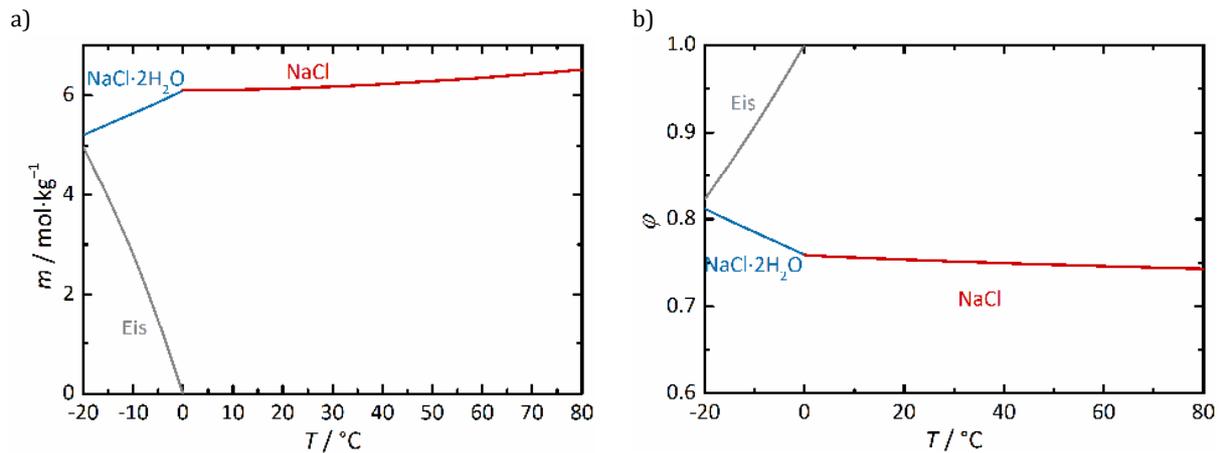


Abb. 2-14: a) Löslichkeits- und b) Phasendiagramm des Systems NaCl-H₂O.^[247]

Aus Untersuchungen zur Schadenswirkung des Salzes gehen je nach Versuchsbedingungen unterschiedliche Ergebnisse hervor. Keine oder, verglichen mit anderen Salzen, geringe Schäden zeigten sich in Wick-Versuchen^{[88],[242]} und beim Salzsprengtest^[248]. Auch in Befeuchtungs-/Trocknungszyklen einmalig imprägnierter Prüfkörper mit Flüssigwasser wurden keine massiven Schäden, aber vermehrte Effloreszenzbildung beobachtet.^{[85],[86],[249]} Die vermehrte Kristallisation an der Oberfläche und eine geringere (vermutete) Übersättigung der NaCl-Lösungen im porösen Material bilden bei den entsprechenden Versuchsbedingungen die Ursache für eine, im Vergleich zu anderen Salzen, mäßige bis nicht vorhandene Schädigung.^{[36],[88]}

Starke Schäden zeigten sich hingegen bei wiederholter Deliqueszenz und Kristallisation.^{[42],[86],[250],[251]} Diese Unterschiede werden auf die, verglichen mit der Flüssigwasserbefeuchtung, langsame Deliqueszenz, eine dadurch homogenere Salzverteilung und eine andere Kristallisationskinetik zurückgeführt.^{[41],[42],[86]} In Tropfenkristallisationen wurden analog eine mit steigender Zahl an Deliqueszenz- und Kristallisationszyklen zunehmende Übersättigung und abnehmende Kristallzahl festgestellt, da zunehmende Oberflächenspannung und Kontaktwinkel im Zuge der Verdunstung das Zusammenziehen der Lösung und somit den Ausschluss von Verunreinigungen bewirken. Andererseits führt Flüssigwasserbefeuchtung zunächst zu einer stärkeren Ausbreitung des Tropfens, wodurch die Tendenz steigender Übersättigung geringer ausgeprägt ist.^{[41],[42]}

Desarnaud et al. und Naillon et al. konnten kürzlich zeigen, dass Natriumchlorid-Lösungen im Zuge der Verdunstung Übersättigungen von 1.6 oder 1.7 (in diesem Fall $S = m \cdot m_0^{-1}$, entspräche Werten zwischen 5.3 und 7.5 bei Verwendung von $S = Q \cdot K^{-1}$, berechnet mit thermodynamischen Daten aus ^[247]) erreichen können,^{[113],[114]} die jedoch im Zuge des Wachstums rasch abgebaut werden. Auch Shen et al. ermittelten Übersättigungen von $S = 5.6 \pm 1.4$ bei der Eindunstung von Natriumchlorid-Lösungen in Kapillaren.^[252] Theoretische Betrachtungen verdeutlichen, dass für den gleichen Kristallisationsdruck durch Natriumchlorid geringere Übersättigungen erforderlich sind

als beim Natriumsulfat, so dass auch geringere Übersättigungen zu ausreichend hohem Stress führen können.^[9] So zeigen auch Experimente von Sekine et al.,^[253] dass ein Kristallisationsdruck von bis zu 2 MPa in Mikrokanälen bei einer geringen Übersättigung von 1.03 gemessen werden kann. Zudem liegt die Deliqueszenzfeuchte in einem Bereich, der häufig in natürlichen Klimaschwankungen durchlaufen wird, so dass sich für reale Objekte unter Umständen unzählige Deliqueszenz- und Rekristallisationszyklen ergeben können.

2.8 Untersuchungsobjekt – Der Kreuzgang am Schleswiger Dom

Der sogenannte *Schwahl*, der Kreuzgang an der St. Petri Kirche in Schleswig, ist mit einem für Schleswig-Holstein einzigartigen Wandmalereizyklus ausgestattet. Der Name des 1310 – 20 erbauten Kreuzgangs geht auf das niederdeutsch-dänische *svâl* (kühler, überdachter Gang) zurück.^[254] Da es sich um keinen an ein Kloster angeschlossenen Kreuzgang handelt, ist er eher als ein Prozessionsgang zu verstehen.^{[255],[256]} Die 22 von ursprünglich 24 noch vorhandenen Joche zeigten beziehungsweise zeigen Szenen aus dem Leben Jesu. Von den monochrom, in Form roter Linien ausgeführten Malereien sind heute noch 14 erhalten. Darüber hinaus sind auch die Gewölbeflächen und die Innenwände mit Malereien von Fabelwesen, Aposteln und Ranken polychrom verziert.^[254] Abb. 2-15 zeigt den Grundriss des Kreuzgangs sowie ein Foto der Malerei im fünften Joch.

Aus maltechnischer Sicht liegen im *Schwahl* (Kasein-)Kalkmalereien vor, so dass die Pigmente in einer Kalkmilch, die zusätzlich Kasein als Bindemittel enthalten kann, auf eine auf die Wand aufgebraute Kalktünche aufgetragen wurden. Zum Zeitpunkt der ursprünglichen Malereiausführung konnte noch nicht auf die um 1300 wieder bewusst praktizierte *buonfresco*-Technik^[1] (s. Kapitel 2.8.1) zurückgegriffen werden. Folglich finden sich sowohl gut als auch schlechter erhaltene Bereiche der hier vorliegenden Kalkmalereien. Die in der langen Restaurierungsgeschichte



Abb. 2-15: Grundriss des Kreuzgangs im Schleswiger Dom^[257] und rechts ein Foto des fünften Jochs.

der Wandgemälde durchgeführten Maßnahmen sind ab Ende des 19. Jahrhunderts größtenteils dokumentiert. Neben mehreren Übertünchungen, (malerischen) Überarbeitungen und Ausbesserungen nahmen die Maßnahmen zum konservatorischen Erhalt, inklusive Festigung und Reinigung, im letzten Drittel des 20. Jahrhunderts wieder zu.^{[255],[256]}

Seit 2006 werden der *Schwahl*, die Wandmalereien und deren Zustand von Seiten der Restauratoren der „Werkstatt für Kunst- und Denkmalpflege Kiel“ untersucht und sind Gegenstand konservatorischer Maßnahmen. Ab 2010 liegen ausgiebige Salzdaten vor, mit denen die Versalzungssituation auch begleitend zu restauratorischen Eingriffen verfolgt und abgebildet werden kann. Dabei wurden eine weitestgehend homogene Salzverteilung mit hohen Gehalten hygroskopischer Salze, hohe Feuchtegehalte sowie Gipsanreicherungen festgestellt. In Abb. 2-16 sind exemplarisch zwei Ionenprofile aus dem Jahr 2010^{[258],[259]} gezeigt, die eine Anreicherung von Gips an der Oberfläche und das Vorliegen hygroskopischer Salze bis in die Tiefe veranschaulichen. Zusätzlich wurden ungleichmäßig verteilte, gelbliche Krusten auf den Maleroberflächen (auch in Abb. 2-15 zu erkennen) beobachtet.^[260] Hygroskopische Salze können auf aufsteigende Feuchte zurückgeführt werden, wobei die enthaltenen Ionen durch Gräber, Nutzung und andere Quellen, wie die Verwendung von Streusalz, bedingt werden. Auch wenn seit Ende des 19. Jahrhunderts eine Horizontal Sperre vorliegt und weitere bauliche Maßnahmen den aktuellen Eintrag deutlich reduzieren, konnten sich Salze über Jahrhunderte hinweg anreichern. Darüber hinaus gefährden Substanz- und teilweise Malereiverluste den Erhalt der Wandgemälde. Der Feuchtegehalt im Mauerwerk ist neben der baulichen Situation^[261] auch auf die hygroskopische Feuchte der Salze zurückzuführen. Die nicht beheizte und halboffene Bauweise des *Schwahls*, mit nicht mit dem Mauerwerk abschließenden Fensterrahmen zum Innenhof, somit also ein abgeschwächtes und zeitlich verzögertes Abbild des Außenklimas, trägt aber dazu bei, dass die Salze größtenteils in gelöster Form vorliegen und häufige Deliquescenz- und Kristallisationszyklen unterbunden werden.

Während die Gips- und Salzanreicherungen zumindest in oberflächennahen Bereichen durch Maßnahmen zwischen 2010 und 2013 nachweislich reduziert wurden, konnten bei den gelblichen

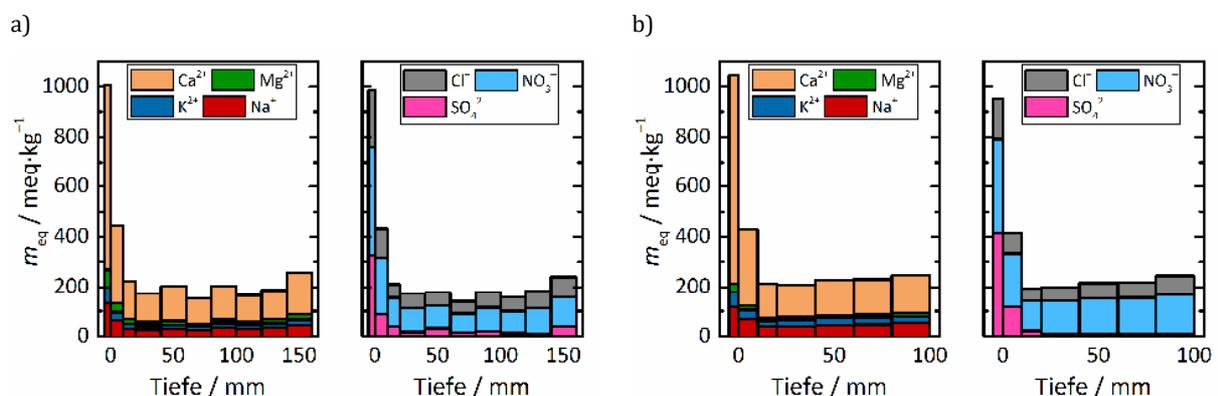


Abb. 2-16: Ionenprofile aus dem *Schwahl*, entnommen 2010; a) Joch 2, 2 m Höhe; b) Joch 12, 1 m Höhe (basierend auf Daten aus ^{[258],[259]}).

Krusten nur kurzzeitige Erfolge verzeichnet werden, und auch die Menge an hygroskopischen Salzen in der Tiefe des Mauerwerks wurde durch die Maßnahmen nicht beeinflusst (exemplarische Ionenprofile für Joch 12 können dem Anhang entnommen werden). Auch Schadensbilder, wie die Bildung von Putzbeulen, erforderten weitere Aufmerksamkeit. Unter der ursprünglichen Arbeitshypothese, dass hohe Gehalte hygroskopischer Salze zu einer erhöhten Gipsmobilisierung und -neubildungsrate führen und Gipskrusten für schnell wiederkehrende Vergilbungen auf den Maleroberflächen verantwortlich sind, waren die Malereien und das darunterliegende Mauerwerk Objekt in einem von 2015 bis 2018 laufenden DBU-Projekt (32169/01).^[257] Die Forschung gestaltete sich interdisziplinär zwischen den Projektteilnehmern: der Werkstatt für Kunst- und Denkmalpflege des Restaurierungszentrums Kiel, dem Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein, dem Baudezernat des Landeskirchenamts Kiel und der Universität Hamburg. Aufgaben innerhalb des Projekts waren die Untersuchung der Auswirkungen des Klimas auf die vorliegenden Salze anhand vorhandener Klima- und Salzdaten, und folglich die Erstellung eines Konzepts zur Klimaaufzeichnung, die Klärung der Ursache und der Auswirkungen der gelben Verfärbungen und letztlich das Aufstellen eines als Empfehlung anzusehenden Konservierungs- und Nutzungskonzeptes.

2.8.1 Aufbau von Wandgemälden und Entsalzungs- sowie Festigungsmethoden

Aufgrund der durch das Untersuchungsobjekt gegebenen Relevanz von Wandgemälden sollen an dieser Stelle deren genereller Aufbau und mögliche Reinigungs- sowie Festigungsmethoden kurz zusammengefasst werden.

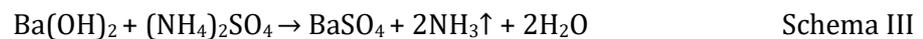
Den Untergrund von Wandmalerei bildet Stein oder Ziegelmauerwerk. Darauf aufgebracht werden eine oder mehrere Putzschichten. Häufig befindet sich auf dem Untergrund zunächst eine gröbere Putzschicht auf Basis von gelöschtem Kalk und gröberem Sand, der sogenannte *arriccio*. Darüber folgt eine Schicht mit feinerem Sand als Zuschlag, der *intonaco*, auf der die Malerei ausgeführt wird. Je nach Epoche können sich die Materialien unterscheiden, worauf an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll. Je nachdem, ob die Malerei auf den noch feuchten Putz aufgetragen oder welches Bindemittel für die Auftragung der Pigmente eingesetzt wurde, werden verschiedene Wandmalereitechniken unterschieden. Bei der ab dem ausgehenden Mittelalter auf der italienischen Halbinsel überwiegend eingesetzten und an antike Techniken angelehnten *fresco*-Malerei werden die Pigmente auf den noch feuchten Putz aufgetragen, die Malerei folglich in mehreren kleinen Abschnitten ausgeführt. Der noch feuchte Putz enthält dann noch Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), so dass die Pigmente mit dem Abbinden des Putzes im entstehenden Calciumcarbonat (Calcit, CaCO_3) eingeschlossen werden. Sofern die verwendeten Pigmente ein solch alkalisches Milieu bei der Auftragung erlauben, wirkt sich die schützende Kristallschicht des Calcits positiv auf die Haltbarkeit und somit den Erhalt der Malerei aus. Bei der *secco*-Malerei erfolgt die Auftragung der Pigmente auf dem schon abgebundenen Putz, so dass ein weiteres Bindemittel

mit den Pigmenten aufgebracht werden muss. Häufig ist dies eine Kalkmilch (Kalkseccomalerei); es können aber auch beispielsweise Kasein oder tierische beziehungsweise pflanzliche Kleber (Tempera-Malerei) eingesetzt werden.^[1] Häufig sind die mit diesen Techniken ausgeführten Malereien weniger gut erhalten, da zum einen das Aneinanderhaften der Malschicht mit der darunter liegenden Putzschicht unbeständiger und leicht angreifbar ist und zum anderen die passivierende Calcitschicht nicht ausgebildet werden kann.

Durch ihre Ausführung sind Wandmalereien ortsfest mit ihrem Untergrund, aber über ihr Porensystem auch mit ihrer Umgebung und dem dort herrschenden Klima verbunden. Die Malereischichten sind ebenso wie andere poröse Materialien von Schadenswirkungen durch beispielsweise Salzkristallisation, Schmutzablagerungen, Desorption von Schadgasen aus der Umgebung oder mikrobiellen Befall betroffen. Aufgrund der sehr dünnen Malereischicht ist ihr Erhalt durch schädigende Effekte besonders gefährdet, so dass sie zu den sensibelsten Kulturgütern aus porösem Material gehören. Dieser Umstand erhöht sich im Falle der *secco*- bzw. Kalkmilchmalerei, da die Malschicht und der darunterliegende Putz unterschiedliche Porositäten aufweisen und sie sich dementsprechend anders gegenüber Einflüssen wie wechselndem Klima und Salzeinwirkung verhalten.

Bei der Reinigung der Wandgemälde steht vor der Reinigungswirkung zunächst die Überprüfung der Verträglichkeit mit dem Material und den Pigmenten, aber auch die Vereinbarkeit mit der Umgebung im Vordergrund.^[1] Neben der mechanischen Entfernung loser Verschmutzungen können verschiedene Lösemittel oder Lösemittelmischungen, je nach Art der Verschmutzung, Feststoffe lösen oder zumindest aufquellen und so die Entfernung vorbereiten.^[1] Mikroemulsionen und Tenside zeigten sich in jüngerer Zeit ebenfalls als vielversprechende und vielseitige Reinigungsagenzien,^[262] die gegenüber einigen konventionellen Lösemitteln Vorteile bieten. An der Oberfläche angereicherte Salze können durch Wasser reduziert werden. Um eine Einwirkzeit zu ermöglichen, die das schlichte Abtupfen oder -wischen übersteigt, erfolgt die Auftragung der Reinigungssubstanzen mittels absorbierender Kompressen, meist auf Basis von Cellulose (Arbocel) oder Sepiolith. Aufgrund verschiedener Anforderungen und Problematiken der zu reinigenden Objekte sowie neuer Möglichkeiten, Materialien mit bestimmten Eigenschaften zu entwickeln, gibt es inzwischen viele weitere Ansätze für Kompressenmaterialien,^{[263],[264]} beispielsweise Carbo-^[265] oder Hydrogel^[266]. Häufig ist es vor einer Reinigung erforderlich, den Malereibestand beziehungsweise die Putzschichten zunächst zu festigen. Möglich sind hier anorganische und organische Festigungsmittel wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen, Silikate, Silane und weitere Polymere.^{[1],[263],[267]} Die Fortschritte in Nano- und Materialwissenschaften führen auch hier zur Entwicklung neuer Ansätze, bei denen Nanopartikel (beispielsweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$) für eine höhere Eindringtiefe und Reaktivität eingesetzt werden.^{u.a.[268]-[270]}

Da Gipsanreicherungen an vielen Wandgemälden ein Problem darstellen, soll im Folgenden die Barium-Methode, die auch im *Schwahl* eingesetzt wurde, etwas detaillierter dargestellt werden. Diese in den sechziger Jahren in Florenz entwickelte und folglich auch als fiorentinische Methode bekannte Maßnahme erfolgt in zwei Schritten, der Gipsumwandlung und der anschließenden Putzfestigung. Zunächst wird Gips durch Ammoniumcarbonat-Kompressen $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ in Calciumcarbonat und gut lösliches Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ umgewandelt (Schema II). Das gebildete CaCO_3 festigt oberflächennahe Putzstrukturen, sofern Gips nicht nur auf der Oberfläche vorliegt, sondern auch in oberflächennahen Bereichen zu einer Schädigung des Materials geführt hat. Zusätzlich können mit den Ammoniumcarbonat-Kompressen leicht lösliche Salze und Schmutzablagerungen zumindest teilweise entfernt werden. Überschüssiges Ammoniumcarbonat verflüchtigt sich mit der Zeit zu flüchtigen Komponenten (NH_3 , CO_2 und H_2O). Im zweiten Schritt (Schema III) wird die noch leicht lösliche Sulfatquelle durch Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) entfernt, indem schwerlösliches und zur Festigung beitragendes Bariumsulfat (BaSO_4), flüchtiger Ammoniak und Wasser gebildet werden. Überschüssiges Bariumhydroxid wird durch CO_2 aus der Umgebungsluft mit der Zeit zu Bariumcarbonat (BaCO_3) umgesetzt, so dass es zusätzlich zur Festigung beiträgt.^{[271],[272]} Von Vorteil ist hier, dass sich die Kristalle des Bariumcarbonats aufgrund ihrer Ähnlichkeit gut in das Kristallgitter des Calcits einfügen.^{[1],[271]} Sowohl Bariumcarbonat als auch -sulfat haben eine geringere Löslichkeit als Gips, so dass sie durch Wassereintrag quasi nicht beeinflusst werden und kein Schadensrisiko darstellen. Problematisch ist der Einsatz der Methode bei hohen Nitratgehalten, da Bariumnitrat als Ausblühsalz gebildet werden kann. Auch bei kupferhaltigen Pigmenten sollte die Methode nicht eingesetzt werden. Diese können mit dem bei der Zersetzung überschüssigen Ammoniumcarbonats gebildeten Ammoniak lösliche Amminkomplexe bilden und folglich von der Malerei entfernt werden.^[228]



Auch Ammoniumoxalat kann zur Gipsumwandlung und Materialfestigung eingesetzt werden. Gebildetes Calciumoxalat erhöht, zusätzlich zur Festigung, die Resistenz gegenüber Säureeinwirkung.^{[263],[273]-[275]}

3 Motivation und Aufgabenstellung

Aus dem vorangegangenen Kapitel geht die Relevanz von Salzen im porösen Baumaterial in Bezug auf den Erhalt von Objekten aus eben diesem Material hervor. Verschiedenste Quellen ermöglichen die Anreicherung der Salze in den Poren, je nach Bauwerk über Jahrhunderte oder gar Jahrtausende hinweg. Die Bausubstanz wird unter maßgeblicher Beteiligung des Klimas durch wiederholte Kristallisations- und Auflösungsprozesse aus der Porenlösung gefährdet und das intrinsische Sorptionsverhalten durch (Salz-)Anreicherungen beeinflusst, woraus ebenfalls Schäden resultieren können.

An realen Objekten kommen eine Vielzahl von Einflüssen zusammen, und es ergeben sich mitunter komplexe Situationen. Für die (präventive) Konservierung ist es erforderlich, den Zustand des Objekts zu kennen. Je nach Objekt und erkennbaren Problemen gehören dazu die Art und Verteilung von Salzen, Feuchte- und Salzquellen sowie das herrschende Klima. Eine interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Restauratoren, Kunsthistorikern, Architekten und Naturwissenschaftlern ist diesbezüglich zielführend bei der Feststellung der Ausgangs- und Erarbeitung einer angestrebten Zielsituation.

Der *Schwahl* des Schleswiger Doms stellt ein solches Objekt mit komplexer Ausgangssituation dar. Der Salzgehalt in den Mauern ist hoch, das Klima stark vom Außenklima beeinflusst und Teile der wertvollen Malereien weisen Vergilbungen auf, die, so wird es angenommen, das Wasserabgabeverhalten beeinflussen. Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit war es, Beiträge zur Untersuchung der Ausgangssituation und ihrer Bewertung sowie zur Betrachtung möglicher restauratorischer Eingriffe zu leisten. In enger Zusammenarbeit mit den Restauratoren sollte zunächst, ergänzend zu den bereits durchgeführten Beprobungskampagnen, die Versalzungs- und, in Teilen, die Feuchtesituation anhand von Bohrmehl- und anderen Proben untersucht werden. Das Verhalten der vorliegenden Salzmischungen bei möglichen Klimaszenarien sollte zudem anhand von Berechnungen und Laborexperimenten betrachtet werden, um das dort herrschende Klima hinsichtlich potenziell schädigender Kristallisationszyklen zu bewerten. Wesentlicher Punkt war zudem die Weiterentwicklung einer zerstörungsfreien Kammermethode, die bereits in einem früheren DBU-Projekt^[58] erarbeitet wurde, und mit der das Wasserabgabe- und -aufnahmeverhalten poröser Baustoffe untersucht werden kann. Speziell im *Schwahl*, mit Fokus auf das am stärksten betroffene Joch 5, sollte anhand der Methode die Auswirkung verschiedener Ausmaße der Vergilbung auf das Trocknungsverhalten untersucht und darüber das Schadenspotenzial bewertet sowie die Methode validiert werden. Darüber hinaus sollten mittels Kammermessungen Reinigungsverfahren

an den Wandgemälden messtechnisch begleitet werden, so dass durch die Messungen ein Beitrag zur Erarbeitung eines geeigneten Reinigungskonzeptes geleistet werden sollte. Ein weiteres Teilziel des Vorhabens war zudem die Identifizierung des Materials, das zu der Vergilbung führt, vor der Reinigung der Malereien durch die Restauratoren.

Im *Schwahl* sind die Gehalte an Nitratsalzen besonders hoch, für die aufgrund des feuchten Klimas jedoch anzunehmen ist, dass sie vorwiegend im gelösten Zustand vorliegen. Wie im vorherigen Kapitel dargestellt wurde, können zahlreiche und vor allem weit verbreitete Quellen zur Anreicherung mit Nitraten führen, so dass der *Schwahl* keinesfalls als eines von vereinzelt Objekten mit dieser Problematik anzusehen ist. Es wurde ebenfalls ersichtlich, dass Nitratsalze nur in geringem Maße systematischen Untersuchungen hinsichtlich der Schädigung porösen Baumaterials unterzogen wurden. Folglich war es Ziel der vorliegenden Arbeit, die Relevanz dieser Salze und ihr Schadenspotenzial zu untersuchen. In verschiedenen Schädigungsversuchen mit Prüfkörpern des Sander Sandsteins im Labor sollten die möglichen Schadensbilder und -ausmaße auch im Vergleich zu anderen, bereits gut untersuchten Salzen betrachtet und anhand verschiedener Methoden bewertet werden. Dabei sollten die Auswirkungen auf die Prüfkörperoberfläche durch Untersuchungen der Rauheit neben einer visuellen und gravimetrischen Verfolgung erfasst werden. Ionenprofile sollten zudem Aussagen über Anreicherungszone ermöglichen. Anhand dieser Versuche ist jedoch kein direkter Vergleich des Schadenspotenzials verschiedener Salze möglich, da sie kein quantitatives numerisches Ergebnis liefern können. Somit sollten Messungen durchgeführt werden, die Zugang zur erreichbaren Übersättigung der Lösungen und damit zur Berechnung des maximal möglichen Kristallisationsdrucks eröffnen. Es sollten sowohl die während der Kühlung als auch, vergleichend, die während der Verdunstung erreichbare Übersättigung und der Einfluss verschiedener anderer Faktoren betrachtet werden. Letztendlich war anhand des Vergleichs der eingesetzten Methoden, deren Eignung zur Untersuchung der Fragestellung und vor allem die Relevanz von Nitratsalzen im betrachteten Feld zu diskutieren. Da an realen Objekten im Regelfall Salzmischungen vorzufinden sind und sich deren Eigenschaften im Vergleich zu den Reinsalzen unterscheiden, sollten die Messungen zur Übersättigung exemplarisch auf einige Mischungen aus zwei Salzen erweitert werden.

Als bauwerksrelevante Nitratsalze sind nicht nur die des Natriums, Kaliums, Calciums und Magnesiums in Betracht zu ziehen. Auch Bariumnitrat, welches sich unter anderem nach Einsatz der Barium-Methode auf Wandgemälden mit hohen Nitratgehalten bilden kann, und zu dem keine Untersuchungen hinsichtlich seines Schadenspotenzials bekannt sind, wurde in die Untersuchungen mit einbezogen. Durch die zuvor geringe Betrachtung des Salzes war es zudem erforderlich, Parameter zur Berechnung von Lösungseigenschaften unter thermodynamischen Gleichgewichtssituationen im System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ mithilfe des Pitzer-Modells und Literaturdaten zu erarbeiten. Diese wurden zum einen für die Auswertung der kalorimetrischen Untersuchungen zur

Übersättigung benötigt, zum anderen sollten sie aber auch in Kombination mit bereits bestehenden Modellen binärer Systeme verwendet werden, um Löslichkeiten und Gleichgewichtsfeuchten in Mischungen des Bariumnitrats mit typischerweise verbreiteten, hygroskopischeren Salzen bei einigen Temperaturen zu modellieren. In diesem Zuge sollte auch das für die Versalzungssituation vieler Objekte durchaus relevante System $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ anhand bereits vorliegender binärer und ternärer Systeme modelliert werden.

Schlussendlich lagen dieser Arbeit zweierlei Ziele zugrunde. Neben der Untersuchung des Fallbeispiels *Schwahl* und der Weiterentwicklung sowie der Anwendung der Kammermethode, stand die Untersuchung der Relevanz und des Schadenspotenzials von Nitratsalzen im Bereich der Salzschädigung von Kulturgut im Fokus. Je nach erhaltenen Ergebnissen, sollte letzteres Ziel einen Beitrag zur Sensibilisierung gegenüber dem Vorkommen dieser Salze auf Objekten des Kulturguts und damit einhergehender Gefährdungen dieser leisten.

4 Experimentelle Methoden

Die folgenden Unterkapitel fassen die im Rahmen der Arbeit vorwiegend eingesetzten analytischen Methoden zusammen, wobei für eine ausführlichere Darstellung auf die jeweils angegebene Fachliteratur verwiesen wird. Die dynamische Differenzkalorimetrie diente im Rahmen der Arbeit der Untersuchung von Kristallisationsprozessen aus Lösungen im Zuge der Kühlung. Die daraus ermittelten Kristallisationstemperaturen wurden zur Berechnung der erreichbaren Übersättigung verwendet. Mithilfe der Raman-Mikroskopie wurden Phasen kristalliner Salze identifiziert, und die Salzkristallisation bei der Verdunstung von Lösungstropfen verfolgt. Die Identifizierung von Ionen in Extrakten von Effloreszenzen oder Baustoffproben erfolgte mit einer Kombination ionenanalytischer Methoden. Ferner wurden stratigraphische und Elementanalysen von Proben von Wandmaleroberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Die IR-Spektroskopie hingegen diente der Identifizierung organischen Materials, das von Wandmaleroberflächen isoliert wurde.

4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Wärmemengen, die im Zuge chemischer oder physikalischer Prozesse umgesetzt werden, können mit der Methode der Kalorimetrie indirekt, zum Beispiel über Temperaturdifferenzen ΔT , gemessen werden. Folglich können Enthalpien und weitere thermodynamische Größen, wie die Wärmekapazität, ermittelt werden. Die in dieser Arbeit berücksichtigten Prozesse sind Kristallisation von Salzen oder Eis, Hydratation, Auflösung beziehungsweise Schmelzen sowie Dehydratation, wobei es sich bei den ersten drei Vorgängen um exotherme Prozesse handelt. Die Dehydratation, das Auflösen sowie das Schmelzen von Eis sind hingegen endotherm. Beim Lösen von Salzen hängt es von der Lösungswärme des Salzes ab, ob dabei Wärme aufgenommen oder abgegeben wird.

In einer vereinfachten Darstellung kann ein Kalorimeter in Probenzelle, inklusive Probe, und den umgebenden Raum (den Ofen) unterteilt werden, welches von der Peripherie als fernere Umgebung umschlossen ist. Für die indirekte Ermittlung umgesetzter Wärmemengen über Temperaturdifferenzen und einen dadurch hervorgerufenen Wärmefluss können verschiedene Kalorimeterarten klassifiziert werden, die alle auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem umgebenden Raum beruhen. Optimal wäre ein Wärmeaustausch nur mit dem zu untersuchenden Probensystem. Fehler resultieren jedoch durch einen bis zu einem gewissen Maß nicht vermeidbaren Austausch mit der Peripherie und folglich Wärmemengen, die den tatsächlichen Wert über- oder unterschreiten. Die im Folgenden vorgestellten Funktionsweisen der

Kalorimeter unterscheiden sich im Ausmaß des Wärmeflusses zwischen Probe und Ofen und versuchen auf unterschiedliche Weise mit dem Wärmeverlust umzugehen. Im adiabatischen Aufbau wird ein Wärmeaustausch zwischen Probe und Umgebung möglichst klein gehalten. Dabei wird die Ofentemperatur idealerweise kontinuierlich an die der Probe angepasst, um die Temperaturdifferenz zu minimieren. Isotherme Aufbauten arbeiten mit gleicher und konstanter Temperatur von Probe und Ofen, so dass letzterer die von der Probe umgesetzte Wärme kompensiert. Ein dafür erforderlicher, minimaler thermischer Widerstand ist nicht umsetzbar, so dass ein zeitlicher Verzug unausweichlich ist. Bleibt hingegen die Ofentemperatur bei einer sich ändernden Proben-temperatur konstant, kann in isoperibolen Kalorimetern nach einer Kalibrierung auf die umgesetzte Wärmemenge geschlossen werden.

Die *scanning*-Methode ergänzt die oben genannten Betriebsarten dahingehend, dass ΔT gemessen wird, während sich die Ofen- und Proben-temperatur gemäß eines Temperatur-Zeit-Programms dynamisch ändern, so dass kein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Darüber sind auch kinetische Informationen zugänglich. Der bereits vorher angedeutete thermische Widerstand zwischen Probe und Ofen bewirkt hier eine zeitliche Verschiebung zwischen Ofen- und Proben-temperatur. Eine Erweiterung der Messsysteme ist die sogenannte Zwillingsanordnung. Dabei werden zwei Messzellen in symmetrischer Anordnung betrachtet. Mögliche Fehlerquellen, wie der Verlust von Wärme an die Peripherie, störende Einflüsse der Umgebung oder des Gerätes werden minimiert, da Probe und Referenz in gleichem Maße beeinflusst werden.

Die dynamische Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*) verbindet die Zwillingsanordnung mit der *scanning*-Methode. Sowohl für die Probe als auch für die Referenz werden Messsignale detektiert, und zur Eliminierung von Störungen die Differenz beider für die Auswertung herangezogen. Die Detektion beruht entweder auf der Leistungskompensation oder auf dem Wärmestrom. Befinden sich Probe und Referenz in getrennten Öfen, ergibt sich die Kompensationsleistung aus dem Strom, der für die Anpassung der Proben-temperatur an das vorgegebene Temperaturprofil erforderlich ist. Wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz anhand des Wärmestroms gemessen, befinden sich beide in einem gemeinsamen Ofen. Da die Wärmekapazitäten zwischen Probe und Referenz abweichen, können sich verschobene Basislinien ergeben. Zudem sind Temperaturänderung und zeitlicher Verlauf des Prozesses aufgrund der Wärmeübertragung zeitlich nicht deckungsgleich.^{[276],[277]}

Eine weitere Verringerung von Fehlern kann in einem Wärmestrom-Kalorimeter des Tian-Calvet-Typs erreicht werden, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde. In seinem Prinzip beinhaltet es die oben beschriebene Zwillingsanordnung von Probe und Referenz in einem gemeinsamen Ofen und die daraus resultierenden Vorteile. Die Besonderheit ist, dass die Proben- und Referenzzelle fast vollständig säulenartig von mehreren Thermo-Elementen umgeben ist, welche zudem den Wärmeübertragungsweg zwischen den Zellen und dem Kalorimeterblock darstellen. Da jedes

Thermoelement für die Ermittlung des Wärmestroms eingesetzt wird, kann die Wärmemenge sehr genau detektiert werden. Zwar können durch die dreidimensionale Detektion größere Probenmengen untersucht werden, allerdings kann dies auch zu Temperaturgradienten in der Probe führen. Die Bauweise ermöglicht eine durch die Kalibrierung der Wärmemessung bedingte hohe Auflösung. Zu berücksichtigen ist aber ein Zeitversatz zwischen Temperaturänderung in der Probe und Kalorimeterantwort, der mit zunehmender Rate des Temperaturprofils zu verschobenen sowie unscharfen Signalen führt.

Eine Kalibrierung des Kalorimeters kann mit einer Referenzsubstanz erfolgen, für die die Wärmemenge in einer Phasenänderung oder Reaktion genau bekannt ist. Zudem muss die Wärmekapazität des Kalorimeters in der Kalibrierung berücksichtigt werden. Anhand eines gerätespezifischen Kalibrierfaktors K kann die ausgetauschte Wärmemenge q gemäß

$$q = - \int_{t_0}^{t_1} K(T) \cdot \Delta T(t) dt \quad \text{Gl. 4-1}$$

aus der detektierten Temperaturdifferenz berechnet werden.^[278]

4.2 Raman-Mikroskopie und Infrarot-Spektroskopie

Die Untersuchung von Proben mittels spektroskopischer Methoden beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie. Je nach verwendeter Wellenlänge der Anregungsstrahlung und ausgelöster Wechselwirkung werden unterschiedliche Arten der Spektroskopie unterschieden.

Die Raman- und Infrarot-Spektroskopie (IR-) gehören zu den schwingungsspektroskopischen Methoden, die für die Identifizierung von Substanzen sowie für die Untersuchung von Bindungsstärken eingesetzt werden können. Die Identifizierung beruht darauf, dass die detektierten Schwingungsfrequenzen für verschiedene Bindungen jeweils charakteristische Werte haben. Während bei der IR-Spektroskopie die elektromagnetische Strahlung vom Material teilweise absorbiert wird und folglich Absorptionsspektren resultieren, wird die Strahlung im Raman-Experiment am Material gestreut, so dass die Streustrahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert wird.

Bei der Raman-Spektroskopie wird Licht einer Wellenlänge des sichtbaren oder Infrarotbereichs mit hoher Intensität auf eine Probe fokussiert, wodurch zunächst eine Schwingung der Elektronenhülle hervorgerufen wird. Das Molekül wird in einen virtuellen, angeregten Schwingungszustand versetzt, und das Licht bei der folgenden Relaxation in den elektronischen Grundzustand gestreut. Der Großteil der Streustrahlung hat die gleiche Energie wie die eingestrahlte Strahlung, sie wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet und geht auf die elastische Streuung des Lichts zurück. Darüber hinaus gibt es zwei Möglichkeiten für eine inelastische Photonenstreuung. Wird die Elektronenschwingung in eine Molekülschwingung umgewandelt, so dass das Molekül im

angeregten Zustand einen angeregten Schwingungszustand erreicht, ist die gestreute Strahlung energieärmer. Resultierende Signale werden als *Stokes*-Linien bezeichnet. Ein Molekül, das sich bereits im angeregten Schwingungszustand befindet, gibt die Schwingungsenergie bei der Relaxation an die Streustrahlung ab, so dass sie eine höhere Energie aufweist. Der Anteil und folglich die Intensität dieser *Anti-Stokes*-Linien ist, der Boltzmann-Verteilung folgend, aufgrund des geringen Anteils an Molekülen im angeregten Schwingungszustand bei Raumtemperatur klein. Das Resultat von Streustrahlung höherer beziehungsweise niedrigerer Frequenz als die des eintreffenden Lichtstrahls wird als Raman-Effekt bezeichnet. Eine Wechselwirkung der absorbierten Strahlung mit den Molekülschwingungen ist nur möglich, wenn sich die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle während dieser Schwingungen periodisch ändert, so dass diese Änderung eine Bedingung für eine Raman-aktive Schwingung ist.

Ramanspektren werden als Auftragung der Intensität der detektierten Strahlung gegen die Wellenzahl dargestellt. Der aufgetragene Raman-Shift entspricht der Differenz der Wellenzahlen der Anregungs- und der gestreuten Strahlung. Folglich entsprechen die Rayleigh-Strahlung dem Wert 0 cm^{-1} , *Stokes*-Linien negativen Wellenzahlen und die in der Raman-Spektroskopie typischerweise nicht betrachteten *Anti-Stokes*-Linien positiven Wellenzahlen. Bei alleiniger Betrachtung der *Stokes*-Verschiebungen wird das negative Vorzeichen der Wellenzahl nicht berücksichtigt.^{[279]–[281]} Die Intensität der Streustrahlung wird durch die Laserleistung (die Menge an Photonen) und die Laserenergie, also auch seine Wellenlänge, beeinflusst. Zu energiereiche Strahlung kann allerdings zur Anhebung in einen elektronisch angeregten Zustand und damit zur Fluoreszenz im Zuge der Relaxation führen.^[282] Bei welcher Wellenzahl eine Raman-Bande beobachtet wird, ist von der Stärke der schwingenden Bindung abhängig, so dass die Streufrequenz proportional zur Wurzel der Kraftkonstante der Bindung ist. Je größer diese ist, desto höher sind Schwingungsfrequenz und Wellenzahl. Zudem wirken sich auch die Masse der an der Bindung beteiligten Atome sowie die Art der Schwingung auf die Schwingungsfrequenz aus.

Die Anzahl möglicher Schwingungsmoden kann für ein Molekül mit N Atomen wie folgt ermittelt werden: Bei der Translation eines Moleküls bewegen sich alle beteiligten Atome gleichermaßen entlang der drei Raumrichtungen, so dass drei Freiheitsgrade der Translation zugesprochen werden müssen. Auch bei der Rotation bewegen sich die Atome des Moleküls nicht relativ zueinander. Es resultieren drei Rotationsfreiheitsgrade für die Rotation um drei senkrecht zueinanderstehende Achsen, beziehungsweise zwei für lineare Moleküle. Es verbleiben $3N-6$ (beziehungsweise $3N-5$) Freiheitsgrade für die Molekülschwingungen.^{[279]–[281]} Wird das in dieser Arbeit vorwiegend untersuchte Nitrat-Anion betrachtet, ergeben sich für das freie vieratomige Molekülanion mit D_{3h} -Symmetrie sechs Schwingungsmoden, die in Abb. 4-1 dargestellt sind.

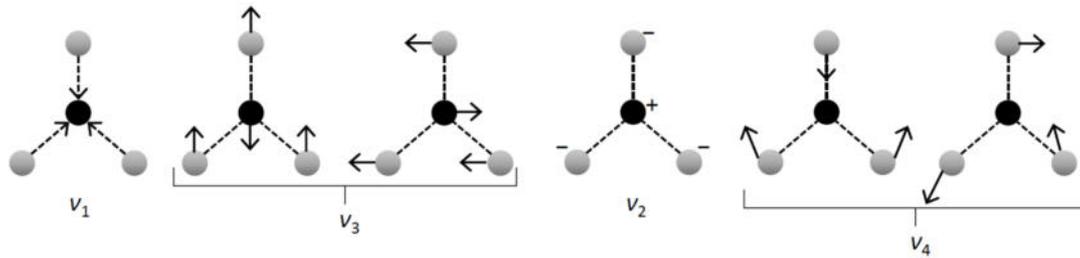


Abb. 4-1: Schwingungsmoden eines freien Nitrat-Anions, nach Mathieu und Lounsbury.^[283] Schwarze Kugeln stellen Stickstoff-, graue Sauerstoffatome dar.

Durch die Auswahlregeln ergibt sich, dass nur fünf Schwingungsmoden Raman-aktiv sind; die symmetrische Streckschwingung ν_1 , die asymmetrischen Streckschwingungen ν_3 sowie die Deformationsschwingungen in der Ebene ν_4 , wobei die von ν_3 und ν_4 jeweils entartet sind.^{[220],[283]} Durch Metallkationen und in Abhängigkeit der Lösungskonzentration können sich die Bandenlagen verschieben und entartete Schwingungen getrennt werden.^[155]

Wird die Methode der Raman-Spektroskopie mit der Mikroskopie verknüpft, ergeben sich einige Vorteile. Zum einen kann der zu untersuchende Bereich optisch ausgewählt und zum anderen die Probe im Verlauf der spektroskopischen Untersuchung betrachtet werden. Letzteres beinhaltet sowohl die zeitliche Veränderung als auch räumliche Unterschiede einer inhomogenen Probe. Bei der konfokalen Mikroskopie, wie sie an dem in der Arbeit verwendeten Raman-Mikroskop zur Verfügung steht, wird die Lichtquelle nur auf einen kleinen Teil der Probe fokussiert und eine, ebenfalls im Fokus befindliche, Lochblende lässt kein diffuses Licht passieren. Diese Vorteile können auch für die Raman-Spektroskopie ausgenutzt werden,^[280] so dass höhere Auflösungen in der Ebene und der Tiefe erreichbar sind, da der Laserstrahl ebenfalls durch das Objektiv auf einen kleinen Teil der Probe fokussiert wird. Strahlung, die an Bereichen außerhalb dieses Punktes reflektiert wird, wird größtenteils von der Lochblende unterdrückt.

Bei der IR-Spektroskopie wird die Probe ebenfalls mit Licht bestrahlt, so dass Molekülschwingungen durch die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung resultieren. Hierbei wird jedoch keine monochromatische Lichtquelle verwendet. Die Probe absorbiert Licht der Frequenz, die jener der hervorgerufenen Schwingung entspricht. In den erhaltenen Absorptionsspektren ist die Intensität der Strahlung an eben diesen Frequenzen verringert. Voraussetzung für eine IR-aktive Schwingung ist, dass sich das Dipolmoment bei der Schwingung periodisch mit der Frequenz der Strahlung ändert.

Es hängt von der Molekülstruktur ab, ob das sogenannte Alternativverbot gilt, bei dem alle Raman-aktiven Schwingungen IR-inaktiv sind und umgekehrt. Dies gilt nur bei Molekülen mit Symmetriezentrum. Bei anderen Molekülen, bei denen Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind, ergeben sich aufgrund der charakteristischen Schwingungsfrequenzen die gleichen Banden, jedoch kommt es aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen zu abweichenden Signalintensitäten.^{[279],[281]}

4.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX)

Als ein bildgebendes Verfahren mit bis zu mehr als 100 000-facher Vergrößerung kann die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt werden. Erweiternd dazu ermöglicht die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) eine Elementspezifikation und Elementmapping.

Das hohe optische Vergrößerungsvermögen ist auf die geringe Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls zurückzuführen sowie auf ein mit abnehmender Wellenlänge zunehmendes Auflösungsvermögen. Gemäß des Welle-Teilchen-Dualismus kann Elektronen eine Wellenlänge zugeordnet werden, die von ihrer Geschwindigkeit und damit von ihrer Beschleunigungsspannung abhängt.^[284] Steigt die Beschleunigungsspannung, nimmt die kinetische Energie der Elektronen zu und die Wellenlänge ab.

Als Elektronenquelle dient meist eine Kathode in Form eines Drahtes, der so weit thermisch erhitzt wird, dass Elektronen aus dem Material austreten. Diese Primärelektronen werden mithilfe des sogenannten Wehlentzylinders zunächst gebündelt und zur Anode beschleunigt.^[284] Ein elektromagnetisches Linsensystem ermöglicht die Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Probe, die schrittweise abgerastert wird. Trifft der Strahl auf die Probe, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen mit den Atomkernen und Elektronen der Atome des Probenmaterials, die in elastische und inelastische Streuung unterteilt werden können. Elastische Stöße resultieren aus der Wechselwirkung des Strahls mit den Atomkernen, wodurch dieser abgelenkt wird, die Elektronen jedoch kaum an Energie verlieren. Die so zum Detektor zurückkehrenden Elektronen werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Diese können auch mehrfach elastisch gestreut werden oder selbst durch Wechselwirkung mit Elektronen der Probe Sekundärelektronen hervorrufen, deren Entstehung im Folgenden erläutert wird. Eine inelastische Streuung durch Wechselwirkung mit der Elektronenhülle führt zu Sekundärelektronen mit geringerer Energie. Die Elektronen des Primärstrahls übertragen dabei Energie auf die Elektronen von Atomen der Probe. Neben der Ionisierung des Atoms durch das Heraustreten des Elektrons aus der Hülle, welches dann als Sekundärelektron detektiert werden kann, ist auch eine Anhebung des Elektrons in eine höhere Schale möglich. Die Menge an Sekundärelektronen nimmt folglich mit der Beschleunigungsspannung ab, bis die Energie der Elektronen nicht mehr zur Ionisierung ausreicht.

Sowohl die Rückstreu- als auch die Sekundärelektronen werden zur Bildgebung eingesetzt. Die Rückstreuung steigt mit Zunahme der Ordnungszahl, da dann mehr Protonen im Atomkern die Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung erhöhen. Bei der Bildgebung erscheinen leichte Elemente somit durch eine geringere Intensität dunkler, so dass sehr leichte Elemente schlecht erkennbar sind. Die Detektion von Rückstreuelektronen führt folglich zu einem Materialkontrast. Topographische Bildunterschiede gehen hingegen auf Sekundärelektronen zurück, da mit zunehmender

Höhenlage und Neigung mehr Elektronen vom Material detektiert werden und eine hellere Färbung dieser Bereiche hervorrufen.

Werden Elektronen der Probe in eine höhere Schale angeregt, hinterlassen sie eine Lücke in der niedrigeren Schale, die durch Herabfallen eines anderen Elektrons aufgefüllt wird. Die dabei der Differenz der Schalen entsprechende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert, die charakteristisch für das entsprechende Element ist. Die so erhaltenen Röntgenspektren können zur chemischen Analyse hinsichtlich der in der Probe vorliegenden Elemente genutzt werden; die Informationen können aber auch in das Bild der REM-Untersuchung eingearbeitet und so für ein Elementmapping genutzt werden, das lokale Informationen über Elementverteilungen ermöglicht.^{[284],[285]} Auch hier sind leichte Elemente aufgrund einer längerwelligen Röntgenstrahlung mitunter schwerer detektierbar.^[286]

Es gibt noch weitere Effekte bei der Rasterelektronenmikroskopie. So entsteht ein kontinuierliches Röntgenspektrum durch die sogenannte Bremsstrahlung, da die Elektronen beim Eintreten in das Material abgebremst werden, so dass ein geringer Teil dieser Energie in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird. Bei leichten Elementen kann nach Anregung die beim Zurückfallen eines Elektrons freiwerdende Energie auch auf ein Elektron einer äußeren Schale desselben Atoms übertragen werden und so dessen Austritt hervorrufen. Diese als Auger-Elektronen bezeichneten Elektronen können ebenfalls zur Charakterisierung der Materie eingesetzt werden.

Häufig werden Proben mit einer leitfähigen Substanz bedampft, um eine Überhitzung und Aufladung des Materials zu vermeiden.^[284] Während in normalen Rasterelektronenmikroskopen ein Hochvakuum erforderlich ist, ermöglicht das *ESEM*-Verfahren (*environmental scanning electron microscopy*) die Untersuchung bei geringerem Vakuum bis hin zu Normaldruck und somit von feuchten Proben. Eine Bedampfung der Proben ist dann nicht mehr erforderlich, da durch den Elektronenstrahl ionisierte Gasatome die negative Ladung der Probe kompensieren.^[285]

4.4 Ionenanalytische Methoden

Flammenatomabsorptions- und -emissionsspektrometrie:

Bei beiden Methoden wird die Probe zunächst durch einen Zerstäuber im Probenraum fein verteilt und durch thermische Energie einer Flamme atomisiert und das Lösungsmittel verdampft. Erfolgt die Anregung mit einer elementspezifischen Strahlung und Messung der Absorption, handelt es sich um die Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS). Die Differenzen zwischen den Energieniveaus der Elemente haben jeweils charakteristische Werte, so dass über die Wellenlänge des absorbierten Lichts eine qualitative Bestimmung möglich ist. Für eine quantitative Bestimmung ist es erforderlich, dass das Anregungslicht den Wellenlängen entspricht, die bei der Relaxation des zu bestimmenden Atoms aus der Energieabgabe resultieren. Ermöglicht wird dies meist durch

die Verwendung von Hohlkathodenlampen. Ein in einem Kolben befindliches Edelgas wird durch eine zwischen Anode und Kathode angelegte Spannung ionisiert. Besteht die Kathode aus dem zu bestimmenden Element, werden von den beschleunigten Edelgaskationen aus der Kathode herausgeschlagene Atome von den Elektronen angeregt und senden bei der Relaxation Licht spezifischer Wellenlänge aus. Es können folglich keine Simultanbestimmungen mehrerer Elemente durchgeführt werden. Durch Einsatz geeigneter Standards und Erstellung einer Kalibriergeraden kann, gemäß des Lambert-Beer-Gesetzes, die Konzentration des entsprechenden Atoms ermittelt werden.

Umgekehrt kann der Analyt nach der Atomisierung auch angeregt werden, um das bei der Relaxation emittierte, elementspezifische Licht zu detektieren. Bei dieser Flammen-Atomemissionspektrometrie (F-AES) ist dann keine monochromatische Lichtquelle erforderlich. Eine Anregung mit der thermischen Energie einer Flamme ist nur bei Alkali- und bereits weniger bei Erdalkalimetallen möglich, so dass andere Atome mit anderen Anregungsquellen untersucht werden müssen.^{[287],[288]}

Ionenchromatographie:

Die chromatographische Trennung von Ionen beruht auf der unterschiedlichen Affinität der Analytbestandteile zu einer stationären Phase, einem Ionentauscher. Der Analyt wird zusammen mit dem Eluenten als mobile Phase auf eine Säule aufgebracht, wobei die stationäre Phase in der Säule funktionelle Gruppen aufweist. Zeigen die Ionen unterschiedliche Affinitäten zur stationären Phase, können sie qualitativ über die Retentionszeit und quantitativ über die Intensität und eine mit Standardlösungen des Analyten durchgeführte Kalibrierung erfasst werden. Zunächst bilden die Ionen des Analyten die Gegenionen zum Säulenmaterial, je nach Affinität zur stationären Phase werden sie von Ionen des Eluenten verdrängt und eluiert. Als Maß für die Affinität können das Verteilungsgleichgewicht und der Verteilungskoeffizient herangezogen werden. Eine der relevantesten Detektionsmöglichkeiten ist die Leitfähigkeitsdetektion, die auch bei der Analyse der Anionen in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Da der eingesetzte Eluent selbst durch enthaltene Ionen eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, muss diese für die korrekte Detektion der Ionen des Analyten unterdrückt werden. Sogenannte Suppressoren, ebenfalls Ionentauscher, führen dabei zur Neutralisation der im Eluent vorliegenden Bestandteile.^{[282],[289]}

5 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten, experimentellen Arbeiten aufgeführt. Neben den eingesetzten Materialien werden zunächst einige allgemeinere Methoden erläutert. Anschließend werden Durchführungen der Untersuchungen zum Untersuchungsobjekt des *Schwahls* beschrieben. Daran schließen sich die im Rahmen der Parametrisierung von binären, ternären und quaternären Systemen mit Bezug zum Bariumnitrat durchgeführten Arbeiten an, gefolgt von jenen, die sich mit dem Schadenspotenzial von Nitratsalzen befassen.

5.1 Material und Methoden

5.1.1 Klimatische Bedingungen

Sind keine spezifischen Angaben zu Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit angegeben, wurden die Experimente unter Laborbedingungen durchgeführt. Dabei sind überwiegend Temperaturen um 21 °C gegeben (im Zuge dieser Arbeit erfasster Minimal- und Maximalwert: 20.6 und 30.9 °C). Die relative Luftfeuchtigkeit schwankt zwischen dem erfassten Minimal- und Maximalwert von 12.3 und 55.4 %.

5.1.2 Verwendete Chemikalien

Die Salze KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaCl (Carl Roth), KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), LiCl (Sigma Aldrich) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Arcos Organics) lagen in p.a.-Qualität vor. Die jeweils verwendeten molaren Massen und molaren Volumina können dem Anhang entnommen werden.

Für die Herstellung von Salzlösungen sowie für die Behandlung poröser Materialien wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Xylol als Isomerengemisch ($\geq 75\%$, Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Quarzsand der Korngröße 0.04–0.15 mm sowie Löschkalk wurden von der Firma Kremer Pigmente bezogen.

5.1.3 Poröse Materialien

Ein Großteil der Eigenschaften der Gesteinsvarietäten wurden detailliert von Grimm^[290] zusammengestellt.

Sander Sandstein

Prüfkörper aus Sander Sandstein wurden für Schädigungsversuche sowie für die Untersuchung der Übersättigung verschiedener Salzlösungen im porösen Material verwendet. Der grüngraue, fein- bis mittelsandige, homogene Schilfsandstein setzt sich aus 78 % Komponenten, 8 % Bindemittel und 14 % sichtbarem Porenraum zusammen. Neben den Hauptkomponenten Quarz (54 %) und Gesteinsbruchstücken (32 %), liegen Plagioklas (7 %), Alkalifeldspat (3 %), Muscovit (2 %) und Akzessorien (2 %) vor. Tonminerale, die durch Ausbildung indirekter Kornkontakte über tonig-chloritische Bindungen als Bindemittel fungieren, füllen einige der Poren aus. Darüber hinaus gibt es wenige direkte Korn-Korn-Kontakte über kieselige Bindungen.^[290] Die Porengrößenverteilung mit dem größten Porenanteil im Bereich von 6–11 µm und wenigen Poren mit Durchmesser < 0.1 µm ist in Abb. 5-1a gezeigt (die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgte gemäß Methode 5.1.13). Die Rohdichte des Steins beträgt 2.13 g·cm⁻³, die Porosität 20.0 Vol.%.^[290] Verwendung findet der Sander Sandstein unter anderem im dekorativen Bereich, aber ebenso an Massivbauten, als Fassadenelement oder als Material für Bodenplatten. Seine Verwitterungsbeständigkeit wird als mäßig bis gut beschrieben. Beobachtete Schädigungen erstrecken sich von Absanden, über Abbröckeln bis hin zu Rissbildung.^[290] Aufgrund seiner geringen Beständigkeit in Salzsprengtests^[290] und dadurch schnell beobachtbaren Schäden wurde er in dieser Arbeit für die Untersuchung des Schadenspotenzials verschiedener Nitratsalze ausgewählt. Die Zugfestigkeit wurde sowohl für den trockenen als auch für den mit Wasser gesättigten Sandstein von Rüdrieh et al.^[291] untersucht und mit 6.8 beziehungsweise 3.4 MPa parallel und 4.7 beziehungsweise 2.9 MPa senkrecht zur Schichtung angegeben. Für das Gestein wurde aufgrund der vorliegenden Tonminerale eine hohe Kationenaustauschkapazität bestimmt. Zu der Gesamtaustauschkapazität von 53.8 mEq·kg⁻¹ tragen vor allem die zweiwertigen Kationen des Calciums und Magnesiums bei (74.8 % und 18.6 %).^[292]

Obernkirchner Sandstein

Neben dem Sander wurde auch der Obernkirchner Sandstein für die Untersuchung der Übersättigung von Salzlösungen im porösen Material verwendet. Der grauweiße Sandstein weist eine Rohdichte von 2.66 g·cm⁻³ und eine Porosität von 20.6 Vol.% auf. Er ist der geologischen Formation der Unterkreide (Wealden) zugehörig und hat eine homogene, grobsiltige bis feinsandige Struktur. Bezüglich der vorliegenden Komponenten, die 77 % des Gesteins stellen, dominiert Quarz (81 %). Ferner liegen Gesteinsbruchstücke (17 %), Schwerminerale und Muscovit (jeweils 1 %) vor. Bindemittel tragen zu 7 %, der sichtbare Porenraum zu 16 % zum Material bei.^[290] Laut Porengrößenverteilung (Abb. 5-1b, Methode 5.1.13) liegt die Hauptporenfamilie im Bereich von 1–10 µm. Die Bindungen im Gestein beruhen auf irregulär verzahnten Kornkontakten und quarzitischem Zement. In geringeren Anteilen liegen auch Tonminerale vor. Das Gestein zeigt eine gute Verwitterungsbeständigkeit; kommt es zu Schäden, werden sie meist in Form von Abschalungen

sichtbar. Auch dieser Sandstein findet unter anderem Verwendung im Bereich der Massivbauten, als Bodenplatte oder als dekoratives Element an Fassaden sowie in der Bildhauerei.^[290] Im Vergleich zum Sander Sandstein hat dieser Stein einen geringen Anteil an carbonathaltigen Bestandteilen und Tonmineralen. Zudem ist die Kationenaustauschfähigkeit deutlich geringer und beträgt $3 \text{ mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$.^[292] Die Zugfestigkeit für das trockene Material wurde von Rüdrieh et al.^[291] mit 5.9 MPa und 5.5 MPa parallel beziehungsweise senkrecht zur Schichtung angegeben, für das mit Wasser gesättigte Material mit 3.6 MPa und 4.3 MPa. Für die Zugfestigkeit des trockenen Materials liegen weiterhin etwas geringere Werte von Graue et al.^[293] vor (4.7 MPa parallel und 4.6 MPa senkrecht zur Schichtung).

Krensheimer Muschelkalk

Vergleichende Messungen der Übersättigung von Salzlösungen im porösen Material wurden auch in Prüfkörpern aus Krensheimer Muschelkalk durchgeführt. Der feinporige, hellgraue Kalkstein der Formation Oberer Hauptmuschelkalk hat eine Rohdichte von $2.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und eine Porosität von 13.83 Vol.%. Wie der Name des Gesteins verdeutlicht, besteht er vorwiegend aus Bruchstücken von Muscheln und Brachiopoden und folglich aus Calciumcarbonat. Biogene stellen 75 % des Komponentenanteils, zusätzlich liegen Extraklasten (22 %) und Akzessorien (3 %) vor. Die meist zwischen 5–7 mm großen Schalenrümpfer sind dicht gepackt und überwiegend durch sparitischen Zement gebunden. Neben einem Anteil von 75 % der Komponenten und 5 % des Bindemittels machen etwa 20 % den sichtbaren Porenraum aus.^[290] Die Porengrößen (Abb. 5-1c, Methode 5.1.13) im Gestein sind breit verteilt, so dass Poren zwischen $0.025 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ vorliegen, vorwiegend jedoch Durchmesser zwischen $0.4 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$. Bezüglich der Verwitterung weist der Muschelkalk eine meist gute Beständigkeit auf. Die Oberfläche kann jedoch angelöst werden, wobei die dortigen Komponenten an Halt verlieren. Anwendungsgebiete des Steins sind mit denen der zuvor erläuterten Steinmaterialien vergleichbar, so dass auch dieser für dekorative Massivbauten eingesetzt wird.^[290] Anders als beim Sander oder Obernkirchner Sandstein enthält der Muschelkalk keinen Quarz, so dass die Mineraloberfläche sich von denen der anderen unterscheidet. Die Werte für die Zugfestigkeit des trockenen Materials sind vergleichbar mit denen des Obernkirchner Sandsteins (4.5 MPa sowohl parallel als auch senkrecht zur Schichtung).^[293]

Glasfritten

Ursprünglich zylindrische Glasfritten mit 20 mm Durchmesser und 3 mm Höhe (ROBU Glasfilter-Geräte GmbH, Deutschland) wurden für die Untersuchung der Übersättigung mittels kalorimetrischer Messungen verwendet. Als Borosilikatgläser bestehen sie zu über 80 % aus amorphem Siliciumdioxid, in geringeren Anteilen sind Bortrioxid (12.6 %) sowie Natrium- und Aluminiumoxid (4.2 % und 2.2 %) enthalten.^[294] Die Porengröße wird vom Hersteller mit 1.0 bis $1.6 \mu\text{m}$ angegeben, die Untersuchung mittels Quecksilber-Porosimetrie (Methode 5.1.13) zeigte die in Abb. 5-1d

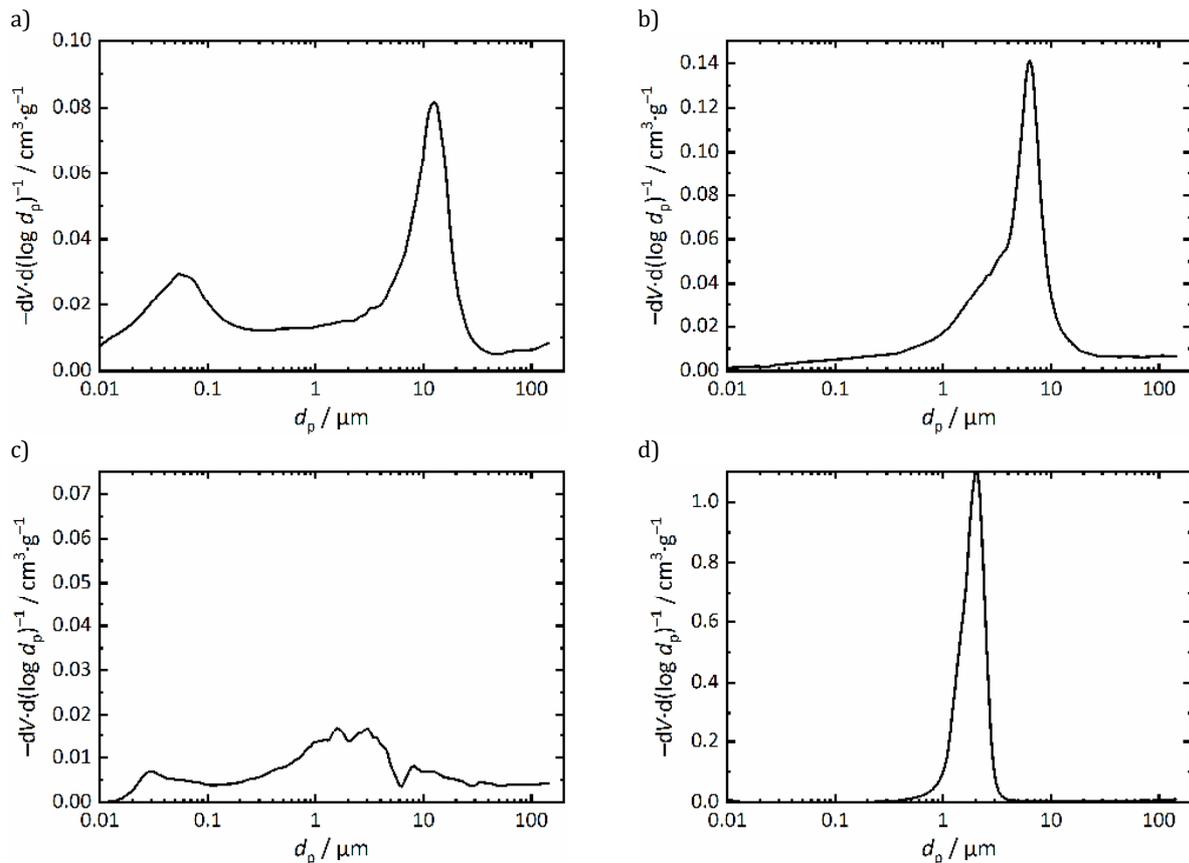


Abb. 5-1: Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit des Porendurchmessers d_p für die makroporösen Materialien, ermittelt mittels Quecksilber-Pososimetrie. a) Sander Sandstein, b) Obernkirchner Sandstein, c) Krensheimer Muschelkalk, d) Glasfritten.

abgebildete unimodale Verteilung zwischen 1–3 μm . Der mittlere Porendurchmesser beträgt 1.9 μm , die Porosität 39 % (bestimmt mittels Quecksilber-Pososimetrie).

SBA-15

Als nanoporöses Vergleichsmaterial in den kalorimetrischen Untersuchungen wurde mesoporöses Silika (SiO_2) verwendet. Das Material wies Porengrößen von 7.3 nm und die in Abb. 5-2 dargestellte Porengrößenverteilung auf. Das Porenvolumen entsprach $0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

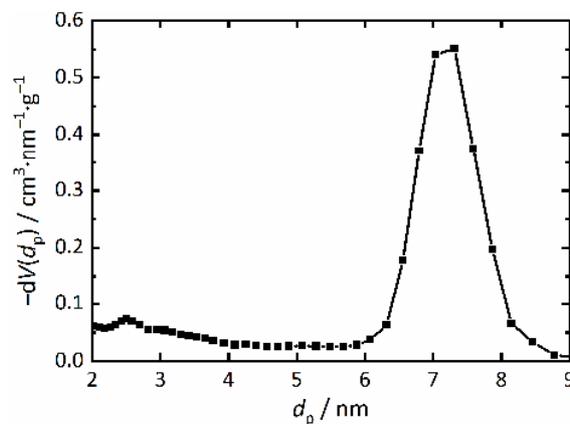


Abb. 5-2: Porengrößenverteilung des verwendeten SBA-15, bestimmt mittels N_2 -Physisorption.

¹ Zur Verfügung gestellt von M.Sc. Tanya Talreja, Universität Hamburg, 2019.

5.1.4 Verwendete Geräte

Optische Mikroskopie:

Mikroskopische Aufnahmen wurden mit dem digitalen Mikroskop VHX 600D durchgeführt, das mit einem höhenverstellbaren Gestell (VH-S30K) sowie einer Messeinheit für 3D-Profilmessung (VHX S15, Keyence, Japan) ausgestattet ist. Mit dem verwendeten Objektiv VH-Z20 sind Vergrößerungen von 20 bis 200x möglich.

Untersuchung von Putzoberflächen am *Opificio delle Pietre Dure (OPD)*:

Lichtmikroskopische Untersuchungen im diffusen und UV-Licht erfolgten an einem digitalen Axio Observer Mikroskop (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) mit zehn- bis 50-facher Vergrößerung.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden am Zeiss EVO 25 Elektronenmikroskop mit LaB₆-Quelle (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) und EDX-Detektor durchgeführt. Die Elektronenbeschleunigungsspannung betrug 20 keV, das angelegte Vakuum 5 mPa. Die Detektion erfolgte über Rückstreuelektronen. Die Elementanalyse erfolgte mittels des AZtec 2.0 Systems (Oxford Instruments, England).

Infrarot-Spektroskopie:

Infrarot-Spektren wurden mit dem ALPHA Platinum ATR-IR-Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Deutschland) im Spektralbereich zwischen 375 und 7500 cm⁻¹ aufgenommen. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software OPUS 7.0.

Ionenanalyse:

Flammen-Atomspektrometrie: Kationenkonzentrationen (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) wurden am S Series AA Spektrometer (Thermo Scientific Electron Corporation, Massachusetts) mit zugehöriger Software (SOLAAR) gemessen. Na⁺ und K⁺ wurden im Emissions- (F-AES), Ca²⁺ und Mg²⁺ im Absorptionsmodus (F-AAS) gemessen.

Ionenchromatographie: Anionenkonzentrationen (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) wurden zunächst mit einem isokratischen ICS 1100 Ionenchromatographiesystem (Dionex, Kalifornien; heute Thermo Fisher Scientific) und der Software AS-450 gemessen. Der Leitfähigkeitsdetektion mittels DS5 Leitfähigkeitszelle wurde ein Suppressor zur Unterdrückung der Eluentleitfähigkeit vorgeschaltet. Unter Verwendung der Anionensäulen AS14 und AG14 (Dionex) wurde ein Eluent mit 3.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ und 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ eingesetzt. Weitere Messungen erfolgten mit dem Ionenchromatographiesystem Compact IC Flex und der Software MagIC Net der Firma Metrohm (Deutschland). Die Anionensäulen der Spezifikation Metrosep A Supp (5-150/4.0 und 5 Guard/4.0) und eine leicht veränderte Eluentkonzentration (3.2 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ und 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃) wurden verwendet.

Raman-Mikroskopie:

Raman-Spektren wurden mit dem dispersiven Raman-Spektroskop Senterra (Bruker Optik GmbH, Deutschland) in Verbindung mit einem konfokalen BX51-Mikroskop (Olympus, Deutschland) aufgenommen. Das Spektrometer verfügt über ein automatisches System für die Frequenzkalibrierung (SurCal System) und einen CCD-Detektor. Für die optische Vergrößerung stehen die Objektive MPlan M 10x und LMPlanFL N 20x (Olympus) zur Verfügung. Der frequenzverdoppelte Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (532 nm) kann maximal mit einer Leistung von 20 mW betrieben werden. Spektren wurden im Bereich von 50 – 1500 cm^{-1} mithilfe der Software OPUS 7.5 (Bruker Optik GmbH) aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit Version 7.0 derselben Software.

Kalorimetrische Messungen:

Kalorimetrische Untersuchungen wurden mit dem Calvet-Cryo Kalorimeter BT2.15 der Firma SETARAM Instrumentation (Frankreich) durchgeführt. Das Gerät ermöglicht Messungen im Temperaturbereich zwischen -196 und 200 °C. Die Temperaturgenauigkeit wird vom Hersteller mit ± 0.5 °C angegeben, die Auflösung des Wärmeflusses beträgt 0.1 μW . Für die erforderliche Kühlung ist es mit einem Tank für Flüssigstickstoff (Air Liquide, Frankreich) verbunden.

Feuchtegenerator:

Bei der gravimetrischen Untersuchung der Wasserabgabe bis zur Kristallisation wurde Luft mit einer gezielt einstellbaren relativen Luftfeuchtigkeit mit einem Feuchtegenerator MHG32 (ProUmid GmbH & Co. KG, Deutschland) generiert. Die Flussrate des Luftstroms betrug 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Säge- und Trenngeräte:

Zur Fertigung größerer Prüfkörper ($30 \times 15 \times 15$ mm^3) wurde eine WOC050 Universaltrennschleifmaschine (Uniprec, Deutschland) mit diamantierter Trennscheibe ($d = 200$ mm) verwendet. Kleinere Prüfkörper und Profile wurden mit einem Micromot-Bohrschleifer (IBS/E, PROXXON, Luxemburg) mit diamantierten Trennscheiben ($d = 38$ mm) gefertigt.

Leitfähigkeitsmessgerät:

Die Leitfähigkeit von Lösungen wurde mit einem Leitfähigkeitsmessgerät inoLab Cond 720 (WTW, Xylem Analytics, Deutschland) bestimmt.

Feuchte- und Temperatursensoren (φ/T -Sensoren):

Zur Verfolgung von herrschender relativer Luftfeuchtigkeit und Temperatur wurden φ/T -Sensoren des Typs Hygroclip des Herstellers Rotronic Messgeräte GmbH (Deutschland) verwendet (± 0.2 K und ± 0.8 %). Die digitale Aufzeichnung der Werte erfolgte direkt über Kopplung einer Hygrolab C1 Station des gleichen Herstellers und eines PCs. Die Station ermöglichte die simultane

Aufzeichnung von einem oder zwei Sensoren. Eine Überprüfung der Sensoren erfolgte im Nutzungszeitraum jährlich mithilfe eines Taupunktspiegel-Hygrometers (S8000 Remote Precision Dewpointmeter, Michell Instruments, Deutschland).

Quecksilberporosimetrie:

Die PorengröÙeverteilung wurde mittels Quecksilber-Porosimetrie mit dem Gerät Autopore V von Micromeritics Instrument Corporation (Georgia, USA) ermittelt.

5.1.5 Probenahme im Schwahl

Die Entnahme von Bohrmehlproben, Putzoberflächen und Effloreszenzen erfolgte durch oder zusammen mit den Restauratoren J. Heller und C. Leonhart. Horizontale Tiefenprofile wurden mit einem Bohrer mit 10 mm Durchmesser in variierenden Segmenten und Tiefen entnommen.

5.1.6 Stratigraphische und morphologische Untersuchung von Putzoberflächen sowie Analyse der Elementzusammensetzung

Die Untersuchung von Putzoberflächen aus dem Schleswiger Dom erfolgte im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am *Opificio delle Pietre Dure* in Florenz in einer Kooperation mit Dr. Federica Innocenti und Dr. Carlo Lalli. Probenfragmente wurden zunächst in einem Polyesterharz eingegossen, und der Probenquerschnitt durch Abschleifen freigelegt. Die stratigraphische Untersuchung erfolgte mittels Lichtmikroskopie mit diffusem und UV-Licht. Anschließend wurden die Proben auf Aluminiumstempel aufgebracht und mit Graphit bedampft, um sie mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie morphologisch und die Elementzusammensetzung qualitativ zu untersuchen.^[295]

5.1.7 Ionenanalyse

Proben, deren Ionengehalte bestimmt werden sollten, wurden, sofern es sich nicht um Bohrmehlproben handelte, im Vorwege gemörsert und bei 60 °C für 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurden sie für 24 Stunden auf dem Schüttler (KS 260 basic, IKA, Deutschland) mit bidestilliertem Wasser extrahiert, bevor sie über Spritzenfilter (Celtron 30, CA-GH92, Whatman, GE Healthcare Life Sciences, Großbritannien) mit einer PorengröÙe von 0.45 µm filtriert wurden. Für Stein- und Ziegelproben wurde ein Verhältnis von 1:50 von Gesteinsmehl und Wasser gewählt, es wurden aber mindestens 12.5 g Wasser hinzugefügt. Für Putzoberflächen und Effloreszenzen wurde eine stärkere Verdünnung verwendet (1:250 und 1:10000). Die Kationen (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) und Anionen (Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-}) wurden mittels F-AAS, F-AES und IC bestimmt.

5.1.8 Interpretation von Ionengehalten mittels ECOS-Runsalt

Vor der Eingabe von Ionengehalten in das Programm *ECOS-Runsalt* wurden die Daten gemäß der folgenden Methode vorbereitet. Zunächst wurde die Ladungsbilanz B_z aus den Gesamtäquivalentkonzentrationen der Anionen (E_a) und Kationen (E_k) gemäß

$$B_z = \frac{2(E_k - E_a)}{(E_k + E_a)} \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit

$$E_a = \sum_a m_{\text{eq},a} \quad \text{und} \quad E_k = \sum_k m_{\text{eq},k} \quad \text{Gl. 5-2a und b}$$

berechnet. Die Äquivalentkonzentration m_{eq} (in $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$) berechnet sich durch Multiplikation des Betrags der Ladung z und der Molalität m des jeweiligen Ions.

Anhand der Bilanz erfolgte eine Bewertung der Ionenanalyse. Bei $|B_z| < 0.1$ wurden die Daten zur Auswertung herangezogen, und die Ionengehalte fortan in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ betrachtet.

Beim Vorliegen von Ba^{2+} , welches von *ECOS* nicht berücksichtigt werden kann, wurde der Gehalt an NO_3^- entsprechend reduziert und der Bildung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zugesprochen.

Ein vorliegender Kationenüberschuss wurde dem teilweisen Auflösen von CaCO_3 zugesprochen, von dem jedoch nur Ca^{2+} -Ionen analytisch erfasst wurden und deren Gehalt mit

$$m_{\text{Ca,korr.}} = m_{\text{Ca}} - (0.5 \cdot (E_k - E_a)) \quad \text{Gl. 5-3}$$

reduziert wurde.

Zuletzt erfolgte die rechnerische Entfernung von Gips aus dem Gemisch durch entsprechende Reduktion der SO_4^{2-} - und Ca^{2+} -Gehalte.^[137]

Die Berechnung der Kristallisationsabfolge erfolgte bei konstanter Temperatur (23, 10 oder 0 °C) in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit.

5.1.9 Kammermethode

Die Messung der Wasseraufnahme und -abgabe von Prüfkörpern und Wandbereichen im *Schwahl* erfolgte mit einer zerstörungsfreien Kammer (Abb. 5-3), deren Aufbau in Kapitel 6.4.1 dargestellt ist.

Bei der Durchführung sämtlicher Labormessungen wurde die Kammer mithilfe der Dichtungsmasse Terostat IX (Loctite, Henkel, Deutschland) auf dem entsprechenden Untergrund fixiert. Bei Untersuchungen am Objekt wurde ein auf die Abmessungen der Kammer angepasstes Stück Armaflex (Armacell Enterprise GmbH, Deutschland) zur Abdichtung verwendet.

Die Auswertung der Messungen erfolgte gemäß der folgenden Methode: Neben den gemessenen Größen der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit sind die während der Messung exponierte Fläche A (in m^2) und der Gasfluss Q_g (in $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) bekannt.

Der Feuchtefluss F in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ zwischen zu untersuchendem Objekt und Umgebung ist definiert als

$$F = \Delta f \cdot \frac{Q_g}{A} \quad \text{Gl. 5-4}$$

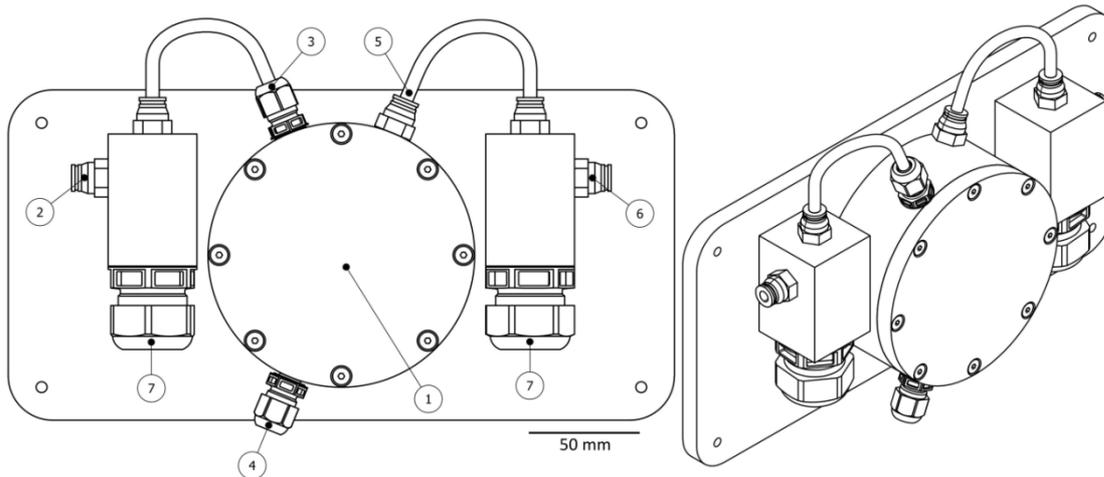


Abb. 5-3: Schematische Zeichnung der verwendeten Kammer.²

Darin ist Δf die Differenz der absoluten Luftfeuchte zwischen Kammerein- und -ausgang (f_{in} und f_{out}). Es gilt $\Delta f = f_{\text{in}} - f_{\text{out}}$, so dass im Falle der Verdunstung eine negative, bei der Wasseraufnahme hingegen eine positive Differenz resultiert. Die absolute Feuchte errechnet sich mit:

$$f = p_w M_w / RT. \quad \text{Gl. 5-5}$$

Darin sind M_w die molare Masse von Wasser ($0.0180153 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) und R die ideale Gaskonstante ($8.3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Der Wasserdampfpartialdruck p_w wurde aus der jeweils am Kammerein- und -ausgang gemessenen relativen Luftfeuchtigkeit, die gemäß Gl. 2-1 definiert ist, unter Verwendung der Sättigungsdampfdrücke $p_{w,0}$ von Wagner und Pruss^[296] berechnet.^[297]

Die Integration des zeitlichen Verlaufs des Flusses führt zu einer kumulativen Darstellung, die die insgesamt zum Zeitpunkt t transportierte Wassermenge in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ veranschaulichen kann.

5.1.10 Schädigungsversuche

Schädigungsversuche wurden jeweils in Dreifachbestimmungen mit Quadern aus Sander Sandstein ($30 \times 15 \times 15 \pm 2 \text{ mm}^3$), die aus Stangen mit den Dimensionen $400 \times 30 \times 15 \text{ mm}^3$ gesägt wurden, durchgeführt. Die Quader wurden vor den Versuchen einem Kationenaustausch mit einer Salzlösung mit dem entsprechenden Kation unterzogen. Der Austausch beinhaltete mindestens fünf Lösungswechsel und anschließendes Auswaschen überschüssigen Salzes bis zum Erreichen einer Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Sämtliche Imprägnierungen und Tränkungen wurden unter vermindertem Druck durchgeführt. Befeuchtungen mit Flüssigwasser erfolgten mit einer Eppendorf-Pipette gleichmäßig über alle Seiten der Prüfkörper. Die Wägung sämtlicher Prüfkörper, die bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden, erfolgte nach der Abkühlung auf Raumtemperatur. Während der Abkühlphase wurden sie bei $\varphi < 5 \%$ gelagert. Die Trocknung von Prüfkörpern bei Raumtemperatur erfolgte bei $\varphi < 5 \%$. Die Trocknungsphase zwischen den maximal 20

² Zeichnung zur Verfügung gestellt von Dr. Michael Niermann, Universität Hamburg, 2017.

durchgeführten Zyklen dauerte mindestens sieben Tage. Zwischen den Zyklen wurden die Prüfkörper visuell betrachtet, und ihr Zustand gravimetrisch und fotografisch dokumentiert.

5.1.11 Rauheitsanalyse

Für die Erstellung von Rauheitsprofilen und Ermittlung rauheitsbeschreibender Werte wurde jeweils eine der langen Seiten des zu untersuchenden Steins (30 mm) mit einer 100-fachen Vergrößerung unter dem optischen Mikroskop betrachtet. Unter diesen Bedingungen beträgt die laterale Auflösung $1.922 \mu\text{m}\cdot\text{px}^{-1}$. Bei einer Aufnahme von 1600 px in x - und 1200 px in y -Richtung ergibt sich pro Bild ein Bereich von $3.075 \times 2.306 \text{ mm}^2$, so dass für die Erfassung der kompletten Länge mindestens elf Einzelaufnahmen gemacht wurden. Die Tiefenschärfeszusammensetzung des Mikroskops wurde auf Basis von 50 Einzelaufnahmen in äquidistanten Abständen erstellt und als Grundlage für die Erstellung des Höhenprofils in x -Richtung verwendet. Bedingt durch die Randunschärfe der Aufnahmen wurden jeweils die ersten und die letzten 50 Datenpunkte jeden Profils vor dem Zusammensetzen der Einzelprofile entfernt. Die Ermittlung des Versatzes in x -Richtung zweier aufeinanderfolgender Profile erfolgte anhand der Kalibrierung des Mikroskops und des Ausmessens des Überlappungsbereiches an entsprechend skalierten, zu den jeweiligen Profilen gehörenden, mikroskopischen Aufnahmen. Durch Minimierung der Summe der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Verschiebungen der Profile in z -Richtung korrigiert.

Durch lineare Regression wurde eine durch das Profil verlaufende Gerade bestimmt, von der die Punkte i des Profils einen Abstand von Δz_i aufweisen. Zur Beschreibung der Oberflächenrauheit wurden die Größen des Mittenrauwerts R_z ,

$$R_z = |\Delta z_{\max} + \Delta z_{\min}|, \quad \text{Gl. 5-6}$$

und des quadratischen Mittenrauwerts R_q ,

$$R_q = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n \Delta z_i^2}, \quad \text{Gl. 5-7}$$

herangezogen. Letzterer Wert entspricht dem gemittelten Abweichungsquadrat über n Datenpunkte. R_z spiegelt den Betrag der Summe der Abweichungen des höchsten und des niedrigsten Datenpunktes des Profils von der Linie der Regression wieder.^[298]

5.1.12 Raman-Messungen

In dieser Arbeit aufgenommene Raman-Spektren wurden mit einer Integrationszeit von fünf Sekunden, fünf Co-Additionen und einer Laserleistung von 20 mW aufgezeichnet. Es wurde ein 10x-Objektiv verwendet.

5.1.13 Quecksilber- porosimetrie

Verwendete makroporöse Materialien wurden mittels Quecksilber- Porosimetrie auf ihre Porengrößenverteilung untersucht. Zuvor wurden die Materialien in Würfel mit Kantenlängen von maximal 4 mm zerkleinert und bei 105 °C getrocknet. Die Niederdruckmessung erfolgte bis zu einem Druck von 3.4 beziehungsweise 2.1 kPa, die Hochdruckmessung bis etwa 230 MPa.

5.2 Experimente im Rahmen der Untersuchungen der Wandgemälde im Schleswiger Dom

5.2.1 Probenahme im Schwahl und Probenanalyse

Die verschiedenen Probenahmestellen von Bohrmehlproben sind chronologisch in Tab. 5-1 mit den Segmenten der Tiefenprofile und einer Angabe zur Feuchtegehaltsbestimmung zusammengefasst. Details zu weiteren entnommenen Putzoberflächen oder Ausblühungen sind in Tab. 5-2 aufgeführt.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Proben auf ihre Ionengehalte untersucht. Die Ermittlung des Feuchtegehalts erfolgte durch Differenzbildung der Probenmasse vor und nach der Trocknung (24 h) bei 60 °C. Im Vorwege dieser Analysen wurden einige Putzoberflächen sowie Ausblühungen mittels optischer Mikroskopie oder Raman-Mikroskopie untersucht.

Es sei angemerkt, dass bei der Entnahme von Tiefenprofilen, bei denen zunächst die Putzoberfläche entfernt wurde, der Nullpunkt des Profils am Übergang zwischen Putz und Mauerwerk gesetzt wurde. Folglich beginnt das erste Bohrsegment bei der Darstellung von Ionen- und Feuchteprofilen bei 0 mm und setzt sich mit positiven Werten fort. Die Putzoberfläche, als auf das Mauerwerk aufgetragene Schicht, wird im Bereich zwischen -5 mm und 0 mm dargestellt. Abb. 5-4 verdeutlicht diese Definition anhand einer schematischen Darstellung des Verbundes von Putz und Mauerwerk mit der Definition des Nullpunktes und eines exemplarischen Ionenprofils.

Tab. 5-1: Übersicht über die entnommenen Bohrmehlproben im Kreuzgang des Schleswiger Doms mit Entnahmezeitpunkt, -position (Joch und Höhe h), Tiefensegmenten und Informationen über eine durchgeführte Feuchtebestimmung.

Entnahme	Joch oder Wandbereich	h / m	Feuchtebestimmung
Juni 2016	5	1.1 ^b und 2.8 ^b	ja
	12	1.0 ^b und 2.0 ^b	ja
	17	1.0 ^b und 2.0 ^b	ja
	22	1.0 ^b und 2.0 ^b	ja
September 2016	2	1.0 ^c und 2.1 ^c	ja
	5	0.40 ^d , 0.34 ^d , 2.1 ^c und 2.7 ^c	ja
Oktober 2016	2	1.0 ^c und 2.0 ^c	nein
	2	Putzbeule ^e	nein
Juni 2017	Westwand außen, rechts neben Pfeiler	2.2 ^f	ja

a: Segmentierung 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mm

b: Putzoberfläche, Segmentierung 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mm

c: Putzoberfläche, Segmentierung 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mm

d: Segmentierung 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mm

e: Putzoberfläche, Segmentierung 10, 20 mm

f: Segmentierung 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mm

Tab. 5-2: Informationen zu weiteren entnommenen Proben.

Entnahme	Art der Probe	Joch oder Wandbereich	h / m
Juni 2016	Putzoberfläche	5	1.9, 1.2
	Ausblühung	5	1.5, 1.9, 2.1
	Ausblühung	24	0.45, 0.31, 0.65
Februar 2017	Putzoberfläche*	1	1.6
	Putzoberfläche*	5	2.7

*: die Probe wurde nicht ionenanalytisch untersucht, sondern für andere Zwecke verwendet.

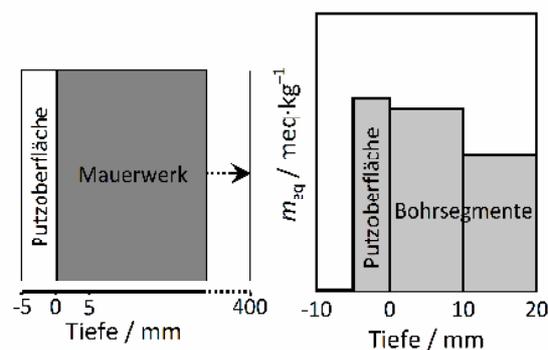


Abb. 5-4: Schematische Darstellung des Verbundes von Putz und Mauerwerk mit der Zuweisung des Nullpunktes sowie positiver (Bohrmehlproben) und negativer (Putzoberfläche) Werte der Tiefe (links) und exemplarisches Ionenprofil (rechts).

5.2.2 Berechnung der Kristallisationsabfolge

Für ausgewählte Proben der Putzoberflächen sowie Bohrmehlproben aus 5, 10 und maximal 20 mm Tiefe der Entnahmen aus Tab. 5-1 und Tab. 5-2 sowie für einige Proben aus vorherigen Beprobungen^{[258],[299],[300]} erfolgte die Berechnung der Kristallisationsabfolge in Abhängigkeit des Klimas mittels *ECOS-Runsalt* (Methode 5.1.8).

5.2.3 Untersuchung des Verhaltens hygroskopischer Salzlösungen bei Eindunstung und Kühlung

Zur Herstellung einer *Schwahl*-typischen Salzlösung wurde zunächst die Ionenzusammensetzung einer Probe aus Joch 2 (Putzoberfläche, 1 m Höhe, entnommen 2010)^[258] gemäß der in Kapitel 5.1.8 erläuterten Methode aus den Daten der Ionenanalyse^[259] ermittelt. Die erhaltenen Molalitäten der einzelnen Ionen (Tab. 5-3) wurden zur Berechnung von Molalitäten entsprechender Salze verwendet und, zur Erhöhung der Konzentration, mit dem Faktor 50 multipliziert, so dass sich die in Tab. 5-4 angegebene Lösungszusammensetzung ergab.

In einer kalorimetrischen Messung wurden 566.3 mg der Lösung mit einer Kühl- und Heizrate von 0.1 K·min⁻¹ im Temperaturbereich zwischen 25 und -90 °C untersucht. Für die Verfolgung der Kristallisation im Zuge der Eindunstung wurde ein Tropfen der Lösung mit einer Mikroliterpipette (1–2 µL) auf einem Objektträger platziert und mittels optischer Mikroskopie unter Laborbedingungen beobachtet. Nachdem keine Veränderungen mehr erkennbar waren, wurde der verbleibende Tropfen für 72 Stunden unter trockenen Bedingungen ($\varphi < 5\%$) gelagert und anschließend erneut mikroskopisch untersucht. Als Vergleich wurde eine Natriumchlorid-Lösung ($m = 2.44 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in einer Tropfenkristallisation mikroskopisch betrachtet.

5.2.4 Einfluss von Feuchtezyklen auf mit Ca(NO₃)₂-Lösung imprägnierte Kalkprüfkörper

Kalkprüfkörper der Maße 10 x 39 x 41 ($\pm 0.5 \times 0.9 \times 3$) mm³ wurden aus einem 1:1 Gemisch aus gelöschtem Kalk und Sand (Korngröße 0.04–0.15 mm, zuvor mit Wasser gewaschen und getrocknet) gefertigt. Zur Carbonatisierung wurden sie für fünf Monate ausgehärtet und zeitweise einer, mithilfe von Trockeneis generierten, erhöhten CO₂-Atmosphäre ausgesetzt. Die vorangeschrittene Carbonatisierung wurde gravimetrisch bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz verfolgt. Jeweils drei Prüfkörper wurden mit einer Calciumnitrat-Lösung ($m = 0.966, 1.29$ und $1.93 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) bei vermindertem Druck imprägniert, unter trockenen Bedingungen ($\varphi < 5\%$) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Aluminiumfolie und Gewebeklebeband flankenversiegelt. Die Zyklen wurden in einer Plexiglaskammer bei Raumtemperatur durchgeführt und starteten mit einer 14-tägigen Lagerung bei $\varphi > 85\%$, gefolgt von einer siebentägigen Trocknung bei $\varphi < 5\%$. Hohe Luftfeuchtigkeiten wurden erreicht, indem ein von einer Membranpumpe generierter Luftstrom vor Kammereintritt durch ein mit Wasser gefülltes Rohr geleitet wurde. Die Prüfkörper wurden während der zehn durchgeführten Zyklen gravimetrisch und visuell untersucht.

Tab. 5-3: Berechnete Molalitäten der Ionen einer Probe aus Joch 2 (Putzoberfläche, 1 m, entnommen 2010).

Ion	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
$m / \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	48.8	29.3	70.2	5.75	82.0	148

Tab. 5-4: Berechnete Molalitäten der Salze.

Salz	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	KNO ₃	NaCl	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.287	0.542	1.46	2.43	2.96

5.2.5 Identifizierung des gelblichen Überzugs auf den Wandmalereien

Stratigraphische und morphologische Untersuchung von Putzoberflächen sowie Analyse der Elementzusammensetzung (Methode 5.1.6):

Für die im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am *Opificio delle Pietre Dure* durchgeführten Analysen wurden drei Proben von Putzoberflächen aus dem *Schwahl* berücksichtigt (Entnahmestellen können dem Anhang entnommen werden). Eine Probe aus Joch 2 (1.0 m Höhe, entnommen im September 2016) wies keine oberflächliche Verfärbung auf. Zwei Proben aus Joch 5 (1.2 m, entnommen im Juni 2016, und 2.1 m, entnommen im September 2016) zeigten eine oberflächliche Vergilbung und wurden vor der Untersuchung keiner erneuten Gips- und Salzreduzierungsmaßnahme unterzogen. Von einigen Proben wurden mehrere Teilfragmente untersucht.

Isolierung des Materials und Analyse:

Für die Extraktion der gelben Substanz wurden 30.4 mg einer Putzprobe (Joch 5, 2.7 m Höhe, entnommen im Februar 2017) mit 20 mL Xylol für sieben Stunden unter Rühren extrahiert. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es wurden 8.4 mg eines gelblichen Öls erhalten, welches mittels IR-Spektroskopie untersucht wurde.

5.2.6 Untersuchung des Wasserabgabe- und -aufnahmeverhaltens mittels Kammermethode³

Für Messungen mit der Kammermethode wird auf die in Kapitel 5.1.9 erläuterte Methode und den in Kapitel 6.4 gezeigten Aufbau und die Funktionsweise der Kammer verwiesen.

Für die Untersuchung der Wasserabgabe wurde der Luftstrom mittels einer Silicagel-Schüttung getrocknet und über die Probe geleitet. Ein mindestens bis zur Hälfte mit Salzlösungen bekannter Konzentration (oder Wasser) gefülltes, liegendes und gewundenes Glasrohr wurde für die Befeuchtung verwendet, in dem der Luftstrom vor Kammereintritt über die Lösungen geleitet wurde. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen und die theoretischen Sättigungs- beziehungsweise Gleichgewichtsfeuchten können Tab. 5-5 entnommen werden. Zur Überprüfung der durch diese Lösungen erreichbaren relativen Luftfeuchtigkeiten wurde die Kammer auf eine nicht sorbierende Metallplatte aufgebracht, und die am Kammerein- und -ausgang gemessene Feuchte aufgezeichnet.

³ Messungen zur Optimierung der Kammer, zum Wasseraufnahme- und -abgabeverhalten von Laborprüfkörpern sowie die Auswertung zur zweiten und dritten Messkampagne am Objekt wurden von Hannah Grotian gen. Klages im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (2017) durchgeführt.

Tab. 5-5: Konzentrationen der zur Befeuchtung verwendeten Salzlösungen und deren Gleichgewichtsfeuchten bei 20 °C.

Salz	$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Gleichgewichtsfeuchte bei 20 °C / %
LiCl·H₂O ^[301]	19.6 (gesättigt bei 20 °C)	11.1
MgCl₂·6H₂O ^[14]	5.75 (gesättigt bei 20 °C)	33.1
MgCl₂ ^[14]	5.00	43.0
Mg(NO₃)₂ ^[135]	4.19	62.0
Ca(NO₃)₂ ^[200]	6.92	58.1
NaCl ^[247]	6.14 (gesättigt bei 20 °C)	75.4
NaCl ^[247]	2.50	91.3
KCl ^[15]	4.60 (gesättigt bei 20 °C)	85.0
H₂O	-	100

In Laboruntersuchungen zur Wasseraufnahme und -abgabe salzbeladener Prüfkörper wurden Platten (etwa 100 x 100 x 30 mm³) des Sander Sandsteins zunächst mit Wasser gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Je eine Platte wurde mit einer Natriumchlorid-, Natriumnitrat-, Magnesiumnitrat- sowie Magnesiumchlorid-Lösung imprägniert. Zudem wurde eine Salzmischung verwendet, deren Zusammensetzung der einer typischen Probe aus dem Kreuzgang in Schleswig entsprach (entnommen im Oktober 2016, Joch 2, 2 m Höhe, Putzoberfläche) und die im Folgenden als hygroskopische Mischung bezeichnet wird. Die Salzzusammensetzung und die Konzentrationen der weiteren Tränkungslösungen können Tab. 5-6 entnommen werden. Als Referenz wurde eine unbehandelte Steinplatte verwendet. Die vier Seitenflächen der Platten wurden mit Gewebeklebeband versiegelt, um nur einen zweidimensionalen Wasserdampftransport zu ermöglichen, und die Kammer wurde auf den Proben positioniert. Nach der 30-minütigen Befeuchtung wurden die Platten für etwa 40 Minuten getrocknet, bevor die nächste Befeuchtungslösung verwendet wurde. Begonnen wurde mit der Lösung mit der geringsten Gleichgewichtsfeuchte aus Tab. 5-5 (gesättigte MgCl₂·6H₂O-Lösung, LiCl·H₂O-Lösung wurde nur bei der Messung eines der Prüfkörper verwendet), jeweils gefolgt von der mit der nächsthöheren, so dass zuletzt reines Wasser verwendet wurde. Nahezu alle Messungen erfolgten in einer Dreifachbestimmung.^[302]

Im Falle von Trocknungskurven, die ein lokales Minimum aufwiesen, wurden sie mithilfe eines Gauss-Fits angepasst, und der x- und y-Wert des Minimums ermittelt.

Bei den Messungen am Objekt wurde lediglich die Trocknung betrachtet. In einer ersten Messkampagne wurden Kammermessungen in vier verschiedenen stark betroffenen Positionen im fünften Joch durchgeführt (Abb. 6-33). Vergleichende Messungen erfolgten in verschiedenen Bereichen in Joch 1 (Abb. 6-34). In beiden Messkampagnen wurden in den meisten Fällen Mehrfachbestimmungen durchgeführt.^{[297],[302]}

Tab. 5-6: Konzentrationen der Tränkungslösungen und Zusammensetzung der hygroskopischen Salzmischung.

Salzlösung	NaCl	NaNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	MgCl ₂	hygroskopische Mischung
<i>m</i> / mol·kg ⁻¹	6.14	5.17	2.36	5.77	Ca(NO ₃) ₂ : 1.70 MgCl ₂ : 0.481 CaCl ₂ : 0.0943 KNO ₃ : 0.987 NaCl: 1.41

Eine weitere Kampagne verlief begleitend zu Reinigungsversuchen in Testfeldern in Joch 5, jeweils vor und nach der Kompressenbehandlung in einer Doppelbestimmung. Die unterschiedlichen Reinigungsmethoden, die von den Restauratoren angewendet wurden, können Tab. 6-2 in Kapitel 6.4.3 entnommen werden.^[303]

Die Bestimmung des Volumenstroms erfolgte in Labormessungen unmittelbar während der Messung nach Kammeraustritt. Im Falle der Messungen am Objekt wurde der Volumenstrom nach Durchströmen des Trockenrohrs aus einer Zehnfachbestimmung gemittelt und für die Auswertung verwendet.

5.3 Modellierung binärer, ternärer und quaternärer Systeme

5.3.1 Das binäre System Ba(NO₃)₂-H₂O

Für die Parametrisierung des binären Systems Ba(NO₃)₂-H₂O wurden zunächst die in einer Literaturrecherche ermittelten Daten zu osmotischen Koeffizienten (aus isopiesticen Daten, Gefrier- und Siedepunkten sowie Dampfdrücken), Wärmekapazitäten und Verdünnungswärmen kritisch bewertet, so dass eine Auswahl der in den Berechnungen zu verwendenden Werte erfolgte (Tab. 7-1).

Isopiestic Daten wurden unter Verwendung der aktuellsten Werte für den Referenzelektrolyten in osmotische Koeffizienten umgerechnet. Aus Ergebnissen von Dampfdruckmessungen wurden über die Beziehung von Wasseraktivität und Dampfdruck von Rard und Platford,^[134] folglich unter Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens von Wasserdampf, osmotische Koeffizienten erhalten. Siedepunkte (T_b) wurden mithilfe der Dampfdrücke von reinem Wasser bei der Siedetemperatur und dem bei der Messung herrschenden Absolutdruck unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Fugazität und Druck^[134] in osmotische Koeffizienten umgerechnet. Der Wert des verwendeten Absolutdrucks entsprach 0.1 MPa oder dem in der jeweiligen Arbeit angegebenen Druck. Die Umrechnung von Gefrierpunkten (T_f) erfolgte mit der Gleichung von Klotz und Rosenberg.^[304] Anschließend erfolgte eine kritische Evaluation der Daten hinsichtlich ihrer Konsistenz.

Die Berechnung der Wärmekapazität aus Literaturdaten erfolgte mit der Gleichung:

$$\phi C_p = c_{p,s}M + \frac{1000(c_{p,s} - c_{p,w})}{m} \quad \text{Gl. 5-8}$$

Es sind $c_{p,s}$ und $c_{p,w}$ die Wärmekapazitäten der Lösung und reinen Wassers. Wärmekapazitäten reinen Wassers wurden nach Wagner und Pruss, sowohl bei 0.1 als auch bei 0.35 MPa,^[136] berechnet.

Jedem im Fit verwendeten Wert wurde entweder ein in der Literatur angegebener oder ein geschätzter Fehler (σ_{exp} und σ_{est}) zugesprochen, der bei der nachfolgenden Auswertung zur Gewichtung der Daten verwendet wurde.

Die Pitzer-Gleichungen für ϕ , ϕ_L und ϕC_p wurden mit der Methode der gewichteten kleinsten Fehlerquadrate simultan angepasst, und die für eine gute Anpassung experimenteller Daten benötigten Parameter ausgewählt. Neben der Gewichtung über die Fehler σ_{exp} und σ_{est} erfolgte eine relative Gewichtung der unterschiedlichen Datentypen ϕ , ϕ_L und ϕC_p , um eine vergleichbare Einflussnahme der numerischen Daten, die sich je nach Typ in der Größe stark unterscheiden, auf den Fit zu erlangen. Es wurden die Pitzer-Gleichungen in ihrer ursprünglichen Form verwendet, mit dem von Pitzer angegebenen Wert von $2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ für α_1 und den Wechselwirkungsparametern $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ sowie C^ϕ . Die Debye-Hückel-Parameter A_ϕ , A_L und A_j wurden nach Archer und Wang^[128] berechnet.

Die Temperaturabhängigkeit von \bar{C}_p° , der partiellen molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung (vgl. Kapitel 2.5), wurde durch das Polynom

$$\bar{C}_p^\circ = p_1 + \frac{p_2 T_0^2}{T^2} + \frac{p_3 T_0}{T} + \frac{p_4 T}{T_0} + \frac{p_5 T^2}{T_0^2} \quad \text{Gl. 5-9}$$

angepasst, jene von $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ sowie C^ϕ durch das Polynom mit den Koeffizienten q_1 bis q_6 aus Gl. 2-41.

Mithilfe der erhaltenen Pitzer-Gleichungen wurden die Aktivitätskoeffizienten und daraus der Logarithmus des Löslichkeitsprodukts für in der Literatur angegebene Löslichkeitsdaten berechnet. Eine temperaturabhängige Anpassung von $\ln K$ erfolgte mit dem Polynom aus Gl. 2-41. Das Löslichkeitsdiagramm wurde daraufhin durch Berechnung der Löslichkeit anhand der Werte von $\ln K$ des resultierten Fits erhalten. Für die Erstellung des Phasendiagramms wurden die Wasseraktivitäten von gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mit Gl. 2-18 berechnet.

5.3.2 Modellierung ternärer Systeme

Es wurden die folgenden ternären Mischungen betrachtet: $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Die ternäre Parametrisierung der Mischungsparameter erfolgte zunächst isotherm durch empirische Anpassung von θ_{ij}

und ψ_{ijk} an Literaturdaten der Löslichkeiten in diesen Systemen bei verschiedenen bauwerksrelevanten Temperaturen. Die jeweils isotherm festgelegten Parameter wurden dazu in den Gleichungen des Pitzer-Modells (Gl. 2-31 und Gl. 2-32) verwendet. In einer iterativen Berechnung wurde, angefangen bei einer gegebenen Ausgangskonzentration, zunächst die Sättigungskonzentration in Bezug auf die erste berücksichtigte Phase unter Änderung der Konzentration der zweiten Phase berechnet. Diese Berechnung für den Zweig der ersten Phase wurde unter der Bedingung, dass das Löslichkeitsprodukt dem Ionenaktivitätsprodukt entspricht (entspricht einer gesättigten Lösung), so lange fortgesetzt, bis diese nicht mehr erfüllt wurde. Anschließend wurde entsprechend der Zweig der zweiten Phase berechnet, so dass die Lösung am Schnittpunkt beider Kurven (dem invarianten Punkt) in Bezug auf beide Phasen gesättigt ist.

Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der Parameter durch das Polynom

$$\theta \text{ oder } \psi(T) = q_1 + q_2 \cdot \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T_R} \right) + q_3 \cdot \ln(T - T_R) + q_4 \cdot \left(\frac{T - T_R}{T_0} \right) \quad \text{Gl. 5-10}$$

angepasst.

Im Falle des Bariumnitrats wurden die in dieser Arbeit bestimmten binäre Wechselwirkungsparameter und Koeffizienten zur temperaturabhängigen Berechnung von $\ln K$ verwendet (Kapitel 7.1 und 7.2). Für die anderen binären Systeme wurden bereits bekannte Parameter beziehungsweise Koeffizienten eingesetzt ($\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$,^{[15],[135]} $\text{NaCl-H}_2\text{O}$,^[247] Gleichungen des Systems $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ beruhen auf Gleichungen von Holmes et al.^{[305],[306]} und wurden für die benötigten Temperaturen an die in dieser Arbeit verwendeten Gleichungen angepasst und so optimiert, dass eine Extrapolation zu Konzentrationen oberhalb der Sättigung möglich ist (Details sind zu finden in^[307]); für die Systeme $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden Parameter von Steiger^[200] verwendet). Auch bei einigen ternären Wechselwirkungsparametern konnte auf Literaturdaten zurückgegriffen werden. Die Wasseraktivitäten der gemischten Lösungen wurden mit Gl. 2-18 berechnet.

5.3.3 Modellierung der quaternären reziproken Systeme

Die Löslichkeiten in Systemen mit vier Ionen und Wasser wurden für drei Systeme berechnet: $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$. Für die Vorhersage wurden die Koeffizienten zur temperaturabhängigen Berechnung von $\ln K$ verwendet, die auch in der Berechnung der ternären Systeme angewendet wurden. Entsprechende Koeffizienten für das Doppelsalz $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stammten von Steiger.^[200] Als ternäre Wechselwirkungsparameter wurden, wenn nicht anders angegeben (vgl. Tab. 7-8), Werte verwendet, die aus den Berechnungen aus Kapitel 5.3.2 (Ergebnisse in Kapitel 7.3) hervorgingen.

Als Ausgangspunkte dienten jeweils die invarianten Punkte der beteiligten ternären Randsysteme. Die Konzentration des vierten und nicht am invarianten Punkt beteiligten Ions wurde schrittweise erhöht, und die Konzentrationen der anderen drei Ionen in einer iterativen

Anpassung so verändert, dass die Lösung weiterhin in Bezug auf die Phasen des invarianten Punktes gesättigt war. Eine solche Gleichgewichtskurve wurde solange berechnet, bis auch Sättigung in Bezug auf eine dritte Phase erreicht wurde. Das Vorgehen ähnelt dem aus Abschnitt 5.3.2, nur dass eine weitere Nebenbedingung erfüllt sein muss: die Sättigung in Bezug auf eine zweite Phase. Zur Berechnung der Phasengrenzen, die zwei invariante Punkte im Inneren des Systems verbinden, wurde ähnlich verfahren. Ausgehend von einem der Punkte wurde die Konzentration eines Ions erhöht. Durch iterative Anpassung wurden die Konzentrationen der anderen Ionen berechnet, so dass die Lösung in Bezug auf die beiden Phasen gesättigt war, deren Sättigung auch an den beiden zu verbindenden invarianten Punkten gegeben ist. Die zu den jeweiligen Sättigungskonzentrationen gehörenden Wasseraktivitäten wurden mit Gl. 2-18 berechnet.

5.4 Untersuchungen zum Schadenspotenzial von Nitratsalzen und zur Übersättigung ihrer Lösungen

5.4.1 Schädigungsversuche

Die Schädigungsversuche mit KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sowie $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wurden gemäß Methode 5.1.10 durchgeführt. Der Ionenaustausch erfolgte mit einer 1-molalen, im Falle von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit einer 0.3-molalen, Salzlösung. Nach dem Ionenaustausch und anschließender Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C wurde das Leergewicht ermittelt. Von einigen Prüfkörpern wurden nach Beendigung der Zyklen Ionenprofile und, im Falle der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen, Rauheitsprofile erstellt. Weitere Angaben, wie Konzentrationen der Tränkungslösungen, können dem Anhang entnommen werden.

Modifizierter Salzsprengtest:

In den an den klassischen Salzsprengtest (RILEM PEM-25^[83] und DIN EN 12370^[82]) angelehnten Zyklen wurden die Prüfkörper mit einer gesättigten Salzlösung (s. Anhang) imprägniert. Eine Gruppe wurde bei 105 °C getrocknet, eine weitere bei Raumtemperatur. Jeweils drei Referenzproben wurden bei den gleichen Bedingungen getrocknet, jedoch nur mit Wasser behandelt. Vergleichend zur Schädigungswirkung der Nitratsalze wurde dieser Versuch auf analoge Weise auch mit Na_2SO_4 durchgeführt.

Nach Beendigung der Zyklen wurde die Oberfläche zweier Prüfkörper, die mit KNO_3 -Lösung behandelt und bei Raumtemperatur getrocknet wurden, mittels Raman-Spektroskopie untersucht (Methode 5.1.12).

Befeuchtungs-/Trocknungszyklen:

Vor Beginn dieser Zyklen wurden die Prüfkörper durch (wiederholte) Tränkungen mit Salzlösungen verschiedener Konzentrationen zunächst mit variierenden Salzgehalten beladen, bis zur

Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet, und die aufgenommene Salzmenge ermittelt. Lediglich die mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung imprägnierten Steine wurden abweichend auch bei Raumtemperatur getrocknet. Die für die Flüssigwasserbefeuchtung benötigte Wassermenge wurde für jeden Prüfkörper individuell berechnet. Betrachtet wurden die theoretisch zur vollständigen Auflösung des Salzes benötigte Wassermenge sowie das maximal im Prüfkörper zur Verfügung stehende Porenvolumen abzüglich des Volumens, das durch das aufgenommene Salz eingenommen wurde. Es wurde eine maximale Wassermenge definiert (750, 850 beziehungsweise 1000 μL , vgl. Anhang), die für die Befeuchtung des Prüfkörpers mit der jeweils höchsten Salzbeladung verwendet wurde. Mit dem erhaltenen Faktor aus maximaler und theoretisch benötigter Wassermenge wurden die jeweiligen Mengen für die anderen Prüfkörper ermittelt. Die für jedes untersuchte Salz mitgeführten, salzfreien Referenzproben wurden mit der gleichen Wassermenge befeuchtet wie der Prüfkörper mit der geringsten Salzbeladung. Anschließend erfolgte die Trocknung bei Raumtemperatur. Bei Salzen mit mehreren möglichen Hydratstufen wurden vor den Schädigungszyklen Proben der Salze bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C und für sieben Tage bei Raumtemperatur und $\varphi < 5 \%$ getrocknet, und die Massenabnahme gravimetrisch verfolgt.

Jeweils ein Prüfkörper der Kaliumnitrat-Gruppen wurde für zehn weitere Zyklen mit der maximal verwendeten Wassermenge (850 μL) befeuchtet. Zusätzlich wurden Befeuchtungs-/Trocknungszyklen exemplarisch mit NaCl durchgeführt.

5.4.1.1 Ionenprofile

Je nach Stabilität und Zustand der Proben wurden Ionenprofile von je einem Prüfkörper pro Gruppe der Salzsprengtests sowie von einem aus der Gruppe mit der höchsten und der niedrigsten Beladung der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen angefertigt. Die horizontale und vertikale Ionenverteilung wurde anhand der in Abb. 5-5 gezeigten Profile untersucht. Es wurden die Ober- und Unterseite sowie die Seitenflächen der Prüfkörper unterschieden. In zwei Stufen wurden jeweils 2 mm der Flächen abgetrennt. Die von den Seitenflächen abgetragenen Proben wurden jeweils vereinigt. Der zurückbleibende Kern wurde in drei gleichgroße Fragmente von etwa 7 mm Höhe unterteilt, so dass maximal insgesamt neun Proben pro Prüfkörper erhalten wurden. Im Falle starker Effloreszenzbildung wurden diese vor der Profilerstellung entfernt. Die Analyse enthaltener Ionen in den Proben erfolgte gemäß der Methode 5.1.7. Für das Zusammensetzen des horizontalen Profils wurden die Werte der drei Kernfragmente gemittelt. Im vertikalen Profil wurden lediglich die Ober- und Unterseiten sowie die drei Kernfragmente berücksichtigt.

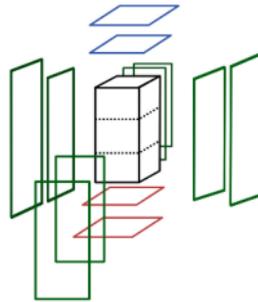


Abb. 5-5: Schema zur Erstellung der Ionenprofile in jeweils zwei Schichten (Dicke 2 mm) der Ober- (blau) und Unterseite (rot) und den Seitenflächen (grün) sowie drei gleich großen Fragmenten des verbleibenden Kerns (schwarz).

5.4.1.2 Rauheitsprofile

Rauheitsprofile und entsprechende, das Höhenprofil beschreibende Größen wurden für je einen Prüfkörper pro Gruppe aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen gemäß Methode 5.1.11 ermittelt. Drei unbehandelte Steine (Referenzproben) wurden ebenfalls untersucht, und das Profil sowie die Werte von R_q und R_z bestimmt und anschließend gemittelt. Abschüssige Kanten und Bildbereiche neben den Proben auf der ersten und der letzten Aufnahme wurden nach Erstellung des Gesamtprofils entfernt. Die Berechnung von R_q und R_z erfolgte ebenfalls ohne Berücksichtigung dieser Bereiche.

5.4.2 Tropfenkristallisation mit KNO_3 -Lösungen

Tropfenkristallisationen mit KNO_3 -Lösungen wurden Raman-spektroskopisch begleitet (Methode 5.1.12). Es wurden Lösungstropfen (etwa $20 \mu\text{L}$) auf zuvor in Wasserstoffperoxid (H_2O_2) gelagerte Objektträger aufgebracht und bei Raumtemperatur oder bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet (Trocknung a). Nach vollständiger Trocknung erfolgte eine erneute Befeuchtung mit einer KNO_3 -Lösung und anschließende Eindunstung (Trocknung b). Die Trocknung bei Raumtemperatur erfolgte direkt unter dem Raman-Mikroskop, so dass Spektren während der Eindunstung aufgenommen wurden. Ferner wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Tab. 5-7 fasst die zur Untersuchung der Bedingungen für eine bevorzugte Bildung von $\gamma\text{-KNO}_3$ eingesetzten Lösungskonzentrationen und zugehörige Sättigungstemperaturen der Ausgangs- und Befeuchtungslösungen sowie die Temperaturen während der Trocknungen a und b zusammen.⁴

⁴ Experimente wurden von Jana Struck im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit durchgeführt (2018).

Tab. 5-7: Verschiedene Parameter der Tropfenkristallisationen mit KNO_3 -Lösungen mit Konzentrationen der Start- und Befeuchtungslösungen m_{start} und m_{wetting} sowie Temperaturen bei Trocknung a und b $T_{\text{drying,a}}$ und $T_{\text{drying,b}}$.

Tropfenkristallisation	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} / ^\circ\text{C}$)	$T_{\text{drying,a}} /$ $^\circ\text{C}$	Befeuchtung	$m_{\text{wetting}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} / ^\circ\text{C}$)	$T_{\text{drying,b}}$ $/ ^\circ\text{C}$
TK-1a	6.24 (40)	105	TK-1b	3.11 (20)	RT
TK-2a	3.11 (20)	105	TK-2b	3.11 (20)	RT
TK-3a	3.11 (20)	105	TK-3b	3.11 (20)	105
TK-4a	6.24 (40)	RT	TK-4b	3.11 (20)	RT
TK-5a	3.11 (20)	RT	TK-5b	3.11 (20)	RT
TK-6a	2.55 (15)	RT	TK-6b	2.55 (15)	RT

5.4.3 Kalorimeter-Messungen

Kalorimetrische Messungen wurden mit reinen und gemischten Salzlösungen sowie Salzlösungen in porösen Trägermaterialien, in vielen Fällen in Mehrfachbestimmungen, durchgeführt.⁵ Proben wurden in Glasinlets in die Probenzellen eingebracht. Die Messungen starteten mit der Equilibrierung der Temperatur der Proben- und Referenzzelle auf 25 °C, bevor die Kühlung maximal bis zu einer Temperatur von -60 °C erfolgte. Nach einer Haltezeit bei der Minimaltemperatur (mindestens 60 Minuten) wurde die Probe erneut auf 25 °C erwärmt. Ein typisches Temperaturprofil ist in Abb. 5-6 gezeigt. Für die reinen Salzlösungen fasst Tab. 5-8 Lösungskonzentrationen und entsprechende Sättigungstemperaturen, Kühlraten sowie Informationen zu eventuell vorher durchgeführten Filtrationen und zu Lösungsvolumina zusammen. Es wurden überwiegend Kühlraten von 0.1 K·min⁻¹ oder 0.05 K·min⁻¹ verwendet. Das Aufheizen erfolgte in den meisten Fällen mit einer höheren Rate (0.5–1 K·min⁻¹). Für die Filtration, die unmittelbar vor der Messung der Lösung erfolgte, wurden Spritzenfilter verwendet (0.20 µm, Anotop 10 und 0.45 µm, Celtron 30, CAGF93, Whatman, GE Healthcare Life Sciences, Großbritannien). Zudem wurden die in Tab. 5-9 aufgeführten gemischten Lösungen untersucht. Diese wurden stets vor der Messung filtriert (0.20 µm), und das Lösungsvolumen von 1.0 mL mit einer Kühlrate von 0.05 K·min⁻¹ untersucht. Die Referenzzelle wurde jeweils mit einem leeren Glasinlet bestückt.

Verwendete poröse Materialien waren Sander und Obernkirchner Sandstein, Krensheimer Muschelkalk, Glasfritten und mesoporöse Silica (SBA-15). Bis auf SBA-15 wurden die Rohmaterialien mit Wasser gewaschen, bei 105 °C getrocknet und in Bruchstücke mit maximal 4 mm Kantenlänge zerteilt. Die Imprägnierung erfolgte bei vermindertem Druck im stationären Vakuum, überschüssige Salzlösung wurde im Anschluss vorsichtig von den Proben entfernt. Im Falle des pulverförmigen SBA-15 wurde die zuvor eingewogene Probe direkt mit der Salzlösung versetzt und bei vermindertem Druck imprägniert. Das Lösungsvolumen entsprach dem doppelten Porenvolumen. Zur Imprägnierung wurden Lösungen mit den in Tab. 5-8 gelisteten Konzentrationen

⁵ Fünf der Messungen von reinen KNO_3 -Lösungen und zwei der Messungen von KNO_3 -Lösungen im Obernkirchner Sandstein wurden von Jana Struck im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit (2018) durchgeführt.

verwendet. Im Falle von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wurden zudem Lösungen mit $6.79 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $6.42 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ untersucht. Einwaagen der Trägermaterialien variierten für den Sander Sandstein zwischen 1.5 g und 2.3 g, für den Obernkirchner Sandstein zwischen 1.3 g und 2.9 g und für die Glasfritten zwischen 0.64 g und 0.83 g. Untersuchungen mit dem Krensheimer Muschelkalk und SBA-15 erfolgten nur mit KNO_3 -Lösung ($m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) mit Einwaagen von 1.29 g beziehungsweise 0.166 g. Gemessen wurde mit Kühlraten von $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

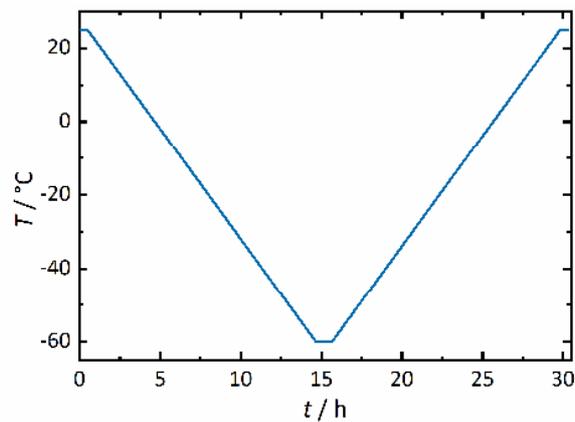


Abb. 5-6: Typisches Temperaturprofil bei kalorimetrischen Messungen.

Tab. 5-8: Untersuchte Lösungskonzentrationen m und Sättigungstemperaturen T_{sat} , verwendete Kühlraten r_K , Angabe zu Filtration (Porengröße $0.20 \mu\text{m}$) und Größenbereich der verwendeten Lösungsvolumina $V_{\text{Lösung}}$ der reinen Salzlösungen bei den kalorimetrischen Messungen.

Salz	$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} / ^\circ\text{C}$)	$r_K / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	Filtration	$V_{\text{Lösung}} / \text{mL}$
KNO_3	3.75 (25)	0.03	unfiltriert und filtriert	überwiegend 1.0 und 1.5, wenig <1.0 und >1.5
	3.11 (20)			
	2.55 (15)			
	2.07 (10)			
	1.66 (5)			
	1.31 (0)			
	1.00 (-)			
NaNO_3	10.8 (25)	0.05	überwiegend filtriert	>1.0
	10.3 (20)			
	9.87 (15)			
	9.45 (10)			
	8.98 (5)			
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	8.56 (0)	0.05	überwiegend filtriert	>1.0, überwiegend 2.5
	4.88 (25)			
	4.73 (20)			
	4.58 (15)			
	4.45 (10)			
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4.33 (5)	0.1	unfiltriert	>1.0
	4.21 (0)			
	7.73 (20)			
	0.388 (25)			
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.316 (17)	0.1	filtriert	0.80 und >2.0
NaCl	6.11	0.05	filtriert	1.5

Tab. 5-9: Mittels Kalorimetrie untersuchte Lösungsmischungen, mit dem Stoffmengenanteil x an KNO_3 , der relativen Zusammensetzung r. Z. und der Gesamtkonzentration m_{gesamt} .

Bezeichnung (Mischung)	$x(\text{KNO}_3)$	r. Z. ($m_{\text{gesamt}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
KNMN (KNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)	0.789	1:0.25 (3.01)
	0.806	1:0.25 (2.58)
	0.668	1:0.5 (3.01)
	0.665	1:0.5 (1.50)
	0.500	1:1 (3.00)
	0.500	1:1 (2.00)
	0.333	1:2 (3.00)
KNN (KNO_3 und NaCl)	0.201	1:4 (3.00)
	0.750	1:0.33 (4.00)
	0.702	1:0.43 (4.03)
	0.703	1:0.43 (4.28)
	0.498	1:1 (4.02)
NNKN (NaNO_3 und KNO_3)	0.498	1:1 (6.00)
	0.243	1:3 (4.06)
	0.335	1:0.5 (5.97)
	0.498	1:1 (6.02)
	0.498	1:1 (4.97)
	0.601	1:1.5 (5.01)

Für die Berechnung der Übersättigung wurde die detektierte Onset-Temperatur (T_{on}) verwendet. Lediglich im Falle der Untersuchung mit SBA-15 wurde das Peak-Maximum für die Auswertung herangezogen.^[308] Die Bestimmung von T_{on} (und T_{max}) erfolgte mit der Software Calisto Processing (Setaram Instrumentation, Frankreich, Version 1.43). Bei Signalen, die eine sehr geringe Steigung aufwiesen oder sich direkt an ein weiteres größeres Signal anschlossen, war die Auswertung mit Calisto teilweise nicht möglich. In solchen Fällen wurde T_{on} manuell über die Bestimmung der Tangente des Wendepunktes und ihres Schnittpunktes mit der Basislinie mithilfe der Software OriginPro (Version 2019b, OriginLab Corporation, Massachusetts) ermittelt.

Zunächst wurden die Löslichkeit und der Logarithmus des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes $\ln K$ des entsprechenden Salzes bei der ermittelten Onset-Temperatur mit vorhandenen Modellen^{[15],[135],[200],[247],[307]} berechnet. Ebenso wurde der Logarithmus des Ionenaktivitätsproduktes $\ln Q$ der Lösung bei T_{on} und der Ausgangskonzentration der Lösung berechnet, so dass die Übersättigung über Gl. 2-12 berechnet werden konnte. Die Berechnung des Kristallisationsdrucks erfolgte anhand von Gl. 2-6 unter Verwendung von T_{on} .

Durch Integration der Signale der Kristallisation und des Gefrierens wurden die entsprechenden Wärmemengen in $\text{J}\cdot\text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$ mithilfe der Software Calisto Processing erhalten. Die Kristallisationsenthalpie ΔH_{cr} konnte darüber wie folgt abgeschätzt werden: Unter Berücksichtigung der Ausgangs- und der Sättigungskonzentration der betrachteten Phase (in Gewichtsprozent, Gew.%) bei T_{on} des Gefriersignals, wurde die zur Wärmemenge des Kristallisationssignals gehörende, auskristallisierte Salzmenge ermittelt. Darüber wiederum wurde die Wärmemenge in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Bei nur einem gemeinsamen Signal für Kristallisation und Gefrieren wurde zunächst der durch das Gefrieren von Eis verursachte Beitrag zur Wärmemenge des Signals berechnet. Die verbleibende Differenz zur ermittelten Wärmemenge wurde der Kristallisation des Salzes zugeordnet. Als Wert der Schmelzenthalpie des Wassers wurden $333.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[309] verwendet. Im Falle imprägnierter Materialien wurde entsprechend der Anteil der Salzlösung an der Gesamtprobe berücksichtigt.

5.4.4 Verdunstungsexperimente

Unterschieden werden mikroskopische Untersuchungen von mit Salzlösungen gefüllten, zylindrischen Kapillaren und die gravimetrische Untersuchung der Verdunstung bei kontrollierter relativer Luftfeuchtigkeit.

Für die Kapillarexperimente wurden mit filtrierten Salzlösungen (Spritzenfilter $0.20 \mu\text{m}$, s.o.) gefüllte Glaskapillaren zweier verschiedener Durchmesser (0.75 ± 0.01 und $0.39 \pm 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$) unter dem optischen Mikroskop mit $20\times$ -Vergrößerung in Mehrfachbestimmungen betrachtet. Während der Messungen wurde das Klima in unmittelbarer Umgebung des Mikroskops mit φ/T -Sensoren aufgezeichnet. Für Kalium-, Natrium- und Calciumnitrat- sowie Natriumchlorid-Lösungen wurde jeweils nur eine Lösungskonzentration betrachtet ($T_{\text{sat}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$), für Magnesiumnitrat wurden mehrere Konzentrationen untersucht. Zudem wurden Mischungen aus Kalium- und Natriumnitrat, Kalium- und Magnesiumnitrat sowie Kaliumnitrat und Natriumchlorid untersucht. Tab. 5-10 fasst die verwendeten Lösungskonzentrationen zusammen.

Tab. 5-10: Startkonzentrationen m_{start} der in den Kapillarexperimenten untersuchten Salzlösungen. Bei den Mischungen ist die Konzentration des im Mischungsnamen zuerst angegebenen Salzes als erstes genannt.

Salz	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
KNO₃	2.07
NaNO₃	9.45
NaCl	6.11
	4.88
	4.73
Mg(NO₃)₂	4.58
	4.46
	4.45
	4.33
Ca(NO₃)₂	7.73
KNMN (KNO₃ und Mg(NO₃)₂)	1.00 und 2.00
	2.40 und 0.607
	2.01 und 1.00
KNN (KNO₃ und NaCl)	3.00 und 1.00
	2.00 und 2.02
NNKN (NaNO₃ und KNO₃)	3.01 und 2.00
	2.48 und 2.49

Die zeitliche Veränderung der Flüssigkeitssäule wurde durch fotografische Aufnahmen der Kapillaren in einem zeitlichen Abstand von 30 Minuten, bis zur Bildung eines erkennbaren Kristalls, ermöglicht. Die Höhe der Flüssigkeitssäule zu Beginn (h_{start}) und im letzten Bild ohne erkennbare Kristalle (h_{ende}) wurde ausgemessen. Für die Betrachtung der Konzentrationsänderung anhand der Volumenabnahme in der Kapillare wurde die molare Startkonzentration c_{start} der Lösung aus der molalen Startkonzentration m_{start} berechnet:

$$c_{\text{start}} = \frac{m_{\text{start}} \cdot \rho_{\text{s,start}} \cdot 1000}{M_{\text{salz}} \cdot m_{\text{start}} + 1000} \quad \text{Gl. 5-11}$$

Es sind $\rho_{\text{s,start}}$ die Dichte der zu Versuchsbeginn vorliegenden Lösung und M_{salz} die molare Masse des entsprechenden Salzes. Dichten wurden mit volumetrischen Pitzer-Gleichungen^{[200],[310],[311]} für die entsprechenden Temperaturen ermittelt. Die Dichte von Wasser wurde mit der Gleichung von Kell^[312] berechnet. Die molare Konzentration am Ende der Untersuchung, c_e , berechnet sich mit:

$$c_e = \frac{c_{\text{start}} \cdot h_{\text{start}}}{h_{\text{ende}}} \quad \text{Gl. 5-12}$$

Die Übersättigung und der Kristallisationsdruck wurden mit Gl. 2-12 und Gl. 2-6 für die durchschnittlich während der Untersuchung vorliegende Temperatur berechnet. Die Berechnung der Übersättigung bei der minimalen und maximalen Temperatur erfolgte teilweise für die Angabe von Fehlerbalken.

Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der verdunsteten Wassermenge, der Molalität und letztlich der Übersättigung wurde die Länge der Flüssigkeitssäule zu verschiedenen Zeitpunkten (h_t) exemplarisch für einige Kapillaren bestimmt, und die zugehörige Konzentration ebenfalls über die Gl. 5-11 und Gl. 5-12 berechnet. Die Indizes von h_{ende} , c_e , $\rho_{\text{s,e}}$ und m_{ende} ändern sich dann für den Zeitpunkt t der Messung zu h_t , c_t , $\rho_{\text{s,t}}$ und m_t .

Ebenfalls exemplarisch erfolgte diese Auswertung auch mit einer genaueren Berechnung des Lösungsvolumens in der Kapillare. Das Lösungsvolumen wurde dafür als Summe des zylindrischen Teils mit der Höhe h_t und des sich an den Menisken die Kapillarwand hochziehenden Volumens berechnet (s. Abb. 5-7). Letzteres wird dazu als Differenz des Volumens eines Zylinders und eines Kugelsegments betrachtet. Dieses zusätzliche, in den vereinfachten Berechnungen vernachlässigte, Volumen V_{add} kann gemäß

$$V_{\text{add}} = \pi y r^2 - \frac{\pi}{6} y (3r^2 + y^2) \quad \text{Gl. 5-13}$$

berechnet werden, so dass sich für den korrigierten Abstand zwischen den Enden der Flüssigkeitssäule h'_t

$$h'_t = h_t + \frac{2V_{\text{add}}}{\pi r^2} \quad \text{Gl. 5-14}$$

ergibt.^[252]

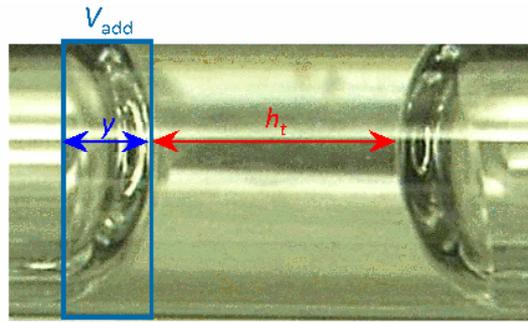


Abb. 5-7: Veranschaulichung zur genaueren Berechnung des Lösungsvolumens in der Kapillare. Das Lösungsvolumen setzt sich aus dem zylindrischen Teil der Flüssigkeitssäule der Höhe h_t und einem weiteren Teil V_{add} , der aus der Differenz des Volumens eines Zylinders der Höhe y und einem Kugelsegment mit dem Radius der Kapillare r resultiert, zusammen.^[252]

In den Gleichungen sind r der Radius der Kapillare und y die Höhe des kugelförmigen Teilsegments, folglich die Länge zwischen Minimum und Maximum des Meniskus, die für die Berücksichtigung der seitlichen Meniskenanteile außerhalb der zylindrischen Flüssigkeitssäule betrachtet wird.^[252] Der Wert von y wurde aus Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten ermittelt, und der Mittelwert bestimmt.

Für einige Kapillaren wurde exemplarisch die Peclet-Zahl mit Gl. 2-13 berechnet (s. auch Kapitel 2.4). Dafür wurden die Länge der Flüssigkeitssäule h_t und der Abstand zwischen dem Minimum des Meniskus, an dem die Verdunstung vorrangig erfolgte, und dem Kapillarausgang z_0 in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Werte für δ (0.1 mm), D ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) und ρ_g ($0.00119 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) waren für alle Berechnungen gleich.^[122] D_s , ρ_s , ε_e und ε_∞ variierten je nach Salzlösung und gegebenenfalls -konzentration beziehungsweise dem herrschenden Umgebungsklima für die einzelnen Berechnungen.

Eine gravimetrische Verfolgung der Verdunstung zur Bestimmung der Übersättigung erfolgte lediglich mit Lösungen des Magnesium- und Calciumnitrats. Der Messaufbau beinhaltet eine auf einer Waage positionierte Messkammer, in der die relative Luftfeuchtigkeit über einen Feuchtegenerator generiert und über einen φ/T -Sensor im Zentrum der Kammer kontrolliert und aufgezeichnet wird, so dass lediglich die Temperatur durch Umgebungseinflüsse variiert. In den Versuchen wurden das Klima und die Masse minütlich aufgezeichnet. Die filtrierten Lösungen (Spritzenfilter 0.20 und 0.45 μm , s.o.) wurden in Schalen ($d = 29 \text{ mm}$) auf der Waage positioniert, bei einer Luftfeuchtigkeit im Bereich der Gleichgewichtsfeuchte der Lösungen equilibriert und anschließend bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit φ_{drying} getrocknet. Tab. 5-11 fasst die Konzentrationen der untersuchten Lösungen, deren Sättigungsfeuchten und die bei der Trocknung verwendeten Luftfeuchten zusammen. Einwaagen der Lösungen lagen zwischen 1.5 und 2.0 g. Über eine Änderung der Steigung der Massenabnahme wurde der Zeitpunkt der Kristallisation ermittelt, und zunächst die Lösungskonzentration über die Massenabnahme berechnet, woraus über vorhandene Modelle^{[135],[200]} die Übersättigung bei der entsprechenden Temperatur nach Gl.

2-12 bestimmt wurde. Eine Messung mit einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 4.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\varphi_{\text{drying}} = 15 \%$) wurde mittels Webcam aufgezeichnet.

Tab. 5-11: In den gravimetrisch verfolgten Eindunstungsversuchen verwendete Salzlösungen mit ihrer Startkonzentration m_{start} und Sättigungsfeuchte φ_{sat} bei 20 °C sowie die verwendeten relativen Luftfeuchtigkeiten für die Trocknung φ_{drying} .

Salz	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\varphi_{\text{sat}} / \%$ bei 20 °C	$\varphi_{\text{drying}} / \%$
Mg(NO₃)₂	4.88	54.0	20, 15, 10
	4.73	55.4	20, 15, 10
	4.58	57.4	20, 15, 10
	4.45	58.9	20, 15, 10
	4.33	60.3	20, 15, 10
Ca(NO₃)₂	7.72	53.0	15

6 Untersuchungen zum *Schwahl* – Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und interpretiert, die sich mit dem in Kapitel 2.8 dargestellten Untersuchungsobjekt des *Schwahls* befassen. Im Rahmen des DBU-Projekts⁶ wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. An dieser Stelle können nicht alle diskutiert werden, so dass lediglich auf diejenigen eingegangen werden soll, die zur Erfassung der Ausgangssituation zu Beginn des Projekts, zur Ermittlung potenzieller Gefahren sowie der Verfolgung restauratorischer Maßnahmen beigetragen haben.

Zunächst wird auf die Versalzungssituation im Kreuzgang eingegangen, die ergänzend zu bereits in früheren Jahren durchgeführten Untersuchungen beleuchtet wurde. Die in einem Großteil der Mauern beobachtete, hohe Versalzung macht eine Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Salz und umgebendem Klima erforderlich, die im Anschluss dargestellt und diskutiert wird. Neben der Kristallisationsabfolge, die mittels *ECOS-Runsalt* berechnet werden kann, werden weitere Laboruntersuchungen zu dieser Fragestellung vorgestellt.

Nach diesen Befunden, die sich nicht nur auf das am stärksten von der die Ästhetik und vermutlich das Wasseraufnahme- und -abgabeverhalten beeinflussenden Vergilbungen betroffene Joch beziehen, folgen Untersuchungen zur Identifizierung des Gilbs, die wesentlich zur Aufklärung der Situation beitragen. Die Auswirkungen des Überzugs konnten mit der in Kapitel 6.3 vorgestellten Kammermethode erfasst werden. Neben den objektspezifischen Untersuchungen werden die Konstruktion der Kammer und Labormessungen vorgestellt.

Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht und sind zu finden in ^{[141],[297],[302],[303],[313]}.

6.1 Versalzungssituation im *Schwahl*

Aufbauend auf Untersuchungen zur Salzbelastung aus den Jahren 2010 bis 2013 wurden während der Projektlaufzeit weitere Tiefenprofile sowie Putzoberflächen und Ausblühungen im *Schwahl* entnommen. Dies diente der genaueren Aufklärung der Versalzungssituation, der Feststellung einer möglichen Änderung der Salzverteilung seit der letzten Untersuchung sowie der Begleitung restauratorischer Maßnahmen. Da gewonnene Erkenntnisse teilweise zu neuen Maßnahmen führten, sollen die Ergebnisse weitestgehend chronologisch diskutiert werden.

⁶ DBU-Projekt „Untersuchungen zu Umwandlung, Mobilisierung und Rekristallisation von Gips auf stark salzbelastetem Untergrund von national bedeutenden Wandmalereien am Beispiel des *Schwahls* des Dom St. Petri zu Schleswig“, Aktenzeichen: 32169, Förderungszeitraum: 08.2015-09.2018.

Im Juni 2016 wurde das in vorherigen Kampagnen weniger betrachtete, aber im Fokus des Projekts stehende Joch 5 untersucht. Diese Messkampagne war in Bezug auf die ursprüngliche Annahme aufschlussreich, nach der hohe Gehalte hygroskopischer Salze zu einer erhöhten Gipsneubildungsrate führen würden, die wiederum als Ursprung des gelblichen Überzugs vorgeschlagen wurde. Es zeigte sich, dass das Joch 5 im Hinblick auf die Versalzungssituation eine Sonderrolle im Vergleich zu den anderen bereits untersuchten Jochen einnimmt. In Joch 5 liegen keine erhöhten Gehalte hygroskopischer Chloride und Nitrate in der Tiefe des Mauerwerks vor. Vielmehr dominieren in 2.8 m Höhe die Gehalte von Ca^{2+} und SO_4^{2-} auch in der Tiefe, bei insgesamt nur geringen Salzgehalten (Abb. 6-1). Die Feuchtegehalte steigen, wie Abb. 6-2 entnommen werden kann, in Joch 5 mit der Tiefe an. Aufgrund der Abwesenheit hygroskopischer Salze muss jedoch eine andere Feuchtequelle vorliegen.

Die zeitgleiche Untersuchung in Joch 12 (eines der Tiefenprofile ist in Abb. 6-3 abgebildet) diente als Vergleich zu den Untersuchungen ab 2010, wobei keine nennenswerten Unterschiede zu früheren Profilen beobachtet werden konnten. Auch in den Jochen 17 und 22 im Ostflügel, der bislang noch nicht untersucht wurde, zeigte sich zwar eine geringere Salzbelastung, aber eine ähnliche -zusammensetzung wie in Joch 12 (vgl. Anhang). Somit wurde, mit Ausnahme von Joch 5, eine weitestgehend homogene Salzverteilung im Kreuzgang festgestellt beziehungsweise

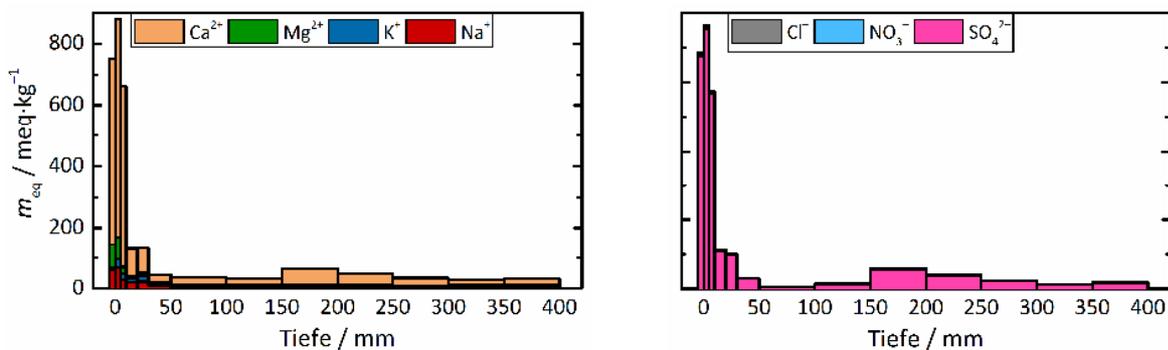


Abb. 6-1: Ionenprofil (links Kationen, rechts Anionen), entnommen in 2.8 m in Joch 5 (0.5 m vom rechten Rand entfernt, Juni 2016).

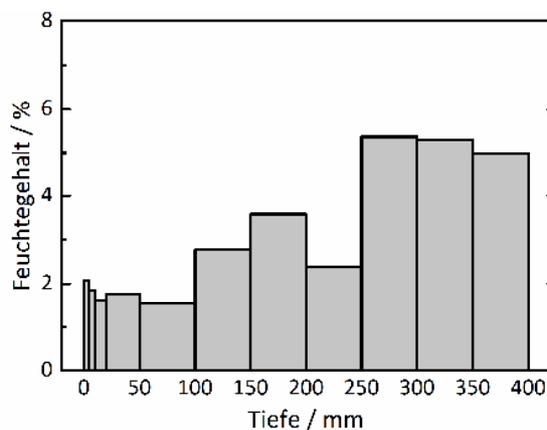


Abb. 6-2: Feuchtegehalte in den Segmenten des Ionenprofils aus Abb. 6-1.

bestätigt. Der Ursprung für die Vergilbung konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht ermittelt werden. In Raman-Untersuchungen der Ausblühungen und Putzoberflächen aus Joch 5 konnten lediglich Natriumsulfat, Gips, wenig Magnesium- oder Kaliumsulfat sowie Calciumcarbonat und Quarz (als Putzbestandteile) nachgewiesen werden (vgl. Anhang). Neben weiterhin nachweisbarem Gips wurden mittels Raman-Mikroskopie keine weiteren Informationen erhalten.

Daraufhin wurden durch die Restauratoren Ammoniumcarbonat-Kompressen zur Reduzierung des gelblichen Überzugs und Entsalzung in einem Teilbereich in Joch 5 eingesetzt, und der Erfolg erneut durch Bohrmehlproben (September 2016) überprüft. Es zeigte sich lediglich eine leichte Reduzierung des Gipsgehalts in der Putzoberfläche, dahinter blieben die Salzgehalte nahezu unverändert (Abb. 6-4). Auch die Vergilbung zeigte sich nach wenigen Wochen in unverändertem Ausmaß. Ein Vergleich von Salzprofilen vor (September 2016) und nach (Oktober 2016) einer analogen Kompressenbehandlung in Joch 2, welches insgesamt ein geringeres Ausmaß an Vergilbungen aufweist und repräsentativ für die Versalzung in den anderen Jochen ist, ist in Abb. 6-5 gezeigt. Die erkennbare Abnahme der Gips- und anderer Salzgehalte bis in eine Tiefe von 20 bis 30 mm deutet darauf hin, dass der stark ausgeprägte Überzug in Joch 5 das Eindringen und damit die Wirkung der Ammoniumcarbonat-Kompressen behinderte. In mikroskopischen Aufnahmen von vergilbten Putzoberflächen aus Joch 5 zeigte sich im Vergleich zu Proben aus nicht betroffenen Bereichen ein durchgängiger Überzug, der den Porenverschluss nahelegte (Abb. 6-6). Auch in Joch 1, welches keine Bemalung mehr aufweist, liegen Verfärbungen vor, welche bereits farblich anders erscheinen als die in Joch 5 und anderer vergilbter Bereiche weiterer Joche mit Malerei. Auch der mikroskopische Vergleich von Putzoberflächen aus den Jochen 1 und 5 in Abb. 6-6 legt nahe, dass die Verfärbungen in Joch 5 anderen Ursprungs sind. Da es im Rahmen des Projekts um den Erhalt der Wandmalereien ging, sollte die Identifizierung der Verfärbung in Joch 1 nicht weiter berücksichtigt und der Fokus in dieser Frage weiter auf Joch 5 gelegt werden.

Neben der Vergilbungsproblematik zeigte sich besonders in Joch 2, welches sich im Kreuzgang gegenüber der Hoftüren befindet, das Schadensphänomen der Putzbeulenbildung. In einem kurzen Tiefenprofil einer solchen Beule (Abb. 6-7) konnte neben Gips eine Anreicherung mit hygroskopischen Salzen hinter der Kalktünche beobachtet werden. Auf eine mögliche Ursache für die Schädigung wird im nächsten Absatz 6.2 erneut eingegangen.

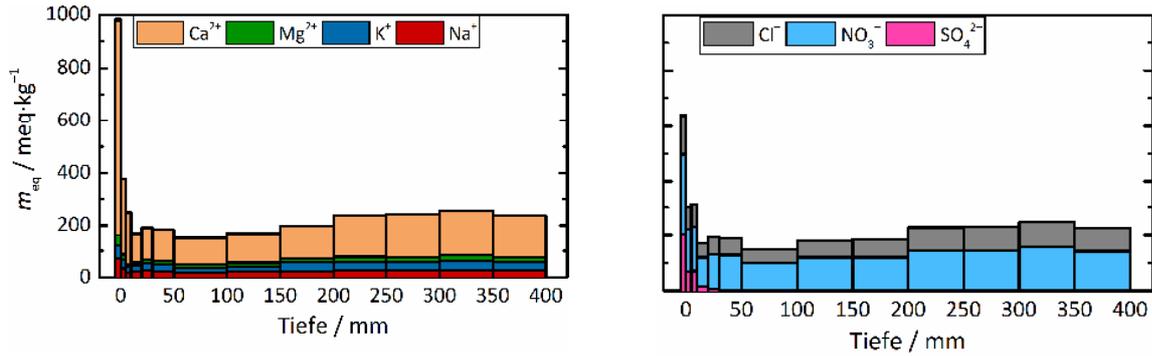


Abb. 6-3: Ionenprofil (links Kationen, rechts Anionen), entnommen in 2 m in Joch 12 (0.3 m vom linken Rand entfernt, Juni 2016).

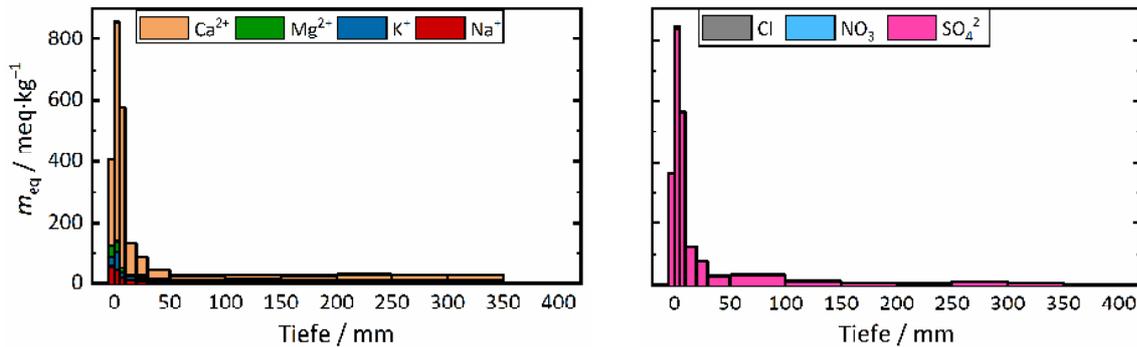


Abb. 6-4: Ionenprofil (links Kationen, rechts Anionen), entnommen in 2.7 m in Joch 5 nach einer Kompressenanwendung durch die Restauratoren (September 2016), zu vergleichen mit dem Profil aus Abb. 6-1.

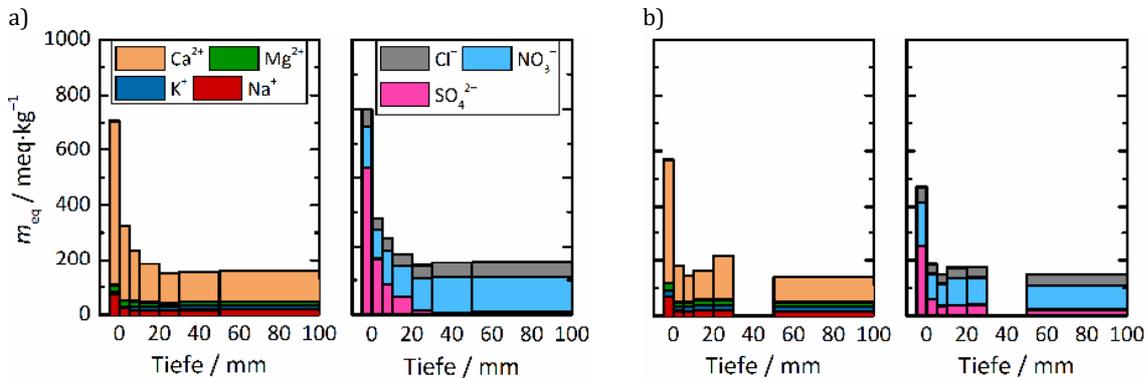


Abb. 6-5: Ionenprofile aus Joch 2 (1 m Höhe, 0.4 m vom rechten Rand entfernt), a) entnommen im September 2016 vor und b) im Oktober 2016 nach einer Kompressenanwendung durch die Restauratoren. Jeweils links Kationen- und rechts Anionengehalte. Das Profil in b) wies eine Hohlstelle zwischen 30 und 50 mm auf.



Abb. 6-6: Mikroskopische Aufnahmen von Putzoberflächen. a) Probe aus Joch 5, 2.1 m, entnommen im September 2016; b) Probe aus Joch 12, 2.0 m, entnommen im Juni 2016; c) Probe aus Joch 1, 1.6 m, entnommen im Februar 2017.

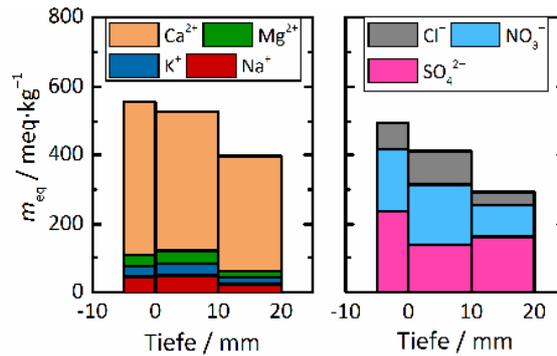


Abb. 6-7: Ionenprofil einer Putzbeule aus Joch 2 (links Kationen, rechts Anionen), entnommen im Oktober 2016.

6.2 Bewertung der Wechselwirkung zwischen Klima und Salz

Nachdem die Versalzungssituation im *Schwahl* anhand der Untersuchungen zwischen 2010 und 2013 sowie weiterer ab 2016 umfassend abgebildet wurde, stellte sich weiterhin die Frage, wie sich die klimatische Situation auf die in den Mauern vorliegenden Salzmischungen auswirkt. Umfangreiche Klimaaufzeichnungen seitens der Projektpartner J. Heller und C. Leonhardt^{[314],[315]} geben Auskunft über Temperatur- und Feuchteverläufe über mehrere Jahre. Die halboffene Bauweise des *Schwahls* bedingt, dass das Klima im Kreuzgang auf das Außenklima reagiert, allerdings zeitlich verzögert und nicht unbedingt im gleichen Ausmaß. Es wurden häufige Schwankungen von Temperatur und Feuchte beispielsweise in Tages- und Nachtzyklen beobachtet. Die relative Luftfeuchtigkeit war stets erhöht, die Temperatur besonders im Winter niedrig, wie es exemplarisch der Jahresverlauf des Klimas aus 2015 in Abb. 6-8 zeigt. Darüber hinaus wurden einige Taupunktunterschreitungen zu bestimmten Nutzungszeiten im Winter registriert.^{[314],[315]}

Da sich die Versalzungssituation für den Großteil der Jochs als weitestgehend homogen darstellt, soll der Einfluss des Klimas auf die Salzmischungen anhand einiger exemplarischer Berechnungen mittels *ECOS-Runsalt* dargestellt werden, die als repräsentativ für die Situation angesehen werden können. Da sich in den meisten Jochen eine zu den Jahren ab 2010 unveränderte Versalzung zeigte (vgl. Kapitel 6.1), konnte dabei auch auf Daten aus länger zurückliegenden Beprobungen zurückgegriffen werden.^{[258],[299],[300]} Die Berücksichtigung von Proben aus maximal 20 mm Tiefe ist damit zu begründen, dass nur diese unmittelbar mit dem Umgebungsklima wechselwirken. Auch wenn Abb. 6-8 nur den Verlauf des Klimas eines einzelnen Jahres abbildet, zeichnet sich die Relevanz von niedrigen Temperaturen um 0 °C ab.

Bei dieser Betrachtung muss das Joch 5 mit seiner vermeintlichen Sonderrolle getrennt von den restlichen Jochen betrachtet werden, die zuerst anhand von drei Jochen diskutiert werden sollen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abb. 6-9a-c dargestellt.

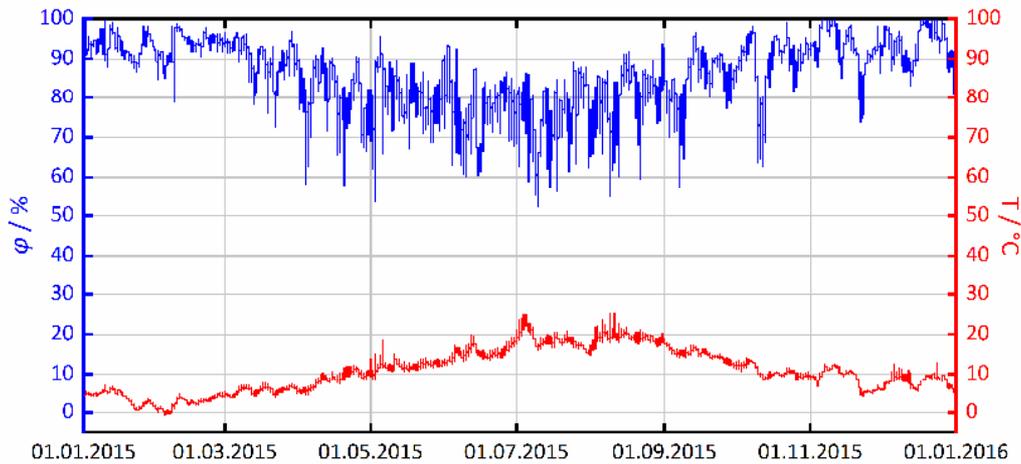


Abb. 6-8: Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit (blau) und der Temperatur (rot) aus dem Jahr 2015, gemessen an der den Hoffenstern gegenüberliegenden Wand im Ostflügel des Schwahls.

Da vorwiegend hygroskopische Mischungen mit hohen Gehalten an NO_3^- und Cl^- vorliegen, wurden in den meisten Fällen Kristallisationsfeuchten $< 60\%$ berechnet (Abb. 6-9, a). Je höher die Gehalte an Nitraten und Chloriden der Erdalkalimetalle sind, desto geringer sind die resultierenden kritischen Kristallisationsfeuchten der Gemische (Abb. 6-9, b). Bei einer deutlich geringeren Hygroskopizität des Gemischs durch einen Mangel an Calcium- oder Magnesium-Ionen resultiert eine höhere kritische Kristallisationsfeuchte (Abb. 6-9, c), was jedoch nur in wenigen Fällen beobachtet wurde. Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit wurden höhere (kritische) Kristallisationsfeuchten bei abnehmender Temperatur berechnet, wobei das Ausmaß des Temperatureinflusses mit steigender Hygroskopizität abnimmt. In einigen Proben zeigten sich durch die Temperaturabhängigkeit der Phasengleichgewichte Unterschiede in den auskristallisierenden Phasen (Abb. 6-9, a). Bei sämtlichen Proben ist auffällig, dass bei Werten von $\varphi > 40\%$ lediglich Natriumchlorid sowie Natrium- und Kaliumnitrat auskristallisieren. Die Kristallisationsfeuchte von Calciumnitrat und von Phasen, die unterhalb von $\varphi = 30\%$ gebildet werden, sowie die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte variieren nur in einem geringen Bereich. Die Kristallisation von Calciumnitrat wurde beispielsweise bei Raumtemperatur bei $\varphi = 30\text{--}35\%$ prognostiziert, bei geringerer Temperatur maximal bei 40% . Zu beachten ist, dass in diesen Proben keine Sulfate beteiligt sind, da in allen mehr Calcium- als Sulfat-Ionen nachgewiesen wurden. Sulfat liegt folglich vollständig als Gips vor, welches nicht in die Berechnungen einbezogen werden kann.^[137] Die Gipsproblematik ist trotzdem nicht zu vernachlässigen, jedoch muss sie getrennt von den hygroskopischen Mischungen betrachtet werden. Ferner beruhen die Prognosen von *ECOS-Runsalt* auf thermodynamischen Berechnungen. Ob die Lösungen womöglich übersättigen oder besonders hygroskopische Salze überhaupt auskristallisieren, kann hiermit nicht beleuchtet werden. Hinsichtlich Abb. 6-9 ist anzumerken, dass das Programm nicht zwischen verschiedenen Hydratphasen hygroskopischer Salze (wie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - oder CaCl_2 -Phasen) unterscheidet, so dass verschiedene Phasen eines Salzes farblich nicht differenziert wurden.

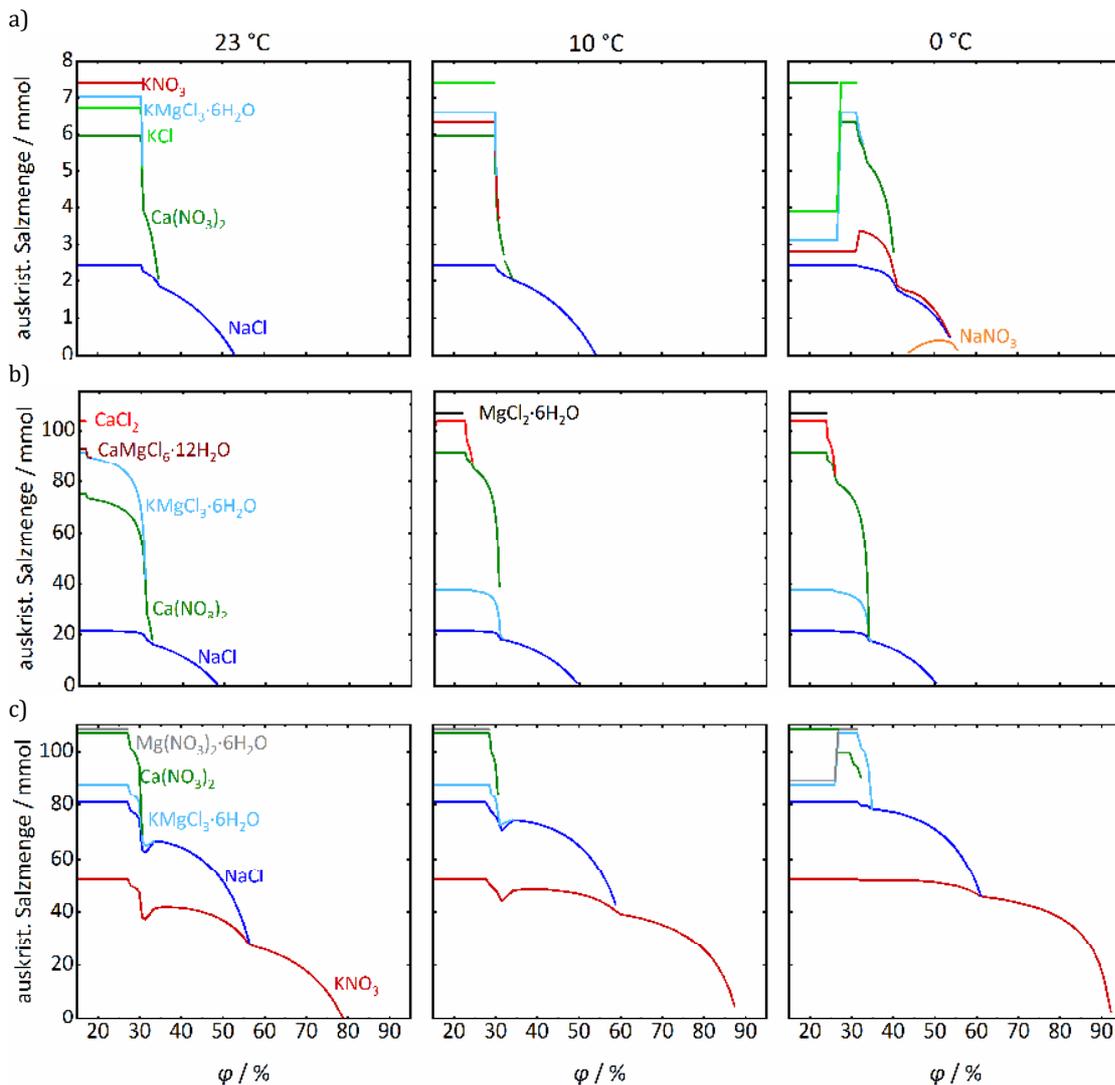


Abb. 6-9: Kristallisationsabfolge, dargestellt als auskristallisierte Salzmenge in mmol in Abhängigkeit von φ , laut Berechnungen mit *ECOS-Runsalt* für drei verschiedene Temperaturen. a) Joch 2, Putzoberfläche, 1 m Höhe, entnommen 2010; b) Joch 3, Putzoberfläche, 3.25 m Höhe, entnommen 2012; c) Joch 12, 10 mm Tiefe, 2 m Höhe, entnommen 2016.

Anders ist die Situation in Joch 5 (Abb. 6-10a) mit geringeren Gesamtsalz- aber vor allem Nitrat- und Chloridgehalten. Der Sulfatgehalt übersteigt teilweise den des Calciums, so dass die in der Berechnung berücksichtigte Mischung noch Sulfat-Ionen enthielt. Auskristallisierende Sulfatsalze sind deutlich weniger hygroskopisch, so dass die (kritischen) Kristallisationsfeuchten und die vorhergesagten Phasen in solchen Fällen stark von denen der anderen Joche abweichen und bei 23 °C bereits kurz unterhalb von $\varphi = 90\%$ Kristallisationsprozesse zu erwarten sind. Bei Proben, deren Ionenzusammensetzung neben Gips keine Bildung weiterer Sulfatsalze erlaubt, sind die vorhergesagten Phasen mit denen aus anderen Proben des *Schwahls* vergleichbar, allerdings führen geringere Gehalte an Ca^{2+} und Mg^{2+} auch da häufig zu höheren kritischen Feuchtigkeiten oberhalb von 60 % (Abb. 6-10b). Diese Ergebnisse sind mit der verstärkt in Joch 5 beobachteten Effloreszenzbildung konform.

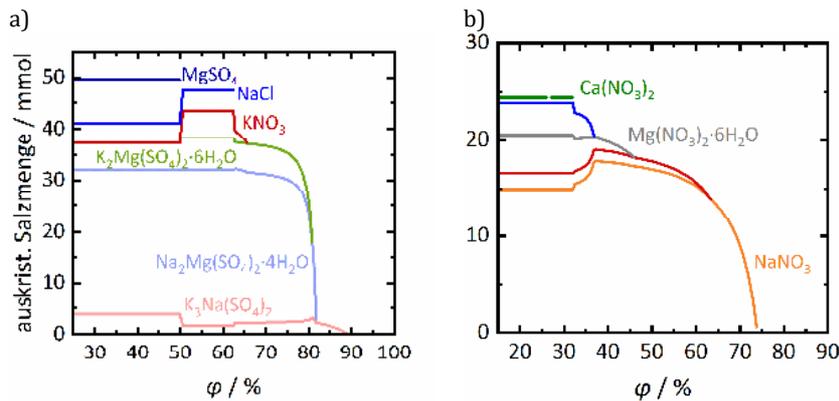


Abb. 6-10: Kristallisationsabfolge, dargestellt als auskristallisierte Salzmenge in mmol in Abhängigkeit von φ , laut Berechnungen mit *ECOS-Runsalt* bei 23 °C für Proben aus Joch 5, entnommen 2016; a) 5 mm Tiefe, 2.8 m Höhe; b) 5 mm Tiefe, 2.0 m Höhe.

Verglichen mit der klimatischen Situation ergeben sich für die Joche, mit Ausnahme des fünften, günstige Klimabedingungen während der Wintermonate. Die kritischen Kristallisationsfeuchten der überwiegend hygroskopischen Mischungen werden nicht unterschritten, und die Salze liegen meist in gelöster Form vor. Auch wenn kritische Kristallisationszyklen nur für wenige Bereiche und selten auftreten, sind hohe Feuchtegehalte im Porenraum und womöglich eine Sättigung der Poren mit Salzlösung zu erwarten. Auch Taupunktsunterschreitungen führen zu erhöhten Lösungsvolumina im oberflächennahen Porenraum. Während des Sommers kommt es im Rahmen der teilweise starken Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit immer wieder zu kurzzeitigen Unterschreitungen der kritischen Kristallisationsfeuchte, so dass die Situation für weite Bereiche potenziell kritisch sein kann. Da die Unterschreitungen jedoch häufig nur kurzzeitig, innerhalb eines Tag- und Nachtzyklus oder für wenige Stunden, vorliegen, und die Kinetik der Salzkristallisation aus den Mischungen im Porenraum nicht bekannt ist, bleibt fraglich, ob es innerhalb kurzer Perioden überhaupt zu Kristallisationsprozessen kommt. In Joch 5 hingegen sind sowohl im Winter als auch über längere Zeiträume im Sommer Kristallisationsprozesse zu erwarten. Hinsichtlich der Versalzung ist das Klima im *Schwahl* somit trotz oder dank der halboffenen Bauweise überwiegend günstig. Langfristig gesehen wird sich das Klima im *Schwahl* womöglich durch den Klimawandel verändern, so dass das Klimamonitoring, das seitens der Restauratoren eingerichtet wurde, weiterhin ein wichtiges Mittel zur Verfolgung des Zustands der Malereien sein wird.

Zur Untersuchung des tatsächlichen Verhaltens der hygroskopischen Salzmischungen im *Schwahl* wurde eine Lösung mit der Zusammensetzung einer Probe aus Joch 2 (Putzoberfläche, 1 m Höhe, entnommen 2010^[258]) mikroskopisch in einer Tropfenkristallisation hinsichtlich der Kristallisation bei Verdunstung sowie kalorimetrisch hinsichtlich möglicher Gefrierprozesse untersucht. In einem Tropfen der Lösung setzte zunächst die Bildung vereinzelter, kubischer Kristalle ein, deren Anzahl im weiteren Verlauf zunahm (Abb. 6-11). Die einzelnen Kristalle nahmen nur wenig an Volumen zu, Kristallverbände bildeten sich nicht. Nachdem sich der Kristallhabitus zu abgerundeten Ecken und Kanten veränderte, verblieb die restliche Lösung auch nach Lagerung unter

extrem trockenen Bedingungen ($\varphi < 5\%$) und somit bei relativen Luftfeuchtigkeiten deutlich unterhalb der gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte. Anhand der Lösungszusammensetzung, der Prognose von *ECOS-Runsalt* (Abb. 6-9a) und des Kristallhabitus lässt sich ableiten, dass lediglich Natriumchlorid auskristallisiert, und die im späteren Verlauf beobachtete veränderte Kristallform auf die verbleibende hygroskopische Lösung zurückzuführen ist. Dahingegen war die Eindunstung des Tropfens einer reinen Natriumchlorid-Lösung (Abb. 6-12), deren Konzentration der des Natriumchlorids in der Mischung entsprach, nach weniger als 16 Minuten abgeschlossen. Es bildete sich lediglich eine geringe Anzahl an Kristallen, die bis zum Ende größer wurden. Folglich konnte die Übersättigung, bedingt durch hohe Gehalte an Calciumnitrat und -chlorid, der als repräsentativ für einen Großteil des *Schwahls* anzusehenden Lösung beobachtet werden. Für die Situation im *Schwahl* bedeutet dies, dass selbst bei Unterschreitung der kritischen Kristallisationsfeuchte nur ein geringer Teil der in der Lösung vorhandenen Salze auskristallisieren würde. Die Frage, ob sich die Lösung im porösen Material mit möglicherweise verfügbaren Kristallisationskeimen jedoch anders verhält und weniger stark übersättigt, kann zunächst nicht beantwortet werden. Ein geringeres Maß der erreichbaren Übersättigung ist aber zumindest zu erwarten. Ferner muss bei der Interpretation der mit *ECOS-Runsalt* berechneten Kristallisationsverläufe berücksichtigt werden, dass dieses kinetische Phänomen der Übersättigung nicht den Ergebnissen des Programms entnommen werden kann. Dieses Ergebnis soll aber den Nutzen und auch die Notwendigkeit des Programms nicht in Frage stellen, sondern lediglich darauf hinweisen, dass die Ergebnisse an einigen Punkten weiter hinterfragt werden müssen. Hinsichtlich einer Abschätzung von Kristallisationsabfolgen sowie kritischen Bereichen der relativen Luftfeuchtigkeit bietet es wichtige Hilfestellungen im Bereich der Konservierung.

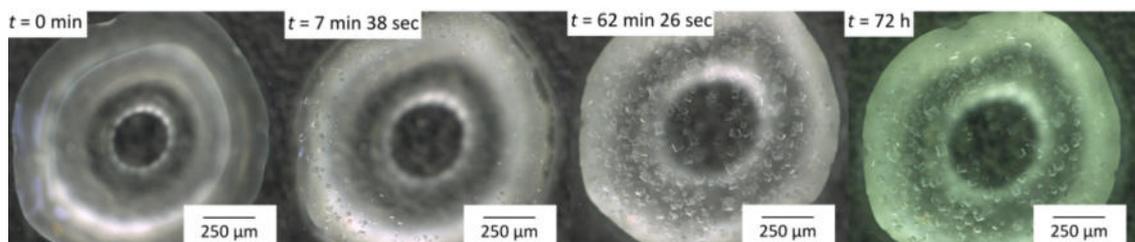


Abb. 6-11: Verlauf der Tropfenkristallisation einer Lösung mit der Zusammensetzung einer Probe aus Joch 2.

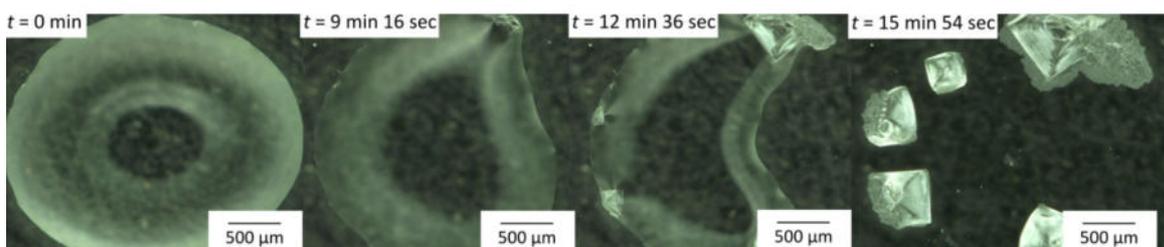


Abb. 6-12: Verlauf der Tropfenkristallisation einer Natriumchlorid-Lösung.

Beim Kühlen der Lösung auf -90 °C (Abb. 6-13) wurden zwei Phasenumwandlungen beobachtet, beginnend bei -25 und -40 °C . Eine mögliche und plausible Zuordnung sind die Kristallisation von Natriumchlorid (Signal a) gefolgt von der Kristallisation einer weiteren Phase (b). Das breite, im Zuge des Aufheizens detektierte Signal (c) ist dementsprechend dem Auflösen einer Phase zuzuordnen. Die von 0 mW abweichende Basislinie ist vermutlich auf die steigende Viskosität der Lösung mit abnehmender Temperatur zurückzuführen.^{[316],[317]} Selbst bei extremen Wetterlagen und noch tieferen Temperaturen als die, die während der Wintermonate im Kreuzgang gemessen wurden, sind Gefrierprozesse in den stark hygroskopischen Mischungen im relevanten Temperaturbereich nicht zu erwarten.

Auch diese beiden Untersuchungen stützen die Aussage, dass das Klima für große Bereiche des *Schwahls* günstig ist, da selbst bei kurzzeitigen Unterschreitungen der kritischen Kristallisations- und gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte keine vollständige Kristallisation und, bei den sehr geringen Temperaturen im Winter, keine Gefrierprozesse auftreten.

Wie bereits erwähnt, konnte in einigen Wandbereichen im *Schwahl* die Bildung von Putzbeulen beobachtet werden, hinter denen sich laut Ionenprofil in Abb. 6-7 eine Anreicherung mit hygroskopischen Salzen befindet. Die Vermutung, dass es im Zuge von Kristallisationsprozessen zu dieser Verformung gekommen ist, ist naheliegend. Ergebnisse von Berechnungen zur Kristallisationsabfolge widerlegen jedoch diese Annahme. Bei einer für den *Schwahl* nicht unüblichen Temperatur von 10 °C (s. Abb. 6-8) ist in dem vorliegenden Gemisch erst bei $\varphi < 52\%$ mit Kristallisationsprozessen zu rechnen (Berechnung mit *ECOS-Runsalt* für die Probe aus 10 mm Tiefe, Segment hinter der Putzoberfläche, s. Abb. 6-14). Bei den meist vorliegenden hohen Luftfeuchtigkeiten im *Schwahl* kann die vorliegende, stark hygroskopische Ionenmischung unter der Bildung verdünnter Lösungen viel Feuchtigkeit aufnehmen, so dass der Putz stark durchfeuchtet ist. Das Lösungsvolumen ändert sich dabei gemäß der Gleichgewichtskonzentration mit der Luftfeuchtigkeit im *Schwahl*, so dass auch ein sich zyklisch änderndes Lösungsvolumen die Putzfestigkeit beeinträchtigen könnte. Zusätzlich stellte sich die Frage, wie sich die Salzlösungen selbst auf den Putz auswirken. Um diesen Aspekt zu beleuchten, wurden Kalk-Sand-Prüfkörper mit dem in hohen Gehalten vorkommenden stark hygroskopischen Calciumnitrat beladen und Feuchtezyklen ausgesetzt. Die Masse der Prüfkörper nach der Lagerung bei $\varphi > 85\%$ zeigte eine bis zu dreieinhalbmal höhere Wasseraufnahme von imprägnierten Prüfkörpern im Vergleich zu Referenzproben. Die in Tab. 6-1 angegebene Wasseraufnahme bezieht sich auf das Trockengewicht vor Beginn der Feuchtezyklen und entspricht dem Mittelwert der jeweiligen Dreifachbestimmung in den zehn durchgeführten Zyklen. Die imprägnierten Proben wiesen nach der Befeuchtung ein dunkleres Erscheinungsbild auf (Abb. 6-15). Besondere Relevanz in Bezug auf die Putzfestigkeit hat aber die Beobachtung, dass die Proben im feuchten Zustand stark aufgeweicht und folglich instabil waren (Abb. 6-15b). Dieser Effekt verstärkte sich mit dem Salzgehalt in den Proben und ging bei der

anschließenden Trocknung wieder zurück. Um zu überprüfen, ob lediglich der erhöhte Feuchtegehalt zu dieser Veränderung führte, wurde eine der Referenzproben für 24 Stunden unter Wasser gelagert. Da sich anschließend jedoch keine Reduzierung der Stabilität abzeichnete (Abb. 6-15d), ist das Aufweichen der Prüfkörper auf die vorliegende Salzlösung zurückzuführen. Auch wenn die Salzgehalte in den Laborexperimenten jene am Objekt übersteigen, ist eine Beeinflussung der Putzfestigkeit durch die hygroskopischen Salzlösungen nicht auszuschließen und als eine kritische Situation einzustufen. Es ist folglich möglich, dass Wechsel der Lösungsvolumina zusammen mit Wechseln der Putzfestigkeit zur Beulenbildung beigetragen haben.

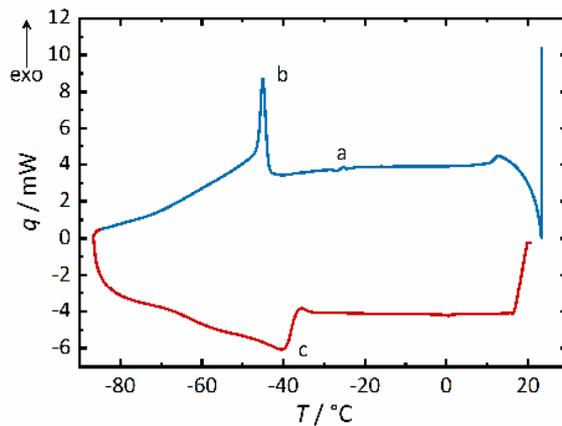


Abb. 6-13: Ergebnis der kalorimetrischen Messung der Lösung mit der Zusammensetzung einer Probe aus Joch 2 in einer Auftragung der Wärmemenge q in mW gegen T .

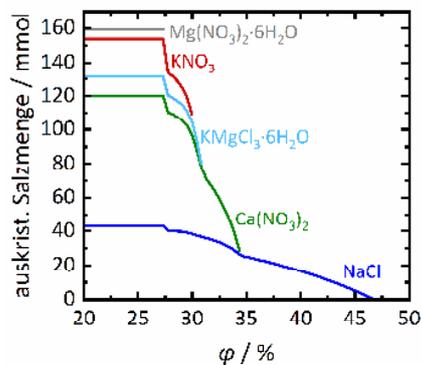


Abb. 6-14: Kristallisationsabfolge, dargestellt als auskristallisierte Salzmenge in mmol in Abhängigkeit von φ , laut Berechnungen mit *ECOS-Runsalt* bei 23 °C für eine Probe aus Joch 2, entnommen 2016 im Bereich einer Putzbeule, 10 mm Tiefe.

Tab. 6-1: Bei der Tränkung aufgenommene Salzmenge w_{Salz} und während der Befeuchtung bei $\varphi > 85\%$ durchschnittlich aufgenommene Wassermenge w_w der Kalkprüfkörper.

$m(\text{Tränkungslösung}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$w_{\text{Salz}} / \text{Gew.}\%$	$w_w / \text{Gew.}\%$
0.00	0.00	3.64±0.3
0.966	8.79±0.02	10.7±4
1.29	10.2±0.2	11.3±4
1.93	12.6±0.6	12.7±5



Abb. 6-15: Kalkprüfkörper während der Feuchtezyklen; a) oben ein mit einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 1.93 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) imprägnierter Prüfkörper, unten ein leerer Prüfkörper (Rückseite) nach der Befeuchtung; b) ein mit einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 0.966$) imprägnierter Prüfkörper nach der Befeuchtung; c) oben zwei mit einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 1.29 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) imprägnierte Prüfkörper, unten ein leerer Prüfkörper nach der Trocknung; d) Vergleich eines unbehandelten, trockenen Prüfkörpers (links) und eines leeren, aber für 24 h unter Wasser gelagerten Prüfkörpers (rechts).

6.3 Identifizierung des gelblichen Überzugs

Hinweise auf ein porenverschließendes Material in Joch 5 lieferten bereits die mikroskopischen Aufnahmen (Abb. 6-6) der Oberfläche von Putzproben. Weitere Informationen hinsichtlich der vorliegenden Substanz, aber auch des Aufbaus der Putzschicht, Anreicherungen oder verwendeter Materialien wurden im Rahmen eines Aufenthalts am *Opificio delle Pietre Dure (OPD)* erhalten.

Zwei Fragmente einer Probe aus Joch 2, welche keine oberflächliche Vergilbung zeigten, wurden untersucht. Das erste Fragment (Abb. 6-16) enthielt, wie erwartet, den *intonaco* aus ursprünglich Calciumhydroxid, heute Calciumcarbonat, mit Quarzsand-Zuschlägen. Eine leichte Gipsanreicherung (rote Bereiche in Abb. 6-16b) sowie wenig Bariumsulfat als Produkt früherer Gipsumwandlungsmaßnahmen konnten mittels REM-EDX identifiziert werden. Zudem zeigten sich unter dem Lichtmikroskop wenige Partikel des Pigments *Nero di Vite*. Ebenfalls im zweiten Fragment (Abb. 6-17) zeigten sich in den Untersuchungen rote und schwarze Pigmentpartikel. In diesem Fall lagen diese im Grenzbereich zwischen zwei Schichten auf Basis von Calcit und Quarz und, in noch geringeren Mengen, in der oberen dieser Schichten vor. Bei dem schwarzen Pigment handelte es sich um Ruß, das rote konnte mittels REM-EDX über den Nachweis von Eisen als eine Art von Erden identifiziert werden. Besonders im Falle des Rußes ist unklar, ob es sich um eine bewusste Farbauftragung oder Ablagerungen aus der Atmosphäre handelt. Im Elementmapping zeigte sich zudem, dass die untere Putzschicht eine Gipsanreicherung (rote Bereiche in Abb. 6-17b) in ihrem oberflächennahen Bereich aufwies. Bei der oberen Schicht handelte es sich somit um eine Über-tünchung auf einem bereits vergipsten Bereich, in deren oberflächennahen Bereich wiederum kein Gips vorlag. Allerdings wurde Bariumsulfat (grüne Bereiche in Abb. 6-17c) aus vorherigen Gipsumwandlungen identifiziert. In beiden Fragmenten lagen zudem Reste eines Materials

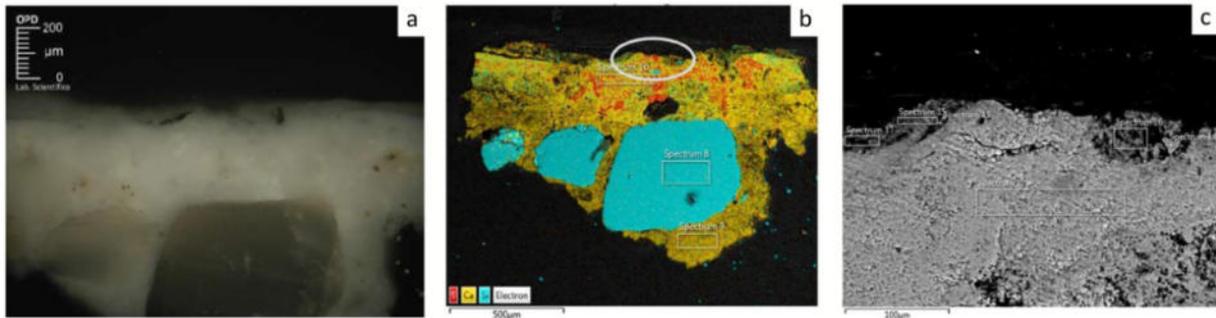


Abb. 6-16: Fragment 1 aus Joch 2 (1.0 m, entnommen im September 2016); a) optische Mikroskopie mit 10x Vergrößerung; b) Aufnahme aus REM-Untersuchungen mit Elementmapping; c) weitere Vergrößerung des Fragments im REM.^[295]

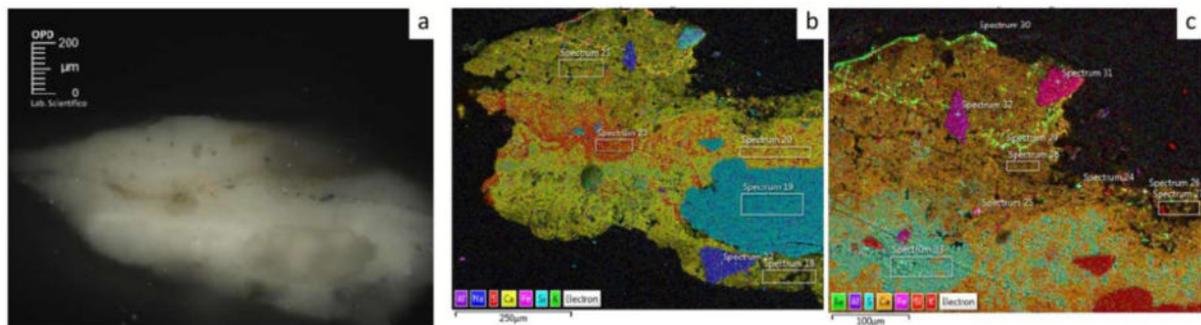


Abb. 6-17: Fragment 2 aus Joch 2 (1.0 m, entnommen im September 2016); a) Aufnahme aus den Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie mit 10x Vergrößerung; b) Aufnahme aus REM-Untersuchungen mit Elementmapping und Vergrößerung in c).^[295]

silikatischen Ursprungs vor, welches durch die kleine Partikelgröße nicht dem Quarzsand zugeordnet werden konnte, so dass es womöglich aus einer früheren restauratorischen Maßnahme stammt.

Die im Juni 2016 entnommene Probe aus Joch 5 zeigte bereits unter dem optischen Mikroskop die Vergilbung in einer oberflächlichen Kerbe (Abb. 6-18a). Auch bei dieser Probe handelte es sich in erster Linie um den *intonaco* auf Basis von Calcit und Quarz. Das gelbliche Material enthielt verschiedene Partikel und faserartige Bestandteile. Mittels REM-EDX konnte das Vorliegen von Gips im oberflächennahen Bereich und in Rissen, die sich bis an die Unterseite der Probe ausbreiten, bestätigt werden (lilafarbene beziehungsweise grüne Bereich in Abb. 6-18b und c). Im vergilbten Bereich, dessen Position anhand der Kerbe unter dem Rasterelektronenmikroskop gut erkennbar war, lag kein Calcium vor, so dass mit diesem Befund das Vorliegen von Gips und folglich die Bildung von Gipskrusten als Auslöser für die Verfärbungen ausgeschlossen werden konnten. Dafür konnten Barium (cyanblaue Bereich in Abb. 6-18b und c, nachweislich als BaSO_4 , möglicherweise aber auch als Carbonat oder Nitrat), siliziumhaltige Verbindungen und weitere Partikel atmosphärischen Ursprungs identifiziert werden. Es ist deutlich, dass das Bariumhydroxid der Gipsumwandlung nicht in die Tiefe des Materials eindringen konnte. Interessanterweise ergaben sich trotz des Nachweises einiger Elemente Lücken im Elementmapping. Zudem waren einige Bereiche, beispielsweise rechts der Kerbe (in rot hervorgehobener Bereich in Abb. 6-18b), zwar unter dem optischen Mikroskop deutlich, jedoch nur schemenhaft unter dem Rasterelektronen-

mikroskop erkennbar. Folglich ergab sich ein erster Verdacht auf das Vorliegen eines organischen Materials.

Die zweite Probe aus Joch 5 zeigte ebenfalls den *intonaco*. Bei dem in der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abb. 6-19a) gut erkennbaren, rötlichen Begleitmineral handelte es sich vermutlich um eine Verunreinigung in den verwendeten Rohmaterialien. Im oberflächennahen Bereich konnte in REM-EDX-Untersuchungen fein verteiltes Silizium nachgewiesen werden (Abb. 6-19b–d), welches auf vorherige konservatorische Festigungsversuche zurückzuführen ist. Auch Gips und eine dünne Schicht Bariumsulfat wurden an der Oberfläche identifiziert (Abb. 6-19b–d). Wie auch im Falle der zuvor erläuterten Probe aus Joch 5 ist aber eine weitere Materialschicht oberhalb des Putzes und der Gips- und Bariumsulfat-Anreicherung schemenhaft erkennbar. Das Spektrum aus diesem Bereich (Abb. 6-19e) bestätigt das bereits vermutete Vorliegen eines organischen Materials. Der Nachweis über Röntgenspektroskopie bei fehlender Sichtbarkeit im REM ist auf das geringe Atomgewicht der hauptsächlich in organischen Materialien vorkommenden Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen. Die Bereiche, in denen diese Materialien vorliegen, erscheinen durch die geringere Rückstreuung von Elektronen dunkler. Es ist davon auszugehen, dass auch bei der anderen Probe aus Joch 5 ein organisches Material für die beobachteten „Fehlstellen“ in den REM-Aufnahmen verantwortlich ist.

Diese Untersuchungen bestätigten eindeutig, dass nicht Gips Ursache für die gelblichen Verfärbungen auf den Oberflächen der Wandmalereien ist, sondern ein organisches Material. Aus dem Elementmapping geht zudem das Vorliegen von Gipsanreicherungen unterhalb dieser Schichten hervor. Daraus resultiert auch, dass die bislang durchgeführten Gipsreduzierungsmaßnahmen nicht erfolgreich waren, da die Agenzien unter den bislang eingesetzten Bedingungen die Barriere des organischen Materials nicht durchdringen konnten, was sich auch in den ionenanalytischen Untersuchungen vor und nach einer Kompressenbehandlung widerspiegelte (vgl. Abb. 6-1 und Abb. 6-4). Die Ammoniumcarbonat-Lösung weichte das Material womöglich nur auf, wodurch sich die Oberfläche optisch für kurze Zeit aufhellte, eine Abtragung erfolgte aber nicht.

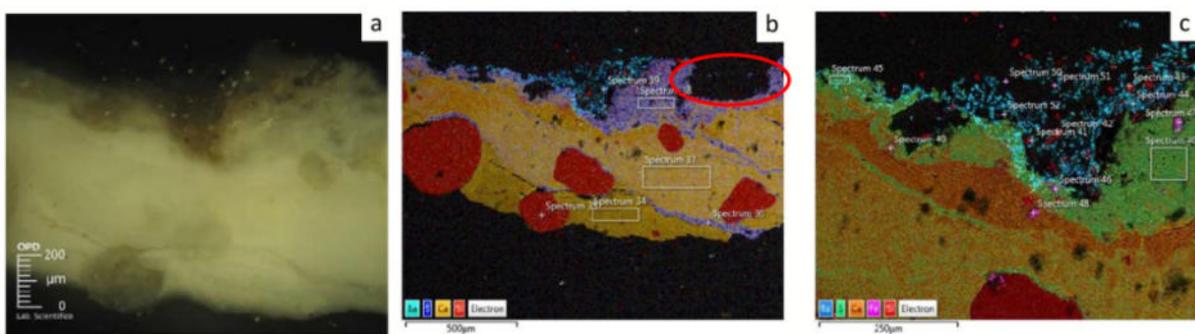


Abb. 6-18: Probe 1 aus Joch 5 (1.2 m, entnommen im Juni 2016); a) Aufnahme aus den Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie mit 10x Vergrößerung; b) Aufnahme aus REM-Untersuchungen mit Elementmapping, im REM nicht erkennbarer Bereich rot hervorgehoben und Vergrößerung eines Ausschnitts in c).^[295]

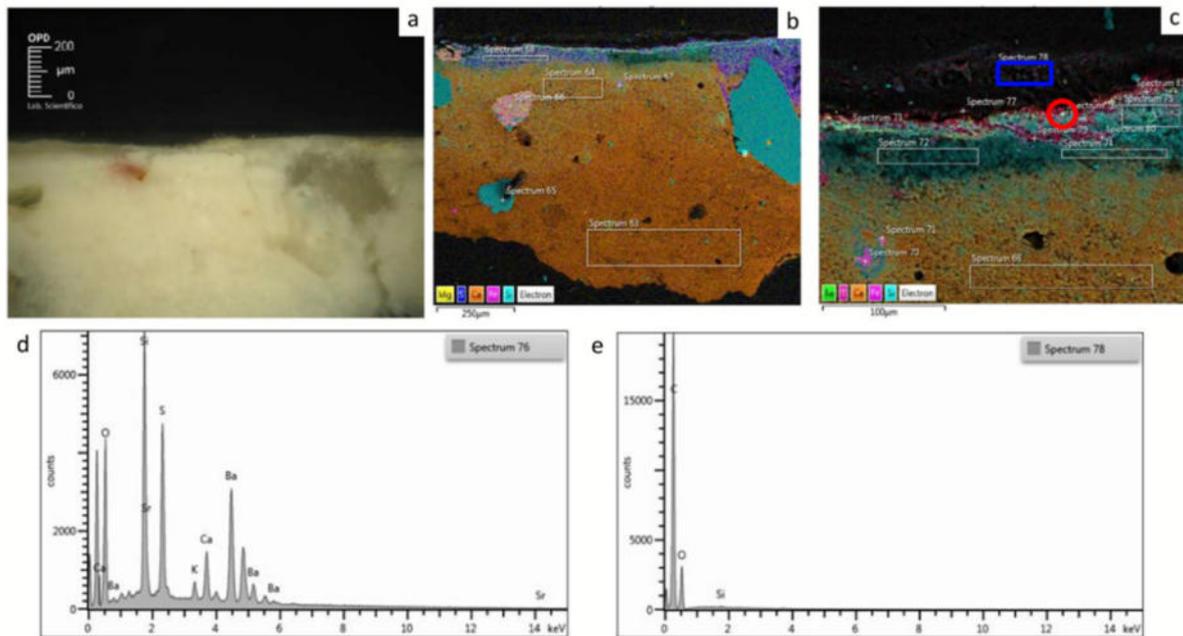


Abb. 6-19: Probe 2 aus Joch 5 (2.1 m Höhe, entnommen im September 2016); a) Aufnahme mit dem optischen Mikroskop in einer 10x Vergrößerung; b) REM-Untersuchung mit Elementmapping und Vergrößerung in c); d) Röntgenspektrum des in c) rot markierten Bereichs; e) Röntgenspektrum des in c) blau markierten Bereichs.^[295]

Anreicherungen organischer Materialien oder deren Alterungsprodukte auf Wandgemälden sind kein seltenes Problem. In einigen Fallbeispielen in der Literatur werden sie als eine unregelmäßig verteilte gelbliche Patina beschrieben. Eingebracht wurden die Materialien meist in alten restauratorischen Eingriffen mit Harzen und Fixativen, aber auch Luftverschmutzung und Verunreinigungen im verwendeten Putz werden als Quellen genannt.^{u.a. [318]–[321]} In einer Zusammenfassung restauratorischer Eingriffe im *Schwahl* zwischen 1960 und 1980 wird auf eine Zementfüllung mit organischem Bindemittel aus dem Jahr 1977 verwiesen, welche in die Mauerkrone gefüllt wurde. Da neben einem Verweis auf einen mikrobiellen Befall jedoch genauere Angaben zu diesem Eingriff fehlen, insbesondere zu Grund und Position, könnte auch dies als Quelle in Betracht kommen.^[322] Die lange Restaurierungsgeschichte, aus der zeitweise keine detaillierte Dokumentation vorliegt,^[255] ermöglicht weitere Quellen für organische Materialien. Unabhängig von der Quelle kann das organische Material durch wiederholten Wassereintrag, hohe Feuchtegehalte oder Kompressenanwendungen an die Oberfläche gelangen, wo es sich ungleichmäßig und fleckenartig anreichert.^{[265],[318]}

Die letztendliche Identifizierung des Materials erfolgte mittels IR-Spektroskopie (Abb. 6-20) des Extrakts einer Oberflächenprobe mit deutlicher Vergilbung aus Joch 5, welches nach Entfernung des Lösungsmittels als gelbliches Öl vorlag. Xylol als Lösungsmittel wurde für die Extraktion gewählt, da darin viele unpolare Substanzen löslich sind. Vergleichsspektren verschiedener Festigungs- und Überzugsmittel für Wandgemälde der *irug* (*infrared user group*)^[323] zeigten Übereinstimmungen mit Spektren einiger Harze, vor allem aber mit denen von Shellac.^{[324],[325]} Es ist davon auszugehen, dass das Extrakt weitere Substanzen enthielt, da die Maleroberfläche über

Jahrhunderte hinweg seiner Umgebung ausgesetzt war, so dass die Zuordnung sämtlicher Peaks nicht zu erwarten war. Nebenbestandteile wurden im Rahmen dieser Analyse nicht weiter berücksichtigt. Shellac als natürliches Produkt enthält verschiedene Polymere, deren Zusammensetzung sich auch mit der Alterung verändern kann, so dass die Zusammensetzung variieren und sich Spektren verschiedener Proben unterscheiden können.^[324] Auch wenn in der, womöglich zeitweise lückenhaft dokumentierten, *schwahl*spezifischen Restaurierungsgeschichte Hinweise zu Shellac fehlen, sind dessen Einsatz als Fixativ auf Wandmalereien und gelbliche Verfärbungen im Zuge dessen Alterung, aber auch eine erschwerte Reinigung mit zunehmendem Alter bekannt.^{[1],[326]}

Mit diesen Ergebnissen wurde eine Grundlage für die Erarbeitung eines Reinigungskonzepts seitens der Restauratoren geschaffen,^[303] welches durch Messungen mit der Kammermethode (s. Kapitel 6.4.3) verfolgt wurde. Das letztlich beste Konzept beinhaltete das Anquellen des Shellacs mit Ammoniumcarbonat-Kompressen, das Lösen des Shellacs mit Ethylacetat-Kompressen und letztendliches Abtragen mit Ethylacetat-getränkten Wattestäbchen. Es konnte eine deutliche Verbesserung des Zustands erreicht werden, so dass auch nach wenigen Monaten nur in Bereichen der Fugen oder sehr massiven Verkrustungen eine erneute Verfärbung beobachtet werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass diese in einer erneuten Reinigung weiter reduziert werden könnten. Die beschriebenen Analysen haben somit einen wichtigen Beitrag zur Konservierung der Wandmalereien des *Schwahls* geleistet.

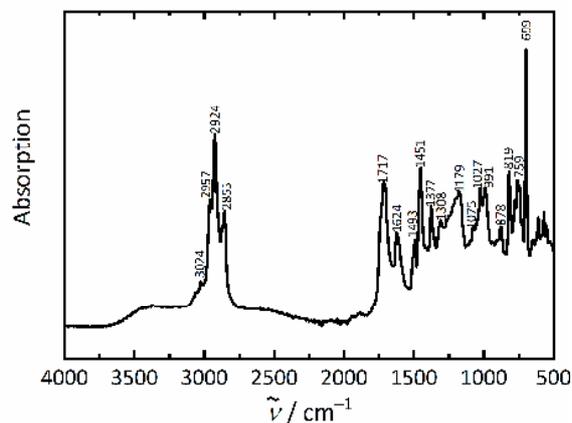


Abb. 6-20: IR-Spektrum des Extrakts der Probe aus Joch 5 (Putzoberfläche aus 2.7 m Höhe, entnommen im Februar 2017).

6.4 Kammermessungen

6.4.1 Weiterentwicklung und Aufbau der Kammer

Für die Untersuchung des Wasseraufnahme- und -abgabeverhaltens von Steinplatten im Labor und Oberflächen im Kreuzgang des Schleswiger Doms wurde eine zerstörungsfreie Messmethode verwendet, die bereits in einem vorherigen DBU-Projekt^[58] entwickelt und für den Einsatz in dieser Arbeit modifiziert wurde. Eine schematische Darstellung der Kammer zeigte bereits Abb. 5-3. Ursprünglich wurde eine derartige Kammer^[57] für die Untersuchung der Schadgasdeposition auf porösen Baustoffen eingesetzt.^{[59],[60]} Da dabei eine chemische Reaktion zwischen Gas und Material erfolgt, handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. Das Messprinzip der Bestimmung des Flusses über eine Massenbilanz, durch Differenzbildung der Konzentrationen am Ein- und Ausgang, ist aber auch auf den Wasserdampftransport anwendbar.^[59] Da es sich dabei um einen reversiblen Vorgang über Physisorption handelt, können sowohl die hygroskopische Feuchteaufnahme als auch die Trocknung untersucht werden.

Die aus Polyoxymethylen (POM) und Polymethylmethacrylat (PMMA) gefertigte zylindrische Kammer (Abb. 5-3) mit einem Durchmesser von 100 mm ist auf einer Platte (PMMA 300 x 150 mm²) montiert. Ein von einer Membranpumpe generierter Luftstrom, dessen Volumenstrom und Feuchtegehalt einstellbar sind, passiert die Kammer über den Ein- (2 und 3) und Ausgang (5 und 6). Dabei strömt er vor Ein- und nach Ausgang jeweils an einem auf der Platte montierten Temperatur- und Feuchtesensor (7) vorbei. Relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur werden kontinuierlich aufgezeichnet. In der Kammer wird die Luft ventiliert (Stromversorgung 4), so dass darin eine ideale Durchmischung gegeben ist. Folglich hat die Brown'sche Molekularbewegung keinen Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit zwischen Wand und Luftstrom, und der Wasserdampftransport von einem in das andere Medium ist geschwindigkeitsbestimmend. Somit ist gegeben, dass die Feuchte, die im Inneren der Kammer vorliegt, auch am Ausgang gemessen werden kann. Durch die zylindrische Geometrie herrschen zudem besser kontrollierbare Strömungsverhältnisse. Auf der Rückseite der Kammer ist ein nicht adhäsives Dichtungsband (Tasamoll, P-Profil, tesa SE, Deutschland) befestigt, so dass sie während der Messungen mit geringerer Härte gegen das Untersuchungsobjekt gedrückt werden kann, ohne im Anschluss Rückstände zu hinterlassen. Im Falle unebenen Mauerwerks kann zusätzlich ein auf die Kammerform angepasstes, dickeres Isoliermaterial (Armaflex, Armacell Enterprise GmbH, Deutschland, geschlossenzelliger Schaumstoff aus synthetischem Kautschuk) verwendet werden, welches größere Höhenunterschiede auf dem Untergrund ausgleichen kann.

Bei Labormessungen auf Prüfkörpern, die nicht zum kulturellen Erbe gehören, kann eine vollständige Abdichtung mit einer knetbaren, haftenden Dichtungsmasse (Terostat IX, Loctite, Henkel, Deutschland) erreicht werden. Obwohl auch diese rückstandslos entfernt werden kann, wirken

aufgrund der Adhäsion bei der Entfernung der Kammer Kräfte auf das Untersuchungsobjekt, so dass es nicht auf empfindlichen Untergründen eingesetzt werden kann. Der Feuchtegehalt des Luftstroms kann zwischen Membranpumpe und Kammereingang durch entsprechende Geräte, Trocken- oder Befeuchtungsmittel eingestellt werden. Über die gemessenen und bekannten Größen kann die Auswertung der Messungen und Berechnung der aufgenommenen oder abgegebenen Wassermenge anhand der in Kapitel 5.1.9 dargestellten Methode erfolgen.

6.4.2 Messungen im Labor

In den Untersuchungen zum Wasseraufnahme- und -abgabeverhalten von salzbeladenen Prüfkörpern galt es zunächst, die in dem verwendeten Aufbau und mit den verwendeten Salzlösungen erreichbaren relativen Luftfeuchtigkeiten für die Befeuchtung zu ermitteln. Der verwendete Aufbau, in dem der Luftstrom über Salzlösungen in einem liegenden, mehrfach gewundenen Rohr geleitet wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit dem Einsatz eines Feuchtegenerators vorgezogen. Zwar ermöglichen Feuchtegeneratoren stabile und frei wählbare Luftfeuchtigkeiten und Volumenströme, allerdings sollte eine Alternative untersucht werden, die den Aufbau für andere Anwender am Objekt (beispielsweise Restauratoren) kostengünstig und leicht handhabbar macht. Die Ergebnisse in Abb. 6-21 zeigen, dass auch durch die Verwendung verschieden konzentrierter Salzlösungen stabile Eingangsfeuchten erreicht werden können. Eine Tabelle mit durchschnittlich erreichten Feuchtigkeiten findet sich im Anhang der Arbeit. Wird der Luftstrom über die Lösungen geleitet, wird dessen relative Luftfeuchtigkeit durch die Sättigungs- beziehungsweise Gleichgewichtsfeuchte der entsprechenden Lösung bestimmt. Die Form des Rohres ermöglicht eine größere Austauschfläche von Luftstrom und Lösung, so dass die Einstellung der Feuchte beschleunigt und ein stabilerer zeitlicher Feuchteverlauf ermöglicht werden.^[327] Zu Beginn zeigt sich eine Einschwingphase, nach der sich die Luftfeuchtigkeit aber auf einen zeitlich nahezu konstanten Wert einstellt. Es zeigte sich auch, dass die am Ein- und Ausgang gemessenen Feuchten nach der Einschwingphase sehr gut übereinstimmen (Abb. 6-22), was für eine ausreichende Durchmischung in der Kammer und die Eignung der Metallplatte für diese Untersuchung spricht. Die theoretischen Gleichgewichtsfeuchten der Lösungen konnten teilweise nicht erreicht werden. Grund für die Abweichung zwischen theoretischer Gleichgewichts- und gemessener Feuchte ist neben einem gewissen Verlust durch die Passage der Schläuche auch die Verdunstungskälte, die die erreichbare Feuchte aufgrund der Temperaturabhängigkeit reduziert. Eine Isolierung oder Temperierung des Rohres könnte dabei womöglich Abhilfe schaffen. Bei Lösungen mit geringerer erwarteter Feuchte war die gemessene Feuchte hingegen teilweise höher als die Gleichgewichtsfeuchte, und bei den durchgeführten Dreifachbestimmungen (exemplarische Darstellungen in Abb. 6-22) ergaben sich in einigen Fällen Abweichungen. Dies ist auf nach Lösungswechsel und Reinigung des Rohres verbleibende Wassertropfen und dadurch zum Teil verdünntere Lösungen zurückzuführen. So können beispielsweise bereits zehn Tropfen à 0.1 mL Wasser zusätzlich zu

20 mL einer gesättigten Magnesiumnitrat-Hexahydrat-Lösung bei 25 °C die Sättigungsfeuchte von 54.1 % auf 57.4 % erhöhen (berechnet mit ^[135]). Zudem sind geringe Abweichungen aufgrund von Temperaturunterschieden im Labor zum Zeitpunkt der jeweiligen Messungen möglich. Nichtsdestotrotz ist es mit dieser Methode möglich, eine breite Spanne relativer Luftfechtigkeiten für eine für diese Messungen ausreichend lange Zeit konstant einzustellen. Durch den Einsatz weiterer Lösungskonzentrationen kann diese Spanne nahezu beliebig erweitert werden. Die oben beschriebenen Abweichungen zwischen theoretischen und gemessenen Feuchten schränken die Messungen nicht ein, da die erreichbare Feuchte durch Messung am Kammereingang stets bekannt ist, und die Wasseraufnahme lediglich aus der Differenz der Ein- und Ausgangsfeuchte berechnet wird.

Die nach den Tränkungen jeweils in den Steinen vorliegenden Salzmengen variierten zwischen 2 und 4 Gew.% (s. Anhang). Temperaturschwankungen hatten bei der Befeuchtung Einfluss auf die Eingangsfeuchte, so dass Fluktuationen dieser durch Glättung der Kurven reduziert wurden. Für die Trocknung des Luftstroms wurde stets eine Silica-Gel Schüttung verwendet. Der bei der Untersuchung der Steine verwendete Volumenstrom betrug $3.8 \pm 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Die bei den Mehrfachbestimmungen gemessenen Volumenströme und die jeweils durchschnittlich erreichte Luftfeuchtigkeit am Kammereingang können ebenfalls dem Anhang entnommen werden.

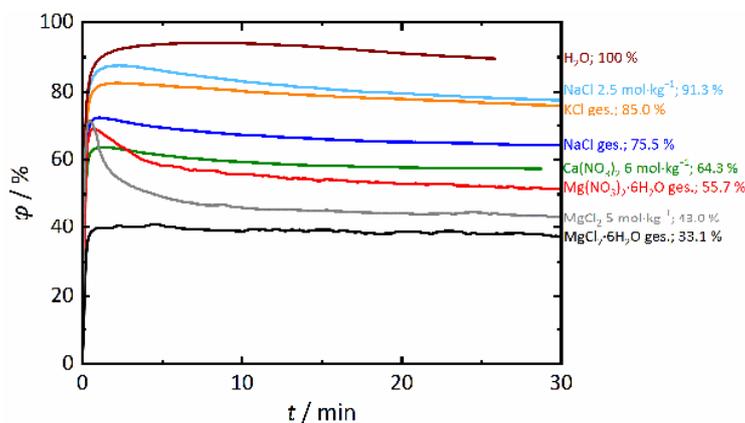


Abb. 6-21: Zeitlicher Verlauf der relativen Luftfechtigkeiten φ bei Verwendung verschiedener Salzlösungen (gemessen am Kammereingang). Mit angegeben sind die theoretischen Gleichgewichtsfeuchten der Lösungen bei 25 °C.

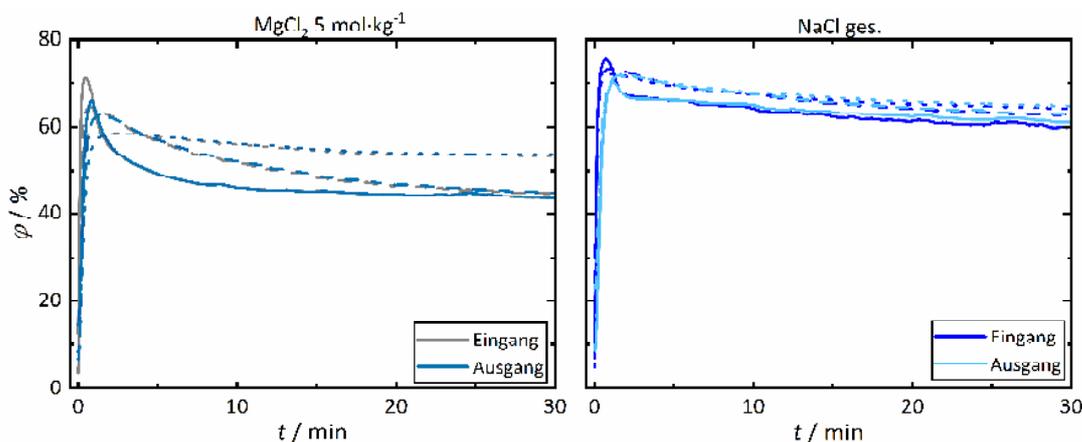


Abb. 6-22: Darstellung der am Ein- und Ausgang der Kammer gemessenen relativen Luftfechtigkeiten φ in Dreifachbestimmungen mit einer Magnesium- (links) und einer Natriumchlorid-Lösung (rechts).

Zur Darstellung der Ergebnisse der Kammermethode wird die kumulative Darstellung der bis zum Zeitpunkt t transportierten Wassermenge verwendet. Zudem wird der aus den Kammermessungen erhaltene Feuchtefluss F pro Fläche und Zeit bei einigen Messungen zur Ergebnisdarstellung und Diskussion herangezogen. Da es sich dabei um eine um die Fläche und die Zeit modifizierte Darstellung der Differenz der absoluten Luftfeuchtigkeit am Kammerein- und -ausgang handelt, ist die Rate, mit der Wasserdampf aufgenommen oder abgegeben wird, direkt zum Feuchtefluss proportional. Somit kann die Änderung der Rate anhand des Verlaufs von F abgelesen werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass aufgrund der Bildung der Differenz der absoluten Luftfeuchtigkeiten ($\Delta f = f_{\text{in}} - f_{\text{out}}$, vgl. Kapitel 5.1.9) der Feuchtefluss und die Wasserabgabe im Falle der Trocknung negative Werte annehmen, so dass bei der Diskussion teilweise auf den Betrag der entsprechenden Größen eingegangen wird.

Da lediglich das Sorptionsverhalten des Sandsteins zur Wasseraufnahme und -abgabe beiträgt, sind die transportierten Wassermengen für die leere Referenzprobe gering, auch wenn diese mit steigender Luftfeuchtigkeit bei der Befeuchtung ansteigen (in Abb. 6-23 in Form der kumulativen Wasseraufnahme und -abgabe dargestellt). Bei der Trocknung lassen sich die erste und zweite Trocknungsphase unterscheiden. Während der Ersten verdunstet Wasser von der Materialoberfläche unter dem Einfluss von Umgebungsbedingungen, Volumenstrom der Luft und Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist hoch und folglich auch die Steigung der Kurve. Die zweite Phase beginnt, wenn die Verdunstungsgeschwindigkeit schneller wird als der Transport des Wassers an die Oberfläche, so dass der Verdunstungshorizont in das Materialinnere verlagert wird und die Steigung der Kurve abnimmt.^{[12],[26]} Unterschiede in der Dauer der ersten Phase lassen sich auf, je nach verwendeter Luftfeuchtigkeit bei der Befeuchtung, variierende Wassergehalte im Porenraum zurückführen. Mit steigender Sättigung des Porenraumes dauert die erste Trocknungsphase folglich länger an. Abweichungen zwischen aufgenommener und abgegebener Wassermenge können auf eine nicht vollständige Trocknung des Steins nach der Befeuchtung zurückgeführt werden.

Mit der Diskussion zu den Verläufen in Abb. 6-23 ist auch die Auftragung des Feuchteflusses gegen die Zeit in Abb. 6-24 konform, in der das Maximum (bei der Befeuchtung) beziehungsweise das Minimum (bei der Trocknung) kurz nach dem Start der Messung die maximale Differenz der Luftfeuchtigkeiten am Ein- und Ausgang der Kammer wiedergeben. Erwartungsgemäß nimmt auch der Feuchtefluss mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit bei der Befeuchtung zu. Nach Durchlaufen des Maximums beziehungsweise Minimums wird der Betrag des Flusses und somit auch der der Rate rasch kleiner. Bei der Trocknung kann dies auf den Übergang in die zweite Trocknungsphase übertragen werden.

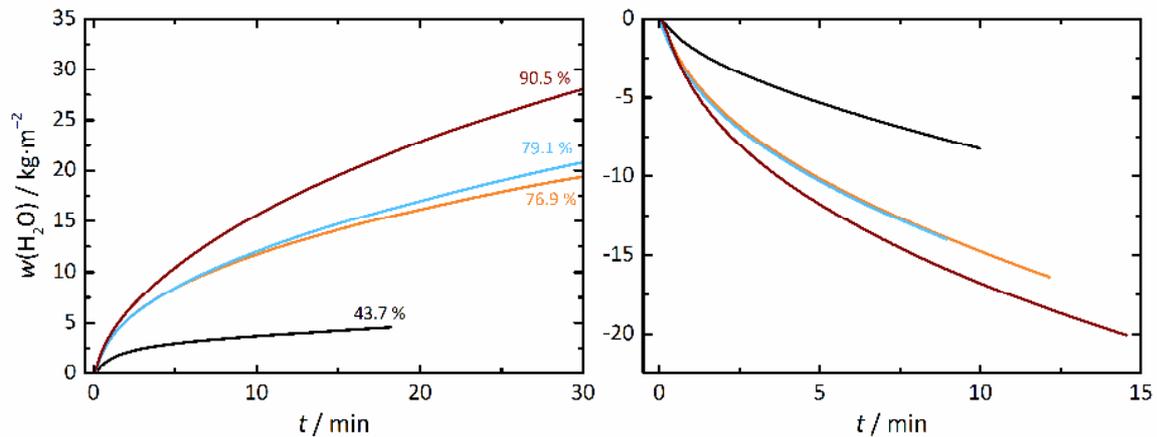


Abb. 6-23: Ausgewählte Befeuchtungs- und Trocknungskurven (Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasseraufnahme und -abgabe) für einen leeren Referenzstein.

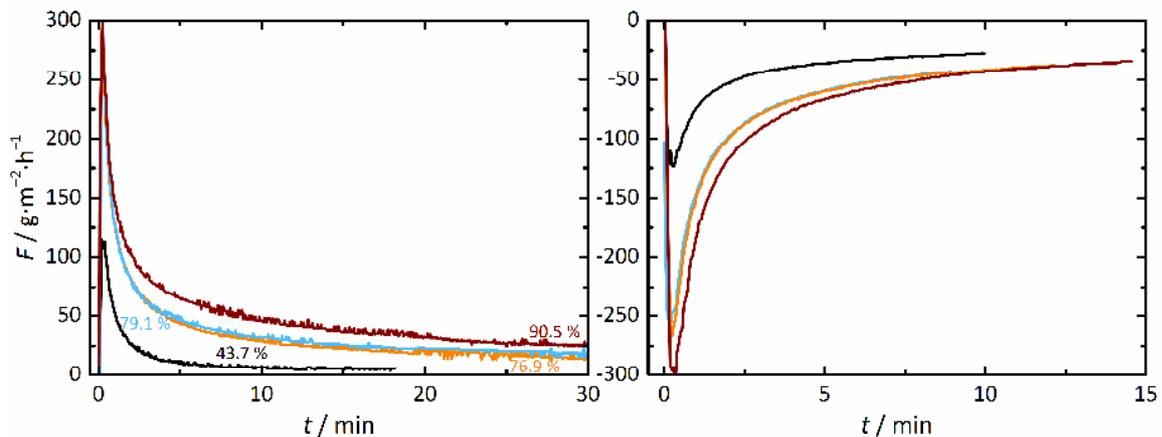


Abb. 6-24: Der Verlauf des Feuchteflusses F für einige ausgewählte Befeuchtungsexperimente bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten (links) und die anschließende Trocknung (rechts) für einen leeren Referenzstein.

Eine Imprägnierung mit Natriumchlorid führt ebenfalls zu einer zunehmenden Wasseraufnahme bei steigender verwendeter Luftfeuchtigkeit (Abb. 6-25). Deutlich ist hier jedoch die sichtbare Zunahme der Aufnahme bei relativen Luftfeuchtigkeiten im Bereich der Deliqueszenzfeuchte des Salzes ($\varphi_d = 75.4\%$). Wird diese überschritten, wirkt sich die hygroscopische Wasseraufnahme des Salzes zusätzlich zum porösen Material auf die Sorption aus. Zu berücksichtigen ist, dass nach der Deliqueszenz des Salzes eine mobile Salzlösung im Porenraum vorliegt, so dass im Zuge der anschließenden Trocknung eine Umverteilung und eine durch Kapillartransport bedingte Anreicherung im oberflächennahen Bereich erfolgen können. Bei Mehrfachbestimmungen sind folglich gewisse Abweichungen in den Verläufen möglich, auch durch *pore clogging*.^[32]

Ferner zeigt sich bei den imprägnierten Steinen eine durch die Hygroscopizität der Salze bedingte, langsamere Trocknung, erkennbar anhand einer geringeren Steigung der Verläufe der kumulativen Wasserabgabe (Abb. 6-25, rechts). Die durch die Sorptionseigenschaften des Salzes bedingte, größere aufgenommene Wassermenge bei der Befeuchtung wird im Zuge der Trocknung über einen längeren Zeitraum abgegeben. Dies spiegelt sich in den Verläufen des Feuchteflusses für die Trocknung im Anschluss an eine Befeuchtung mit $\varphi > \varphi_d$ wieder (Abb. 6-26, rechts). So nähert

sich der Fluss nach Erreichen des Minimums erst mit einem größeren zeitlichen Verzug einem nahezu konstanten Wert und weist im Betrag entsprechend länger größere Werte auf. Die langsamere beziehungsweise länger andauernde Trocknung ist neben einer größeren Wassermenge vor allem auf einen reduzierten Dampfdruck über der im Stein vorliegenden Lösung zurückzuführen. Dieser ist vom Salz abhängig und nimmt mit steigender Konzentration der Lösung weiter ab. Verglichen mit der Referenzprobe, in der nach der Befeuchtung nur Wasser vorlag, wird der Gradient zwischen der trockenen Luft und dem Dampfdruck über der entsprechenden Salzlösung folglich geringer, was eine langsamere Trocknung zur Folge hat.

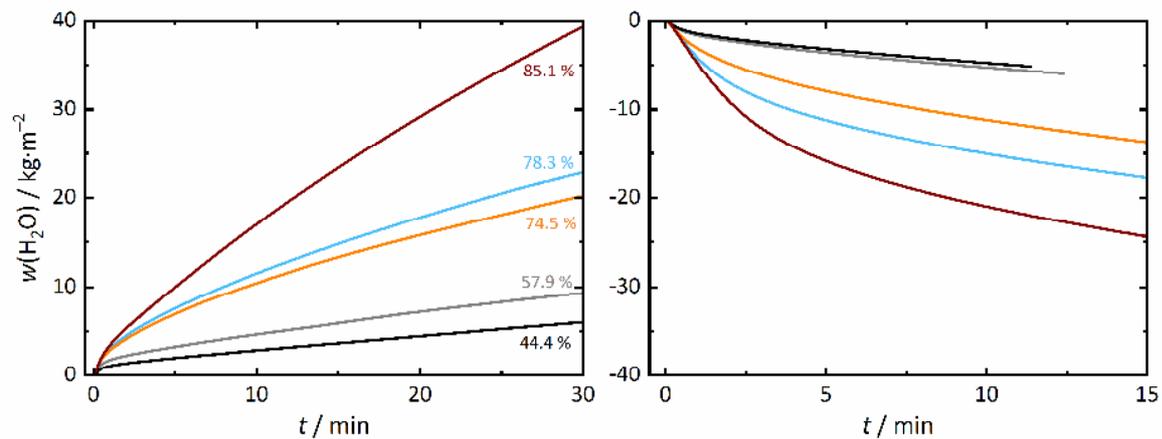


Abb. 6-25: Ausgewählte Befeuchtungs- und anschließend aufgezeichnete Trocknungskurven (Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasseraufnahme und -abgabe) für einen mit NaCl imprägnierten Stein.

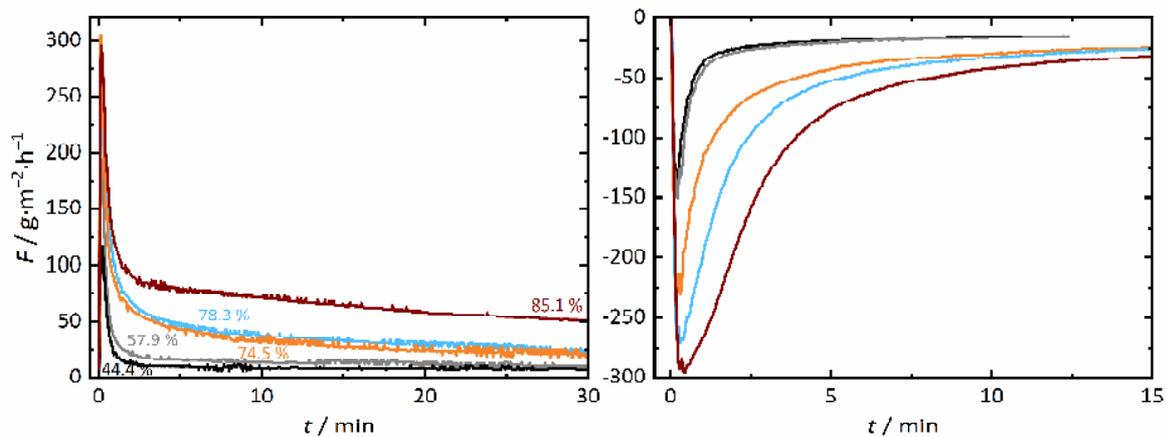


Abb. 6-26: Der Verlauf des Feuchteflusses F für einige ausgewählte Befeuchtungsexperimente bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten (links) und die anschließende Trocknung (rechts) für einen mit NaCl imprägnierten Stein.

Bei der Untersuchung des mit NaNO_3 imprägnierten Steins wurde ebenfalls eine verlangsamte Trocknung beobachtet. Abb. 6-27 zeigt dazu die kumulative Wasserabgabe und den Verlauf des Flusses während der Trocknung nach Befeuchtungen mit den jeweils angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten. Die Steigung der Trocknungskurve ist geringer (links), so dass innerhalb des gleichen Zeitraums geringere Wassermengen abgegeben wurden als bei der Trocknung des mit NaCl imprägnierten Steins. Dahingegen ist die bei der vorherigen Befeuchtung aufgenommene Wassermenge mit der vergleichbar, die bei Betrachtung desselben Zeitraums vom NaCl -Stein sorbiert wurde (vgl. Anhang). Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die Wasserabgabe über einen längeren Zeitraum erfolgt als beim Referenzstein, sondern die Verdunstung von Wasserdampf aus der Porenlösung in einem gewissen Maße gehindert ist. Neben den bereits erläuterten Einflüssen des Dampfdruckgradienten und des *pore cloggings* könnten hier auch die Geschwindigkeit des Kristallwachstums, die höhere Konzentration der nach der Befeuchtung vorliegenden NaNO_3 -Lösung sowie die Übersättigung der Porenlösung zum Trocknungsverlauf beigetragen haben.

Bezüglich der Wasseraufnahme wurden bei den mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Steinen ähnliche Verläufe beobachtet, so dass auch hier die aufgenommene Wassermenge teilweise bereits nahe der jeweiligen Deliqueszenzfeuchte beginnt, leicht anzusteigen, spätestens aber mit der Überschreitung der Deliqueszenzfeuchte merklich zunimmt. Gemäß der höheren Löslichkeit der Salze ist die insgesamt aufgenommene Wassermenge allerdings größer, gezeigt für den mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Stein in Abb. 6-28 (links). In der Darstellung des Feuchteflusses während der Befeuchtung dieses Steins (Abb. 6-29, links) wird ebenfalls die über einen längeren Zeitraum hohe Rate der Wasseraufnahme deutlich, so dass der Fluss nach Durchlaufen des Maximums zu Beginn der Befeuchtung langsamer abflacht.

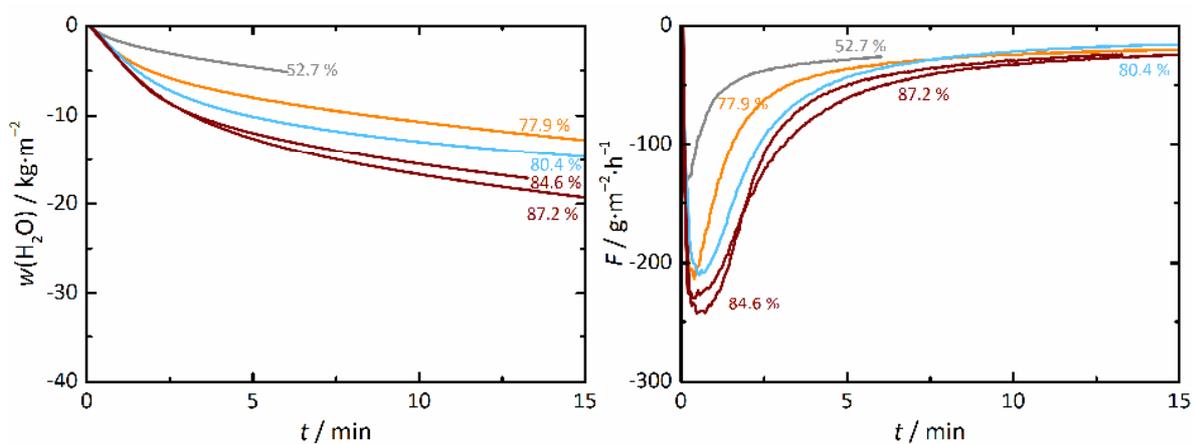


Abb. 6-27: Ausgewählte Trocknungskurven (vorherige Befeuchtung bei den angegebenen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasserabgabe, links) und entsprechender Verlauf des Feuchteflusses F (rechts) für einen mit NaNO_3 imprägnierten Stein.

Die Verläufe der zugehörigen Wasserabgabe weisen teilweise deutliche Abweichungen zu denen der zuvor gezeigten Prüfkörper auf. So zeigt sich eine abrupte und starke Änderung in der kumulativen Auftragung der Wasserabgabe des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Prüfkörpers hin zu einer geringeren Steigung (Abb. 6-28, rechts), was die Abgabe deutlich kleinerer Wassermengen ab dem entsprechenden Zeitpunkt anzeigt. Diese Änderung im Verlauf der Trocknung ist in der Auftragung des Feuchteflusses noch deutlicher erkennbar (für $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gezeigt in Abb. 6-29, rechts). Im Falle einer Überschreitung der Deliqueszenzfeuchte in der vorherigen Befeuchtung ist der Betrag des Flusses nach einer kurzen Einschwingphase zunächst maximal und wird dann im Zuge einer kontinuierlichen Wasserabgabe durch einen abnehmenden Feuchtegradienten geringer. Später nimmt der Feuchtefluss jedoch kurzzeitig wieder zu, so dass der Kurvenverlauf ein weiteres lokales Minimum durchläuft, welches zeitlich mit der drastischen Änderung der Steigung in der kumulativen Darstellung übereinstimmt. Im Anschluss nimmt der Fluss im Betrag rapide ab, was bereits aus der flachen Steigung der kumulativen Wasserabgabe hervorging.

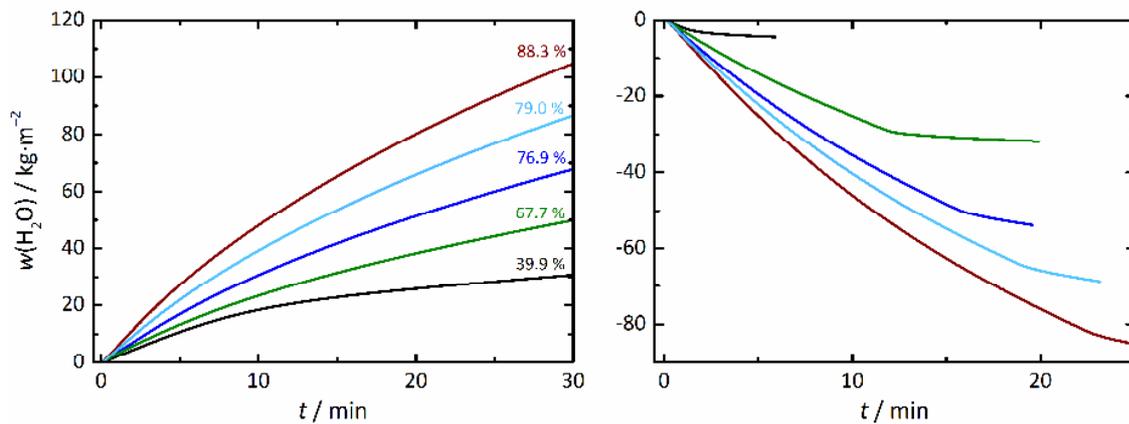


Abb. 6-28: Ausgewählte Befeuchtungs- und Trocknungskurven (Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasseraufnahme und -abgabe) für einen mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Stein.

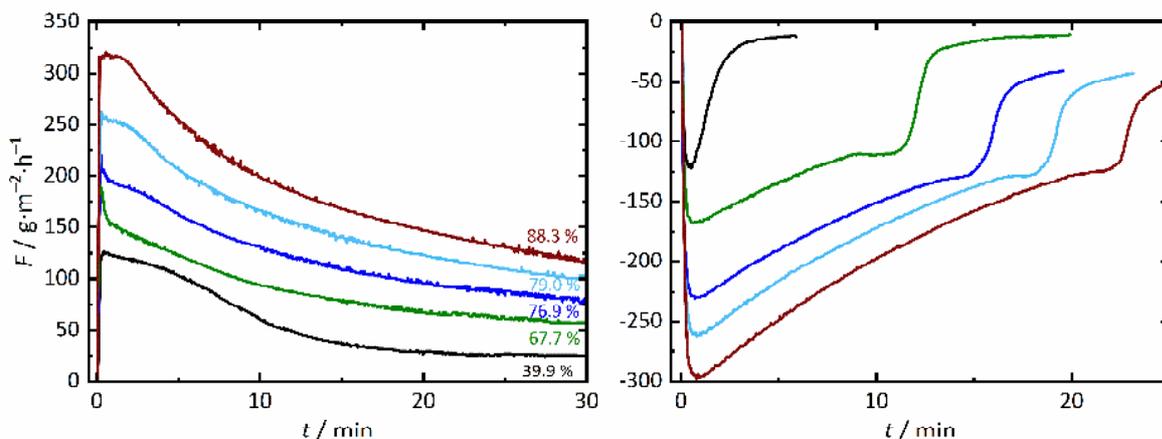


Abb. 6-29: Der Verlauf des Feuchteflusses F für einige ausgewählte Befeuchtungsexperimente bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten (links) und die anschließende Trocknung (rechts) für einen mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Sandstein.

Eine derartige Änderung im Trocknungsverlauf wurde auch bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beobachtet (Abb. 6-30), jedoch weniger stark ausgeprägt. Zugehörige Kurvenverläufe der Befeuchtung des mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Steins können dem Anhang entnommen werden. Interessanterweise sind die am lokalen Minimum vorliegenden relativen Luftfeuchtigkeiten am Kammerausgang reproduzierbar. Bei $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betrug sie $21.5 \pm 1 \%$ bei $24.3 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, unabhängig von der vorher bei der Befeuchtung herrschenden Luftfeuchtigkeit.^[328] Für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden Werte von $28.2 \pm 1 \%$ bei $25.2 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Als mögliche Begründung für diese Kurvenverläufe kommen verschiedene Aspekte sowie ein Zusammenspiel dieser in Frage. Zum einen wird der Porenlösung bei der Kristallisation der beiden Salze in Form des Hexahydrats durch den Einbau des Kristallwassers eine größere Wassermenge entzogen, wodurch die Trocknungsgeschwindigkeit nach der Kristallisation sinkt. Dieser Effekt verstärkt sich zusätzlich, wenn die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung erfolgt. Zwar zeigten sich die zu den lokalen Minima gehörenden relativen Luftfeuchtigkeiten reproduzierbar, allerdings liegen während der Messung keine Gleichgewichtsbedingungen vor, so dass die Berechnung der zugehörigen Übersättigung an dieser Stelle nicht korrekt wäre. Zum anderen ist vorstellbar, dass die Abgabe von im Inneren des Steins zur Verfügung stehenden Wassers durch *pore clogging* oberflächlicher Poren gehindert wird, was ebenfalls mit einer verlangsamten Trocknung nach der Kristallisation einhergehen würde.

In den Messungen der bis hierhin diskutierten Proben zeigt sich bereits die gute Reproduzierbarkeit der Methode. Da über den Verlauf des Feuchteflusses und der kumulativen Wasserabgabe auch Einblicke in das Verhalten der Salzlösungen beziehungsweise der auskristallisierenden Salze im porösen Material zugänglich sind, könnte das Anwendungsgebiet der Kammermethode womöglich über die Untersuchung der Wasseraufnahme oder -abgabe hinaus erweitert werden.

Neben der Beladung mit Einzelsalzen wurde auch eine Probe mit einer hygroskopischen Salz Mischung untersucht, für die an dieser Stelle lediglich die kumulative Wasseraufnahme und -abgabe

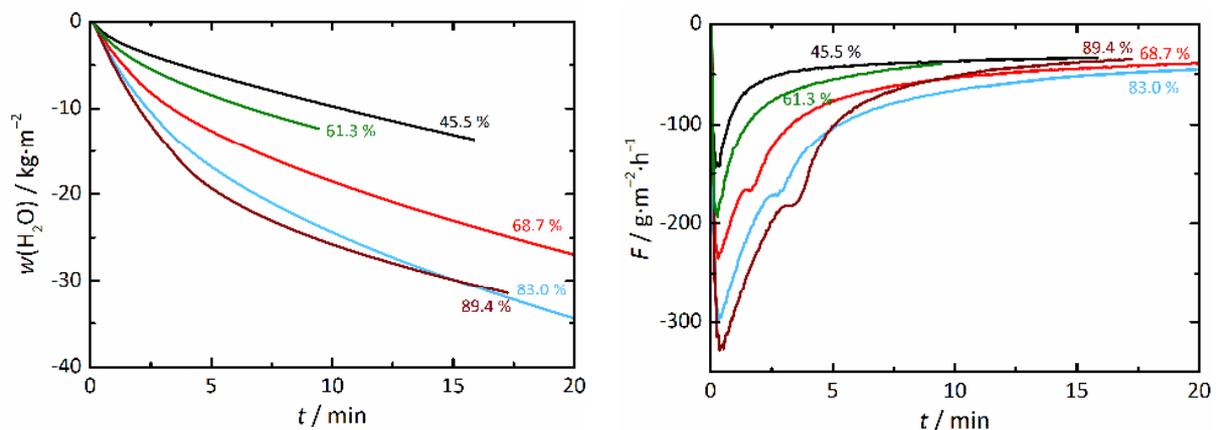


Abb. 6-30: Ausgewählte Trocknungskurven (vorherige Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasserabgabe, links) und entsprechender Verlauf des Feuchteflusses F (rechts) für einen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Stein.

in Abb. 6-31 gezeigt sind. Die zugehörigen Verläufe des Feuchteflusses können dem Anhang entnommen werden. Bereits bei der Befeuchtung mit der ursprünglich geringsten verwendeten relativen Luftfeuchtigkeit (gesättigte $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung) kommt es zu einer erhöhten Wasseraufnahme, was darauf hindeutet, dass die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte der Mischung bereits überschritten wurde. Mit einer zusätzlich verwendeten, gesättigten $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung, mit der eine Eingangsfeuchte von 7.8 % eingestellt werden konnte, wurde hingegen kaum Wasserdampf sorbiert. Folglich sind bei dieser Mischung Kristallisationsprozesse höchstens ab 43.5 % zu erwarten, die hygroscopische Feuchteaufnahme setzt im Bereich von $\varphi = 7.8\text{--}43.5\%$ ein. Werden diese Befunde mit Berechnungen von *ECOS-Runsalt* für die Lösungszusammensetzung verglichen, ergeben sich eine gemeinsame Deliqueszenzfeuchte von 27 % und eine kritische Kristallisationsfeuchte von 48 % (Abb. 6-32).

Die Kammermethode kann dementsprechend auch zur Untersuchung der hygroscopischen Feuchteaufnahme von Salzmischungen eingesetzt werden und erlaubt Aussagen darüber, ob die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte bereits überschritten wurde. Kann dieser Wert abgeschätzt werden, könnten klimatische Bedingungen abgeleitet werden, bei denen keine Kristallisationsprozesse im untersuchten porösen Material einsetzen, und somit günstig für das entsprechende Objekt wären. Der Zugang zu solchen Informationen mit einer zerstörungsfreien Methode ist wünschenswert, da sie sonst nur über die Analyse von Bohrmehlproben und der darin ermittelten Salzzusammensetzung erhalten werden können.

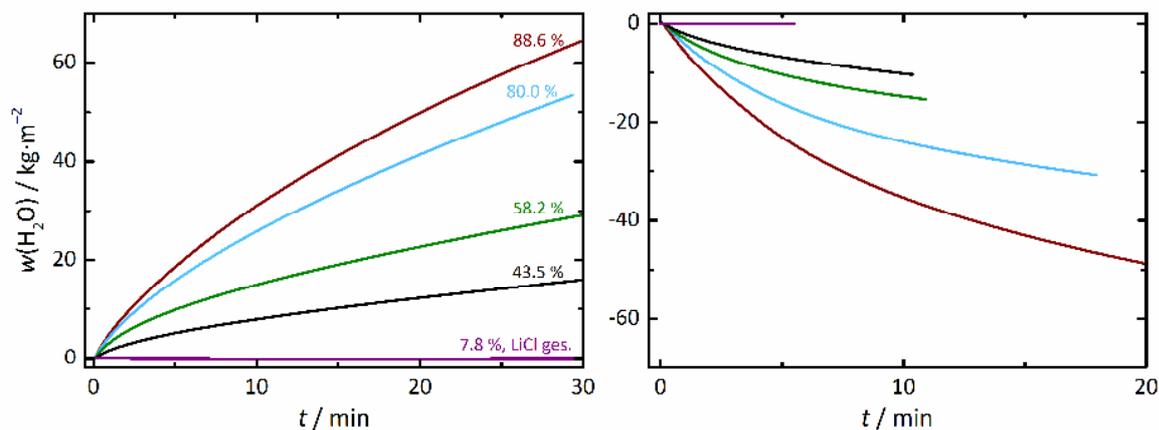


Abb. 6-31: Ausgewählte Befeuchtungs- und Trocknungskurven (Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten, kumulative Wasseraufnahme und -abgabe) für einen mit der hygroscopischen Salzmischung imprägnierten Sandstein.

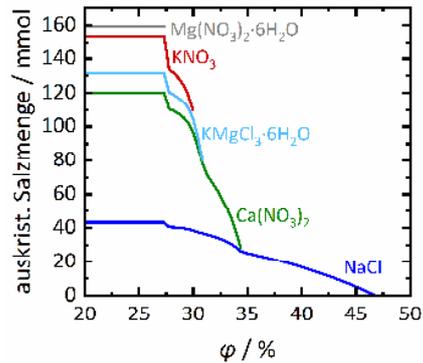


Abb. 6-32: Kristallisationsabfolge, dargestellt als auskristallisierte Salzmenge in mmol in Abhängigkeit von φ , laut Berechnungen mit *ECOS-Runsalt* bei 23 °C für eine Probe aus Joch 2, deren Zusammensetzung der der hygroskopischen Mischung entspricht.

6.4.3 Messungen am Objekt

Der für die Auswertung der Messungen am Objekt verwendete Volumenstrom ergab sich aus der Mittelung einer Zehnfachbestimmung des Stroms, der hinter dem mit einer Silica-Gel-Schüttung gefüllten Trockenrohr mittels Gasuhr gemessen wurde ($3.8 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), und ist mit dem in Laborexperimenten ermittelten Wert vergleichbar. Eine Volumenstrommessung unmittelbar während der jeweiligen Kammermessung ist bei einer mehr oder weniger unebenen Oberfläche nicht geeignet, da der hinter der Kammer gemessene Volumenstrom, je nach Ausmaß der Unebenheiten und folglich Lücken bei der Abdichtung zwischen Kammer und Objekt, variiert. Da für die Trocknung jedoch nur der in die Kammer einströmende Volumenstrom relevant ist und dieser bei gleichem Aufbau und gleicher Einstellung der Pumpe für alle Messungen am Objekt gleich ist, ist die Verwendung des gemittelten und an der angegebenen Position ermittelten Volumenstroms zulässig.

In dem am stärksten vom gelblichen Überzug betroffenen Joch 5 zeigt sich anhand der Kammermessung, vor erneuten Reinigungsversuchen und vor der Identifizierung der Substanz als Shellac, eindeutig eine Auswirkung der Vergilbung auf das Trocknungsverhalten des darunterliegenden Putzes. In diesem Joch wurden vier verschieden stark betroffene Positionen untersucht (Abb. 6-33). Position 1 befand sich im Bereich eines neuen Kalkputzes unterhalb der Malerei in 0.70 m Höhe. Unregelmäßig verteilte Vergilbungen im Bereich der Malerei wurden an den Positionen 2 und 3 betrachtet (1.40 und 1.75 m), wohingegen Position 4 (2.30 m) eine flächendeckende Vergilbung aufwies. Die Verläufe der kumulativen Wasserabgabe und des Feuchteflusses in Abb. 6-33 zeigen, dass mit dem Ausmaß der Vergilbung die insgesamt abgegebene Wassermenge kleiner wird und die Verdunstungsrate im Betrag schneller abnimmt. So werden bei Bereichen ohne oder mit nur leichten Verkrustungen größere Wassermengen abgegeben als in stärker betroffenen Arealen. Die Kurven der Mehrfachbestimmungen an einer Position oder Kurven verschiedener, aber in gleichem Ausmaß betroffener Positionen sind gut reproduzierbar und liegen jeweils in gemeinsamen Bereichen, so dass die Methode zuverlässige Ergebnisse liefert. Da zwischen den

Mehrfachbestimmungen nicht sichergestellt werden konnte, dass sich das Gleichgewicht zwischen Putz und Umgebungsluft wieder vollständig einstellte, ergeben sich leichte Abweichungen der Kurven. Auch eine geringe Verschiebung der Messposition kann nicht ausgeschlossen werden. Zu Beginn der Messungen zeigen alle Kurven einen ähnlichen, nahezu linearen Verlauf der Wasserabgabe. Erst nach etwa 15 Sekunden ergeben sich Variationen in den Verläufen. Bereits für die Steinproben wurden die erste und zweite Trocknungsphase diskutiert. Die Umgebungsbedingungen der Trocknung sind für alle Messpositionen gleich, so dass eine ähnliche anfängliche Verdunstungsgeschwindigkeit in der ersten Trocknungsphase schlüssig ist. Die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit bedingt aber, dass die Dauer der Phase variiert. Der Einfluss des Überzugs auf die Trocknung ist besonders bei Messungen an Position 4 deutlich. Da die kumulative Wasserabgabe im Betrag bereits nach kurzer Zeit mit einer deutlich geringeren Steigung zunimmt und der Verlauf des Feuchteflusses eine rapide Abnahme der Verdunstungsrate anzeigt, ist anzunehmen, dass zunächst nur die an der Oberfläche kondensierte Feuchte abgegeben wurde und durch den Verschluss oberflächlicher Poren die weitere Trocknung des dahinterliegenden Putzes stark gehindert wurde.^[328] Das im Falle der Steinplatten erläuterte *pore clogging* durch Salze kann anhand mikroskopischer Aufnahmen (Abb. 6-6), in denen sich ein kontinuierlicher Überzug auf der Oberfläche zeigte, ausgeschlossen werden.

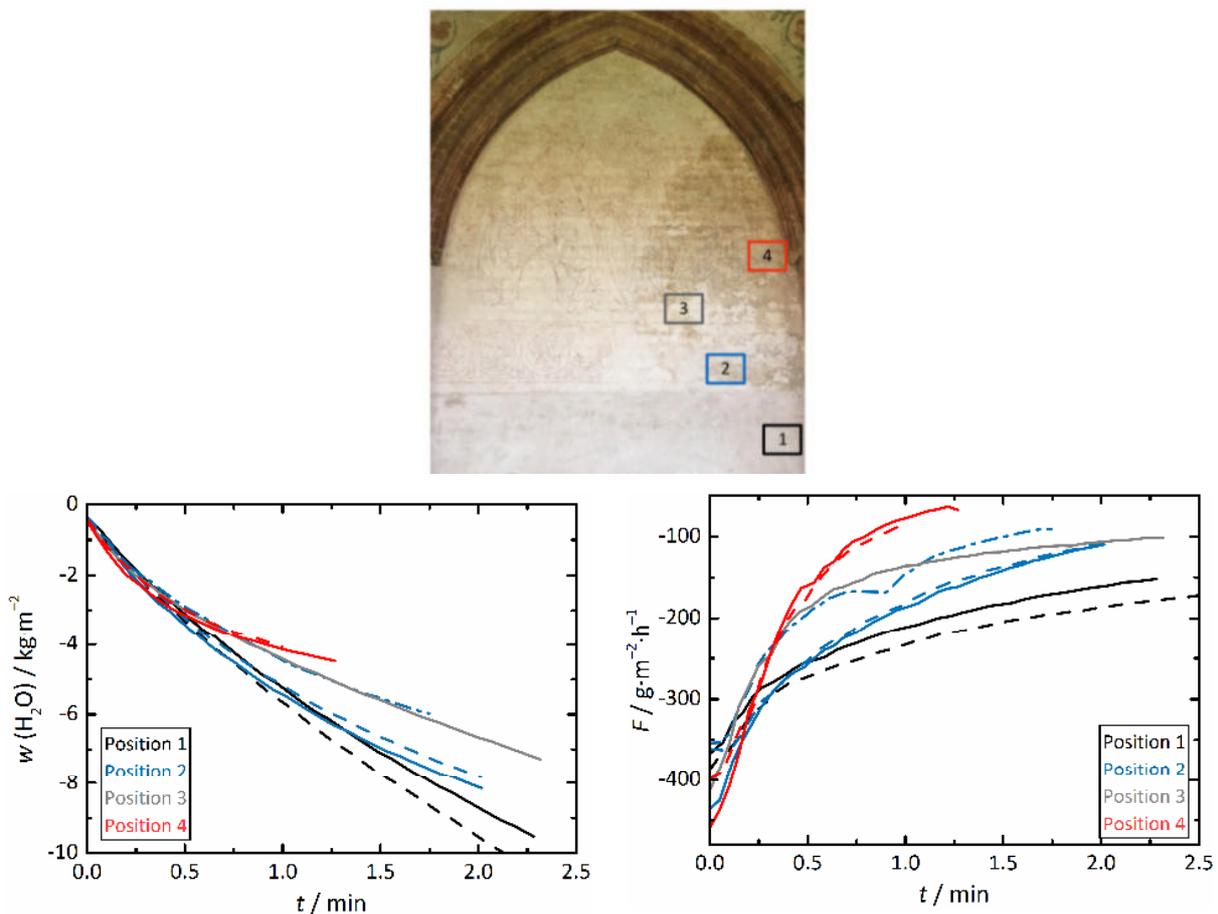


Abb. 6-33: Oben: Messpositionen der ersten Messkampagne in Joch 5; unten links: kumulative Wasserabgabe und unten rechts: Verlauf des Feuchteflusses F für die vier Positionen. Unterschiedliche Linienarten der gleichen Farbe zeigen Mehrfachbestimmungen an der gleichen Messposition.

In den vergleichenden Messungen in Joch 1 wurden Bereiche ohne (1a und 1b) oder mit leichten Verfärbungen (2a und 2b), mit ungleichmäßiger Verkrustung und leichter (3a) beziehungsweise starker Verfärbung (3b) sowie mit flächendeckender Verkrustung (4a und 4b) unterschieden (Abb. 6-34). Es ergaben sich ähnliche Kurvenverläufe der kumulativen Wasserabgabe (Abb. 6-34) wie in dem zuvor diskutierten Joch, obwohl sich in den mikroskopischen Untersuchungen (Abb. 6-6) verdeutlichte, dass die Verkrustungen unterschiedlicher Beschaffenheit sind und ein gleicher Ursprung nicht anzunehmen ist. Nichtsdestotrotz übersteigt die Wasserabgabe im Falle von Bereichen ohne oder mit nur leichten Verfärbungen jene von verstärkt betroffenen Positionen, so dass auch hier die Verkrustungen zu einer Verdichtung der Poren und folglich einer gehinderten Wasserabgabe führen.^[328] Auch in diesem Joch waren die Ergebnisse von Doppelbestimmungen an derselben Messposition zufriedenstellend. Auf die Darstellung des Verlaufs des Feuchteflusses wird an dieser Stelle verzichtet, da sich daraus keine weiteren Erkenntnisse ergeben, sie kann aber der Vollständigkeit halber dem Anhang entnommen werden.

Die aus den zuvor beschriebenen Ergebnissen erhaltenen Erkenntnisse über die Verwendbarkeit der Kammermethode legen nahe, dass die Methode auch für die Begleitung von Reinigungsversuchen, zur Entfernung der Vergilbung nach dessen Identifizierung, ergänzend zur visuellen Bewertung einsetzbar ist. Durch die Restauratoren wurden acht Testflächen eingerichtet und gereinigt, deren Anordnung und jeweilige Reinigungsmethode Abb. 6-35 beziehungsweise Tab. 6-2 entnommen werden können. Die Aufbringung der Lösemittel erfolgte mit Zellstoffkompressen.^[303] Abb. 6-35 zeigt Ergebnisse von vergleichenden Messungen der kumulativen Wasserabgabe in den Testflächen vor und nach der Reinigung. Anzumerken ist, dass aufgrund der Abmessungen der Kammer keine Unterscheidung der Testflächen 5a und b möglich war, so dass im Folgenden nur die gesamte Testfläche 5 besprochen wird.

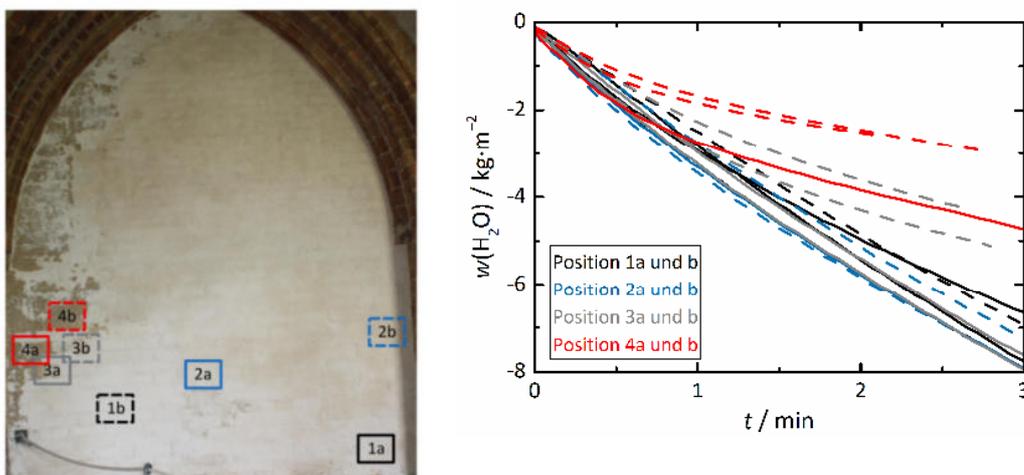


Abb. 6-34: Links: Messpositionen der Messkampagne in Joch 1; rechts: kumulative Wasserabgabe. Kurven der gleichen Farbe und Form zeigen Mehrfachbestimmungen an der gleichen Position. Durchgezogene Linien zeigen jeweils Messposition a, gestrichelte Linien Messposition b.

Vor der Reinigung (rote Kurven) waren die Trocknungsverläufe bei allen Testflächen ähnlich. Eine leicht erhöhte Wasserabgabe in den Testflächen 3 und 4 ist auf eine von Beginn an geringer ausgeprägte Vergilbung zurückzuführen. Nach der Reinigung (blaue Kurven) zeigte sich in den Flächen 2 und 5 eine, im Vergleich zu den anderen Flächen, deutlich erhöhte Wasserabgabe, was auf eine, zumindest teilweise, Entfernung der Vergilbung und einhergehende Freilegung der Poren hindeutet.^[328] Die Wasserabgabe zeigte sich in Fläche 5 am höchsten, so dass durch die Restauratoren eine Reinigung des gesamten Jochs mit Ammoniumcarbonat und anschließender Nachbehandlung mit Ethylacetat erfolgte.

Anschließende Kammermessungen in der ursprünglichen Testfläche 5 (grüne Kurven in Abb. 6-35) zeigten trotz visueller Erfolge eine erneut geringere Wasserabgabe, die mit der vor der Reinigung vergleichbar ist. Dieses Ergebnis hebt hervor, dass bei Messungen am Objekt eine gute Planung und zeitliche Abstimmung erforderlich sind. Es gibt verschiedene Einflussfaktoren, die, auch in Kombination, zu diesem Ergebnis geführt haben könnten. Neben einem trockeneren Klima führt auch eine, verglichen mit Messungen nach der Reinigung der Testflächen, längere Zeitspanne zwischen Reinigung des gesamten Jochs und der Messung zu einem geringeren Feuchtegehalt im Mauerwerk. Es ist ebenfalls denkbar, dass der Überzug nicht vollständig entfernt wurde und weiterhin ein dünner Film vorliegt. Die Aussage über den Reinigungserfolg mit der Methode in Fläche 5 bleibt dadurch aber unberührt, da sich dieser in einem direkten Vergleich mit den anderen Flächen zeigte, für die zum Zeitpunkt der Messungen alle die gleichen Bedingungen vorlagen. Letztlich kamen Ultraschall-Messungen der Oberfläche, die ebenfalls begleitend zu den Reinigungsversuchen in Joch 5 von der Arbeitsgruppe um Prof. Meier der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt wurden, zu vergleichbaren Ergebnissen.^[329] Die beiden Methoden können sich folglich gegenseitig stützen, und die jeweilige Anwendbarkeit und Aussagekraft der Ergebnisse bestärken.

Tab. 6-2: Behandlung der Testflächen in Joch 5 durch die Restauratoren.^[303]

Testfläche	Lösemittel	Auftragsdauer / h	Nachbehandlung
1	Ammoniumcarbonat	2	-
2	Ammoniumcarbonat	4	-
3	Ethylacetat	2	-
4	Ethylacetat	4	-
5a/b	Ammoniumcarbonat	2	Aceton/Ethylacetat
6	Isopropanol	6	-
7	Aceton	2	-
8	Aceton	4	-

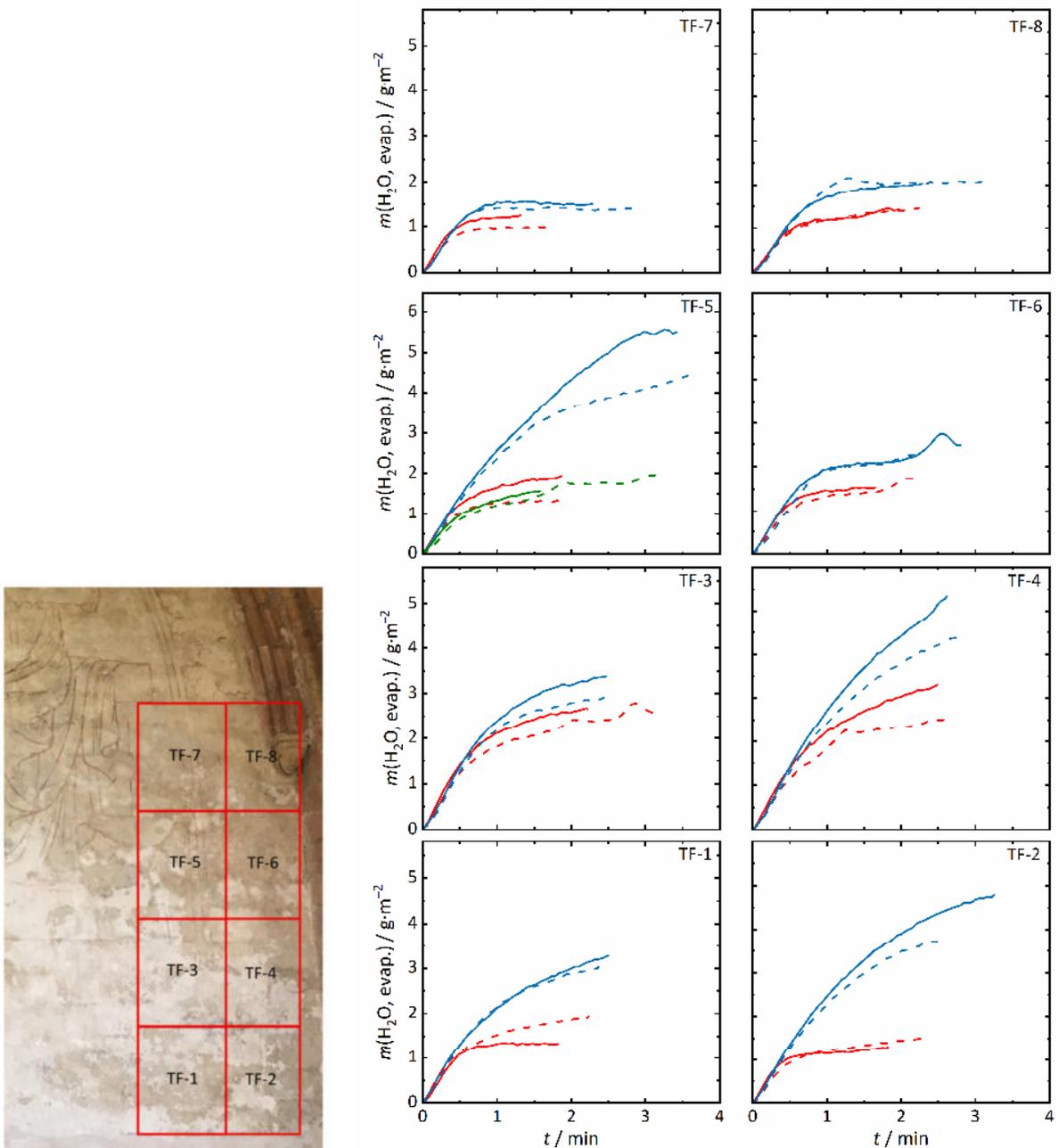


Abb. 6-35: Links: Anordnung der Testflächen in Joch 5; rechts: Vergleich der kumulativen Wasserabgabe der acht Testflächen. Rote Kurven zeigen Messungen vor, blaue jene nach der Reinigung. Für die Testfläche 5 zeigen grüne Kurven Ergebnisse der Messungen nach einer erneuten Reinigung mit der als erfolgreich bewerteten Methode. Durchgezogene und gestrichelte Linien der gleichen Farbe kennzeichnen Mehrfachbestimmungen.

Bei den Messungen am Objekt zeigte sich, dass mithilfe schneller und simpler Messungen eine Verdichtung der oberflächlichen Poren durch eine vorliegende Verkrustung festgestellt werden kann. Der Aufbau ist simpel und ökonomisch, so dass er für den Gebrauch am Objekt attraktiv ist. Die Messungen beruhen nur auf dem Einsatz von Wasserdampf, der für das Material unkritisch ist. Somit ist die Methode zerstörungsfrei einsetzbar, um Abweichungen vom intrinsischen Wassersorptionsverhalten zu erfassen. Es ist selbstklärend, dass trotzdem nur Messungen in unpigmentierten, stabilen und von den Restauratoren dafür freigegebenen Bereichen durchgeführt wurden. Der Einsatz der Kammer ist zudem durch den leichten Druck, mit dem die Kammer gegen

das Objekt gedrückt werden muss, und das dichte Abschließen von Kammer und Objekt auf stabile und ebene Objekte beschränkt. Eine flächendeckende Verkrustung, wie sie in Joch 5 vorlag, stellt ein Risiko für die Wandmalerei dar, da es durch dahinter angereicherte Salze zu einem Verlust der Malereischicht kommen könnte. Der Nachweis solcher Situationen ist folglich wünschenswert. Darüber hinaus kann die Kammermethode in vergleichenden Messungen auch Reinigungsversuche begleiten und zur Erstellung eines geeigneten Reinigungskonzeptes beitragen.

6.5 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Fallbeispiel *Schwahl*

Mit den im Rahmen des interdisziplinären Forschungsprojekts und in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zur Situation der Wandmalereien konnte ein wesentlicher Beitrag zur Erarbeitung eines restauratorischen Konzepts geleistet werden.

Das in Bezug auf die Vergilbungen im Fokus stehende Joch 5 präsentierte sich schon zu Beginn des Projekts in Untersuchungen von Tiefenprofilen, verglichen mit den anderen Jochen, als Spezialfall. Die anfängliche Arbeitshypothese, dass hygroskopische Salze die Neubildung von Gipskrusten, die sich gelblich auf den Malereien abzeichnen, beschleunigen, wurde früh widerlegt. Da, wie mittels begleitender Ionenanalysen bestätigt wurde, Salz- und Gipsreduzierung in diesem Joch keine Wirksamkeit zeigten, wohl aber in Jochen mit weniger ausgeprägter Verfärbung, wurde auch schnell eine Barrierewirkung durch den Überzug vermutet, die mithilfe der Kammermethode bestätigt wurde. REM-EDX-Untersuchungen erwiesen sich als wertvolle Methode, mit der verschiedene restauratorische Eingriffe sichtbar und die Vergilbung als organisches Material identifiziert wurden. Der qualitative Nachweis von Shellac mittels IR-Spektroskopie erleichterte die Erarbeitung eines spezifischen Reinigungskonzeptes enorm.

Zusätzlich erfolgte eine kritische Bewertung der Wechselwirkung zwischen Klima und Salz. Die detaillierten Klimaaufzeichnungen der Restauratoren sowie alte und neue Ionenanalysen aus dem *Schwahl* ermöglichten eine genaue Betrachtung dieser Wechselwirkung anhand rechnerischer Simulationen mit *ECOS-Runsalt*. Bei der erneut bestätigten, weitestgehend homogenen Salzverteilung mit überwiegend hygroskopischen Salzen werden Kristallisationsprozesse erst unterhalb von $\varphi = 50\text{--}60\%$ prognostiziert. Meistens sind diese Bedingungen nicht gegeben, so dass die Salze in gelöster Form vorliegen und größtenteils ein in Bezug auf die Salzschädigung günstiges Klima herrscht. Laborexperimente bestätigten dies und deuteten zudem auf eine starke Übersättigung der hygroskopischen Lösungen hin, so dass kurzzeitige Unterschreitungen kritischer relativer Luftfeuchtigkeiten höchstwahrscheinlich keine vollständige Kristallisation hervorrufen. Andererseits wurde beobachtet, dass hohe Luftfeuchtigkeiten in Kombination mit hygroskopischen Salzen im Putz dessen Festigkeit stark verringern. In einigen Bereichen des Jochs 5 mit einer weniger hygroskopischen Salzmischung ist hingegen häufiger mit Kristallisationsprozessen zu rechnen, was durch Effloreszenzbildung auf der Malerei verdeutlicht wird. Kritische raumklimatische

Bedingungen, die in die Erarbeitung eines Klimamonitorings seitens der Restauratoren eingeflossen sind, konnten mit diesen Untersuchungen erfasst werden.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit war die Weiterentwicklung und Anpassung einer nicht-invasiven Kammermethode. Die Methode zur Untersuchung des Wasseraufnahme- und -abgabeverhaltens erwies sich als simpel, effektiv, schnell und kostengünstig. Durch das verwendete Equipment ist sie einem großen Anwenderfeld zugänglich, und Messergebnisse können mit zufriedenstellender Reproduzierbarkeit erhalten werden. In den Untersuchungen am Objekt konnte anhand der Kammernmessungen noch vor der Identifizierung des Überzugs eine eindeutige, mit dem Ausmaß der Vergilbung zunehmende Blockade der Wasserabgabe nachgewiesen werden. Kritische Situationen, die das intrinsische Sorptionsverhalten beeinflussen, können folglich schnell erkannt werden. Zudem trugen Messungen erfolgreich dazu bei, Reinigungserfolge zu bewerten und somit ein geeignetes Konzept zu entwickeln. In ergänzenden Laborexperimenten erwies sich die Methode in Untersuchungen imprägnierter Steinplatten als sehr vielversprechend. Informationen hinsichtlich vorliegender Salze oder Salzmischungen und deren Verhalten bei verschiedenen klimatischen Bedingungen werden über die Messung der hygroskopischen Feuchteaufnahme zugänglich. Folglich ist auch darüber die Ableitung geeigneter oder kritischer Klimata möglich. Damit hat die Methode hohes Potenzial für weitere Untersuchungen an verschiedenen realen Objekten. Der Einsatz an Objekten mit anderen Problematiken oder anderer Beschaffenheit als den Wandmalereien im *Schwahl* sowie die Messung hygroskopischer Feuchteaufnahme bei versalztem Mauerwerk wären in zukünftigen Untersuchungen notwendig, um die Methode weiter zu etablieren.

Die interdisziplinäre Kooperation im Kreuzgang des Schleswiger Doms hat sich als sehr erfolgreich erwiesen und unterstreicht die Notwendigkeit des Wissensaustausches verschiedener Disziplinen bei derartigen, komplexen Fragestellungen. Die Findung geeigneter Konzepte zur Konservierung der Wandmalereien könnte mithilfe einer Klimakontrolle, einer regelmäßigen Überprüfung des Zustands und einer flächendeckenden Entfernung des Überzugs in allen Jochen, zur langfristigen Konservierung des wertvollen Kulturguts beitragen.

7 Binäre, ternäre und quaternäre Systeme mit Bezug zu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – Ergebnisse und Diskussion

Für Bariumnitrat, ein für die spezielle Objektklasse der Wandgemälde unter bestimmten Gesichtspunkten relevantes Salz, sind die temperaturabhängige Löslichkeit und Wasseraktivität interessante Größen. Die thermodynamischen Eigenschaften der Bariumnitrat-Lösungen werden zudem für die später in dieser Arbeit gezeigte Berechnung der Übersättigung benötigt, um letztlich den Kristallisationsdruck zu berechnen und darüber ein Schadenspotenzial abschätzen zu können. Folglich befasst sich dieses Kapitel zunächst mit der Modellierung thermodynamischer Eigenschaften des Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ anhand des Pitzer-Modells. Ausgehend von der Parametrisierung des binären Systems wird auch das Verhalten des Salzes im Gemisch mit weiteren Ionen betrachtet. Dies ist für reale Objekte besonders relevant, da sie nie nur die Ionen eines einzelnen Salzes enthalten. Bariumnitrat kann am Objekt lediglich durch das Zusammentreffen von Barium-Ionen, die von außen (durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus einer Kompressenanwendung oder, weit weniger relevant, durch Partikel aus der Luft) eingeführt wurden, und Nitrat-Ionen aus der Porenlösung gebildet werden, so dass es immer im Gemisch mit den weiteren Ionen der Porenlösung vorliegt. Zunächst werden Gemische mit den besonders relevanten und extrem weitverbreiteten Ionen des Natriums und Chlorids untersucht. Aufgrund der Relevanz hygroskopischer Salzmischungen, wie sie auch im *Schwahl* vorliegen, werden zudem Calcium-Ionen berücksichtigt. Zunächst werden Löslichkeiten in Gemischen mit einem weiteren Ion neben Ba^{2+} und NO_3^- betrachtet, und die Anpassung ternärer Wechselwirkungsparameter an vorliegende Literaturdaten vorgestellt. Letztlich werden die reziproken Systeme $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}^{2+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ dargestellt. Als sinnvolle Ergänzung wurde auch das für viele Objekte äußerst relevante System $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ modelliert. Das Verhalten der in den jeweiligen Gemischen beteiligten Phasen wird hinsichtlich der Löslichkeiten und Sättigungsfeuchten und der sich daraus ergebenden Bedeutung für das mögliche Schadenspotenzial des Bariumnitrats diskutiert.

Teile dieses Kapitels wurden publiziert und sind zu finden in ^[307].

7.1 Parametrisierung des Pitzer-Modells für das binäre System Ba(NO₃)₂-H₂O

Die für die Erstellung der Pitzer-Parameter verwendeten und somit in die Anpassung der Pitzer-Gleichungen eingeflossenen Daten sind in Tab. 7-1 unter Angabe der untersuchten Eigenschaft zusammengefasst. Angegeben sind sie mit den untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereichen, der Anzahl verwendeter und insgesamt in der jeweiligen Arbeit angegebener Daten sowie einem geschätzten oder angegebenen Standardfehler der Daten (σ_{exp} und σ_{est}) zur Gewichtung der Daten in der Berechnung.

Tab. 7-1: Für die Pitzer-Parametrisierung verwendete Daten mit Angabe der Art der Größe und Bestimmungsmethode (isop.: isopiestic, p_w : Dampfdruck, T_f : Gefrierpunkt, T_b : Siedepunkt, edb: elektrodynamische Waage, add: empirisch ermittelt, $\Delta_{\text{dil}}H$: Verdünnungswärme), Literaturangabe, Molalität m und Temperatur T , Anzahl verwendeter Datenpunkte (von der Gesamtzahl an Datenpunkten) der Quelle sowie experimentellem beziehungsweise geschätztem Standardfehler und Fehler im endgültigen Fit (für ϕ_L in kJ·mol⁻¹ und für ϕ_{C_p} in J·K⁻¹·mol⁻¹).

Größe	Literatur	$m / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	T / K	verwendete Daten	σ_{exp} oder σ_{est}	σ_{Fit}
ϕ isop.	Robinson et al. ^[330]	0.091–0.40	298.15	12 (12)	0.002	0.0043
ϕ p_w	Ratner ^[331]	0.11–0.98	343.15	7 (7)	0.05	0.026
ϕ p_w	Tammann ^[332]	0.44–1.2	373.15	5 (8)	0.03	0.022
ϕ T_f	Hausrath ^[333]	1·10 ⁻⁴ –0.086	273.11– 273.15	16 (16)	0.03	0.015
ϕ T_f	Hovorka und Rodebush ^[334]	1·10 ⁻³ –0.01	273.10– 273.14	6 (6)	0.02	0.0043
ϕ T_f	Randall und Scott ^[335]	8.3·10 ⁻⁴ –0.13	272.64– 273.15	22 (22)	0.02	0.0088
ϕ T_b	Buchanan ^[336]	0.34–1.3	367.95– 374.34	16 (16)	0.05	0.022
ϕ T_b	Gerlach ^[337]	0.48–1.1	373.15– 374.15	3 (4)	0.05	0.034
ϕ T_b	Smits ^[338]	0.087–0.89	373.25– 374.06	3 (4)	0.05	0.023
ϕ edb	Tang und Fung ^[116]	1.7–4.1	290.95	3 (-)	0.05	0.016
ϕ add.	Diese Arbeit	2.5–8.0	290.95– 373.15	10 (-)	0.01–0.05	0.013
ϕ_L ($\Delta_{\text{dil}}H$)	Birnthaler und Lange ^[339]	0.055–0.31	298.15	6 (6)	0.031– 0.116	0.24
ϕ_L ($\Delta_{\text{dil}}H$)	Bishop ^[340]	0.25–0.35	298.15	7 (7)	0.058– 0.171	0.21
ϕ_L ($\Delta_{\text{dil}}H$)	Hammerschmid und Lange ^[341]	0.013–0.10	288.15	8 (8)	0.010– 0.116	0.33
ϕ_L ($\Delta_{\text{dil}}H$)	Lange und Streeck ^[342]	0.006–0.1	298.15	10 (10)	0.003– 0.069	0.22
ϕ_{C_p}	Niederhauser und Woolley ^[343]	2.6·10 ⁻³ –0.19	278.15– 393.15	192 (240)	3.1–11	2.7

Im Falle geschätzter Fehler wurden diese auf Basis anderer angegebener Fehler für Werte des gleichen Datentyps, der Streuung und der Konstistenz der Daten im eigenen Datensatz sowie jener zu anderen Datensätzen begründet. Der aus dem endgültigen Fit resultierende Fehler σ_{Fit} ist ebenfalls angegeben und entspricht der mittleren quadratischen Abweichung:

$$\sigma_{\text{Fit}} = \sqrt{\frac{\sum_N (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})_N^2}{N}}. \quad \text{Gl. 7-1}$$

Darin sind N die Anzahl verwendeter Werte aus der Quelle und x die verschiedenen verwendeten Größen (ϕ , ϕ_L und ϕ_{C_p}).

Bevor die endgültigen Pitzer-Parameter vorgestellt werden, sollen die in die Regression eingeflossenen sowie nicht berücksichtigte Daten und deren Umrechnungen näher erläutert werden.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Bariumnitrats waren Daten nur für Lösungskonzentrationen von maximal $1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ verfügbar. Da auch der übersättigte Bereich für die Anwendungen in dieser Arbeit relevant ist, sollten die Verläufe der osmotischen Koeffizienten und Wasseraktivitäten auch bei Konzentrationen weit oberhalb der Sättigung plausibel sein, ohne dass die Ergebnisse bei geringeren Molalitäten negativ beeinflusst werden. Mit dem Fit sollten im Nachhinein Lösungsgleichgewichte in Systemen mit Bariumnitrat und weiteren, deutlich besser löslichen Salzen betrachtet werden, so dass für das System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ eine Extrapolation bis hin zu $8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ angestrebt wurde. Daten osmotischer Koeffizienten im übersättigten Bereich ($1.7\text{--}4.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) wurden aus Literaturdaten zu Messungen mittels elektrodynamischer Waage ermittelt^[116] oder empirisch, durch den Vergleich mit Isothermen von osmotischen Koeffizienten und Wasseraktivitäten von Magnesium^[135]-, Calcium^[200]- und Strontiumnitrat,^[330] erhalten.

Für osmotische Koeffizienten, bestimmt mittels isopiesterischer Messungen (isop.), lag nur ein Datensatz von Robinson et al.^[330] vor. Die Lösungen des Bariumnitrats wurden dort gegen KCl-Referenzlösungen gemessen. Die zugehörigen osmotischen Koeffizienten wurden in dieser Arbeit mit der Gleichung für KCl(aq) von Archer^[344] berechnet. Die erhaltenen osmotischen Koeffizienten für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wurden mit voller Wichtung in der Berechnung berücksichtigt.

Direkte Dampfdruckmessungen (p_w) wurden von Ratner^[331] und Tamman (für $m \geq 0.04 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[332] verwendet. Weitere Daten von Voinilovic et al. ^[345] und Raoult,^[346] sowie von Tamman^[332] bei geringen Konzentrationen, zeigten bei der Betrachtung der resultierenden osmotischen Koeffizienten Abweichungen zu den anderen Werten, so dass sie nicht im Fit berücksichtigt wurden. Auch Daten von El Guendouzi und Marouani,^[347] die mittels hygrometrischer Methode bei 298.15 K erhalten wurden, wurden trotz einer akzeptablen Übereinstimmung mit den Werten der isopiesterischen Messungen^[330] aufgrund deutlicher Streuung nicht in die Berechnungen einbezogen. Bei der Berechnung der osmotischen Koeffizienten aus Dampfdruckmessungen mit der

Gleichung von Rard und Platford^[134] wurden die Sättigungsdampfdrücke verwendet, die in der jeweiligen Arbeit angegeben wurden. Wurden keine Werte angegeben, erfolgte die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks mit der Gleichung von Wexler und Greenspan.^[348] Diese bezieht sich auf die IPTS-48 Temperaturskala, so dass die zur Zeit der Veröffentlichung geltende Skala bei den Berechnungen berücksichtigt wurde. Für das Molvolumen von Wasser bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Sättigungsdampfdruck wurden Werte von Kell^[312] verwendet.

Daten zu Siedepunkten (T_b) wurden von Gerlach,^[337] Buchanan^[336] und Smits^[338] berücksichtigt. Lediglich der für die geringste Konzentration von Smits berechnete Wert erwies sich gegenüber den anderen Daten als nicht konsistent. Auch die anderen Werte wiesen eine leichte Streuung auf, wurden aber trotzdem mit voller Gewichtung in den Fit einbezogen, da die bei hohen Temperaturen zugänglichen, hohen Konzentrationen eine wichtige Erweiterung der Datenbasis darstellten. Mit den Daten von Tammann^[332] bei hohen Konzentrationen waren sie ebenfalls vereinbar. Die für die Berechnung osmotischer Koeffizienten aus Siedepunkten benötigten Dampfdrücke wurden mit der Gleichung von Wexler und Greenspan^[348] bestimmt.

Daten aus Gefrierpunktmessungen (T_f) machten den größten Anteil der Grundlage für die Berechnung osmotischer Koeffizienten aus. Daten von Hausrath,^[333] Hovorka und Rodebush^[334] sowie Randall und Scott^[335] führten zu konsistenten Werten. Die von Jones und Pearce^[349] publizierten Werte führten hingegen zu einer systematischen Abweichung. Ebenfalls aus den Berechnungen ausgeschlossen wurden die Werte von de Coppett^[350] und Rivett,^[351] die zu höheren osmotischen Koeffizienten führten.

Für die Wärmekapazitäten wurden nur die Daten von Niederhauser und Woolley^[343] verwendet, die bereits die scheinbare molare Wärmekapazität für Temperaturen zwischen 278.15 und 393.15 K und Konzentrationen von 0.003 bis 0.2 mol·kg⁻¹ bei 0.35 MPa angeben. Für die Berechnung von ϕC_p verwendeten sie die in Sorenson et al. ^[352] bei gleichem Druck angegebenen Werte für die Wärmekapazität reinen Wassers. Die Abweichungen zu Werten, die nach Wagner und Pruss sowohl bei 0.1 als auch bei 0.35 MPa^[136] berechnet wurden, waren minimal, so dass direkt die Literaturdaten verwendet wurden.

Obwohl der Verlauf der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Konzentration kein Minimum oder Maximum durchlaufen darf, zeigten die mit der Konzentration sonst abnehmenden Werte von ϕC_p von Niederhauser und Woolley für die zwei geringsten untersuchten Konzentrationen eine Zunahme. Auch Berechnungen von ϕC_p anhand des von den Autoren angegebenen Fits sowie ihre angegebenen Fehler zeigten eine schlechtere Reproduktion der Daten, so dass zu jeder Temperatur die Wärmekapazitäten für diese kleinen Konzentrationen nicht berücksichtigt wurden. Daten von Thomsen^[353] und Marignac^[354] wurden aufgrund mangelnder Konsistenz zu den Daten von Niederhauser und Woolley nicht in die Berechnungen einbezogen. Werte von Sergeeva et al.^[355]

zeigten zwar nur eine leichte Abweichung, allerdings wurden auch sie aufgrund der vorliegenden, umfassenden und aktuelleren Daten ebenfalls nicht berücksichtigt. Auch wenn die Daten von Niederhauser und Woolley bei 0.35 MPa gemessen wurden, wurde die Druckabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter nicht verwendet. Durch die nur geringe Differenz zum Normaldruck ist die Auswirkung im Vergleich zum erwarteten experimentellen Fehler sämtlicher Daten vernachlässigbar.

Weitere verwendete thermochemische Daten waren Verdünnungswärmen ($\Delta_{\text{dil}}H$) bei 298.15 und 288.15 K. Nicht berücksichtigt wurden Daten von Pratt^[356] aufgrund mangelnder Konsistenz zu den anderen verwendeten Daten.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Salzes, einer Extrapolation bis maximal 8 mol·kg⁻¹ sowie nicht erwarteter Bildung von Ionenassoziaten konnten die Pitzer-Gleichungen in ihrer ursprünglichen Form verwendet werden.

Die endgültigen Koeffizienten der binären Wechselwirkungsparameter q_1 bis q_6 aus Gl. 2-44 beziehungsweise p_1 bis p_5 aus Gl. 5-9 des Fits sind in Tab. 7-2 angegeben.

Es ist darauf hinzuweisen, dass der Fit besonders durch die breite Datenbasis der Wärmekapazitäten von Niederhauser und Woolley^[343] sowie die sehr genauen isopiesticen Daten von Robinson et al.^[330] bestimmt wird. Hinsichtlich der Überprüfung des Fits zeigt Abb. 7-1 den Vergleich der Werte der partiellen molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung \bar{C}_p° , welche mit dem Fit dieser Arbeit und mit der Gleichung von Niederhauser und Woolley berechnet wurden. Die Reproduktion ist über den von Niederhauser und Woolley untersuchten Temperaturbereich sehr gut und liegt mit einer maximalen Abweichung von 3 J·K⁻¹·mol⁻¹ im Bereich des experimentellen Fehlers. Auch die mittlere quadratische Abweichung der scheinbaren molaren Wärmekapazität liegt mit 2.7 J·K⁻¹·mol⁻¹ (Tab. 7-1) im Bereich des experimentellen Fehlers. Zudem zeigt Abb. 7-2 die Differenz zwischen den mit dem Fit und den direkt aus den experimentellen Daten berechneten osmotischen Koeffizienten. Es liegt keine Systematik der Streuung vor, und die Residuen der Daten aus Gefrier- und Siedepunkts- sowie Dampfdruckmessungen sind kleiner als der experimentelle Fehler, was eine gute Reproduktion belegt. Die Wiedergabe der isopiesticen

Tab. 7-2: Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter (Gl. 2-44) und von \bar{C}_p° (Gl. 5-9) für das System Ba(NO₃)₂-H₂O.

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ		\bar{C}_p°
$q_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-3.444758\cdot 10^{-3}$	0.6856240	0	$p_1 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$-1.521322\cdot 10^5$
$q_2 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-98.28114	-127278.3	5.039491	$p_2 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$-3.057376\cdot 10^{-9}$
$q_3 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	-1010.575	0	$p_3 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$3.480258\cdot 10^7$
$q_4 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	2.704135	0	$p_4 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	301.7418
$q_5 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	$-1.210254\cdot 10^{-3}$	0	$p_5 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	-0.2292395
$q_6 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	0		

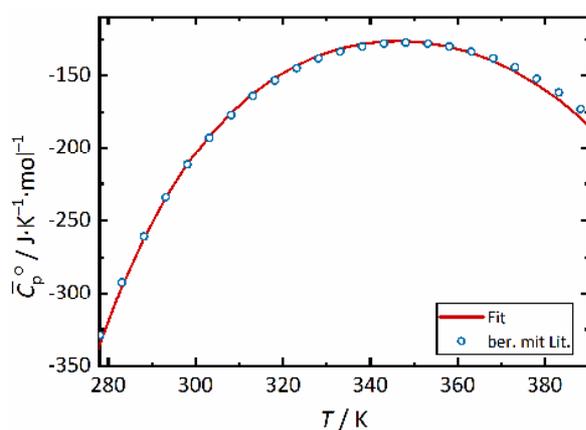


Abb. 7-1: Vergleich der Werte für \bar{C}_p° , berechnet mit dem Fit dieser Arbeit und dem Fit von Niederhauser und Woolley^[343].

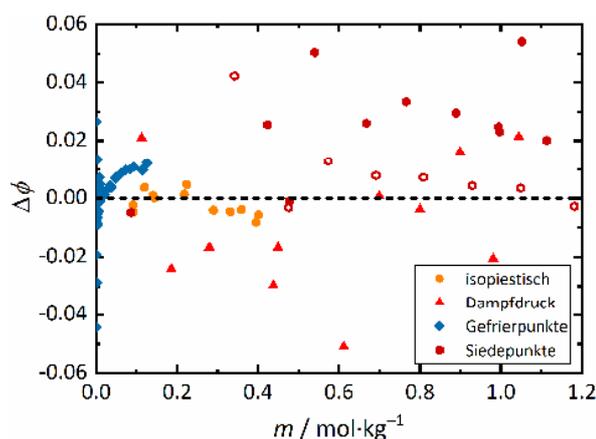


Abb. 7-2: Auftragung von $\Delta\phi = \phi_{\text{ber.}} - \phi$ gegen die Konzentration. Leere Symbole zeigen Messungen bei 0.08 kPa.

Daten (orangefarbene Punkte in Abb. 7-2) ist mit $\sigma_{\text{Fit}} = 0.004$ besonders gut. Lediglich die mittleren quadratischen Abweichungen der Verdünnungswärmen liegen etwas oberhalb des erwarteten experimentellen Fehlers, werden aber trotzdem ausreichend genau wiedergegeben.

7.2 Löslichkeits- und Phasendiagramm des Systems Ba(NO₃)₂-H₂O

Die für die Anpassung des thermodynamischen Löslichkeitsprodukts verwendeten Löslichkeitsdaten sind in Tab. 7-3 zusammengefasst. Benrath et al.^[357] gibt Löslichkeiten bis zu 690 K an, allerdings sollte die Anpassung auf Temperaturen bis maximal 393.15 K begrenzt werden, so dass nicht alle Daten in die Datenbasis aufgenommen wurden. Aufgrund mangelnder Konsistenz mit anderen Datensätzen wurden einige Literaturdaten nicht berücksichtigt.^{[358]–[363]}

Für die verwendeten Löslichkeitsdaten wurden zunächst die Aktivitätskoeffizienten unter Anwendung der Parameter aus Tab. 7-2 und anschließend der Logarithmus des thermodynamischen Löslichkeitsprodukts berechnet. Die Anpassung der Daten unter Verwendung des Polynoms aus Gl. 2-44 resultierte in den in Tab. 7-4 zusammengefassten Parametern zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\ln K$. Die Anpassung umfasst einen Temperaturbereich von mindestens 273.15 bis 393.15 K. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung der Werte von $\ln K$, die aus den Löslichkeiten aus der Literatur und mit dem Fit berechnet wurden, liegt bei $5.8 \cdot 10^{-4}$ (entspricht $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

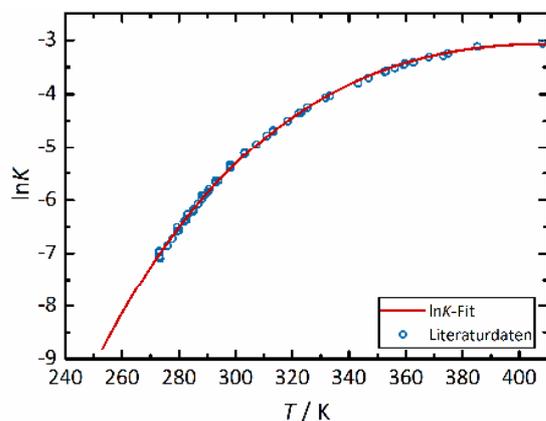
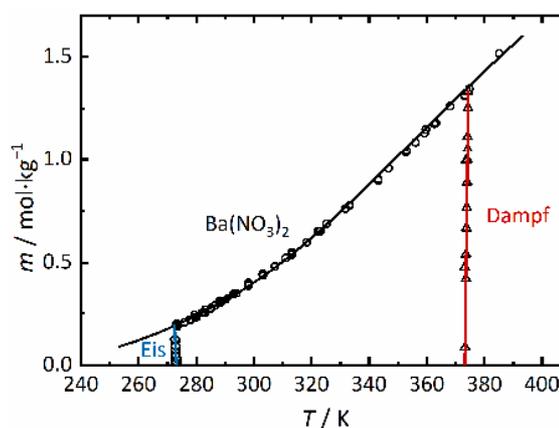
In Abb. 7-3 ist der Verlauf des mit den Parametern aus Tab. 7-4 erstellten $\ln K$ -Fits zusammen mit den für die Löslichkeitsdaten aus der Literatur (Tab. 7-3) berechneten Werten von $\ln K$ dargestellt. Daneben, in Abb. 7-4, sind die Löslichkeitsdaten zusammen mit unter Verwendung des $\ln K$ -Fits berechneten Löslichkeiten zu sehen. Es sind auch die Gefrier- und Siedepunkte aus Tab. 7-1 abgebildet. Der Verlauf der Kurve für das Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis wurde über den Zusammenhang berechnet, dass die Wasseraktivität einer Lösung mit gegebener Konzentration am Gefrierpunkt der Aktivität von Eis entsprechen muss. Letztere kann über den Ausdruck von Klotz

Tab. 7-3: Für den $\ln K$ -Fit verwendete Löslichkeitsdaten für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Literatur	T / K	verwendete Daten
Akerloef ^[365]	298.15	1 (1)
Benrath et al. ^[357]	385.15–444.15	4 (22)
Bouchet et al. ^[366]	303.15	1 (1)
Chernai ^[224]	273.15–343.15	8 (8)
Choplin ^[225]	293.15	1 (1)
Coppadoro ^{[367],[368]}	273.15–303.15	2 (2)
D'Ans und Siegler ^[369]	298.15	1 (1)
De Baat ^[370]	303.15	1 (1)
Euler ^[371]	288.15–290.15	2 (2)
Flöttmann ^[226]	288.15–298.15	9 (9)
Friend und Wheat ^[372]	273.35–368.15	18 (18)
Gay Lussac ^[373]	273.15–374.80	9 (9)
Greene ^[374]	298.03	1 (1)
Masson ^[375]	303.15	1 (1)
Parsons und Corson ^[376]	298.15	1 (1)
Rothmund und Wils- more ^[377]	298.15	1 (1)
Sieverts und Petzold ^[227]	273.15–373.15	12 (12)

Tab. 7-4: Parameter für den Ausdruck der Temperaturabhängigkeit von $\ln K$ (Gl. 2-44).

	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	-5.407311	$-1.744597 \cdot 10^4$	-42.77327	0	0	0

Abb. 7-3: Auftragung von $\ln K$ des Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O gegen T . Blaue Kreise: berechnet aus Literaturdaten aus Tab. 7-3 mit Gl. 2-14, rote Linie: berechnet mit den Parametern aus Tab. 7-4 und Gl. 2-44.Abb. 7-4: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O mit Literaturdaten (Kreise: Löslichkeitsdaten aus Tab. 7-3, Rauten: Gefrierpunkte und Dreiecke: Siedepunkte aus Tab. 7-1).

und Rosenberg^[304] über die Abhängigkeit der Aktivität von Eis und der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt werden.^[364] Beide Abbildungen veranschaulichen die gute Reproduzierbarkeit der Literaturdaten durch die Anpassung.

Das Phasendiagramm des Systems (Abb. 7-5) veranschaulicht den Verlauf der Deliqueszenzfeuchte in Abhängigkeit der Temperatur. Sie liegt im angepassten Temperaturbereich stets

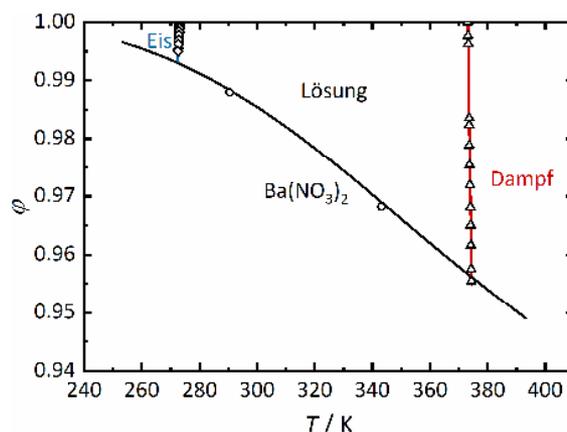


Abb. 7-5: Berechnetes Phasendiagramm des Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Schwarze Linie: Gleichgewicht zwischen kristalliner und flüssiger Phase; blaue Linie: Gleichgewicht zwischen Eis und flüssiger Phase; rote Linie: Gleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase. Symbole: Literaturdaten (Kreise: Dampfdruck über einer gesättigten Lösung; Rauten: Gefrierpunkte; Dreiecke: Siedepunkte).

oberhalb von 0.94. Aus der Literatur^{[116],[331]} standen nur zwei Punkte für die Deliqueszenzfeuchte aus Messungen des Dampfdrucks über gesättigten Lösungen zur Verfügung, die jedoch gut mit dem mittels des Modells berechneten Verlauf übereinstimmen. Die Abweichung des Wertes von Ratner^[331] bei 343.15 K ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass er eine etwas höhere Löslichkeit bei 343.15 K angibt als die, die mit dem $\ln K$ -Fit dieser Arbeit berechnet wurde.

7.3 Ternäre Systeme

Mit dem Ziel, die reziproken Systeme $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}^{2+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ zu beschreiben, wurden zunächst die ternären Wechselwirkungsparameter ermittelt, sofern sie noch nicht vorlagen. Für das System $\text{Na}^+\text{-Cl-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ liegen bereits ternäre Mischungsparameter^[15] vor, so dass diese für die Darstellung des reziproken Systems verwendet werden konnten. Daraus ergibt sich auch, dass bereits Werte für $\theta_{\text{Cl,NO}_3}$ vorlagen. Die Parameter aus Gl. 5-10 sind für die verwendete beziehungsweise in diesem Kapitel vorgestellten Wechselwirkungsparameter in Tab. 7-5 zusammengefasst. Invariante Punkte der ternären Systeme bei den entsprechenden Temperaturen sind ebenfalls am Ende des Unterkapitels in Tab. 7-6 tabelliert.

7.3.1 Das System $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Zur Anpassung der ternären Mischungsparameter wurden Löslichkeiten der Salze in den Mischungen bei 0 und 30 °C von Coppadoro^{[367],[368]} verwendet. Zur Anpassung bei 20 °C konnte auf Daten von Findlay und Cruickshank^[378] zurückgegriffen werden. Die berechneten Löslichkeiten stimmen gut mit den experimentellen Daten überein (Abb. 7-6). Da keines der Einzelsalze weitere Hydratphasen aufweist, ergibt sich jeweils nur ein invarianter Punkt. Aus einem Großteil der Lösungszusammensetzungen kristallisiert zunächst Bariumnitrat aus, erst bei sehr hohen Bariumnitrat-Konzentrationen bildet sich Natriumnitrat als erste kristalline Phase. Die Löslichkeit des

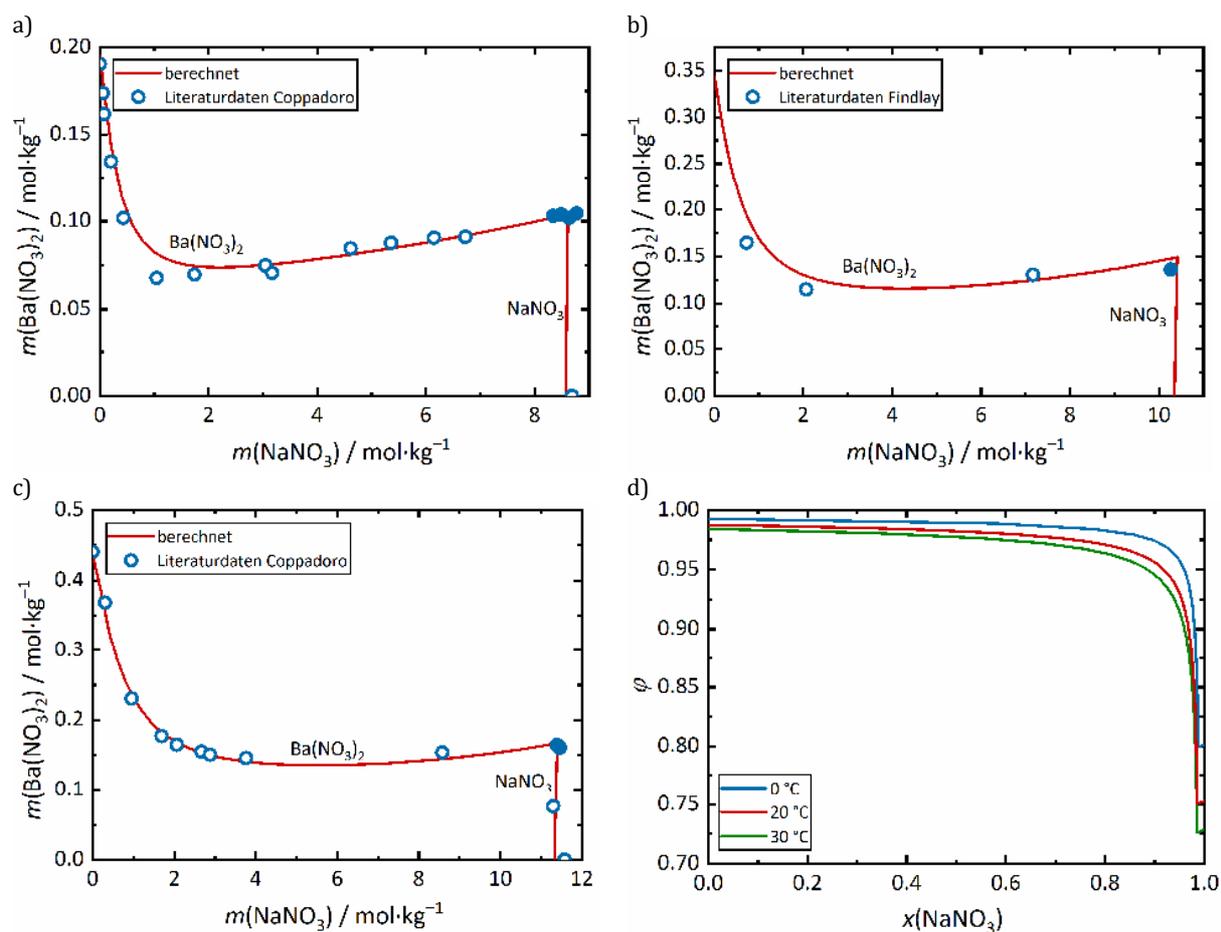


Abb. 7-6: Berechnete Löslichkeiten bei a) 0, b) 20 und c) 30°C im System $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ zusammen mit Literaturdaten^{[367],[368],[378]}; d) zugehörige Sättigungsfeuchten. Gefüllte Symbole: Literaturdaten für invariante Punkte.

Bariumnitrats nimmt bei Erhöhung der Natriumnitrat-Konzentration durch Zugabe eines gleichionigen Zusatzes zunächst rapide ab. Sie durchläuft jedoch ein Minimum (bei 2,2, 4,3 und $5,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$ bei $0, 20$ und 30°C), so dass sie zu hohen Natrium-Gehalten wieder ansteigt.

Die Sättigungsfeuchten der Lösungen sind in Abb. 7-6d in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Natriumnitrat im Gemisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Sättigungsfeuchte des deutlich weniger hygroskopischen Bariumnitrats bis zu hohen Gehalten an Natriumnitrat auf einem hohen Niveau verbleibt. So liegt der Wert der Sättigungsfeuchte bis zu einem Stoffmengenanteil von $x(\text{NaNO}_3) = 0,89$ oberhalb von 95 %. Erst mit der Annäherung an die Lösungszusammensetzung, bei der Sättigung in Bezug auf beide kristalline Phasen erreicht wird (am Schnittpunkt des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - und des NaNO_3 -Zweiges), fällt der Wert drastisch ab. Der zu diesem Schnittpunkt gehörende Wert der relativen Luftfeuchtigkeit entspricht der gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte. Bei 20°C liegt er etwa bei 75 %, so dass $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in entsprechenden Mischungen bereits bei deutlich geringeren relativen Luftfeuchtigkeiten als der Deliqueszenzfeuchte des Einzelsalzes entsprechend seiner zugehörigen Sättigungskonzentration in Lösung gehen kann.

7.3.2 Das System $\text{Na}^+-\text{Ba}^{2+}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$

Literaturdaten zur Löslichkeit der Salze im Gemisch lagen bei 20 °C von Findlay und Cruickshank^[378] und bei 30 °C von Schreinemakers und de Baat^[379] vor. Ferner wurden invariante Punkte bei 10, 20 und 30 °C von Precht und Wittjen^[380] verwendet. Weitere Löslichkeiten bei 20 °C werden von di Capua und Bertoni^[381] angegeben. Diese wurden aufgrund großer Abweichungen zu den anderen Daten sowie eines untypischen Verlaufs der Löslichkeitskurve nicht berücksichtigt. Auf eine größere Basis konsistenter Daten^{[382]-[385]} konnte im Falle von 25 °C zurückgegriffen werden. Lediglich der invariante Punkt, der von Rashkovskaya und Bratash^[385] angegeben wird, liegt etwas oberhalb der anderen Werte. Trotz nicht vorhandener Löslichkeitsdaten bei 0 °C konnte nach Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der ternären Wechselwirkungsparameter durch leichte Extrapolation auch für diese Temperatur eine Isotherme berechnet werden.

Die berechneten Isothermen sind in Abb. 7-7 zusammen mit den Datenpunkten aus der jeweiligen Literatur dargestellt. Wie auch im zuvor besprochenen System kristallisiert das Barium-Salz aus einem Großteil der Lösungszusammensetzungen aus, allerdings ist mit Zunahme des gleichionigen Zusatzes keine Zunahme der Löslichkeit von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Die Sättigungsfeuchten der Lösungen sind in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Natriumchlorid in Abb. 7-7e dargestellt. Wie bereits für das System $\text{Na}^+-\text{Ba}^{2+}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ diskutiert wurde, bleibt auch in diesem System die Sättigungsfeuchte des weniger hygroskopischen Salzes bis zu hohen Konzentrationen des hygroskopischeren Salzes hoch, bis der Wert dann im Bereich einer in Bezug auf beide Salze gesättigten Lösung abfällt.

Neben Literaturdaten zu den Löslichkeiten lagen auch isopiestiche Daten von Robinson und Bower^[386] vor. Sie geben die Lösungszusammensetzungen bei gleichbleibender Wasseraktivität an und erlauben ebenfalls einen Vergleich mit den mittels des Modells berechneten Isolinien für die gleichen relativen Luftfeuchtigkeiten. Abgebildet ist dies in Abb. 7-8 für einige der von Robinson und Bower angegebenen Wasseraktivitäten. Auch hier ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 0.006.

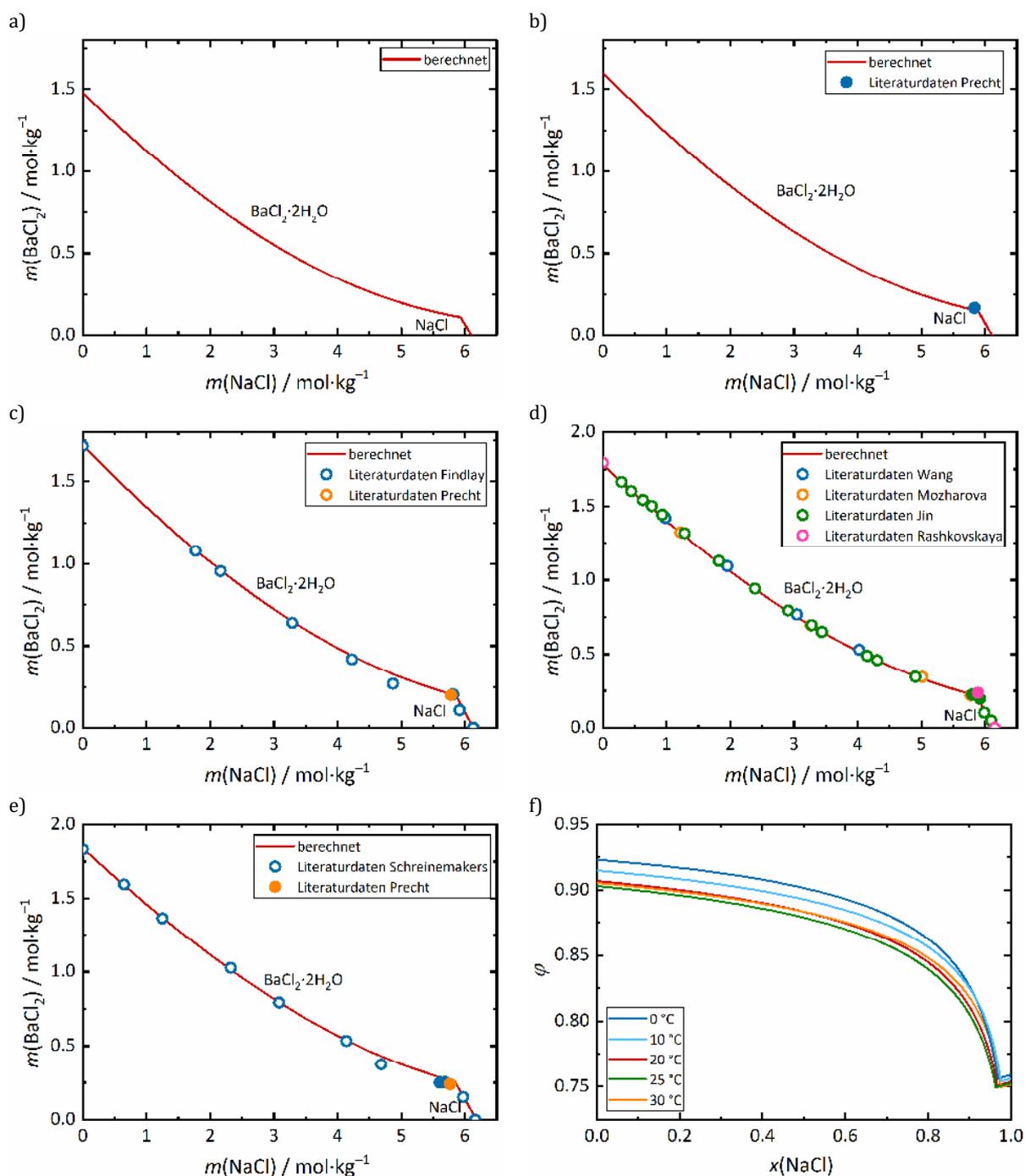


Abb. 7-7: Berechnete Löslichkeiten bei a) 0, b) 10, c) 20, d) 25 und e) 30 °C im System $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl-H}_2\text{O}$ zusammen mit Literaturdaten^{[378]-[380],[382]-[385]}; f) zugehörige Sättigungseuchten. Gefüllte Symbole: Literaturdaten für invariante Punkte.

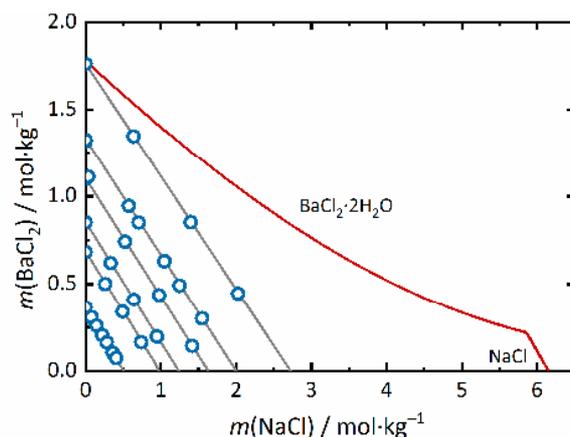


Abb. 7-8: Löslichkeiten und Wasseraktivitäten im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C. Graue Linien: mittels des thermodynamischen Modells berechnete Lösungskonzentrationen bei gleichbleibender Wasseraktivität ($a_w = 0.904, 0.932, 0.945, 0.959, 0.968, 0.983$); blaue Kreise: von Robinson und Bower^[386] angegebene Lösungskonzentrationen aus isopiesticen Daten.

7.3.3 Das System $\text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Zur Anpassung konnte auf Literaturdaten von Findlay und Cruickshank und Uspenskaya et al. bei 20 °C,^{[378],[387]} Coppadoro^[368] bei 30 °C sowie Étard^[388] bei -1 °C zurückgegriffen werden. Die ternären Wechselwirkungsparameter (Tab. 7-5) wurden im Falle von $\theta_{\text{Cl},\text{NO}_3}$ der Literatur^[15] entnommen. Es stellte sich heraus, dass auch für $\psi_{\text{Cl},\text{NO}_3,\text{Ba}}$, ebenso wie für $\theta_{\text{Cl},\text{NO}_3}$, ein temperaturunabhängiger Wert zu einer guten Anpassung an die Löslichkeitsdaten im Rahmen des erwarteten experimentellen Fehlers führt. Dazu sind in Abb. 7-9 die berechneten Löslichkeiten zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt.

Wie bereits für das System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ erläutert wurde, nimmt die Löslichkeit des Bariumnitrats auch hier mit steigender Konzentration an Bariumchlorid noch einmal zu, nachdem ein Minimum durchlaufen wurde. Die Literaturdaten bei 20 °C werden schlechter wiedergegeben als in den zuvor besprochenen ternären Mischungen. Die beiden Datensätze aus der Literatur weisen jedoch bereits eine gewisse Streuung sowie größere Abweichungen zueinander auf. Zudem ist der Verlauf des $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Zweiges von Uspenskaya et al.^[387] nicht mit den anderen Daten vereinbar. Bis auf den Datenpunkt ihres invarianten Punktes, ist die Anpassung an den Datensatz von Findlay und Cruickshank^[378] besser. Dieser invariante Punkt konnte jedoch auch nicht mit anderen ternären Parametern reproduziert werden. Es ist denkbar, dass die Lösung, die von Findlay untersucht wurde, bereits übersättigt war, so dass eine auf thermodynamischen Gesichtspunkten basierende Anpassung zu keiner Reproduktion des Punktes führen kann.

Auch bei diesem System zeigt sich eine hohe Sättigungsfeuchte des weniger hygroskopischen Salzes im Gemisch ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) bis zu hohen Gehalten des zweiten Salzes (s. Abb. 7-9d). Die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte beträgt bei 20 °C $\varphi_{d,m} = 90\%$ bei Konzentrationen von $0.35 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ und $1.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ für Bariumnirat beziehungsweise -chlorid-Dihydrat.

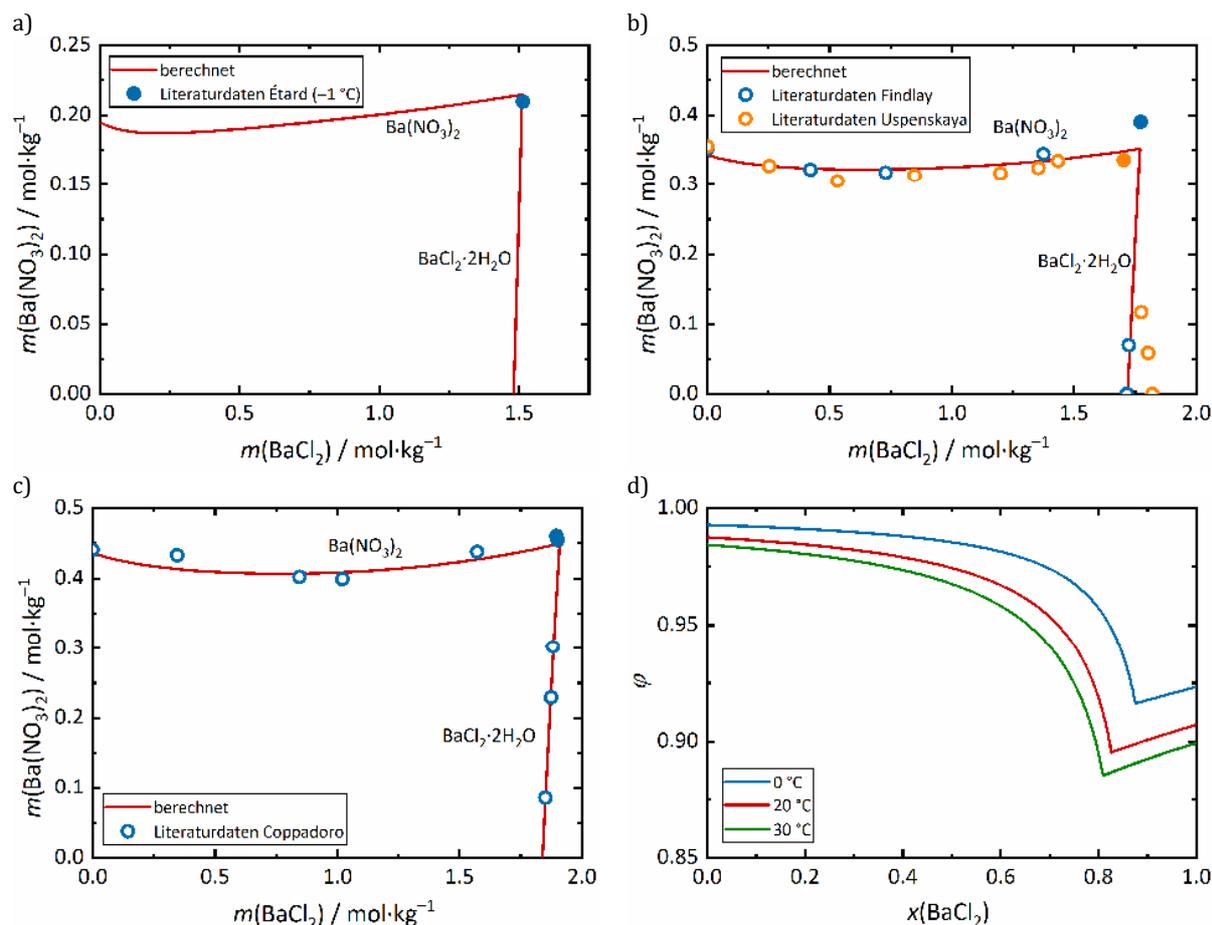


Abb. 7-9: Berechnete Löslichkeiten bei a) 0, b) 20 und c) 30 °C im System Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O mit Literaturdaten^{[368],[378],[387],[388]}; d) zugehörige Sättigungsfeuchten. Gefüllte Symbole: Literaturdaten für invariante Punkte.

7.3.4 Das System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - H_2O

Im Falle des ternären Gemisches aus Calcium-, Barium- und Chlorid-Ionen in Wasser standen Löslichkeiten bei 0 und 30 °C^{[389],[390]} zur Anpassung zur Verfügung.

Die berechneten Löslichkeiten bei den beiden angegebenen Temperaturen sind zusammen mit den Literaturdaten in Abb. 7-10 gezeigt. Im überwiegenden Teil der Lösungszusammensetzungen kristallisiert Bariumchlorid-Dihydrat als erste kristalline Phase aus. Nur eine Vergrößerung des Graphen zeigt den Zweig des Calciumchlorid-Hexahydrats im Falle der Isotherme bei 0 °C und des Tetrahydrats bei 30 °C bei Bariumchlorid-Konzentrationen unterhalb von $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Sowohl $\theta_{\text{Ca,Ba}}$ als auch $\psi_{\text{Ca,Ba,Cl}}$ wurden für die Anpassung auf null gesetzt. Damit wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht.

Den in Abb. 7-11 abgebildeten Verläufen der Sättigungsfeuchten ist zu entnehmen, dass die Sättigungsfeuchte des Bariumchlorid-Dihydrats erst bei extrem hohen Gehalten des Calciumchlorids abfällt. Erst bei $x(\text{CaCl}_2) > 0.999$ wird der Wert der gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte erreicht.

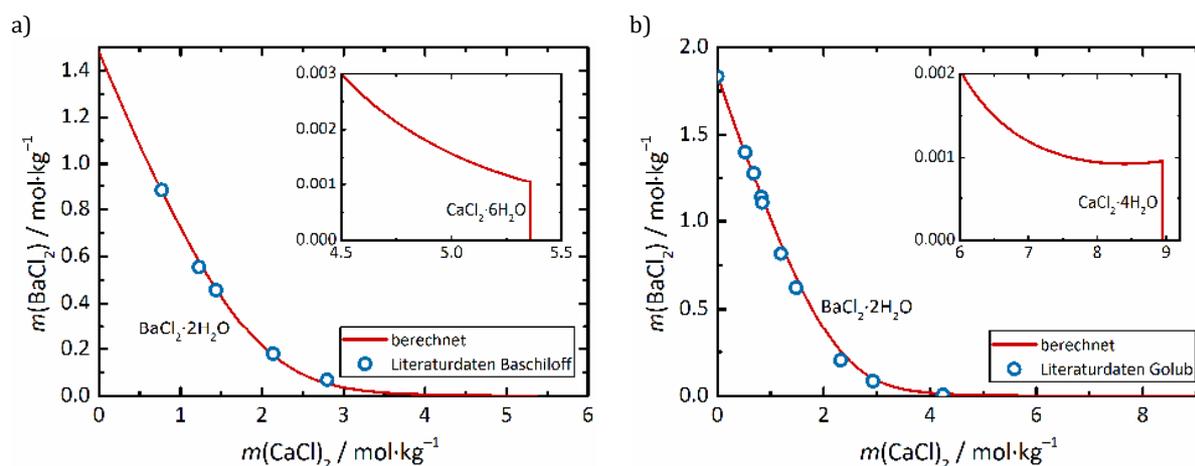


Abb. 7-10: Berechnete Löslichkeiten bei a) 0 und b) 30 °C im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - H_2O mit Literaturdaten^{[389],[390]} und einem Ausschnitt mit einer Vergrößerung des Graphen.

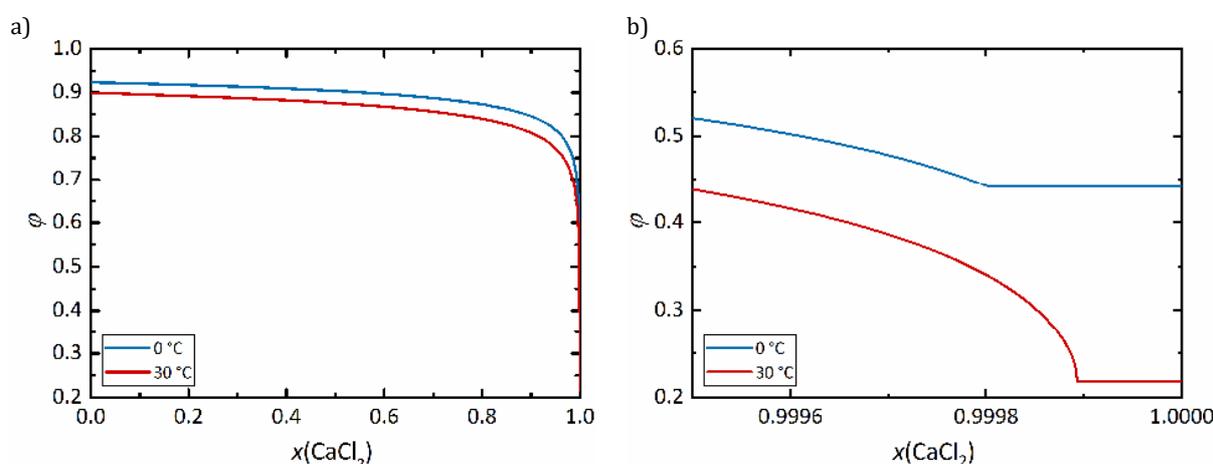
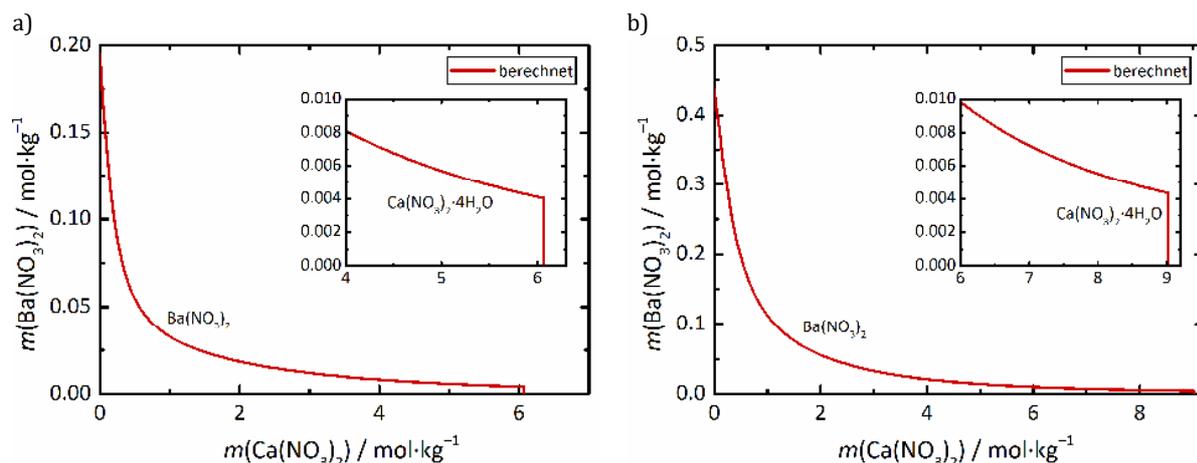
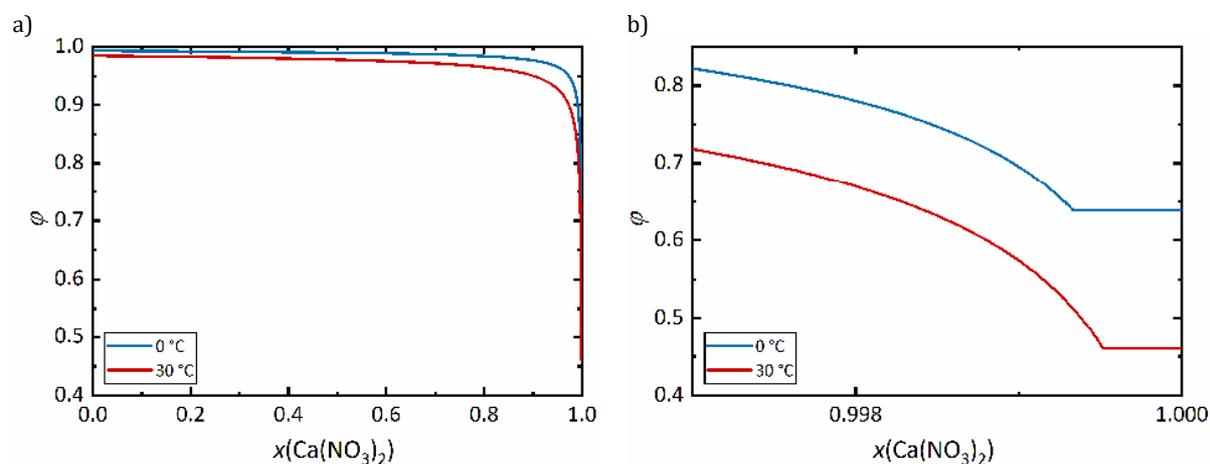


Abb. 7-11: a) Sättigungsfeuchten im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - H_2O in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Calciumchlorid bei 0 und 30 °C, Vergrößerung der Verläufe bei hohen Stoffmengenanteilen in b).

7.3.5 Das System Ca^{2+} - Ba^{2+} - NO_3^- - H_2O

Für die Anpassung der ternären Wechselwirkungsparameter dieses Systems standen keine Literaturdaten zur Verfügung. Durch die Anpassung des Systems mit Chlorid-Ionen war bereits bekannt, dass $\theta_{\text{Ca,Ba}}$ zumindest im relevanten Temperaturbereich, den Wert Null hat. Folglich wurden trotz Mangels an Literaturdaten auch sämtliche Parameter der Temperaturabhängigkeit des ternären Wechselwirkungsparameters $\psi_{\text{Ca,Ba,NO}_3}$ (Gl. 5-10) auf null gesetzt, und die Isothermen berechnet. Die in Abb. 7-12 gezeigten Verläufe der Isothermen bei 0 und 30 °C sind analog zu denen des entsprechenden Systems mit Chlorid-Ionen und somit plausibel. Calciumnitrat-Tetrahydrat kristallisiert erst ab sehr hohen Konzentrationen in einem schmalen Bereich der Lösungszusammensetzungen aus, Bariumnitrat überwiegt. Folglich wird auch für die Sättigungsfeuchten (Abb. 7-13) ein ähnliches Ergebnis erhalten wie für das entsprechende System mit Chlorid-Ionen.


 Abb. 7-12: Berechnete Löslichkeiten bei a) 0 und b) 30 °C im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - NO_3^- - H_2O mit einer Vergrößerung des Graphen.

 Abb. 7-13: a) Sättigungsfeuchten im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - NO_3^- - H_2O in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Calciumnitrat bei 0 und 30 °C, Vergrößerung der Verläufe bei hohen Stoffmengenanteilen in b).

 Tab. 7-5: Koeffizienten aus Gl. 5-10 für die ternären Wechselwirkungsparameter in den reziproken Systemen Na^+ - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O , Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O und Na^+ - Ca^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O . (*: gültig im Bereich von -25 bis 120 °C).

	q_1	q_2	q_3	q_4
$\theta_{\text{Cl},\text{NO}_3}$ ^{[15]*}	-0.01874			
$\psi_{\text{Cl},\text{NO}_3,\text{Na}}$ ^{[15]*}	$4.046912 \cdot 10^{-4}$	-12.29644	$-6.148374 \cdot 10^{-2}$	$8.806542 \cdot 10^{-5}$
$\psi_{\text{Cl},\text{NO}_3,\text{Ba}}$	0.0207	0	0	0
$\psi_{\text{Cl},\text{NO}_3,\text{Ca}}$ ^[200]	$1.980785 \cdot 10^{-4}$	-128.1256	-0.3919377	0
$\theta_{\text{Na},\text{Ba}}$	$1.512676 \cdot 10^{-2}$	0	0.3165038	0
$\psi_{\text{Na},\text{Ba},\text{NO}_3}$	$3.208769 \cdot 10^{-3}$	0	$1.316125 \cdot 10^{-2}$	0
$\psi_{\text{Na},\text{Ba},\text{Cl}}$	$-3.988345 \cdot 10^{-3}$	0	-0.1281932	0
$\theta_{\text{Ca},\text{Ba}}$	0	0	0	0
$\psi_{\text{Ca},\text{Ba},\text{Cl}}$	0	0	0	0
$\psi_{\text{Ca},\text{Ba},\text{NO}_3}$	0	0	0	0
$\theta_{\text{Na},\text{Ca}}$	-0.02	0	0	0
$\psi_{\text{Na},\text{Ca},\text{NO}_3}$ ^[200]	$3.984804 \cdot 10^{-4}$	9.450309	$2.745628 \cdot 10^{-2}$	0
$\psi_{\text{Na},\text{Ca},\text{Cl}}$ ^[200]	$-7.052897 \cdot 10^{-4}$	-93.48659	-0.2937287	0

Tab. 7-6: Konzentrationen an den invarianten Punkten der ternären Mischungen bei 0, 20 und 30 °C.

System	<i>m</i> am invarianten Punkt / mol·kg ⁻¹		
	0 °C	20 °C	30 °C
Na⁺-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O	4.74 NaCl	4.25 NaCl	4.01 NaCl
	4.63 NaNO ₃	6.35 NaNO ₃	7.40 NaNO ₃
Na⁺-Ba²⁺-NO₃⁻-H₂O	8.62 NaNO ₃	10.4 NaNO ₃	11.4 NaNO ₃
	0.105 Ba(NO ₃) ₂	0.144 Ba(NO ₃) ₂	0.167 Ba(NO ₃) ₂
Na⁺-Ba²⁺-Cl⁻-H₂O	5.93 NaCl	5.86 NaCl	5.83 NaCl
	0.109 BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.195 BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.256 BaCl ₂ ·2H ₂ O
Ba²⁺-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O	1.51 BaCl ₂ ·2H ₂ O	1.77 BaCl ₂ ·2H ₂ O	1.91 BaCl ₂ ·2H ₂ O
	0.215 Ba(NO ₃) ₂	0.352 Ba(NO ₃) ₂	0.450 Ba(NO ₃) ₂
Ca²⁺-Ba²⁺-Cl⁻-H₂O	0.001 BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.001 BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.001 BaCl ₂ ·2H ₂ O
	5.36 CaCl ₂ ·6H ₂ O	6.67 CaCl ₂ ·6H ₂ O	8.95 CaCl ₂ ·4H ₂ O
Ca²⁺-Ba²⁺-NO₃⁻-H₂O	0.004 Ba(NO ₃) ₂	0.004 Ba(NO ₃) ₂	0.004 Ba(NO ₃) ₂
	6.06 Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	7.73 Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	9.02 Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O

7.4 Reziproke Systeme

Nach der Modellierung einer Reihe ternärer Systeme sollen nun die Ergebnisse von Berechnungen vorgestellt und diskutiert werden, die sich mit wässrigen Systemen befassen, die vier verschiedene Ionen beinhalten. Aufgrund der Vielzahl an Eintragsquellen für Salze sind derartige Mischungen zwar noch nicht für die genaue Wiedergabe der Situation an realen Objekten ausreichend, sie sind jedoch bereits realistischer als die alleinige Betrachtung binärer oder ternärer Systeme. Mit Bezug auf Bariumnitrat werden zunächst die Systeme $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt. Anschließend folgen Ergebnisse für das System $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Dieses wurde berechnet, da die Zusammensetzung der vier Ionen aufgrund entsprechender Eintragsquellen höchst relevant ist. Dieses System kann vergleichend zu dem $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ -System diskutiert werden.

Im Vorwege soll noch angemerkt werden, dass es sich bei diesen Berechnungen um reine Vorhersagen von Sättigungskonzentrationen und -feuchten handelt und nicht mehr um eine Anpassung an experimentelle Daten, wie es noch bei den binären und ternären Systemen der Fall war. Wie aus den folgenden Unterkapiteln hervorgehen wird, liegen zu einigen Systemen und wenigen Temperaturen Literaturdaten vor, die teilweise aber die Problematik einer experimentellen Bestimmung verdeutlichen und die Bedeutung theoretischer Vorhersagen unterstreichen.

Im Folgenden sind die Löslichkeiten in den Systemen in Form reziproker Löslichkeitsdiagramme dargestellt, in denen der auf die Ladung bezogene Stoffmengenanteil der Nitrat-Ionen $x_{\text{eq}}(\text{NO}_3^-)$ gegen den der Barium- beziehungsweise Natriumionen aufgetragen ist.

7.4.1 Das System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Unter Verwendung der ternären Wechselwirkungsparameter der Subsysteme $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ^[15] und $\text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 7-5) konnte das reziproke System bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Für die Gleichgewichte bei 30 °C konnte auf Vergleichsdaten von Coppadoro^[368] zurückgegriffen werden, für 20 °C liegen fünf Vergleichspunkte von Findlay und Cruickshank^[378] vor. Die Löslichkeiten im reziproken System sind für 30 und 20 °C in Abb. 7-14 gezeigt. Abb. 7-15 zeigt vergleichend die für 0, 20 und 30 °C berechneten Löslichkeiten. Linien repräsentieren die Gleichgewichte in Bezug auf zwei, Schnittpunkte der Linien Gleichgewichte in Bezug auf drei kristalline Phasen. Schnittpunkte mit den Achsen entsprechen den invarianten Punkten der jeweiligen ternären Systeme.

Die Übereinstimmung mit den von Coppadoro sowie Findlay und Cruickshank experimentell ermittelten Daten ist gut. Die experimentellen Daten der Phasengrenze zwischen Barium- und Natriumnitrat von Coppadoro und einer der von Findlay und Cruickshank angegebenen Werte unterhalb des invarianten Punktes von NaCl und NaNO_3 werden etwas schlechter wiedergegeben. Dies ist jedoch auf die schwierige experimentelle Bestimmungen der geringen Bariumnitrat-Konzentrationen neben sehr hohen Natriumnitrat-Konzentrationen (bis zu $0.167 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$ neben $11.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$) und somit auf experimentelle Artefakte zurückzuführen. Es ist zudem anzumerken, dass die Bereiche mit einer sehr geringen Bariumnitrat-Konzentration eine geringere Relevanz haben und bereits kleine Abweichungen in den absoluten Konzentrationen zu sichtbaren Verschiebungen in der reziproken Darstellung führen.

Es ist eindeutig erkennbar, dass Bariumnitrat das größte Stabilitätsfeld einnimmt und somit aus einem Großteil der Lösungszusammensetzungen auskristallisiert. Der Anteil der beiden Bariumsalze nimmt mit abnehmender Temperatur weiter zu.

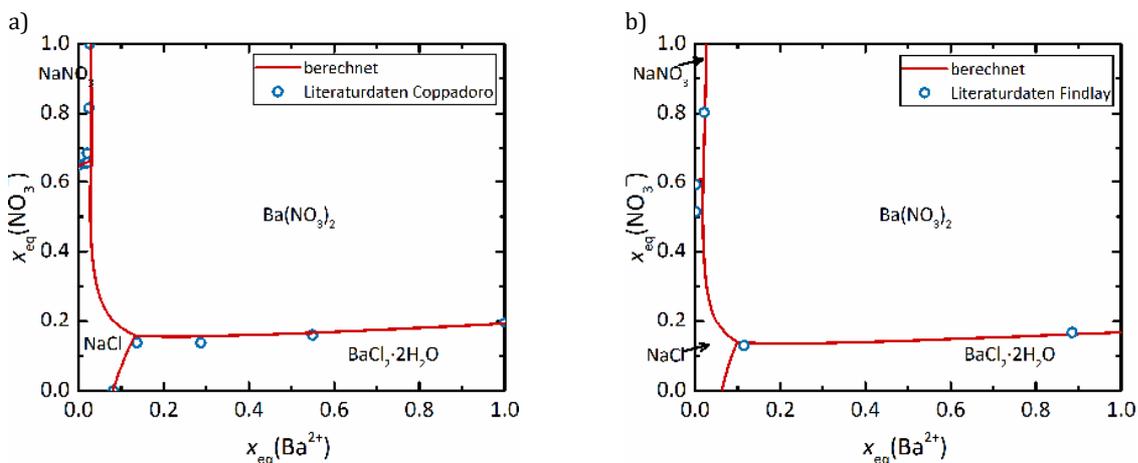


Abb. 7-14: Löslichkeiten im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei a) 30 °C (mit Vergleichsdaten von Coppadoro^[368]) und b) 20 °C (mit Vergleichsdaten von Findlay und Cruickshank^[378]).

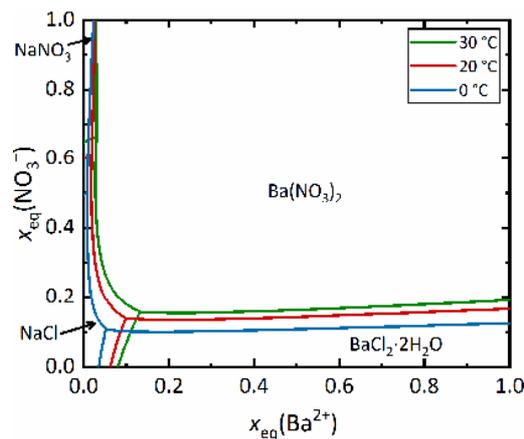


Abb. 7-15: Vergleichende Löslichkeiten bei 0, 20 und 30 °C im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

Während aus den Abschnitten 7.3.1 und 7.3.2 bereits hervorging, dass die Sättigungsfeuchte der Bariumsalze im ternären Gemisch, je nach Temperatur und bei hohen Gehalten des zweiten Salzes, stark absinken kann, sind die Wasseraktivitäten im Gemisch mit vier Ionen teilweise noch geringer. Abb. 7-16 zeigt die Sättigungsfeuchten im quaternären System (blaue Linien) in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung für die Sättigungskonzentrationen bei 20 °C. Das Löslichkeitsdiagramm ist als Grundfläche dargestellt, die Sättigungsfeuchten der ternären Randsysteme sind in Form roter Linien gezeigt. Bariumnitrat als reines Salz hat eine sehr hohe Deliqueszenzfeuchte von nahezu 99 % bei 20 °C, auch im Gemisch mit Bariumchlorid-Dihydrat liegt die Sättigungsfeuchte bei gut 90 % (am invarianten Punkt bei 20 °C, vgl. Kapitel 7.3.3). Mit zunehmendem Anteil an Natrium-Ionen im Gemisch fällt die Sättigungsfeuchte stark ab. Das Minimum liegt bei 67,4 % (bei 20 °C) am invarianten Punkt von $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Das bedeutet, dass Bariumnitrat schon bei deutlich geringeren relativen Luftfeuchtigkeiten deliquesziert als das reine Salz, wenn es in Mischungen entsprechender Zusammensetzung vorliegt. Die zur Sättigungsfeuchte gehörende Sättigungskonzentration im Gemisch gibt dabei an, wie viel Bariumnitrat in Lösung gehen kann.

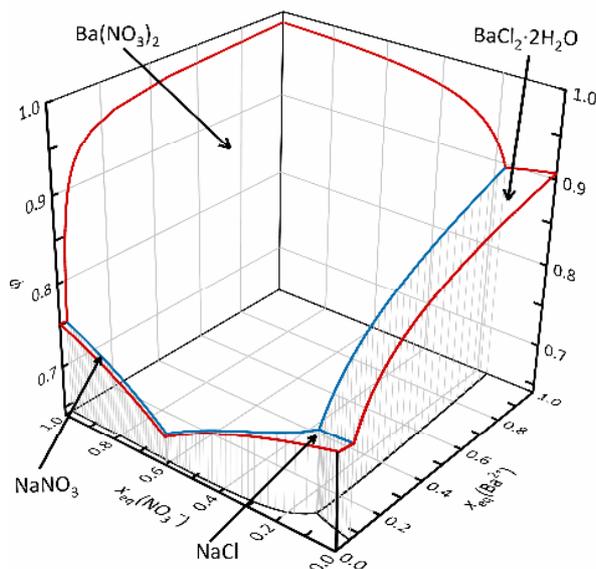


Abb. 7-16: Auftragung der Sättigungsfeuchte (blaue Linien) im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C. Rote Linien: Sättigungsfeuchten der ternären Randsysteme; schwarze Linien: Löslichkeiten im reziproken System.

7.4.2 Das System $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

Die Modellierung des Systems $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ erwies sich als deutlich schwieriger als im Falle des zuvor besprochenen Systems. Die Wechselwirkungsparameter der ternären Subsysteme $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ stammen aus der vorliegenden Arbeit (Kapitel 7.3.3 bis 7.3.5). Die zur Vervollständigung des Systems benötigten Wechselwirkungsparameter für das System $\text{Ca}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ sowie Parameter des Doppelsalzes $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden von Steiger^[200] verwendet. Abb. 7-17 zeigt die berechneten Löslichkeiten bei 0 °C für den gesamten Konzentrationsbereich und für einen kleinen Ausschnitt im natriumreichen Bereich. Bei 0 °C ist die Berechnung sämtlicher Sättigungskonzentrationen und auch der invarianten Punkte noch möglich, allerdings zeigt sich auch hier in der Vergrößerung eine Unstimmigkeit beim invarianten Punkt von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die für das Gleichgewicht zwischen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ berechnete Kurve schneidet in Teilen die des Gleichgewichts zwischen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es ist anzunehmen, dass der invariante Punkt in Wirklichkeit zu geringeren oder die Gleichgewichtskurve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zu höheren Barium-Gehalten verschoben ist. Bariumnitrat stellt die stabilste Phase im System dar, Bariumchlorid-Dihydrat nimmt das zweitgrößte Stabilitätsfeld ein. Als weitere beteiligte Phase kann das Calciumchlorid-Hexahydrat bei hohen Chlorid- und Calciumkonzentrationen gebildet werden. Bei höheren Temperaturen nehmen die Unregelmäßigkeiten der berechneten Kurven weiter zu, und es ergeben sich nicht nur untypische, sondern auch als falsch zu bewertende Verläufe im calciumreichen Bereich. So zeigt Abb. 7-18 das Löslichkeitsdiagramm bei 20 °C, in dem sich die verschiedenen Gleichgewichtskurven, an denen calciumhaltige Phasen beteiligt sind, teilweise schneiden oder untypische Krümmungen aufweisen.

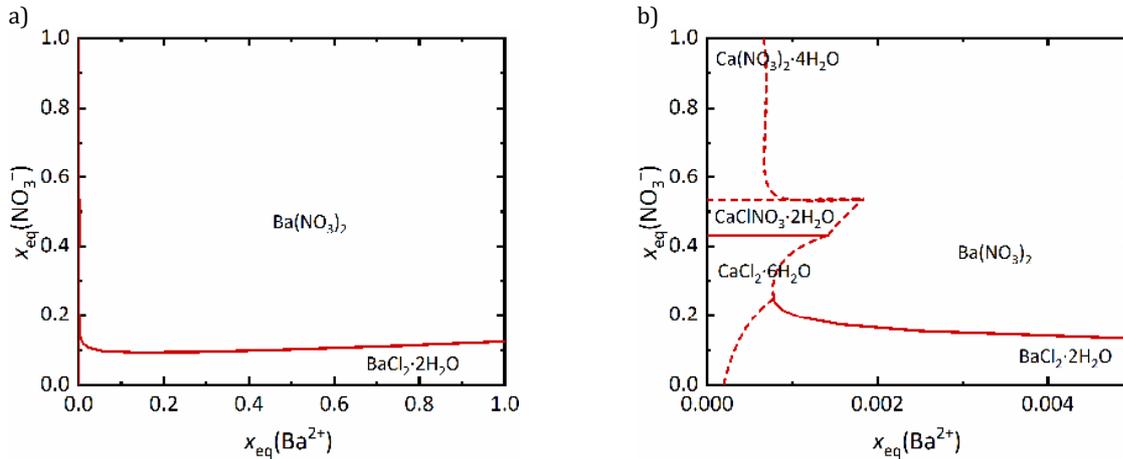


Abb. 7-17: Löslichkeiten im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 0 °C, a) alle Lösungszusammensetzungen, b) Ausschnitt des calciumreichen Bereichs. Mit Unsicherheiten behaftete Phasengrenzen sind gestrichelt dargestellt.

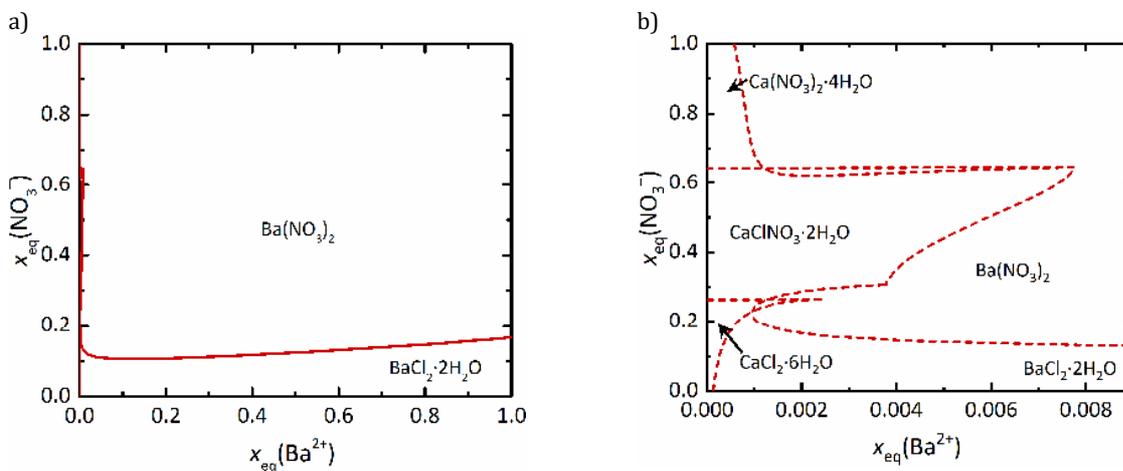


Abb. 7-18: Löslichkeiten im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 20 °C, a) alle Lösungszusammensetzungen, b) Ausschnitt des calciumreichen Bereichs. Mit Unsicherheiten behaftete Phasengrenzen sind gestrichelt dargestellt.

Bei 30 °C war es zudem nicht mehr möglich, alle invarianten Punkte sowie Gleichgewichtskurven zu berechnen (Anmerkung: bei 30 °C ist $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Calciumchlorid-Phase zu berücksichtigen). Hinsichtlich dieser Schwierigkeiten soll auf mehrere Aspekte hingewiesen werden: Zunächst liegen die bei der Vorhersage problematischen Bereiche bei sehr geringen Anteilen an Barium-Ionen. Die Konzentration der Calcium-Ionen steigt bereits bei 20 °C auf bis zu $13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, so dass Ionenstärken von mehr als $39 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ und somit von 39 mol Ionen pro 55 mol H_2O resultieren. Die Modelle für die binären Systeme von Bariumnitrat beziehungsweise -chlorid und Wasser wurden durch Extrapolation jedoch nur bis zu einer Konzentration von $8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ionenstärke $24 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) optimiert. Folglich liegen die Konzentrationen außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Systeme. Eine Extrapolation zu höheren Konzentrationen ist aufgrund fehlender experimenteller Daten schlechter validierbar und könnte aufgrund zu verändernder Parameter mit einer schlechteren Reproduktion der experimentellen Daten bei geringen Konzentrationen einhergehen.

Um den Einfluss dieses Aspekts womöglich genauer bewerten zu können, kann erneut das ternäre System Ca^{2+} - Ba^{2+} - NO_3^- - H_2O bei 20 °C betrachtet werden (Abb. 7-19). Wird der Verlauf des Bariumnitrat-Zweiges über den invarianten Punkt hinaus und damit für den übersättigten Bereich

berechnet, zeigt sich, dass die Bariumnitrat-Löslichkeit zunächst weiter abnimmt (Abb. 7-19b). Ein Minimum erreicht die Löslichkeit bei etwa $17 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - H_2O wird das Minimum allerdings bereits bei deutlich geringeren Konzentrationen des Calciumsalzes erreicht ($m(\text{CaCl}_2) = 8.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Der erneute Anstieg der Löslichkeit zeigt die mangelnde Extrapolation in den ternären Gemischen, so dass Schwierigkeiten bei der Berechnung resultieren.

Ein weiterer möglicher Aspekt bei den Berechnungen bei 20 und 30 °C ist durch die Calciumsalze bedingt; sowohl Calciumnitrat-Tetrahydrat als auch -chlorid-Hexa- beziehungsweise -Tetrahydrat schmelzen, je nach Mischungszusammensetzung, bereits bei niedrigen Temperaturen. Das hat zur Folge, dass das verwendete Optimierungsprogramm an seine Grenzen stößt, da das Löslichkeitsprodukt bei der Anpassung der Konzentrationen der beteiligten Salze nicht mehr erreicht werden kann. Calciumchlorid-Phasen und Calciumnitrat-Tetrahydrat im Gemisch, bei vergleichsweise sehr geringen Konzentrationen der Bariumsalze von diesen weitestgehend unbeeinflusst, weisen noch geringere Schmelztemperaturen auf als die reinen Salze. Folglich führen bereits bei Temperaturen von 20 und 30 °C Schmelzprozesse zu unvollständigen Löslichkeitsdiagrammen. Zudem ist es möglich, dass bei 30 °C in den Mischungen bereits das Calciumnitrat-Trihydrat beteiligt ist, welches im Modell nicht berücksichtigt wurde. Das Verhalten der extrem hoch konzentrierten Lösungen kann auch durch die Bildung von Ionenassoziaten beeinflusst werden, welche in der Pitzer-Modellierung nicht explizit berücksichtigt werden.

Die Diagramme werden an dieser Stelle trotzdem gezeigt und diskutiert, da sich die Einschränkungen lediglich auf den Bereich mit sehr geringen Barium-Gehalten beziehen. Wie Abb. 7-17 und Abb. 7-18 zu entnehmen ist, stellt Bariumnitrat für einen Großteil der Lösungszusammensetzungen die stabilste Phase dar, gefolgt von Bariumchlorid-Dihydrat. Die Stabilitätsfelder der anderen, hygroscopischen Phasen sind weitaus kleiner und damit weniger relevant. Ebenfalls wenig ausschlaggebend ist die Problematik der nicht exakten Wiedergabe der invarianten Punkte, da diese im Bereich sehr geringer Barium-Konzentrationen liegen.

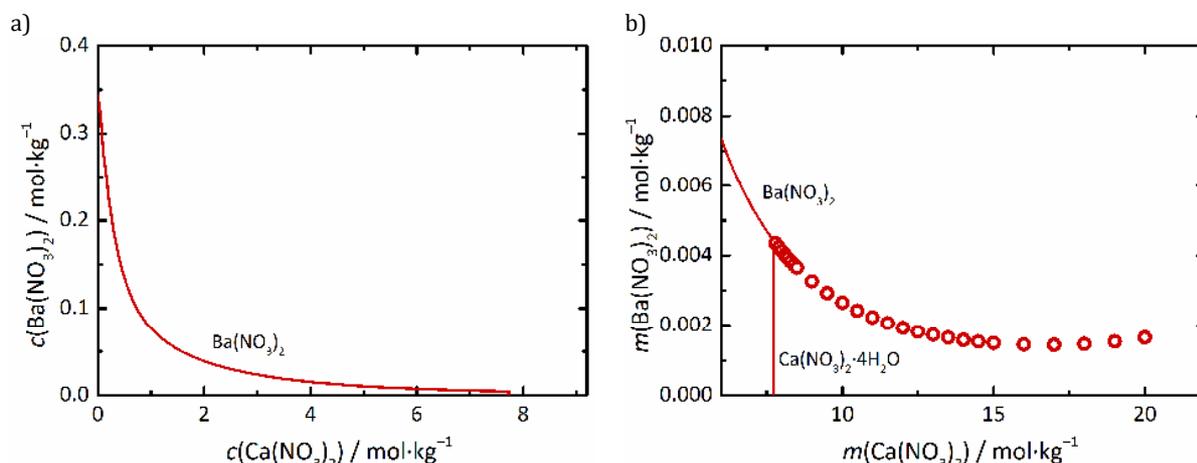


Abb. 7-19: a) berechnete Löslichkeiten bei 20 °C im ternären System Ca^{2+} - Ba^{2+} - NO_3^- - H_2O ; b) Vergrößerung des calciumreichen Bereichs mit Verlauf der $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Löslichkeiten im übersättigten Bereich (rote Kreise).

Zudem zeigen die Sättigungsfeuchten, welche in Abb. 7-20 für das System bei 20 °C trotz Unklarheiten im calciumreichen Bereich dargestellt sind, dass diese im bariumarmen Bereich stark abfallen, auf bis zu 21 %. Bei höheren Temperaturen nehmen sie erwartungsgemäß weiter ab und erreichen bei 30 °C in einigen Punkten Werte von weniger als 15 %. Derart geringe Luftfeuchtigkeiten sind unter realen Bedingungen, auch in beheizten Innenräumen, nicht zu erwarten. Auch deshalb hat der linke Bereich des Phasendiagramms eine geringere Bedeutung in Bezug auf die Bauwerksschädigung. Diesbezüglich ist anzumerken, dass eine Temperatur von 30 °C zwar im Außen-, jedoch in den seltensten Fällen im Innenraum auftritt, so dass sie für Versalzungssituationen im Innenraum weniger Relevanz hat. Treten derart hohe Temperaturen in unklimateisierten Räumen auf, sind sie meist durch tropisches Außenklima mit hohen relativen Luftfeuchtigkeiten verbunden.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Optimierung des Systems sind die erhaltenen Diagramme zur Abschätzung des Verhaltens der Mischungen also durchaus anwendbar. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass mit der geringeren Bedeutung des Diagrammbereichs mit extrem geringen Barium-Gehalten nicht gemeint ist, dass Mischungen mit einem Überschuss an Calcium-Ionen partout von geringer Bedeutung sind, sondern lediglich die sehr niedrigen Sättigungsfeuchten. Die Eintragungswege für Barium-Ionen führen lediglich zu einem geringen Anteil an Barium im Gemisch (limitiert durch die Konzentration der verwendeten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung bei der Gipsumwandlung), so dass an realen Objekten eher Calcium-Ionen im Überschuss vorliegen würden.

Der starke Abfall der Sättigungsfeuchte macht sich nicht erst in dem in Abb. 7-18 vergrößert dargestellten Bereich bemerkbar, so beträgt die Sättigungsfeuchte eines Gemischs mit $x_{\text{eq}}(\text{Ba}^{2+}) = 0.041$ bei 20 °C nur noch 75 %. Dieser Wert wird in Bezug auf die Natriumchlorid-Kristallisation häufig als kritisch angesehen (der Wert entspricht der Deliqueszenzfeuchte von NaCl),

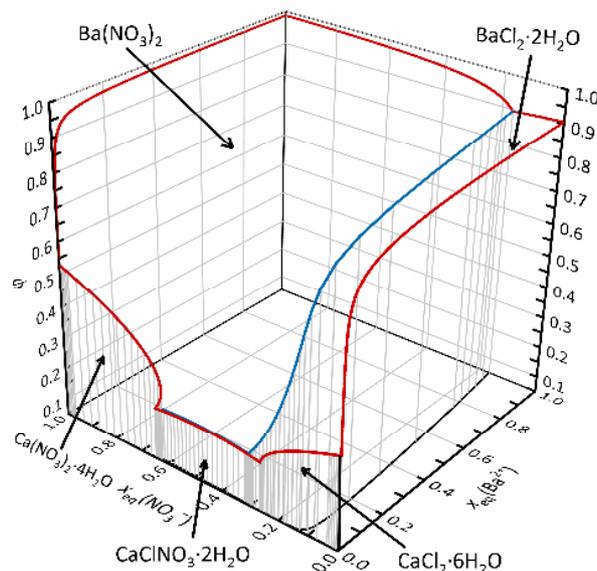


Abb. 7-20: Auftragung der Sättigungsfeuchte im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 20 °C.

da er an realen Objekten häufig durchlaufen wird. Ebenso kritisch wäre es also auch bei einer solchen Mischungszusammensetzung, bei der sich an diesem Punkt der Sättigungskonzentration entsprechende Salzmengen lösen und somit an Kristallisationszyklen beteiligt sein könnten, und das bei deutlich geringeren relativen Luftfeuchtigkeiten als der eigentlichen Deliqueszenzfeuchte von Bariumnitrat. Bei höheren Temperaturen erhöht sich der zu kritisch anzusehenden Sättigungsfeuchten gehörende Barium-Ionen-Anteil entsprechend.

Zwar liegen für dieses System keine Literaturdaten für die Konzentrationen der Gleichgewichte zwischen zwei oder drei kristallinen Phasen und Wasser vor, allerdings wurden Konzentrationen der Diagonalen bei 20 °C von der Arbeitsgruppe um Uspenskaya^[387] bestimmt. Diese geben die Löslichkeit von Bariumnitrat in Abhängigkeit der Calciumchlorid- beziehungsweise die von Bariumchlorid-Dihydrat in Abhängigkeit der Calciumnitrat-Konzentration an. Dazu wurde ebenfalls angegeben, in Bezug auf welche Phase die Lösung gesättigt ist. Die Diagonalen mit den Datenpunkten von Uspenskaya et al. und die von ihnen als gesättigt angegebenen Phasen sind in Abb. 7-21 gezeigt. Bereits in diesem Diagramm zeigt sich, dass zwar die Abfolge gesättigter Phasen für die Diagonale des Bariumchlorids in Calciumnitrat mit dem berechneten Diagramm übereinstimmt, nicht aber für die zweite Diagonale. Uspenskaya et al. detektierten in keiner der Lösungen Bariumchlorid-Dihydrat, obwohl drei Datenpunkte in dem dafür berechneten Stabilitätsfeld liegen.

Gründe für die abweichenden Ergebnisse von Uspenskaya et al. sollen anhand von Abb. 7-22 erläutert werden. Diese zeigt die Auftragung der Bariumnitrat-Konzentration gegen die des Calciumchlorids sowie die der Bariumchlorid-Dihydrat-Konzentration gegen die des Calciumnitrats. Im linken Diagrammbereich zeigen sich bereits deutliche Divergenzen zwischen den berechneten Löslichkeiten und den Daten von Uspenskaya, insbesondere in Abb. 7-22a, allerdings kann der Verlauf der Daten noch nachvollzogen werden. Bei steigenden Konzentrationen des Calciumsalzes fallen die von Uspenskaya als Löslichkeit des Bariumnitrats beziehungsweise -Chlorid-Dihydrats angegebenen Daten jedoch rapide ab. Der starke Abfall ist darauf zurückzuführen, dass die

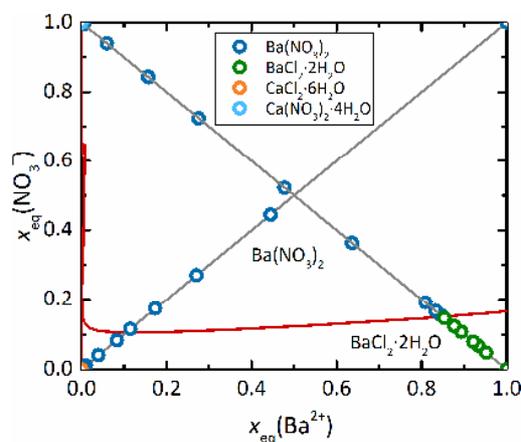


Abb. 7-21: Löslichkeiten im System Ca^{2+} - Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 20 °C und Diagonalen mit Datenpunkten von Uspenskaya et al.^[387] und farblicher Unterscheidung, je nach der von ihnen als gesättigt angegebenen Phase.

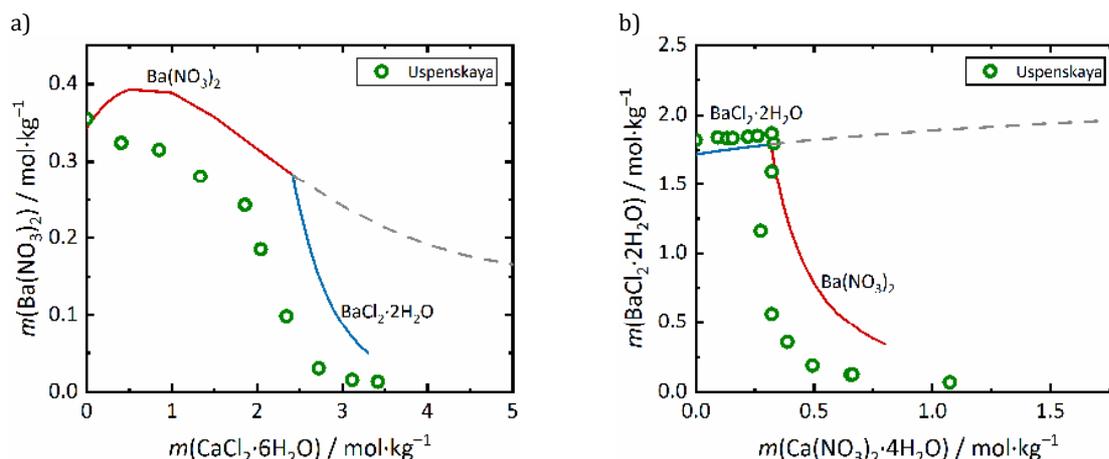


Abb. 7-22: a) Löslichkeiten von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und b) von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C mit den von Uspenskaya et al.^[387] angegebenen Konzentrationen sowie den Lösungszusammensetzungen, bei denen bereits Sättigung beziehungsweise Übersättigung in Bezug auf $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (in a) sowie $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in b) vorliegt.

Lösungen dann bereits in Bezug auf das jeweils andere Bariumsalz gesättigt sind und Übersättigung in Bezug auf die eigentlich untersuchte Phase vorliegt, was ebenfalls in Abb. 7-22 dargestellt ist. Ab diesen Lösungszusammensetzungen kristallisiert nicht Bariumnitrat, sondern Bariumchlorid-Dihydrat (für den Fall in Abb. 7-22a, für b andersherum) aus. Folglich wurde die Löslichkeit von Bariumchlorid-Dihydrat und nicht die von Bariumnitrat in Calciumchlorid bestimmt.

Diese Diskussion impliziert, dass die Daten von Uspenskaya et al. nur bedingt belastbar sind. Eine geringere Übereinstimmung zeigte sich bereits bei Daten derselben Arbeit für das ternäre System Ba^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O (vgl. Abschnitt 7.3.3) Zudem wird deutlich, dass die experimentelle Untersuchung dieser Gemische ebenfalls, wie auch die theoretische Modellierung, Schwierigkeiten birgt.

7.4.3 Das System Na^+ - Ca^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O

Aufgrund der Relevanz des Systems aus den vier Ionen Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- und NO_3^- sowie Wasser wurde es zusätzlich zu den bariumbezogenen Systemen bei 0, 20 und 30 °C berechnet. Für die Modellierung des quaternären Systems konnte auf bereits vorliegende Parameter zurückgegriffen werden.^{[15],[200]}

Abb. 7-23 und Abb. 7-24 zeigen die Löslichkeiten im System bei 0 und 20 °C für den vollständigen Konzentrationsbereich sowie für einen Ausschnitt des calciumreichen Bereichs. In beiden Diagrammen ist die Phasengrenze zwischen NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ farblich abgesetzt und gestrichelt eingezeichnet, da sie mit dem verwendeten Modell nicht berechnet werden konnte. Sie beruht hier nur auf der linearen Verbindung der beiden invarianten Punkte. Bei diesem System sind Schwierigkeiten bei der Berechnung nicht nur auf das Schmelzen der Calciumsalze bei moderaten Temperaturen zurückzuführen. Auch in diesem System werden bei 20 °C Ionenstärken von beinahe 40 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ erreicht, so dass anzunehmen ist, dass eine nicht ausreichende Extrapolation des verwendeten NaCl -Modells zu Problemen bei der Berechnung der Phasengleichgewichte führt.

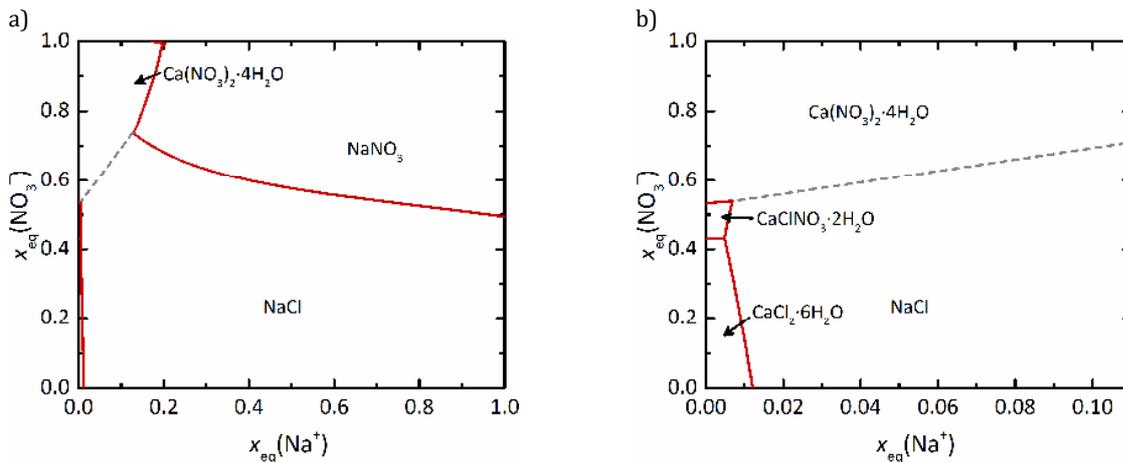


Abb. 7-23: Löslichkeiten im System Na^+ - Ca^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 0 °C, a) gesamter Konzentrationsbereich, b) Vergrößerung des calciumreichen Bereichs.

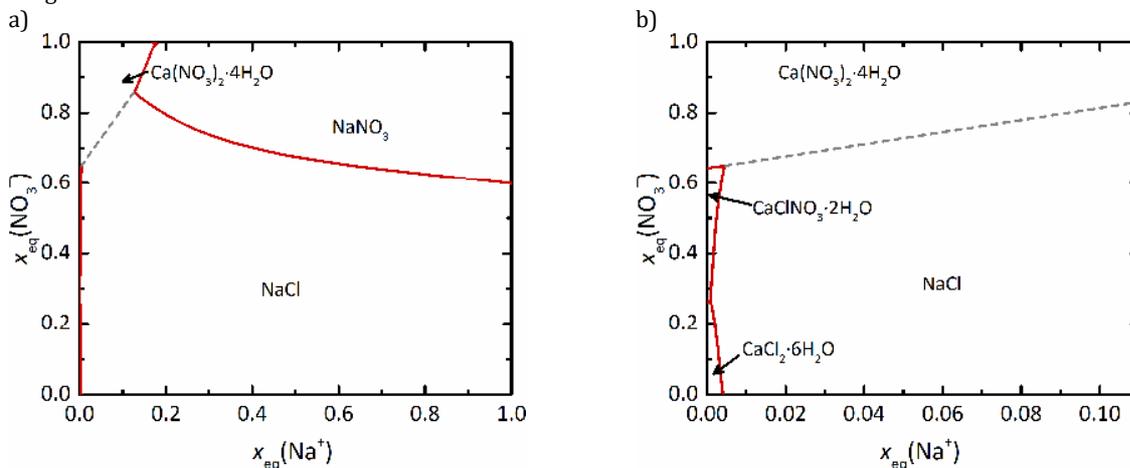


Abb. 7-24: Löslichkeiten im System Na^+ - Ca^{2+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O bei 20 °C, a) gesamter Konzentrationsbereich, b) Vergrößerung des calciumreichen Bereichs.

Hinzu kommt auch hier die mögliche Beteiligung des Calciumnitrat-Trihydrats (bei 20 und 30 °C), welches nicht im Modell berücksichtigt wurde.

Nichtsdestotrotz geht aus den Diagrammen hervor, dass Natriumchlorid aus dem Großteil der Lösungszusammensetzungen auskristallisiert und Natriumnitrat das zweitgrößte Stabilitätsfeld einnimmt. Die Beteiligung calciumhaltiger Phasen wird sowohl bei 20 als auch bei 0 °C für $x_{\text{eq}}(\text{Na}^+) < 0.17$ vorhergesagt.

In Abb. 7-25 sind die für die Gleichgewichte berechneten Sättigungsfeuchten bei 20 °C zusammen mit den Sättigungsfeuchten der ternären Randsysteme dargestellt. Auch hier ist die Sättigungsfeuchte des Gleichgewichts von NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Wasser nur eine lineare Verbindung der Feuchtigkeiten an den angrenzenden invarianten Punkten. Wie auch im zuvor besprochenen System sinken die Sättigungsfeuchten mit zunehmendem Calcium-Anteil stark ab und erreichen bei 20 °C nahezu 21 %. Bei 0 °C sind die Minimalwerte entsprechend etwas höher, bei 30 °C etwas geringer. Anders als bei dem zuvor besprochenen System liegt ein Großteil der Sättigungsfeuchten in einem für reale Objekte kritischen Bereich, der im Rahmen von Klimaschwankungen häufiger durchlaufen werden kann. Die sehr geringen Feuchten, die zu den Gleichgewichten im unteren linken Diagrammbereich gehören, werden hingegen unter realen Bedingungen kaum eine Rolle

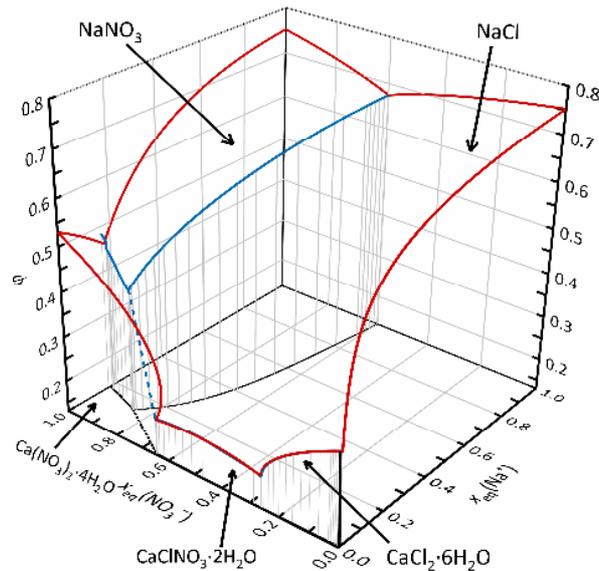


Abb. 7-25: Auftragung der Sättigungsfeuchte im System $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C.

spielen, so dass für sie das Gleiche gilt wie für den entsprechenden Bereich im System $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl} - \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

7.5 Auswirkungen auf das Schadenspotenzial von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Die geringe Löslichkeit und hohe Deliqueszenzfeuchte des Bariumnitrats waren bereits vor den Berechnungen zu diesem Salzsysteem bekannt. Würden Barium-Ionen im Zuge einer Gipsumwandlungsmaßnahme mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eingebracht werden und mit einer nitrathaltigen Porenlösung in Kontakt kommen, würde Bariumnitrat als Nebenprodukt somit rasch auskristallisieren. Nach der Bildung wäre es weitestgehend immobil, da es nur bei sehr hohen Luftfeuchtigkeiten und nur zu geringen Mengen in Lösung gehen kann. Zwar ist die Löslichkeit höher als die von Gips, die Deliqueszenzfeuchte geringfügig kleiner, trotzdem könnten in Bezug auf die Kristallisation am Ort des Aufeinandertreffens der Ionen und die Immobilität Analogien zu diesem Salz gezogen werden. So wurde bereits vor der Modellierung von bariumhaltigen Systemen auch ein mögliches Schadenspotenzial befürchtet, welches dadurch bedingt ist, dass bei Wassereintrag zwar nur geringe, aber womöglich für eine Schädigung bei der anschließenden erneuten Kristallisation ausreichende Mengen gelöst werden können.

Die Löslichkeit des Salzes reduziert sich bei Anwesenheit weiterer Ionen, wie es aus der Modellierung der ternären Systeme hervorgeht. Liegen neben Barium- und Nitrat-Ionen auch Natrium- oder Calcium-Ionen vor, nimmt die Löslichkeit bei steigenden Konzentrationen des dritten Ions schnell ab. Dies hätte somit zunächst zur Folge, dass Bariumnitrat nach Einbringung der Barium-Ionen noch schneller auskristallisiert, wenn es auf eine entsprechende Porenlösung trafe und es somit direkt an den Poreneingängen gebildet werden würde. Die Sättigungsfeuchte bleibt ebenfalls bis zu hohen Anteilen des zweiten Salzes oberhalb von 90 %.

Noch relevanter für die Bewertung der Bariumnitrat-Problematik sind die wässrigen Systeme, die vier Ionen enthalten. Bariumnitrat ist in den beiden modellierten Systemen die stabilste Phase, so dass es aus einem Großteil der Lösungszusammensetzungen auskristallisiert. Das bedeutet, dass von der Bildung des Bariumnitrats beim Vorliegen von Nitrat-, Chlorid- und Natrium- beziehungsweise Calcium-Ionen ausgegangen werden muss.

Die Sättigungsfeuchte sinkt im Gemisch mit Natrium- oder Calcium-Ionen mit dem Anteil dieser Ionen auf Werte, die, in Bezug auf Klimaschwankungen, durchaus als kritisch zu bewerten sind. Folglich kann Bariumnitrat, je nach Mischungszusammensetzung, an Deliqueszenz-/Kristallisationszyklen teilnehmen, so dass nicht nur durch Zugabe von Flüssigwasser Schädigungsprozesse resultieren können. Damit ist es keineswegs der Fall, dass Bariumnitrat nach seiner Bildung als meist passives Salz wenig beachtet werden muss. Aufgrund der eher gering zu erwartenden Menge an eingebrachten Barium-Ionen sind es womöglich eher die bariumärmeren Bereiche der reziproken Systeme, die eine Praxisrelevanz haben.

Auch wenn nur geringe Mengen des Salzes in Lösung gehen oder der Anteil des Salzes im Gemisch gering ist, so ergeben sich unter Umständen trotzdem schadensrelevante Situationen. Die Anwendung der Barium-Methode führt durch die Bildung schwerlöslicher Salze zu einer Verdichtung des oberflächlichen Porenraumes. Somit ist davon auszugehen, dass die Poren dort entsprechend kleiner beziehungsweise schon zu einem gewissen Anteil gefüllt sind. Dementsprechend reichen bereits kleinere Mengen an Bariumnitrat aus, um einen entsprechenden Druck auf das Gefüge auszuüben. Hierbei sind auch die, im Vergleich zum Steinmaterial, sehr viel fragilere Beschaffenheit und geringere Zugfestigkeit der Malereischichten und insbesondere der Grenzflächen von Kalkschicht und Untergrund bei Wandmalereien zu berücksichtigen.

Die reziproken Systeme ermöglichen zudem eine Vorhersage der aus einem gegebenen Gemisch auskristallisierenden Phasen und deren Abfolge. Hierzu zeigt Abb. 7-26 zwei Ausgangspunkte im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C . Bei einer Ausgangszusammensetzung von Punkt A würde Bariumnitrat auskristallisieren, da sich der Punkt im Stabilitätsfeld des Salzes befindet. Während der Kristallisation werden der Lösung Barium- und Nitrat-Ionen gemäß ihres Vorkommens im Salz entzogen, so dass im Verlauf die Phasengrenze $\text{NaCl} - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Punkt B) erreicht wird. Beide Phasen kristallisieren im Zuge der weiteren Eindunstung gemeinsam aus, die Zusammensetzung ändert sich entlang der Phasengrenze und erreicht den nächsten invarianten Punkt C, der dem Kristallisationsendpunkt entspricht, und an dem auch Natriumnitrat auskristallisiert. Bei geringeren Barium- aber hohen Nitrat-Anteilen (Punkt A') würde die Lösung während der Eindunstung zunächst die Phasengrenze mit NaNO_3 (Punkt B') erreichen, der erreichte invariante Punkt C ist der wie bei der Ausgangszusammensetzung von Punkt A. Es kommt bei der Eindunstung darauf an, welche relative Luftfeuchtigkeit vorliegt und somit, ob die weiteren Phasen auskristallisieren und der Kristallisationsendpunkt erreicht werden kann. Zusätzlich zu der

Feststellung von Kristallisationsabfolgen geben die Diagramme auch Auskunft darüber, welche Phasen gemeinsam vorliegen können. So könnten im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ Natriumnitrat und Bariumchlorid-Dihydrat nicht nebeneinander vorliegen.

Abschließend ist zu sagen, dass Bariumnitrat in Mischungen, je nach Zusammensetzung, durchaus an weiteren zyklischen Schädigungsprozessen teilnehmen kann, so lassen es die Vorhersagen der reziproken Systeme erwarten. Das Schadenspotenzial des Salzes ist anhand dieser theoretischen Ergebnisse ernst zu nehmen, wenn empfindliches Kulturgut betroffen ist. Wie es sich letztendlich in der Praxis verhält, ab wann und ob Bariumnitrat tatsächlich zu aufmerksamkeitsfordernden Schädigungen führt, ist noch unbekannt. Die Schädigungsversuche und Untersuchungen zur Übersättigung im folgenden Kapitel 8 sollen bereits Beiträge dazu leisten, Untersuchungen von Salzmischungen stehen jedoch aus. So lange die Schädigungswirkung und auch die erreichbare Übersättigung des Bariumnitrats in den Mischungen, die anhand der Modellierung natürlich nicht abgebildet werden, unbekannt sind, sollte eine potenzielle Gefahr des Salzes jedoch nicht verkannt werden. Es ist auch noch unklar, wie sich der Schadensbeitrag der anderen Salze aus den Mischungen durch die Anwesenheit des Bariumnitrats ändert. So wäre es insbesondere für sehr nitratreiche Mischungen im System mit Calcium interessant zu untersuchen, ob Calciumnitrat, dessen reine Lösungen zu starker Übersättigung neigen und dessen Kristallisation am Objekt meist nicht erwartet wird, beim Vorliegen kristallinen Bariumnitrats geringere Übersättigungen erreicht und auskristallisiert. Auch der Einfluss des Calciumnitrats auf die Übersättigung des Bariumnitrats ist eine in Bezug auf das tatsächliche Schadenspotenzial relevante Fragestellung.

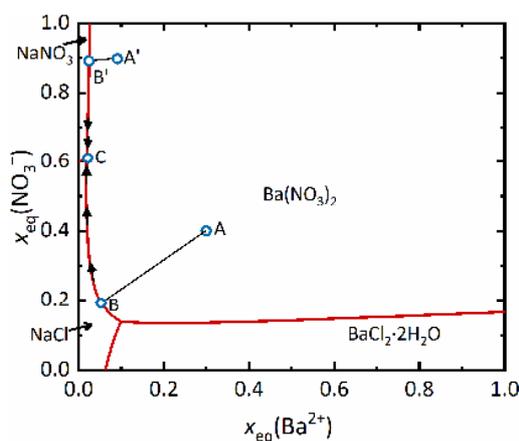


Abb. 7-26: Kristallisationsabfolge ausgehend von den Punkten A und A' im System $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C.

7.6 Zusammenfassung

Die Basis für die Betrachtung von bariumnitrathaltigen Systemen hinsichtlich thermodynamischer Eigenschaften war die Parametrisierung des binären Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Die erhaltenen Parameter ermöglichen eine gute Extrapolation bis mindestens $8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, auch wenn Literaturdaten lediglich bis zu einer Konzentration von $1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ vorlagen. Ermöglicht wurde dies durch die Berücksichtigung von Daten übersättigter Lösungen und empirisch, aus Isothermen anderer Nitratsalze, ermittelten Datenpunkten des osmotischen Koeffizienten. Die kritische Betrachtung der Literaturdaten ermöglichte eine Datenauswahl, die zu einem in sich konsistenten Modell führte. Auch das erhaltene Löslichkeitsdiagramm zeigte sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten. Löslichkeiten, Löslichkeitsprodukte und Deliqueszenzfeuchten können mit dem Modell im Bereich von mindestens 273.15 bis 393.15 K sowie 0 bis $8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ berechnet werden.

Neben der Betrachtung des reinen Bariumnitrats sollte auch auf die Frage eingegangen werden, wie sich das Salz in Mischungen mit anderen Ionen verhält, die realistisch für die Situation am Bauwerk, spezifischer ausgedrückt an Wandgemälden, sind. Bei diesen Berechnungen wurden hygroskopische Calciumsalze, wie sie auch am spezifischen Fallbeispiel des *Schwahls* nachgewiesen wurden, als weiterer Bestandteil eines der zu berechnenden reziproken Systeme berücksichtigt. Natrium- und Chlorid-Ionen wurden als omnipräsente Ionen ebenfalls betrachtet.

Ausgehend von den Parametern des binären Systems $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden zunächst die Löslichkeiten in ternären Randsystemen der zu modellierenden reziproken Systeme angepasst. Dabei erfolgte die Anpassung der ternären Wechselwirkungsparameter unter Zuhilfenahme von Literaturdaten. Für einige Randsysteme lagen auch diese Parameter bereits vor, so dass lediglich für die fünf noch fehlenden ternären Systeme eine Parametrisierung vorgenommen wurde. Diese Anpassung erfolgte zunächst isotherm für am Bauwerk relevante Temperaturen. Im Anschluss wurde zudem über eine polynomielle Anpassung die Temperaturabhängigkeit der Parameter modelliert. Im Rahmen dieser Berechnungen wurde ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Löslichkeitsdaten erreicht, und die entsprechenden Gleichgewichtsfeuchten der verschiedenen Gemische berechnet.

Wie erwartet stellte sich dabei heraus, dass die Löslichkeiten des Bariumnitrats und -chlorids im Gemisch mit einem anderen Salz abnehmen, besonders stark in Mischungen mit den hygroskopischen Calciumsalzen.

Mit den ternären Wechselwirkungsparametern und ausgehend von den invarianten Punkten der ternären Randsysteme wurden zunächst die Löslichkeiten in den Systemen $\text{Na}^+\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}^{2+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ berechnet. In beiden Systemen zeigt sich, dass Bariumnitrat (gefolgt von Bariumchlorid-Dihydrat) die stabilste Phase darstellt und somit aus einem Großteil der Lösungszusammensetzungen auskristallisiert. Die Betrachtung der Sättigungsfeuchten zeigt, dass

diese mit zunehmendem Anteil des zweiten Kations neben Barium stark sinken. Somit kann Bariumnitrat bereits bei realistischen und in Klimaschwankungen häufig durchlaufenen relativen Luftfeuchtigkeiten an Deliqueszenz-/Kristallisationszyklen beteiligt sein und gemäß seiner Sättigungskonzentration im Gemisch gelöst werden. Es handelt sich somit, abhängig von der Mischungszusammensetzung und der Porenfüllung, um ein potenziell schädigendes Salz. Hinsichtlich der Porenfüllung ist darauf zu verweisen, dass die Barium-Methode ohnehin zu einer Verkleinerung der Poren führt, so dass weniger Salz zur ausreichenden Füllung erforderlich ist. Zudem ist aufgrund der Fragilität der Wandgemälde bereits ein geringerer effektiver Stress für eine Schädigung ausreichend.

Während das Modell mit Natrium-Ionen gut vorhergesagt werden konnte, nahmen die Schwierigkeiten im Modell mit Calcium-Ionen mit steigender Temperatur im calciumreichen Bereich zu. Diese Probleme sind auf mehrer Faktoren zurückzuführen: eine nicht ausreichende Extrapolation des Bariumnitrat- und Bariumchlorid-Systems, möglicherweise die Beteiligung des im Modell nicht berücksichtigten Calciumnitrat-Trihydrats, die Präsenz von im Pitzer-Modell nicht berücksichtigten Ionenassoziaten bei hohen Konzentrationen und das Schmelzen der Calciumsalze, wodurch das Optimierungsprogramm in diesen Bereichen nicht mehr eingesetzt werden kann. Da sich diese Probleme aber nur im bariumarmen Bereich zeigen, in dem die Calciumsalze vermutlich nicht mehr durch Barium-Ionen beeinflusst werden, können die Diagramme durchaus für die hier behandelte Fragestellung verwendet werden.

Ergänzend wurde auch das System $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ modelliert. Aufgrund der hohen Relevanz der vier Ionen dieses Gemischs für die Versalzung im Kulturgut, kann es einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Verhaltens dieses spezifischen Gemisches leisten. Unsicherheiten ergeben sich auch hier in calciumreichen Lösungen, durch das Schmelzen der Calciumsalze oder die Beteiligung des Calciumnitrat-Trihydrats, besonders aber durch eine nicht ausreichende Extrapolation des verwendeten Natriumchlorid-Modells. Für eine Abschätzung der Gleichgewichte ist das Modell jedoch gut anwendbar. Auch hier ist die Absenkung der Sättigungsfeuchte bei steigenden Calcium-Gehalten erkennbar, so dass, je nach Zusammensetzung und umgebender relativer Luftfeuchtigkeit, auch die an sich erst bei $\varphi > 75\%$ (bei 20 °C) in Lösung gehenden Salze NaCl und NaNO_3 stetig in Lösung bleiben können.

8 Untersuchungen zum Schadenspotenzial von Nitratsalzen – Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen zum Schadenspotenzial von Nitratsalzen. Zunächst werden zwei verschiedene Arten von Schädigungsversuchen, die mit den für die Bauwerksschädigung relevanten Nitratsalzen und dem zunächst weniger augenscheinlichen Bariumnitrat durchgeführt wurden, vorgestellt. Die Schädigung, die auf mehrere Weisen verfolgt wurde, wird anhand verschiedener Aspekte bewertet, und das durch die Salze verursachte Schadensausmaß verglichen. Unterschiedliche Schadensmechanismen sowie Einflussfaktoren auf das Schadensausmaß, wie eine vermehrte Subfloreszenzbildung, werden diskutiert. Es soll ebenfalls ein Vergleich mit gegebenenfalls vorliegenden Ergebnissen anderer Arbeiten erfolgen.

Diese Untersuchungen stellen, unter größtenteils drastischen Bedingungen, die an einem porösen Material tatsächlich hervorrufbare Schädigung nach. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Übersättigung der Salzlösungen als erforderliche Bedingung für eine Materialschädigung betrachtet. Verschiedene Einflussfaktoren auf die im Zuge der Kühlung oder Verdunstung erreichbare kritische Übersättigung werden diskutiert, und die Ergebnisse beider Übersättigungsprozesse verglichen. Zudem werden die Ergebnisse mit denen der Salzschädigungsversuche verglichen, sowie auf mögliche Schwierigkeiten der Messmethoden und Interpretation eingegangen. Neben der Betrachtung der Übersättigung in Bezug auf die Bauwerksschädigung wird auch die Breite des metastabilen Bereichs betrachtet und gegebenenfalls mit Literaturdaten verglichen. Gegen Ende des Kapitels wird auf den wichtigen Aspekt des Vorliegens von Salzmischungen in realen Objekten eingegangen, und die Auswirkung auf die Übersättigung eines Salzes durch Anwesenheit eines weiteren betrachtet.

Letztlich wird das aus den Ergebnissen abzuleitende Schadenspotenzial der verschiedenen Nitratsalze diskutiert und in einen Kontext mit der Bauwerksschädigung und den dabei primär berücksichtigten Salzen gebracht.

Teile dieses Kapitels wurden publiziert und sind zu finden in ^[391]-^[393].

8.1 Schädigungsversuche

Die Ergebnisse der mit den fünf Nitratsalzen und vergleichend mit Natriumsulfat und -chlorid durchgeführten Schädigungsversuche werden im Folgenden zunächst einzeln diskutiert und dann gegenübergestellt. Im Vorwege sollen jedoch noch einige generelle Punkte erläutert werden.

Ergebnisse systematischer Untersuchungen zum Kationenaustausch am Sander Sandstein haben gezeigt, dass ein vorheriger Austausch von vor allem Calcium- und Magnesiumionen mit dem in den Versuchen verwendeten Kationen erforderlich ist.^{[292],[394]} Mit der vor den Versuchen durchgeführten Behandlung mit entsprechenden Austauschlösungen sollte die Beteiligung von dem Material inhärenten Ionen an den Schädigungsversuchen neben den in dieser Arbeit spezifisch untersuchten Salzen reduziert werden. In den folgenden Abbildungen bezüglich der Massenänderung von Prüfkörpern ist diese als Verhältnis des Probengewichts nach dem n -ten Zyklus (w) und dem des mit Salz beladenen und getrockneten Steins vor Beginn der Zyklen (w_0) dargestellt und gegen die Zyklenzahl n aufgetragen. Prüfkörper der Dreifachbestimmung sind jeweils in derselben Farbe, aber in Form unterschiedlicher Symbole dargestellt. Ein teilweise uneinheitlich erscheinender Verlauf der Massenänderung ist auf unregelmäßige Trocknungsdauern in einigen Zyklen zurückzuführen. Angaben zur Konzentration der Tränkungslösungen, Salzgehalten der Prüfkörper und verwendeten Volumina für die Flüssigwasserbefeuchtung können dem Anhang entnommen werden. Sofern die Stabilität der Prüfkörper es zuließ, wurden von einigen Proben nach Beendigung der Zyklen Ionenprofile in horizontaler und vertikaler Richtung angefertigt, um Anreicherungszone des Salzes zu untersuchen und mit den beobachteten Schädigungen zu korrelieren. Variationen bei der Probenauswahl sind auf zu fragile oder zu stark geschädigte Prüfkörper zurückzuführen.

8.1.1 Kaliumnitrat und Natriumnitrat

Salzsprengtests:

Im Zuge der Salzsprengtests mit KNO_3 und NaNO_3 zeigten sich unterschiedliche Ergebnisse für die Prüfkörper, die bei 105 °C und bei Raumtemperatur getrocknet wurden, wobei zunächst auf Letztere eingegangen werden soll. Auf diesen bildete sich im Falle beider Salze mit zunehmender Zyklenzahl eine immer massiver werdende Salzkruste unter Ausbleiben von Schäden (Abb. 8-1a und b). Wie der Auftragung der Massenänderung der Prüfkörper mit KNO_3 in Abb. 8-2a zu entnehmen ist, konnte nach dem achten Zyklus keine Massenänderung mehr beobachtet werden, da die Auflösung der gebildeten Kruste in der gesättigten Lösung nicht möglich war und eine weitere Salzaufnahme verhindert wurde. Bei den Proben, die mit NaNO_3 -Lösung imprägniert wurden, zeigen sich lediglich durch ungleichmäßige Trocknungsdauern bedingte Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Massenänderung in Abb. 8-3, darüber hinaus aber auch keine Massenzunahme nach den ersten Zyklen. Bei beiden Salzen umhüllte die in den ersten Zyklen gebildete Salzkruste den Stein vollkommen. Es konnten somit weder weiteres Salz in den Porenraum gelangen noch Schäden an der Substanz im Zuge der Trocknung hervorgerufen werden, da während der Zyklen der Kontakt zwischen Steinsubstanz und Salzlösung verhindert wurde. Folglich kann der Kruste in diesen Versuchen auch eine Art passivierende Wirkung zugesprochen werden. Das dunklere

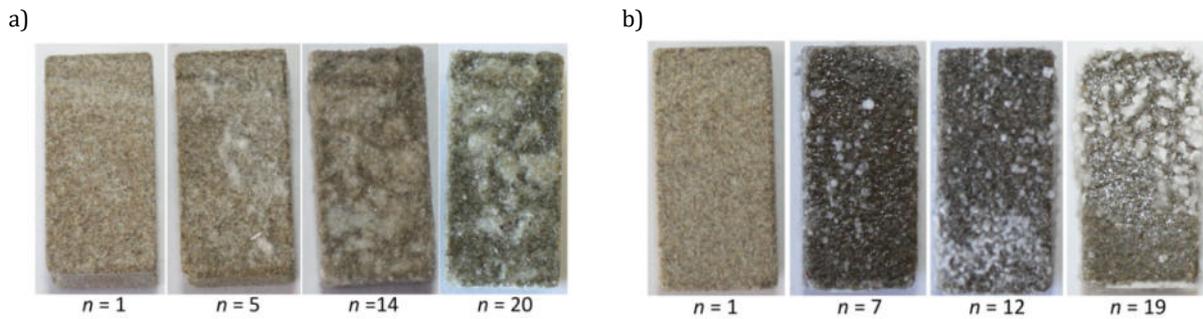


Abb. 8-1: Fotos nach verschiedenen Zyklen n je eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit KNO_3 (a, Massenänderung des Prüfkörpers in Abb. 8-2a: blaue Quadrate) und $NaNO_3$ (b, blaue Rauten in Abb. 8-3), der bei Raumtemperatur getrocknet wurde.

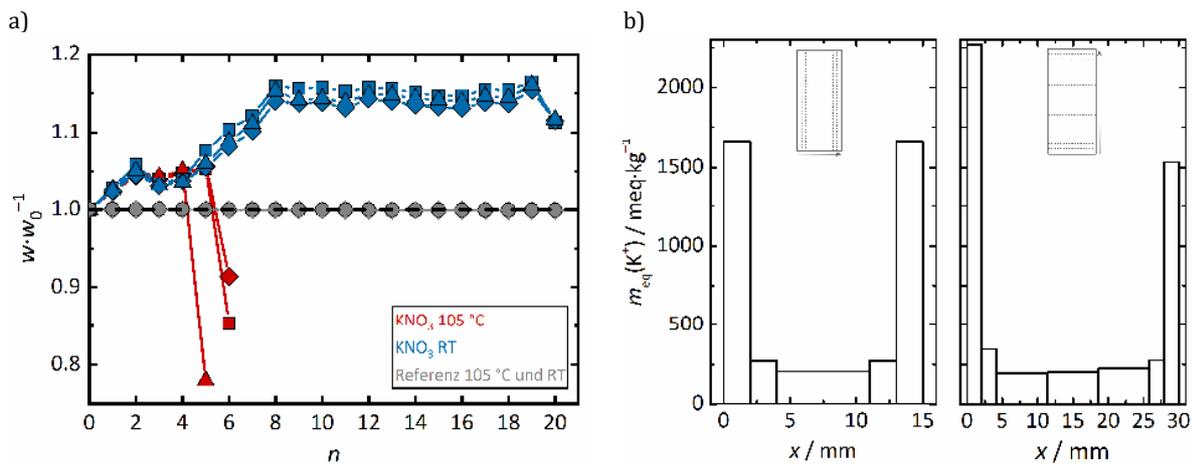


Abb. 8-2: a) Massenänderung der Prüfkörper in den Salzsprengtests mit KNO_3 : Trocknung bei 105 °C (rote Symbole) und Raumtemperatur RT (blaue Symbole) sowie Referenzproben (graue Symbole); b) horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde, dargestellt in Form der K^+ -Äquivalentkonzentration (Massenänderung in Abb. 8-2a: blaue Quadrate).

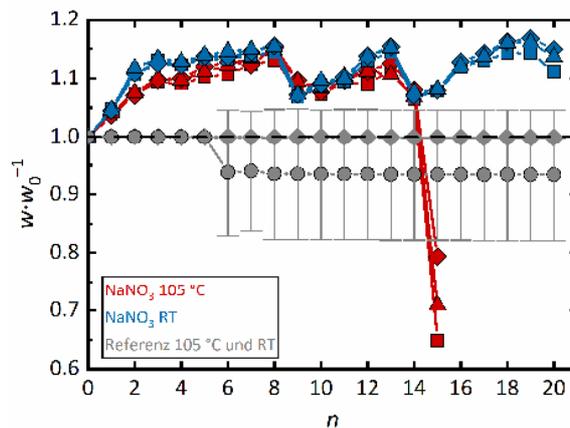


Abb. 8-3: Massenänderung der Prüfkörper in den Salzsprengtests mit $NaNO_3$: Trocknung bei 105 °C (rote Symbole) und Raumtemperatur RT (blaue Symbole) sowie Referenzproben (graue Symbole).

Erscheinungsbild der Prüfkörper deutet darauf hin, dass die vollständige Trocknung der Steine durch die Kruste verhindert wurde. Auch die Salzverteilung im Stein zeigt einen Überschuss an Salz direkt an der Oberfläche. Im Inneren fällt der ermittelte Ionengehalt rapide ab (exemplarisch für einen Prüfkörper mit KNO_3 in Abb. 8-2b gezeigt, ein Profil für einen $NaNO_3$ -Prüfkörper kann dem Anhang entnommen werden).

Starke Schäden und Substanzverluste (Abb. 8-4a) wurden hingegen bereits im Zuge der ersten Zyklen an den KNO_3 -Proben beobachtet, die bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden, so dass die Versuche aufgrund vollständiger Schädigung nach fünf bis sechs Zyklen beendet werden mussten, und eine Zerteilung der Steine zur Erstellung von Ionenprofilen nicht möglich war. Zum Schadensbild gehörten Absanden, Schuppen- und Rissbildung. Risse bildeten sich bevorzugt an Sedimentgrenzen (s. beispielsweise Abb. 8-4a). Vermutlich führen die geänderte Porosität und geringere Zugfestigkeit an diesen Grenzen zur Salzanreicherung und damit zu einer ungleichmäßigen Ionenverteilungen und einer bevorzugten Schädigung. Da die Sedimentgrenzen in unterschiedlichem Ausmaß in den verschiedenen Prüfkörpern vorliegen, können sich somit auch uneinheitliche Massenverläufe in den Prüfkörpergruppen ergeben. Ausblühungen wurden durch die geänderten Trocknungsbedingungen in einem deutlich geringeren Ausmaß festgestellt als bei der Trocknung bei Raumtemperatur. Bei erhöhter Temperatur ist die Verdunstung schneller, so dass der Kapillartransport an die Oberfläche schnell limitierend wird und die Salze auch im Inneren auskristallisieren. Im Falle der mit NaNO_3 -Lösung getränkten Steine wurden ähnliche Schadensbilder (Abb. 8-5), jedoch in geringerem Ausmaß, beobachtet. Trotzdem zerbrachen alle drei Prüfkörper nach spätestens 15 Zyklen an den Sedimentgrenzen (Abb. 8-3), so dass auch diese Zyklen im Anschluss abgebrochen wurden. Die Behandlung mit NaNO_3 -Lösung führte, wie erwartet, zu einer Schädigung während der Trocknung der Steine, so dass sie auf die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung und den dabei ausgeübten Kristallisationsdruck zurückzuführen ist. Die deutlich stärkere Schädigung mit KNO_3 trat hingegen nachweislich auch während der Tränkung der Steine auf (Abb. 8-4b).

Eine Schädigung in diesem Schritt scheint für das System $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ zunächst unerwartet, da keine anderen Hydratstufen vorliegen, wie beispielsweise beim Schadensmechanismus von Na_2SO_4 , der zu massiven Schäden in derartigen Versuchen führt.^{u.a. [11],[72],[75],[84],[87]} Da die Prüfkörper vor der erneuten Tränkung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer bei den Tränkungsbedingungen gesättigten Kaliumnitrat-Lösung getränkt wurden, wäre die Auflösung von Kaliumnitrat eigentlich auszuschließen. Es sei denn, das metastabile Polymorph $\gamma\text{-KNO}_3$ (s. Kapitel 2.6.1) bildet sich im Zuge der Trocknung bei 105 °C. Aufgrund der höheren Löslichkeit der metastabilen Phase im Vergleich zu $\alpha\text{-KNO}_3$ könnte sich ein Teil des Salzes in einer in Bezug auf $\alpha\text{-KNO}_3$ gesättigten Lösung lösen. Die Kristallisation von $\alpha\text{-KNO}_3$ aus einer dann übersättigten Lösung könnte so zu einer Schädigung im Rahmen eines Auflösungs-/Rekristallisationsmechanismus führen.

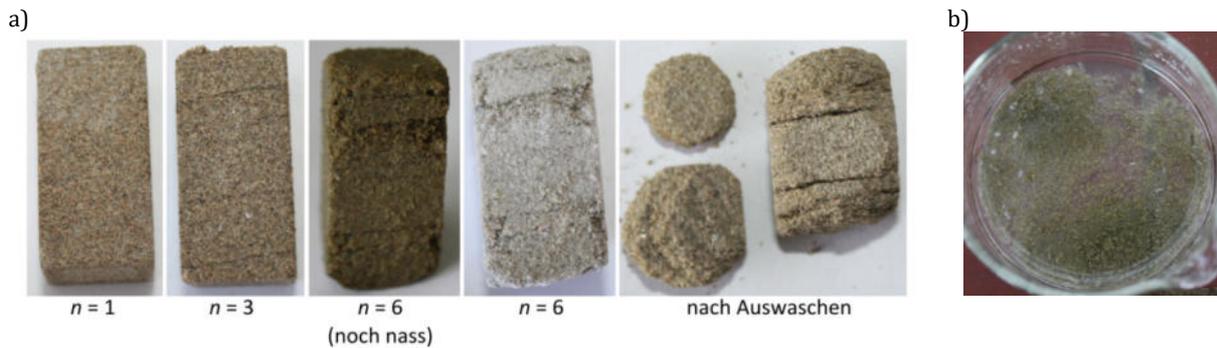


Abb. 8-4 a) Fotos nach verschiedenen Zyklen n eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit KNO_3 , der bei 105 °C getrocknet wurde und b) Foto der Tränkungschale nach $n = 5$ (Massenänderung in Abb. 8-2a: rote Rauten).

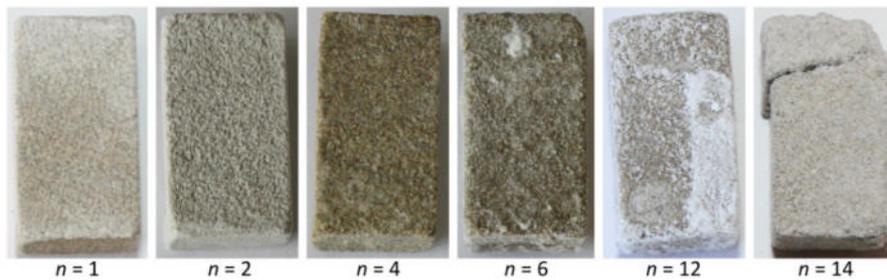


Abb. 8-5: Fotos nach verschiedenen Zyklen n eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit NaNO_3 , der bei 105 °C getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-3: rote Rauten).

Die Bildung von $\gamma\text{-KNO}_3$ im Zuge der Eindunstung wurde bereits in verschiedenen Arbeiten bestätigt (s. Kapitel 2.6.1).^{[148]-[151],[160]} Aus im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu Bildungsbedingungen der metastabilen Phase mittels Tropfenkristallisation und Raman-Mikroskopie zeigte sich, dass sie sich meist bei der Befeuchtung eines bereits getrockneten Tropfens bildete, auch wenn die Phase bei der ersten Trocknung nicht auskristallisierte. Hinsichtlich der Ausgangskonzentration der Lösung und der Trocknungstemperatur scheint es keine Bedingungen zu geben, bei denen die Phase stets gebildet wird, was auf die Metastabilität und die kinetisch kontrollierte Bildung zurückzuführen ist. Tab. 8-1 fasst die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen zusammen und gibt Informationen zur Reproduzierbarkeit der Bildung von $\gamma\text{-KNO}_3$ in den durchgeführten Dreifachbestimmungen. Es ist ersichtlich, dass die Phase vermehrt bei der Eindunstung nach erneuter Befeuchtung bei Raumtemperatur auskristallisiert, jedoch wurde die Bildung auch bei erhöhter Temperatur beobachtet.

Abb. 8-6 zeigt jeweils ein aufgenommenes Raman-Spektrum der α - und der γ -Phase, die sich anhand eines Doppelsignals (1345 und 1360 cm^{-1} , α) beziehungsweise eines einzelnen Signals im gleichen Wellenzahlbereich (1351 cm^{-1} , γ) zuordnen lassen.^{[150],[155]} Durch Verwendung der Methode der Raman-Mikroskopie war es möglich, die Kristallisation während der Aufnahme der Raman-Spektren optisch zu verfolgen. Eine Unterscheidung der beiden Phasen ist teilweise bereits mikroskopisch über den Kristallhabitus möglich (Abb. 8-7), da sich die kleineren rhomboedrischen^[145] Kristalle der γ -Phase teilweise von der häufig in Form größerer Nadeln auskristallisierenden α -Phase unterscheiden lassen. So wurde beobachtet, dass sich ein im Zuge von TK-2a (Trocknung bei 105 °C) gebildeter Kristall der γ -Phase im Zuge der anschließenden Befeuchtung

(TK-2b, mit $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Trocknung bei Raumtemperatur) aufgrund der erhöhten Löslichkeit zum Teil auflöste (Abb. 8-7a und b). Es wurde auch die temporäre Bildung der γ -Phase beobachtet, die sich im weiteren Verlauf der Eindunstung jedoch in die stabile α -Phase umwandelte. In den Tropfen bildete sich $\gamma\text{-KNO}_3$ vorwiegend am Rand, in von der α -Phase isolierten Bereichen, seltener im Inneren der Tropfen. Es ist auch von einem Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit auszugehen, die bei den eingesetzten Trocknungstemperaturen unterschiedlich ist.

Für die Kristallisation im porösen Material kann ein anderes Verhalten nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der starken Schädigung bei Tränkung mit einer gesättigten Lösung wäre aber eine plausible Hypothese, dass sich die metastabile Phase in vereinzelt Poren als alleinige Phase bildet und somit bis zur erneuten Tränkung mit gesättigter Lösung von der stabilen Phase isoliert vorliegen kann. Es könnte auch spekuliert werden, dass die Bildung von $\gamma\text{-KNO}_3$ bevorzugt in den Poren stattfindet. Zwar konnte bei Raman-Untersuchungen der Steinoberfläche zweier KNO_3 -Prüfkörper, die bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wurden, lediglich $\alpha\text{-KNO}_3$ identifiziert werden, allerdings kann das Vorliegen der metastabilen Phase damit nicht vollends ausgeschlossen werden, da eine Untersuchung von Kristallen im Inneren der Proben auf diese Weise nicht möglich ist. Es sei angemerkt, dass sich die γ -Phase als die vorherrschende Phase in Kühlexperimenten in einem mikrofluidischen System von Laval et al. erwies.^[160] Auch wenn in den Schädigungsversuchen nicht die Kühlung der Lösung, sondern eine durch Verdunstung ausgelöste Konzentrationssteigerung zu berücksichtigen ist, legen die Ergebnisse nahe, dass $\gamma\text{-KNO}_3$ in einem nicht unwesentlichen Anteil der Poren gebildet wird und zur starken Materialschädigung beiträgt.

Tab. 8-1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Tropfenkristallisationen mit Informationen zur Bildung von $\gamma\text{-KNO}_3$ und der Reproduzierbarkeit in Dreifachbestimmungen. n.u.: nicht untersucht. Konzentrationen der Start- und Befeuchtungslösungen: m_{start} und m_{wetting} ; Temperaturen bei Trocknung a und b: $T_{\text{drying,a}}$ und $T_{\text{drying,b}}$.

	$m_{\text{start}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} / \text{ }^\circ\text{C}$)	$T_{\text{drying,a}}$ / $^\circ\text{C}$	γ (Re- prod.)		$m_{\text{wetting}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} / \text{ }^\circ\text{C}$)	$T_{\text{drying,b}}$ / $^\circ\text{C}$	γ (Re- prod.)
TK-1a	6.24 (40)	105	-	TK-1b	3.11 (20)	RT	+ (2)
TK-2a	3.11 (20)	105	+ (2)	TK-2b	3.11 (20)	RT	+ (3)
TK-3a	3.11 (20)	105	n.u.	TK-3b	3.11 (20)	105	-
TK-4a	6.24 (40)	RT	+ (1)	TK-4b	3.11 (20)	RT	-
TK-5a	3.11 (20)	RT	+ (1)	TK-5b	3.11 (20)	RT	+ (3)
TK-6a	2.55 (15)	RT	-	TK-6b	2.55 (15)	RT	+ (1)

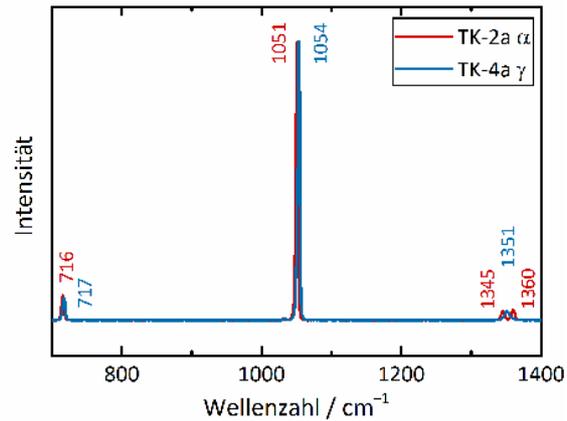


Abb. 8-6: Raman-Spektren der α - und γ -Phase, die während der angegebenen Tropfenkristallisationen aufgenommen wurden.

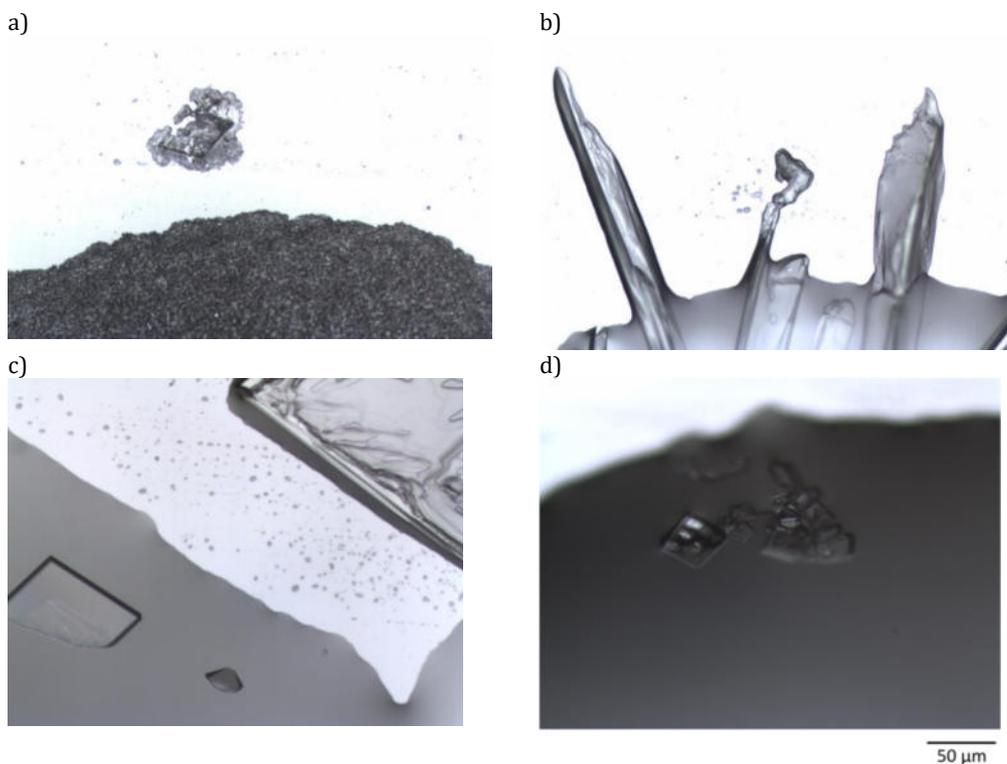


Abb. 8-7: Während Raman-mikroskopischer Untersuchungen aufgenommene Bilder: a) kleiner Kristall der γ -Phase oberhalb eines getrockneten Tropfens mit hauptsächlich α -Phase, der sich in b) nach der Befeuchtung und Ausbreitung der α -Phase bei Kontakt in diese umwandelt; c) und d) kleine Kristalle der γ -Phase in Lösung.

Befeuchtungs-/Trocknungszyklen:

Die Ergebnisse der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen konnten ebenfalls eine Schädigung durch Kalium- und Natriumnitrat-Kristallisation belegen. Durch die Imprägnierung wurden Salzgehalte zwischen 5.65 ± 0.3 und $49.5 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sowie 13.9 ± 0.6 und $72.7 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ für KNO_3 beziehungsweise NaNO_3 erreicht. Die durch den verfügbaren Porenraum limitierte, verwendete Wassermenge bei der Befeuchtung ermöglichte im Falle von KNO_3 die Lösung von 36 % der vorliegenden Salzmenge, bei NaNO_3 von 68 %, unter Annahme einer homogenen Salzverteilung und gleichmäßiger Verteilung des Wassers im Porenraum. Abb. 8-8a und Abb. 8-9a zeigen, dass Schäden mit

dem Salzgehalt und mit voranschreitender Zyklenzahl zunahmen. Im Falle der Proben mit hoher Salzbeladung war eine Schädigung bereits nach dem ersten Zyklus erkennbar. Es ist jedoch deutlich, dass bereits eine geringe Salzmenge zu Schäden führen kann, jedoch die Anzahl an Zyklen, ab der sich eine Massenabnahme abzeichnet, mit abnehmendem Salzgehalt zunimmt. Effloreszenzen, die nach der Imprägnierung auf einigen Proben vorlagen (Abb. 8-10 und 8-11), waren bereits nach wenigen Zyklen nicht mehr sichtbar, so dass das auf der Oberfläche befindliche Salz im Zuge der Befeuchtung mit Wasser in das Innere der Steine gespült wurde. Folglich lagen in Bezug auf die Salzschädigung deutlich relevantere Subfloreszenzen vor, was auch durch das Ionenprofil eines mit KNO_3 imprägnierten Steins mit hoher Beladung ($45.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in Abb. 8-8b verdeutlicht wird, in dem der Salzgehalt im horizontalen Profil nach der äußeren Schicht leicht ansteigt. Verglichen mit dem Ionenprofil des Salzsprengtests in Abb. 8-2b zeigt sich, dass der Unterschied in den Salzgehalten in äußeren und inneren Bereichen der Probe hier deutlich weniger ausgeprägt ist. Bei sämtlichen Ionenprofilen ist hinsichtlich der Anreicherung von Salz die Auflösung der Profile an der Oberfläche von 2 mm zu berücksichtigen. Es ist davon auszugehen, dass ein deutlich höherer Salzgehalt in den ersten Mikrometern vorlag, der in den angefertigten Profilen jedoch nicht sichtbar ist. Ferner sind die in einigen Profilen erkennbaren Unregelmäßigkeiten sowie unterschiedliche Massenverläufe innerhalb der jeweiligen Gruppen auf die bereits erläuterten Irregularitäten an den Sedimentgrenzen im Prüfkörper zurückzuführen, die eine Salzanreicherung und Schäden begünstigen.

In den Ionenprofilen der NaNO_3 -Prüfkörper in Abb. 8-9b zeigt sich eine noch stärkere Zunahme der Salzmenge unterhalb der ersten entnommenen Schicht im horizontalen Profil, sowie ebenfalls eine durch Schäden an Sedimentgrenzen bedingte, inhomogene Verteilung in vertikaler Richtung. Für beide Salze wurde neben Rissbildung ein verstärktes Absanden beobachtet, letztlich auch das Abrunden der Ecken und, bei hohen Beladungen, Beulenbildung. Im Falle hoher NaNO_3 -Gehalte traten Verluste größerer Fragmente und Schuppenbildung auf. Besonders für die mit NaNO_3 beladenen Steine zeigten sich Schädigung und Gewichtsverlust in den einzelnen Gruppen sehr gleichmäßig (Abb. 8-9a). Einige Schadensbilder sind in Abb. 8-10 und Abb. 8-11 für Prüfkörper mit hohen Beladungen (41.3 und $51.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sowie $70.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) dargestellt.

Die Ablösung einzelner Gesteinsfragmente während der Befeuchtung, die sowohl bei KNO_3 - als auch bei NaNO_3 -Prüfkörpern beobachtet wurde, ist im Vergleich zu den Salzsprengtests, bei denen sich das Salz in der zur Tränkung verwendeten gesättigten Salzlösung nur im Falle einer Beteiligung metastabiler Phasen lösen kann, auf einen anderen Mechanismus zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass das auskristallisierende Salz das durch wiederholte Kristallisationszyklen geschwächte Material zunächst zusammenhält.^[38] Auch bereits von der Matrix abgelöste Gesteinsfragmente können somit bis zur erneuten Auflösung des dann zementierend wirkenden Salzes zunächst am Prüfkörper gehalten werden und erst im Zuge der Befeuchtung ihren Halt

verlieren. Auch beim Auswaschen der Prüfkörper nach den abgeschlossenen Zyklen wurde diese Schädigung durch das Auflösen zementierend wirkenden Salzes beobachtet, in dem sich sukzessive Gesteinsfragmente ablösten, dargestellt in Abb. 8-12 für einen KNO_3 - und einen NaNO_3 -Prüfkörper. Ein solcher Vorgang ist auch an realen Objekten denkbar, wenn beispielsweise größere Mengen Regenwasser in das Baumaterial eindringen.

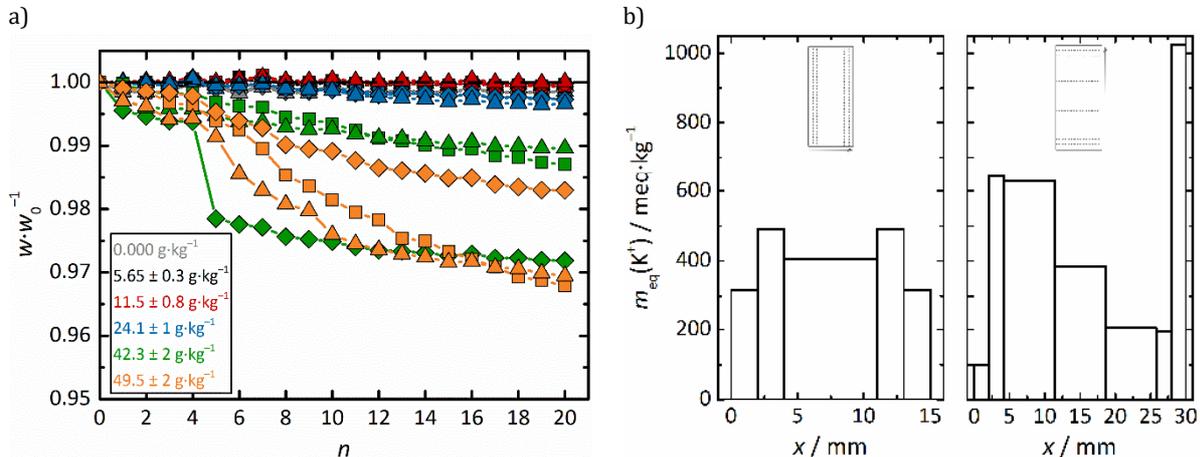


Abb. 8-8: a) Massenänderung der Prüfkörper in den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe); b) horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil eines Prüfkörpers aus den Zyklen, dargestellt in Form der K^+ -Äquivalentkonzentration (Salzgehalt $45.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, orangefarbene Dreiecke in a)).

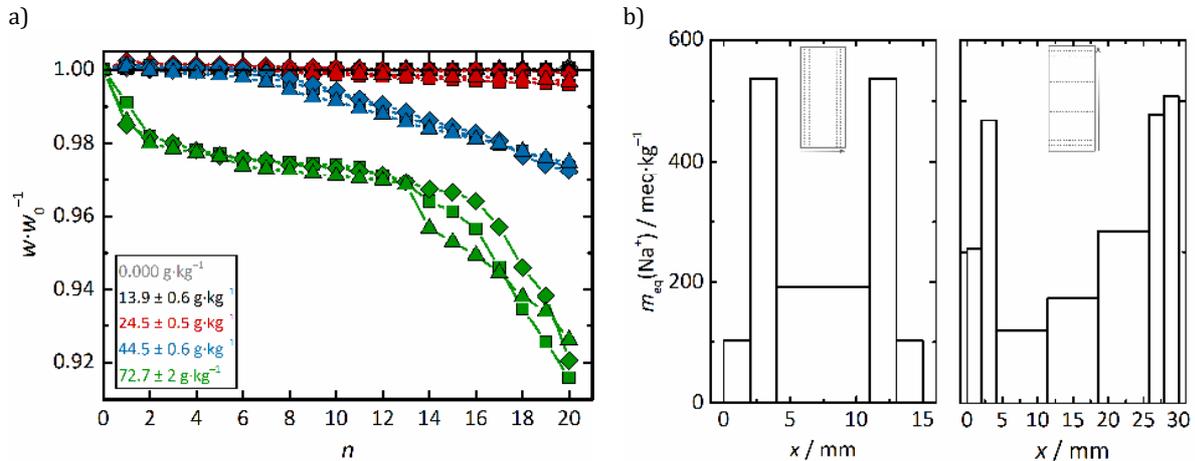


Abb. 8-9: a) Massenänderung der Prüfkörper in den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaNO_3 (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe); b) horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil eines Prüfkörpers aus den Zyklen, dargestellt in Form der Na^+ -Äquivalentkonzentration (Salzgehalt $24.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, rote Quadrate in a)).

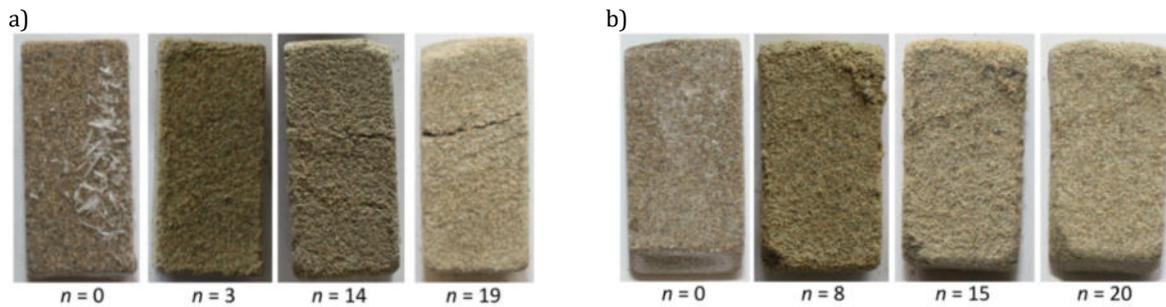


Abb. 8-10: Fotos nach verschiedenen Zyklen n von Prüfkörpern aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 mit a) 41.3 und b) 51.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Massenänderung in Abb. 8-8a: grüne beziehungsweise orangefarbene Rauten).

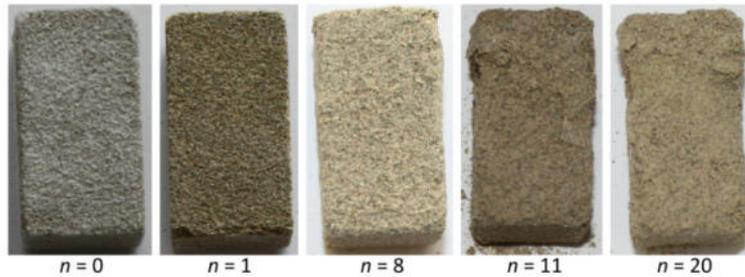


Abb. 8-11: Fotos nach verschiedenen Zyklen n eines Prüfkörpers aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaNO_3 (Salzgehalt: 70.7 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Massenänderung in Abb. 8-9a: grüne Rauten).

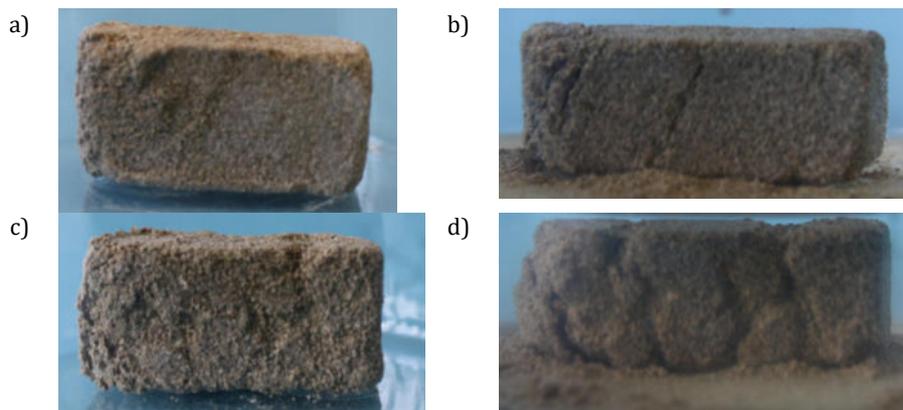


Abb. 8-12: Aufnahmen von Prüfkörpern während des Auswaschens mit Wasser; a) und b): KNO_3 -Prüfkörper im trockenen Zustand und nach 97 Minuten; c) und d): NaNO_3 -Prüfkörper im trockenen Zustand und nach 48 Minuten.

Aufgrund des begrenzten Porenvolumens und der Anforderung der Zyklen, dass die zugegebene Wassermenge in absehbarer Zeit vom Prüfkörper aufgenommen werden kann, konnte, wie bereits erwähnt, nicht die vollständige Salzmenge im Zuge der Befeuchtung gelöst werden. Um zu untersuchen, ob sich die Schäden bei der Befeuchtung mit einem größeren Wasservolumen verstärken, wurde je ein Prüfkörper der mit KNO_3 imprägnierten Gruppen nach Abschluss der 20 Zyklen für weitere zehn mit der für die höchste Salzbelastung verwendeten Wassermenge von 850 μL befeuchtet. Damit konnten zwischen 40 und 80 % oder bei geringen Salzbelastungen auch die vollständige Salzmenge gelöst werden. Es zeigte sich eine leicht verstärkte Massenabnahme bei den drei Gruppen mit den geringsten Salzgehalten, keine erkennbare Änderung jedoch bei höherem Salzgehalt (Abb. 8-13). Es ist davon auszugehen, dass bei der höheren Beladung die zuvor verwendete Wassermenge bereits ausreichend war, um das in den oberflächennahen Poren

vorliegende Salz zu lösen und Schadensprozesse auszulösen. Bei geringeren Salzgehalten war die ursprünglich verwendete Wassermenge hingegen zu gering, um die gesamte Oberfläche und darunter befindliches Salz gleichmäßig zu befeuchten.

Die beiden Rauheitskennwerte R_q und R_z nehmen mit dem Salzgehalt in den Prüfkörpern zu (Tab. 8-2 und Tab. 8-3) und spiegeln damit die bereits makroskopisch und gravimetrisch beobachteten Schäden der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 und $NaNO_3$ gut wieder. In den Oberflächenprofilen in Abb. 8-14 und Abb. 8-15 ist die zunehmende Inhomogenität durch Substanzverlust oder Strukturänderungen wie Beulenbildung ebenfalls zu erkennen. Dabei ist zu bedenken, dass kleine Defekte und Schäden unterhalb der Auflösung der Messung von $1.922 \mu\text{m}\cdot\text{px}^{-1}$ liegen können, so dass nur stärkere Schädigungen in den Höhenprofilen wiedergegeben werden. Die Profile und Werte von R_q und R_z bei hohen Gehalten von $NaNO_3$ sind höher als die der Proben mit KNO_3 . Hier ist darauf hinzuweisen, dass der Salzgehalt in diesen Fällen größer ist, und auch die Porenfüllungen durch unterschiedliche molare Volumina voneinander abweichen. Eine Gegenüberstellung unter diesem Gesichtspunkt erfolgt später in einem Vergleich der Schädigungsversuche mit allen untersuchten Salzen in Kapitel 8.1.6.

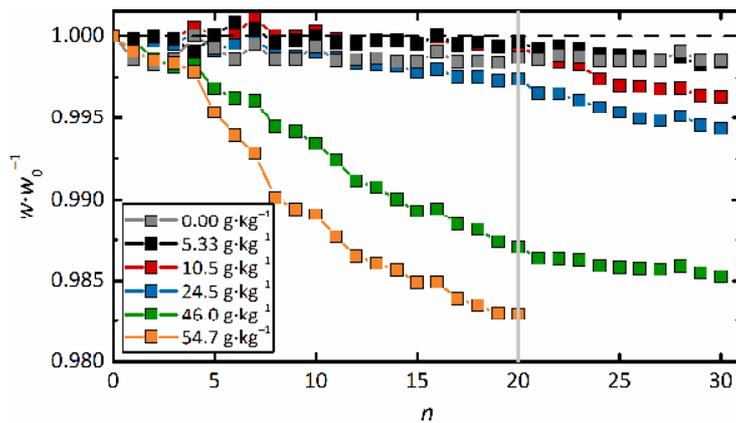


Abb. 8-13: Massenänderung in weiteren zehn Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 , bei denen ein größeres Wasservolumen zur Befeuchtung verwendet wurde.

Tab. 8-2: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 .

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
5.65	38.5	196
12.1	34.6	187
24.0	42.7	246
45.1	69.0	325
50.6	76.0	449

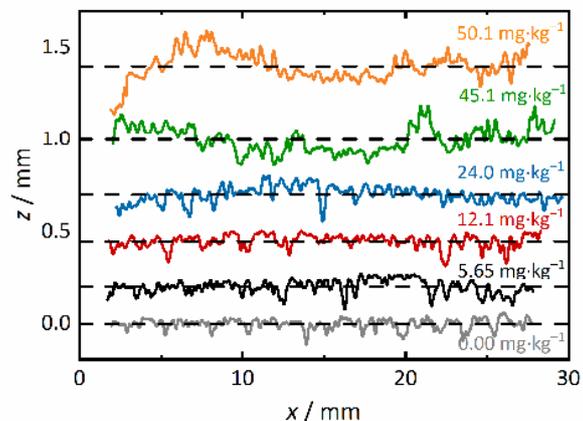
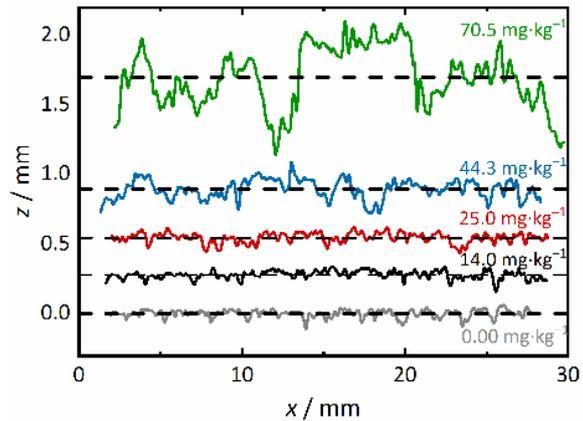


Abb. 8-14: Rauheitsprofile der Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit KNO_3 . Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0.20, 0.45, 0.70, 1.0 und 1.4 mm.

Tab. 8-3: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaNO_3 .

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
14.0	31.4	185
25.0	35.1	185
44.3	67.1	366
70.5	213	959

Abb. 8-15: Rauheitsprofile für Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaNO_3 . Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0, 0.28, 0.55, 0.89 und 1.7 mm.

8.1.2 Magnesiumnitrat und Calciumnitrat

Bei Magnesium- und Calciumnitrat muss aufgrund verschiedener möglicher Hydratstufen ein anderer Schadensmechanismus berücksichtigt werden als bei den Salzen ohne Hydratphasen. So wurde von einer durch einen Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus verursachten Schädigung während der Befeuchtung ausgegangen, welche für beide Salze sowohl in Salzsprengtests als auch in Befeuchtungs-/Trocknungszyklen beobachtet wurde.

Salzsprengtests:

Im Salzsprengtest mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zeigten die bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten Steine schon während der ersten Tränkungen massive Schädigungen (Abb. 8-16, Abb. 8-17a). Neben leichten Ausblühungen wurden Substanzverluste an den Rändern und verstärkt an Sedimentgrenzen beobachtet, so dass die Größe der ursprünglich quaderförmigen Steine stark reduziert und ihre Kanten abgerundet wurden. Eine ebenfalls mit der Anzahl der Zyklen zunehmend unebene Oberfläche und Substanzverluste zeigten sich auch bei Imprägnierung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und Trocknung bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 8-18, Abb. 8-19a), allerdings wurden keine Ausblühungen beobachtet. Die Prüfkörper erschienen hingegen glänzend und dunkler. Hier ist auf die vergleichsweise geringen Schmelztemperaturen der Hydratsalze zu verweisen. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei $43\text{ }^\circ\text{C}$,^[395] $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei $90\text{ }^\circ\text{C}$,^{[135],[395]} die jeweils geringeren Hydratstufen haben höhere Schmelztemperaturen. Das Schmelzen der hohen Hydratstufen ist selbstverständlich nur möglich, wenn bei Erreichen der Schmelztemperatur im Prüfkörper noch keine Umwandlung in eine geringere Hydratstufe erfolgt ist. Die relative Luftfeuchtigkeit im Trockenschrank steigt bei der Platzierung der nassen Prüfkörper an, nimmt dann aber graduell wieder ab. Es ist davon auszugehen, dass im Falle des niedrigeren Schmelzpunktes des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noch keine vollständige Dehydratisierung vor seinem Erreichen erfolgt ist, so dass die Schmelze zumindest teilweise gebildet wurde. Das heißt, dass beim Erreichen des Schmelzpunktes im Stein noch Luftfeuchtigkeiten oberhalb von 20 – 28 % vorlagen, der Gleichgewichtsfeuchte von Tetra- und Trihydrat zwischen

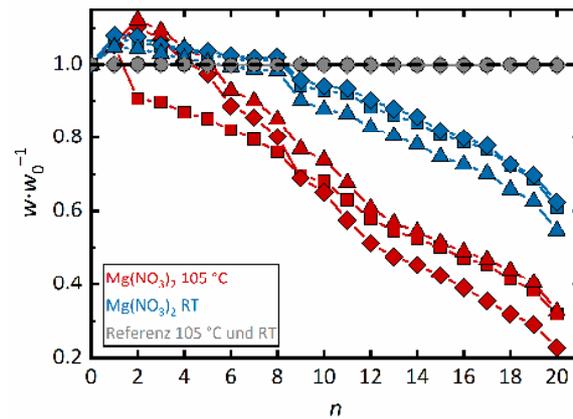


Abb. 8-16: Massenänderung der Prüfkörper in den Salzsprengtests mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: Trocknung bei 105 °C (rote Symbole) und Raumtemperatur RT (blaue Symbole) sowie Referenzproben (graue Symbole).

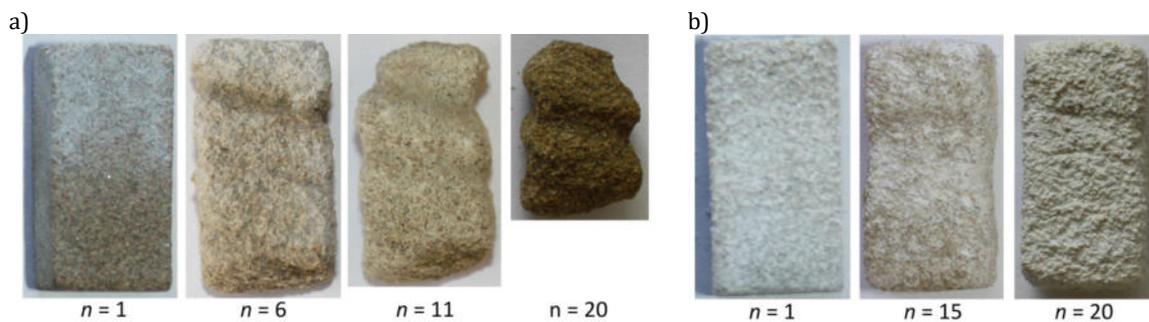


Abb. 8-17: Fotos der Prüfkörper aus den Salzsprengtests mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, die bei a) 105 °C und b) Raumtemperatur getrocknet wurden. Massenänderung in Abb. 8-16: rote beziehungsweise blaue Rauten.

Raumtemperatur und Schmelzpunkt des Tetrahydrats, oder die Dehydratisierung zumindest noch nicht vollständig erfolgt ist. Nicht nur das Tetrahydrat könnte im Zuge der Trocknung bei 105 °C schmelzen. So haben das Tri- und Dihydrat ihre Schmelzpunkte zwischen 50 und 51 °C. Die Gleichgewichtsfeuchten, die zur vorherigen Dehydratisierung hätten erreicht werden müssen, lägen für diese Phasen zwischen 12–16 % und 8.3–16 % (von Raumtemperatur bis zum jeweiligen Schmelzpunkt).^[200] Welche dieser Phasen vor dem Schmelzen vorlag, kann im Nachhinein nicht mehr festgestellt werden; aufgrund der geringen, im Trockenschrank schnell erreichten, Schmelztemperatur des Tetrahydrats und niedriger, womöglich nicht in der gleichen Zeit erreichbaren Gleichgewichtsfeuchten ist das Schmelzen dieser Phase ohne vorherige Dehydratisierung aber durchaus denkbar. Das Vorliegen einer stabilen, nach dem Abkühlen erstarrten Schmelze wäre dann als Grund für die geringer ausgeprägte Schädigung als bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ anzunehmen. Mit einer zu vermutenden geringeren Löslichkeit oder dem langsameren Auflösen der Schmelze könnte bei einer erneuten Imprägnierung mit einer in Bezug auf das Tetrahydrat gesättigten Lösung kein Salz (eines geringeren Hydrats) in Lösung gehen und so zu einer Übersättigung in Bezug auf das Tetrahydrat und einer Schädigung im Zuge dessen Kristallisation führen. Aufgrund der zwar geringeren, aber trotzdem beobachtbaren Schädigung muss davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Teil des Salzes vor dem Schmelzen dehydratisiert wurde und der Auflösungs-/Rekristallisationsmechanismus somit partiell zur Schädigung führte.

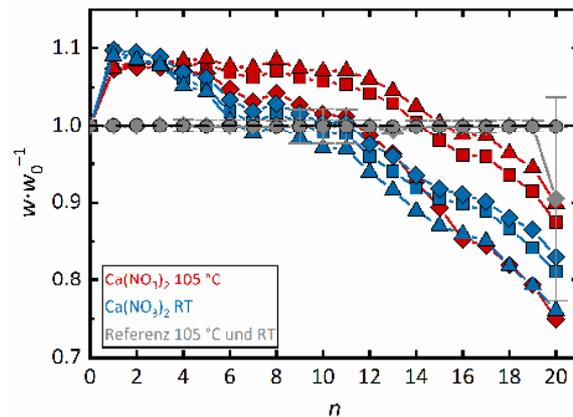


Abb. 8-18: Massenänderung der Prüfkörper in den Salzsprengtests mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: Trocknung bei 105 °C (rote Symbole) und Raumtemperatur RT (blaue Symbole) sowie Referenzproben (graue Symbole).

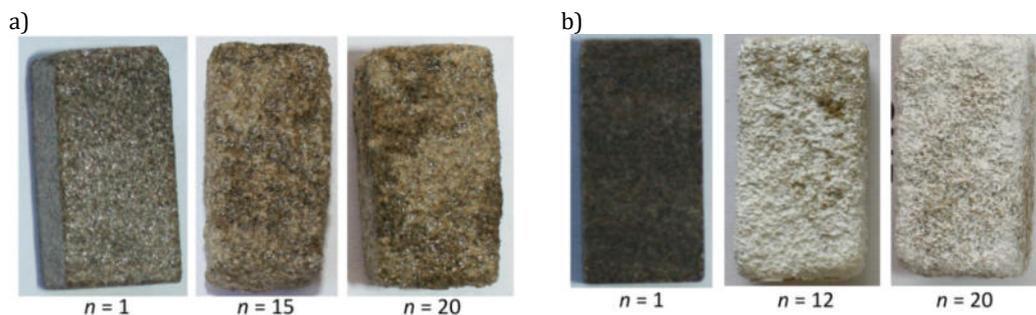


Abb. 8-19: Fotos der Prüfkörper aus den Salzsprengtests mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, die bei a) 105 °C und b) Raumtemperatur getrocknet wurden. Massenänderung in Abb. 8-18: rote beziehungsweise blaue Rauten.

Durch die geänderten Trocknungsbedingungen lagen mehr Effloreszenzen auf den bei Raumtemperatur getrockneten Steinen vor. Während auch hier Verluste von Gesteinspartikeln zu einer veränderten Oberflächenbeschaffenheit und abgerundeten Ecken führten, waren die Schäden bei Verwendung der $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung geringer als bei erhöhter Trocknungstemperatur (Abb. 8-16, Abb. 8-17b). Neben der größeren Menge an Effloreszenzen ist davon auszugehen, dass die bei gleicher Trocknungsdauer in geringerem Ausmaß vorangegangene Dehydratisierung bei Raumtemperatur das Schadensausmaß reduzierte. Im Zuge der nächsten Befeuchtung kann dann weniger $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus einer übersättigten Lösung im Porenraum auskristallisieren, so dass der effektive Stress, der auf das Material wirkt, geringer ist. Im Falle des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ waren die Schäden zwar geringer ausgeprägt als mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ unter den gleichen Bedingungen, jedoch etwas stärker als mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Trocknung bei 105 °C (Abb. 8-18, Abb. 8-19b), da das Schmelzen des Salzes ausgeschlossen ist.

Bei beiden verwendeten Salzen reduzierte sich die Prüfkörpergröße teilweise massiv, so dass lediglich ein reduziertes Ionenprofil für Prüfkörper, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, angefertigt werden konnte. In diesen zeigt sich eine Anreicherung in der äußeren Schicht, ähnlich wie bei den bereits diskutierten Proben mit Kalium- und Natriumnitrat, allerdings ist die Differenz zwischen äußeren und inneren Bereichen geringer (s. Anhang).

Befeuchtungs-/Trocknungszyklen:

Um vor der Durchführung der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen festzustellen, welche Phasen nach der zyklischen Trocknung beziehungsweise nach der anfänglichen Imprägnierung vorlagen, wurden Proben des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 105 °C und bei Raumtemperatur und $\varphi < 5\%$ gelagert, und die Gewichtsabnahme gravimetrisch ermittelt. Die Ergebnisse dienten der Berechnung der zu verwendenden Wassermengen im ersten (nach einer längerfristigen Trocknung bei 105 °C) und den folgenden Zyklen (nach einer jeweils mindestens siebentägigen Trocknung bei Raumtemperatur und $\varphi < 5\%$). Nach einer siebentägigen Lagerung unter trockenen Bedingungen und Raumtemperatur lagen ein Gemisch aus $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise wasserfreies $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vor. Die Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz der Proben führte im Falle des Calciumnitrats ebenfalls zur wasserfreien Phase. Der Gewichtsverlust beim Magnesiumnitrat war jedoch bereits nach vierzehntägiger Trocknung bei 105 °C höher als die mögliche abzugebende Wassermenge, so dass eine partielle Zersetzung stattgefunden haben muss. Auch wenn eine Zersetzung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erst bei höheren Temperaturen zu erwarten wäre,^[396] zeigte sich kürzlich, dass eine Massenabnahme durch Freisetzung von Stickstoffmonoxid bereits ab etwa 80 °C einzusetzen scheint.^[397] Auch wenn ein genauer Mechanismus nicht bekannt ist, ist dennoch anzunehmen, dass ebenfalls die Zersetzung in einem ersten Durchlauf der Zyklen, bei dem die Prüfkörper nach der Imprägnierung bei 105 °C getrocknet wurden, zum Ausbleiben erwarteter Schäden im Zuge eines Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus führte. So könnte beispielsweise die geringe Löslichkeit von Zersetzungsprodukten wie Magnesiumoxid zu berücksichtigen sein. Es zeigte sich lediglich eine Rissbildung bei hohen Gehalten, jedoch kein massiver Substanzverlust im Zuge der Befeuchtung (Abb. 8-20).

In einem weiteren Ansatz wurde auf die Trocknung der imprägnierten Prüfkörper bei hohen Temperaturen verzichtet, so dass sie vor Zyklenbeginn bei Raumtemperatur und $\varphi < 5\%$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Nach der Trocknung wiesen sie zunächst mehr Effloreszenzen auf, die mit den Zyklen jedoch weniger wurden. Die Salzgehalte lagen nach der Trocknung zwischen 20.7 ± 0.1 und $61.4 \pm 7\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, wobei, wie oben erläutert, von einem vorrangigen Vorliegen von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen wurde. Bedingt durch die hohe Löslichkeit reichte die verwendete Wassermenge bei der Befeuchtung zur vollständigen Auflösung des Salzes in den Prüfkörpern aus. Die Massenverläufe dieser Zyklen zeigt Abb. 8-21. Eine sichtbare Schädigung setzte bei hohen Beladungen schon nach den ersten Zyklen ein. Das Ausmaß der Schäden nahm mit geringer werdendem Salzgehalt ab, zeigte sich aber in allen Prüfkörpergruppen und entsprach auch in Bezug auf die Schadensbilder, zu denen Ablösen größerer Fragmente, Wölbungen und Absanden (Abb. 8-22a) gehörten, den Erwartungen bei einer Schädigung durch einen Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus. Zudem kann auch das Auflösen zementierend wirkenden Salzes bei Flüssigwasserzugabe zur Schädigung beigetragen haben. Bezüglich der Ionenverteilung im Stein

kann Ionenprofilen, wie auch beim Kalium- und Natriumnitrat, das Vorliegen von Subfloreszenzen entnommen werden. Abb. 8-23 zeigt die Profile eines Steins mit der höchsten $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Beladung. Dem vertikalen Profil kann eine homogene Ionenverteilung im gesamten Stein entnommen werden. Auch bei diesen Profilen sei darauf verwiesen, dass eine Anreicherung in den ersten Mikrometern mit den gewählten Profilabschnitten nicht erkennbar ist.

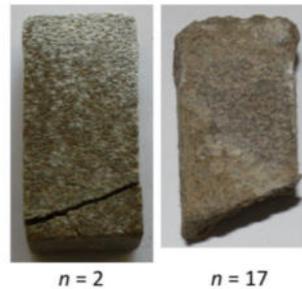


Abb. 8-20: Fotos eines Prüfkörpers (Salzgehalt $47.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) aus Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, der nach der anfänglichen Imprägnierung bei 105°C getrocknet wurde.

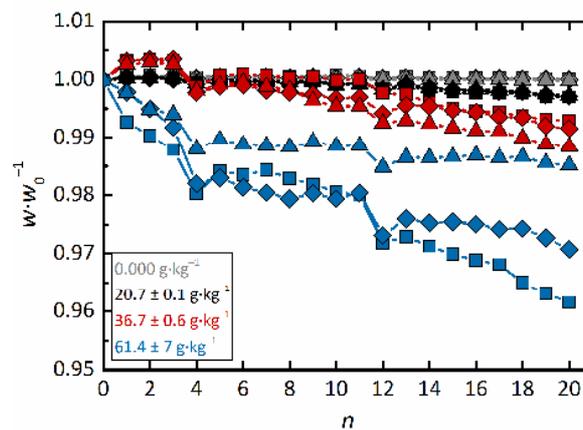


Abb. 8-21: Massenänderung der Prüfkörper in den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe).

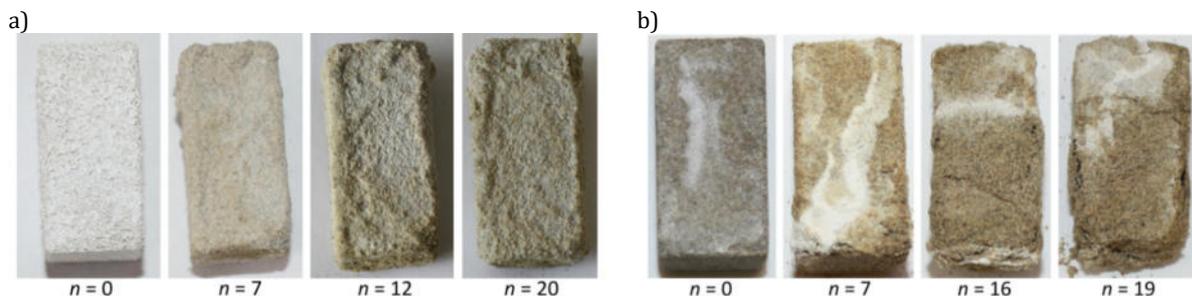


Abb. 8-22: Fotos von Prüfkörpern aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Salzgehalt: $67.9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Massenänderung in Abb. 8-21: blaue Rauten) und b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Salzgehalt: $79.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Massenänderung in Abb. 8-24: grüne Rauten).

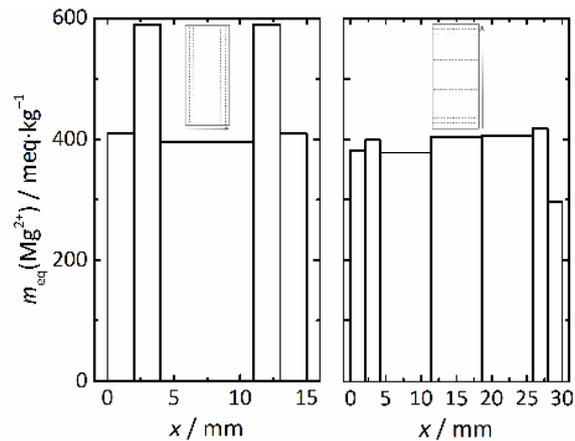


Abb. 8-23: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Mg^{2+} -Äquivalentkonzentration, für einen Stein mit einem Salzgehalt von $64.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Massenänderung des Prüfkörpers in Abb. 8-21: blaue Quadrate).

Auch in den Zyklen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ konnte sämtliches in den Prüfkörpern vorliegende Salz mit der verwendeten Wassermenge gelöst werden. Schäden und Substanzverluste wurden in allen Gruppen beobachtet, bei hohen Salzgehalten waren sie stärker ausgeprägt als bei allen anderen im Rahmen der Arbeit untersuchten Salzen (Abb. 8-24). Die Salzgehalte bewegten sich nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz und somit unter Annahme des Vorliegens der wasserfreien Phase zwischen 26.8 ± 0.4 und $78.9 \pm 3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Durch zunehmende Instabilität konnten Ionenprofile nur von den Prüfkörpern mit den zwei geringsten Salzgehalten angefertigt werden. Diese zeigen neben einer leichten Anreicherung an der Oberfläche auch Salz im Inneren des Materials (Abb. 8-25). Neben ebenfalls partiell vorliegenden Effloreszenzen führten die teilweise sehr stark ausgeprägten Schadensbilder (Absanden, Wölbungen, Abschaltungen) zum Verlust an Substanz und Stabilität (Abb. 8-22b). Ab der zweitniedrigsten Beladung hingegen war nur noch leichtes Absanden als Schadensbild zu verzeichnen.

Die teilweise massive Schädigung spiegelt sich auch in den Rauheitsprofilen der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Prüfkörper und in den Werten von R_q und R_z wieder, welche bei hohen Salzgehalten weitaus größer sind als bei den anderen hier untersuchten Salzen (Abb. 8-26 und Tab. 8-4 sowie Abb. 8-27 und Tab. 8-5).

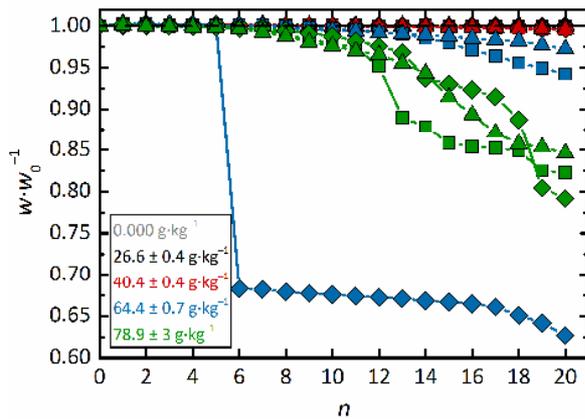


Abb. 8-24: Massenänderung der Prüfkörper in den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe).

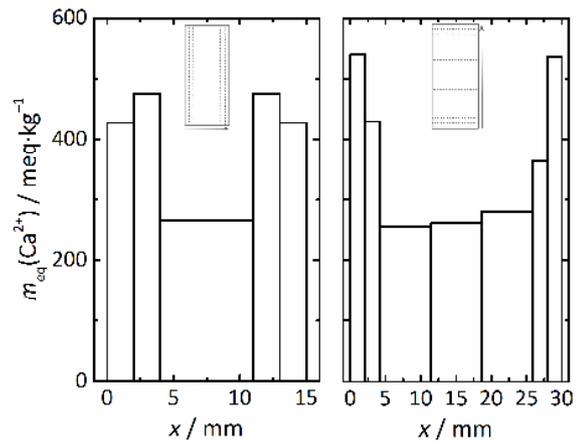


Abb. 8-25: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Ca^{2+} -Äquivalentkonzentration, für einen Stein mit einem Salzgehalt von $40.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Massenänderung in Abb. 8-24: rote Dreiecke).

Tab. 8-4: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
20.8	30.5	196
36.1	69.0	448
64.7	106	539

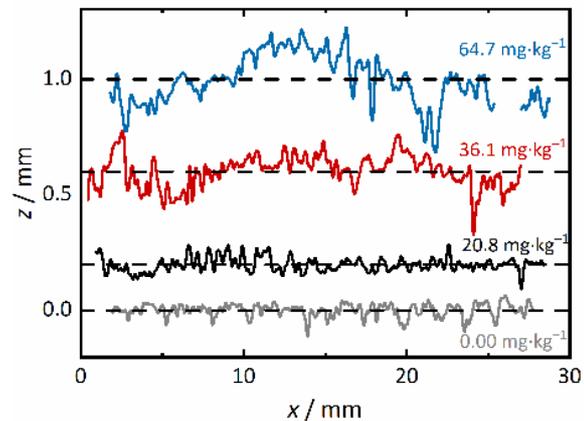


Abb. 8-26: Rauheitsprofile der Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0, 0.20, 0.60 und 1.0 mm. (Lücke in dem in blau dargestellten Profil ist auf die fehlerhafte Aufnahme des elften Teilprofils zurückzuführen. R_q und R_z wurden nur für das längere Teilstück berechnet.)

Tab. 8-5: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
26.3	38.4	214
40.8	49.9	335
63.6	139	715
75.2	417	1944

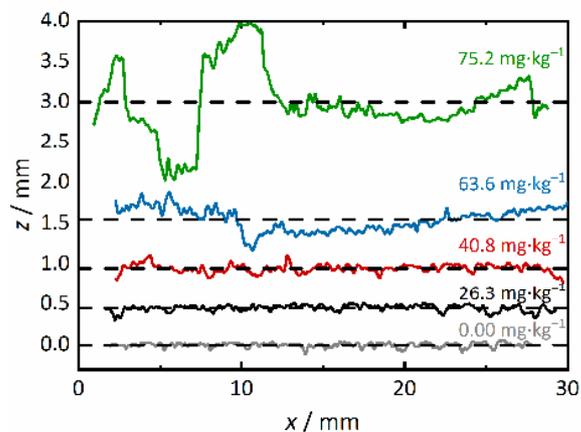


Abb. 8-27: Rauheitsprofile der Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0, 0.45, 0.95, 1.6 und 3.0 mm.

Da bei diesen beiden Salzsystemen eine Schädigung im Zuge eines Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus zu erwarten ist, können die Übersättigung der Lösung und der resultierende Kristallisationsdruck berechnet werden (Gl. 2-6 und 2-12). Im System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ist $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die unter Laborbedingungen thermodynamisch stabile Phase, welche bei einer angenommenen, mittleren Temperatur von 22 °C eine Löslichkeit von $4.79 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ hat.^[135] Nach der Trocknung bei hoher Temperatur oder geringer Luftfeuchtigkeit liegt jedoch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zumindest zu einem gewissen Anteil vor (Löslichkeit $12.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei 22 °C).^[135] Bei Zugabe einer in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lösung oder Wasser kann sich ein Teil des Dihydrats darin lösen, so dass eine Lösung mit maximal $m = 12.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ resultieren kann. Daraus ergibt sich in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maximal eine Übersättigung von 4.23, was einen theoretischen Kristallisationsdruck von 22.4 MPa hervorrufen würde. Es ist zu berücksichtigen, dass diese Übersättigung nur zeitlich begrenzt vorliegt, da sie durch die Kristallisation der stabilen Phase abgebaut wird. Zudem ist Δp der Maximaldruck, der nur wirken kann, wenn sich das Dihydrat vor der Kristallisation des Hexahydrats bereits bis zu seiner Sättigungskonzentration gelöst hat.^{[6],[72],[73]} Außerdem wird bei dieser Betrachtung vorausgesetzt, dass nach der Trocknung lediglich das Dihydrat vorliegt.

Der effektive Stress, den das poröse Material erfährt, ist geringer als der berechnete Kristallisationsdruck, da die Poren des Materials nicht vollständig mit Salz gefüllt sind. Defekte können nur hervorgerufen werden, wenn der Kristall tatsächlich gegen die Porenwände wächst, also ausreichend Salz in den Poren vorliegt.^{[70],[75],[76]} Neben dem Biot-Koeffizienten^{[70],[78]} ist also der Porenfüllgrad ϕ_a entscheidend. Bei geringeren Porenfüllungen als 100 % (entspricht einem Salzgehalt $< 132 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ bezogen auf das Hexa- und $< 160 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ bezogen auf das Dihydrat), reduziert sich die effektive Belastung auf das Material dementsprechend. Da das Wachstum des höheren Hydrats zur Materialschädigung führen würde, ist hier der Porenfüllgrad des Hexahydrats entscheidend und wird deshalb im Folgenden betrachtet. Wird der Biot-Koeffizient näherungsweise vernachlässigt, ergibt sich für den Prüfkörper mit dem höchsten Salzgehalt ($\phi_a = 44.5 \%$) ein erheblicher effektiver Stress von 10 MPa (berechnet mit Gl. 2-11). Unter Hinzuziehen der Zugfestigkeiten des nassen Sander Sandsteins^[291] ergibt sich eine Mindestfüllung von 14.1 %, ab der eine Schädigung möglich ist. Diese Mindestporenfüllung ist in den hier durchgeführten Befeuchtungs-/Trocknungszyklen nur bei den Gruppen mit den beiden höchsten Beladungen gegeben. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Porenfüllgrade nur mittlere Werte für den gesamten Prüfkörper unter Annahme einer gleichmäßigen Salzverteilung angeben. Aufgrund einer ungleichmäßigen Salzverteilung, die bereits den Ionenprofilen mit geringer räumlicher Auflösung entnommen werden kann (Abb. 8-23), sind die tatsächlichen Porenfüllgrade lokal sehr viel höher zu erwarten.

Beim Calciumnitrat sind neben der unter Laborbedingungen stabilen Phase des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ drei weitere Phasen möglich. Würde vor der nächsten Imprägnierung oder Wasserzugabe

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vorliegen, ergäben sich $S = 1.84$ und maximal $\Delta p = 11.5$ MPa, für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.38 und 16.4 MPa sowie 1.48 und 7.39 MPa für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Die Löslichkeiten dieser Phasen bei den angenommenen 22 °C sind 4.98, 10.4, 14.0 und 21.6 mol·kg⁻¹.^[200] Die geringere Übersättigung nach Auflösen des Anhydrats erscheint unerwartet, ist aber möglich, wenn die Löslichkeit des Anhydrats oberhalb des oberen Zweiges der Löslichkeitskurve des Tetrahydrats liegen würde. Im Löslichkeitsdiagramm in Abb. 2-13 in Kapitel 2.6.4 ist der untere Zweig der Löslichkeitskurve bis zum Schnittpunkt mit der des Trihydrats dargestellt. Von dort aus verläuft ein weiterer, das Stabilitätsfeld des Trihydrats schneidender Zweig (gepunktete schwarze Linie) wieder zu kleineren Temperaturen und höheren Löslichkeiten. Liegt die bei der Befeuchtung erreichte Konzentration oberhalb dieses Zweiges, würde auch die Übersättigung in Bezug auf diesen Zweig berechnet werden. Die Konzentration ist dann sehr viel höher als sie mindestens zur Kristallisation der gesamten Salzmenge als Tetrahydrat benötigt werden würde (13.9 mol·kg⁻¹). Trotzdem würde ein Teil als Tetrahydrat auskristallisieren, die Lösung sich in diesem Zuge weiter aufkonzentrieren, bis ein invarianter Punkt mit einem geringeren Hydrat erreicht und das entsprechende Hydrat gebildet werden würde. Wie dem Löslichkeitsdiagramm (Abb. 2-13) entnommen werden kann, ist eine Berechnung des Zweiges jedoch nur für Konzentrationen von maximal 20 mol·kg⁻¹ möglich, darüber ergeben sich mit dem verwendeten Modell^[200] unrealistische Verläufe. Gleiches gilt folglich auch für die Berechnung des Ionenaktivitätsprodukts des Tetrahydrats bei Konzentrationen > 20 mol·kg⁻¹, so dass auch die Berechnung der Übersättigung in Bezug auf diese Phase bei höheren Konzentrationen fehlerbehaftet ist. Den noch berechenbaren Verlauf des oberen Zweiges betrachtend, ist es zudem eher wahrscheinlich, dass die Löslichkeit des Anhydrats unterhalb des oberen Zweiges der Tetrahydrat-Löslichkeit verläuft. Letztlich sind die Übersättigungen und Kristallisationsdrücke, die aus der Bildung des Tetrahydrats nach Auflösung des Anhydrats resultieren nicht belastbar genug, um sie in der weiteren Diskussion zu berücksichtigen.

Für den Prüfkörper mit dem höchsten Porenfüllgrad von 48.2 % (bezogen auf $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) würde sich unter Vernachlässigung des Biot-Koeffizienten ein effektiver Stress von 5.54 MPa ergeben, wenn das Tetrahydrat nach Auflösung des Trihydrats gebildet werden würde. Für die Kristallisation des Tetrahydrats nach Vorliegen des Dihydrats ergäben sich 7.90 MPa. Als Mindestfüllung können somit Werte von 27 und 19 % für das Vorliegen des Tri- oder Dihydrats nach der Trocknung angegeben werden. Diese wurden bereits ohne Berücksichtigung lokal höherer Porenfüllgrade in allen Prüfkörpergruppen überschritten.

8.1.3 Bariumnitrat

Bariumnitrat weist neben der wasserfreien Phase keine weiteren relevanten Phasen auf, so dass der zu berücksichtigende Schadensmechanismus die Kristallisation aus einer im Zuge der Trocknung übersättigenden Lösung beinhaltet.

Salzsprengtests:

In den Salzsprengtests wurden weniger starke Massenverluste als bei allen anderen untersuchten Salzen beobachtet (Abb. 8-28a). Aufgrund der geringen Löslichkeit des Salzes ist die Massenzunahme durch aufgenommenes Salz gering. Während die bei 105 °C getrockneten Steine im Laufe der Zyklen Defekte an den Kanten und zunehmende Unebenheiten sowie Effloreszenzen aufwiesen, konnten bei den bei Raumtemperatur getrockneten Steinen weniger Veränderungen beobachtet werden (Abb. 8-29). Risse bildeten sich bei beiden Gruppen an Sedimentgrenzen und führten teilweise zum Verlust größerer Fragmente. Letzteres ist auch der Grund für den starken Abfall einer der Kurven in Abb. 8-28a. Wie bereits in Kapitel 8.1.1 erläutert wurde, ist davon auszugehen, dass die veränderte Beschaffenheit des Materials an den Sedimentgrenzen die Salzanreicherung und Rissbildung begünstigt. Die Anreicherung des Salzes an der Oberfläche wird auch durch die Ionenprofile (s. Anhang) wiedergegeben, wobei anders als bei den weiteren untersuchten Salzen der Salzgehalt im Inneren der Proben im Falle der bei Raumtemperatur getrockneten Steine höher war als bei denen, die einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wurden. Die hohe Deliqueszenzfeuchte führt zu einem großen Feuchtgradienten bei der Trocknung, so dass bei einer geringen Luftfeuchtigkeit eine schnelle Wasserabgabe erfolgen und so zur verstärkten Anreicherung führen sollte. Denkbar ist jedoch, dass das nach kurzer Trocknungsdauer an der Oberfläche auskristallisierende Salz die Poren verstopft (*pore clogging*),^[32] wodurch der weitere Kapillarttransport an die Oberfläche behindert werden würde.

Befeuchtungs-/Trocknungszyklen:

Die geringe Löslichkeit des Salzes bedingte auch die niedrigen Salzgehalte in den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen von 17.7 ± 0.1 bis 26.2 ± 0.4 g·kg⁻¹ sowie die Tatsache, dass mit der verwendeten Wassermenge nur 23 % der vorliegenden Salzmenge während der Befeuchtung gelöst werden konnten. Die zu Beginn noch vorliegenden leichten Effloreszenzen reduzierten sich auch bei diesem Salz mit der Zyklenzahl. Absanden und eine unebener erscheinende Oberfläche sowie

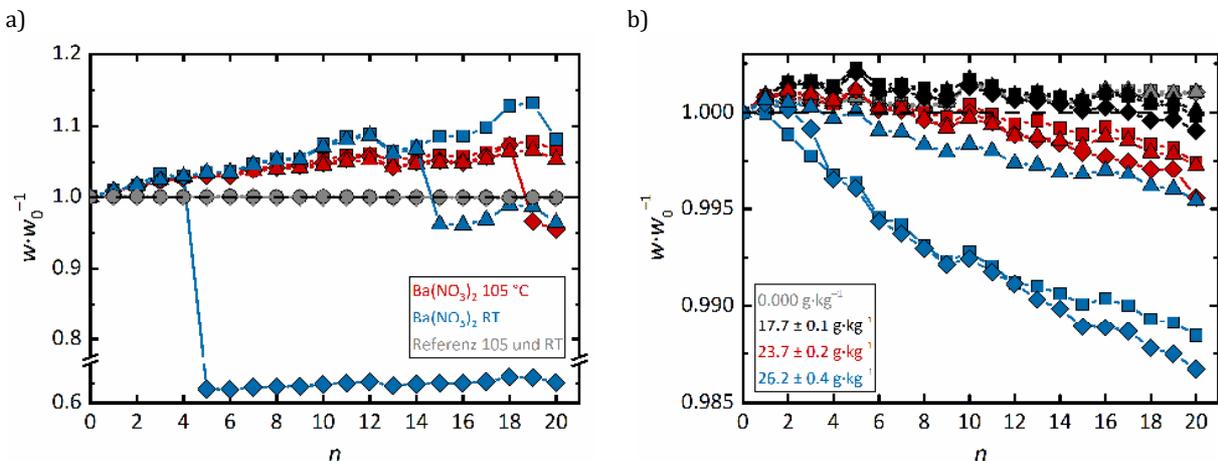


Abb. 8-28: Massenverläufe der a) Salzsprengtests (Trocknung bei 105 °C (rote Symbole) und Raumtemperatur RT (blaue Symbole) sowie Referenzproben (graue Symbole)) und b) Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $Ba(NO_3)_2$ (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe).

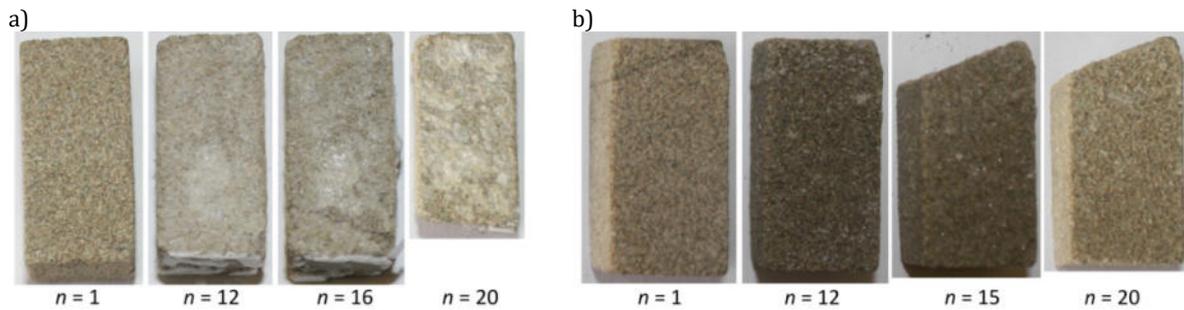


Abb. 8-29: Fotos der Prüfkörper aus den Salzsprengtests mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, getrocknet bei 105 °C (a, rote Rauten in Abb. 8-28a) und bei Raumtemperatur (b, blaue Dreiecke in Abb. 8-28a).

puddrig aufliegendes Gesteinsmehl zeigten sich bei den höheren Salzgehalten bereits nach wenigen Zyklen (Abb. 8-30), aber auch bei Steinen mit geringer Beladung waren Massenverluste nach einer höheren Zahl durchlaufener Zyklen erkennbar. Die Gewichtsabnahme mit der Zyklenzahl verlief in allen Gruppen sehr gleichmäßig (Abb. 8-28b).

Die Ionenprofile, die in Abb. 8-31 nur in Form der Nitrat-Gehalte angegeben sind, zeigen im Vergleich zu den anderen Salzen keine Anreicherung im äußeren Bereich, sondern in horizontaler Richtung sogar mehr Salz im Kern und in vertikaler Richtung eine eher gleichmäßige Salzverteilung. Trotzdem kann auch hier angenommen werden, dass in einer höheren Auflösung des Profils deutlich höhere Ionengehalte kurz unterhalb der Gesteinsoberfläche erkennbar werden würden. Auf die Messung der Barium-Gehalte wurde aufgrund von Problemen bei ICP-OES-Messungen, die vermutlich auf die Bildung von Bariumcarbonat und Verstopfung der Kapillaren zurückzuführen sind, verzichtet.

Obwohl Massenverluste zu verzeichnen waren, ändern sich die Werte von R_q und R_z mit steigendem Salzgehalt weniger als bei den anderen bereits diskutierten Salzen (Abb. 8-32 und Tab. 8-6). Vermutlich sind die Änderungen an der Oberfläche zu gering ausgeprägt, so dass aufgrund der Auflösung des Mikroskops kaum Unterscheidungen zur Referenz möglich sind.

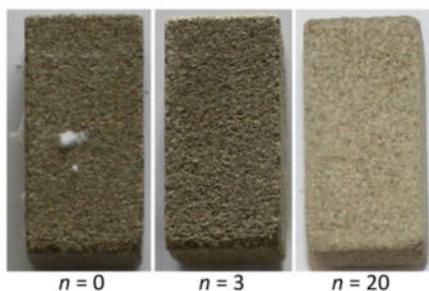


Abb. 8-30: Fotos eines Prüfkörpers der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Salzgehalt $25.8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (blaue Rauten in Abb. 8-28b).

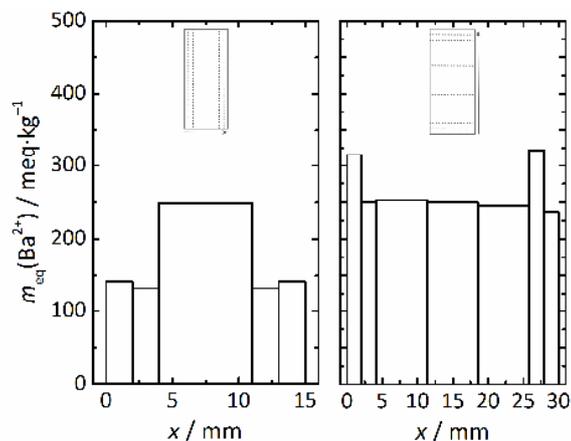
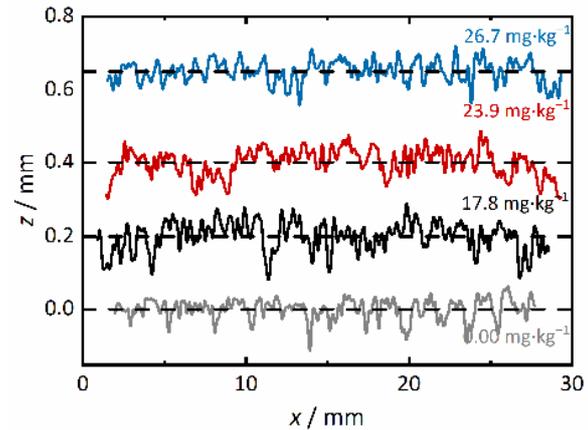


Abb. 8-31: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Ba^{2+} -Äquivalentkonzentration, für einen Stein mit einem Salzgehalt von $26.1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (blaue Quadrate in Abb. 8-28b).

Tab. 8-6: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
17.8	39.4	203
23.9	35.6	188
26.7	29.1	159

Abb. 8-32: Rauheitsprofile der Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0, 0.20, 0.40 und 0.65 mm.

Wie im Kapitel 2.8.1 erläutert wurde, kann Bariumnitrat besonders bei Wandgemälden, bei denen das darunter befindliche Material hohe Nitrat-Gehalte aufweist und die mit der Barium-Methode behandelt wurden, von Bedeutung sein. In Kapitel 7.5 wurde bereits diskutiert, dass geringe Mengen des Salzes für mit der Barium-Methode gefestigte Objekte relevant sind und hohe Porenfüllgrade durch die Bildung von schwerlöslichen Produkten womöglich schneller erreicht werden können als vor der Festigung. Dort wurde auch gezeigt, dass Bariumnitrat trotz geringer Löslichkeit und hoher Deliqueszenzfeuchte an Schädigungsprozessen teilhaben kann, wenn weitere Ionen in der Porenlösung vorliegen. Die Schädigungsversuche belegen nun, dass tatsächlich bereits ab geringen Salzgehalten < 2 Gew.% Schäden aus Befeuchtungs-/Trocknungszyklen hervorgehen können. Nicht zu vernachlässigen ist zudem, dass es sich bei Wandgemälden um sehr fragile Objekte handelt, so dass schon bei geringem Stress Defekte in der Putzschicht oder an der Grenze zwischen Putzschichten sowie zwischen Putz und Untergrund zu erwarten sind. Wie sich in Kapitel 8.1.6 zeigen wird, sind die beobachteten Substanzverluste bezogen auf den Porenfüllgrad sogar größer als bei den anderen untersuchten Nitratsalzen. Ein prinzipiell vom Bariumnitrat ausgehendes Schadenspotenzial konnte also belegt werden, so dass sich diesbezüglich zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.5 ergibt, dass die Bildung des Salzes auf Wandgemälden durchaus als kritisch zu bewerten ist, wie es bereits Matteini und Moles^[228] durch theoretische Betrachtung vorhersagten.

8.1.4 Natriumchlorid

Die beiden Prüfkörpergruppen der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit Natriumchlorid enthielten 24.7 ± 1 und $60.1 \pm 0.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Salz. Mit der verwendeten Wassermenge konnten lediglich 32 % der vorliegenden Salzmenge gelöst werden. Die Schadensbilder und Massenverluste (Abb. 8-33 und Abb. 8-34) waren vergleichbar mit denen der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit Kalium- und Natriumnitrat, was aufgrund des entsprechenden Schadensmechanismus zu erwarten war. Somit waren Absanden mit der Konsequenz abgerundeter Ecken, Wölbungen und Verlust

größerer Gesteinsfragmente bei der Gruppe mit hoher Beladung zu beobachten. Bei geringerem Salzgehalt waren die Schäden weniger stark ausgeprägt und zeigten sich erst nach mehreren Zyklen. Beide Beobachtungen werden auch in den Rauheitsprofilen und Werten von R_q und R_z (Abb. 8-35 und Tab. 8-7) wiedergegeben.

Mit den beobachteten Schädigungen weicht das Resultat der Experimente von anderen Berichten ab, in denen kaum Schäden durch Flüssigwasserbefeuchtung von mit Natriumchlorid imprägnierten Prüfkörpern erfasst werden konnten. Als Grund wird hier die im Vergleich zu anderen Arbeiten geringere verwendete Wassermenge angeführt.^{[85],[398]} Dadurch ist die Konzentration der resultierenden Salzlösung größer, so dass Viskosität und Oberflächenspannung steigen. Als Folge wird die Lösung in geringerem Ausmaß im Material verteilt und eine gleichmäßige Verteilung im Prüfkörper begünstigt,^{[38]-[41],[86]} was auch mit den Ionenprofilen (Abb. 8-36) bestätigt werden kann. Auch bei den untersuchten Nitratsalzen sollte diese Begründung bezüglich homogener Ionenverteilungen Gültigkeit haben.

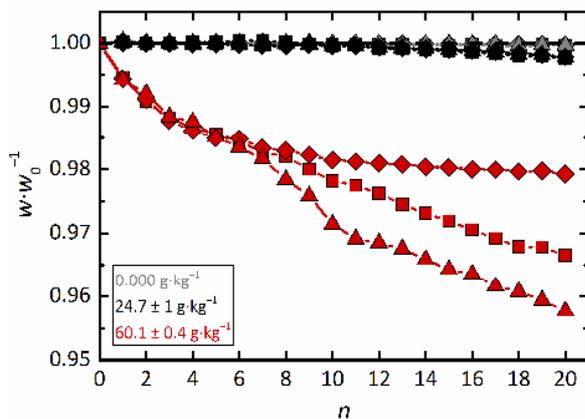


Abb. 8-33: Massenverläufe der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaCl (angegebene Konzentrationen beziehen sich auf den anfänglichen Salzgehalt und die Standardabweichung innerhalb der Gruppe).

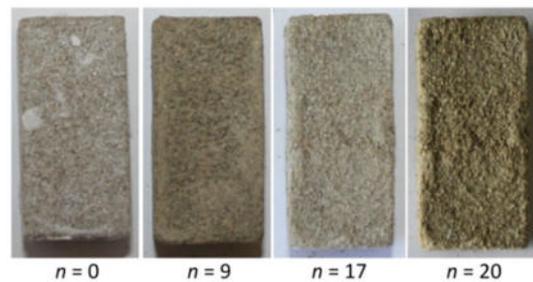


Abb. 8-34: Fotos eines Prüfkörpers der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaCl, Salzgehalt $60,3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Massenänderung in Abb. 8-33: rote Rauten).

Tab. 8-7: Ermittelte Werte für R_q und R_z für Prüfkörper der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaCl.

Salzgehalt / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_q / μm	R_z / μm
0.00	27.5	172
25.8	34.7	176
56.9	93.8	533

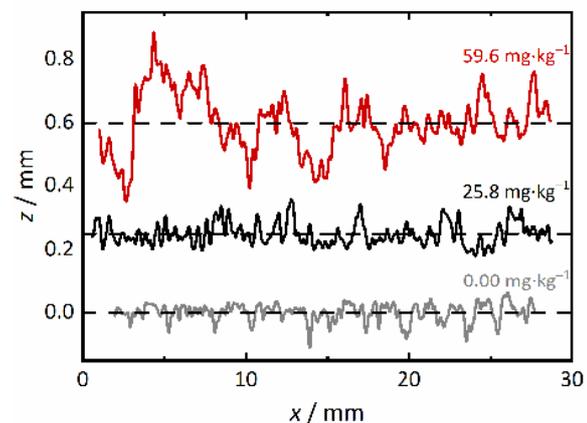


Abb. 8-35: Rauheitsprofile der Prüfkörper aus den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit NaCl. Vertikaler Versatz der gestrichelten Linien: 0, 0,25 und 0,60 mm.

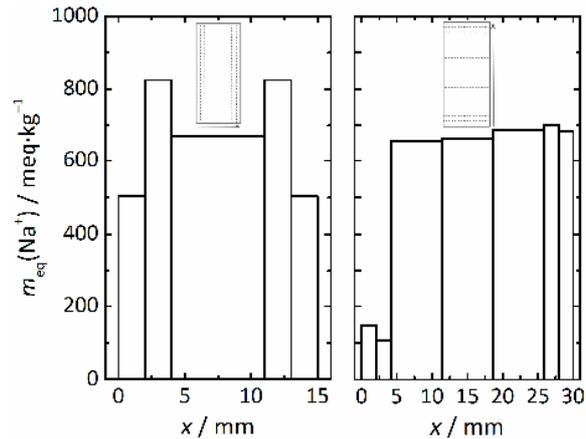


Abb. 8-36: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil eines Steins mit NaCl ($59.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, rote Quadrate in Abb. 8-33), dargestellt in Form der Na^+ -Äquivalentkonzentration.

8.1.5 Natriumsulfat

Da Natriumsulfat in Salzsprengtests ein häufig verwendetes Salz zur Prüfung der Stabilität eines porösen Baumaterials ist und ihm ein hohes Schadenspotenzial zugesprochen wird, wurden Prüfkörper des Sander Sandsteins auch einem Salzsprengtest mit diesem Salz unterzogen, um die Schäden und die Zyklenzahl bis zu ihrem Auftreten mit denen der anderen Salze vergleichen zu können.

Bereits während der dritten Imprägnierung kam es zu einer massiven Zerstörung der Prüfkörper (Abb. 8-37), so dass von einer Weiterführung der Versuche abgesehen wurde. Die Schäden waren bei den bei hoher Temperatur getrockneten Steinen stärker ausgeprägt. Dies kann zum einen auf einen größeren Anteil an Thenardit (oder Phase III) nach der Trocknung zurückgeführt werden, zum anderen auf einen höheren Salzgehalt im Stein, da Effloreszenzen weniger ausgeprägt waren als bei den bei Raumtemperatur getrockneten Steinen. Es wurden Absanden, Verluste großer Fragmente, Rissbildung und zuletzt Teilung der Prüfkörper als Folge starker Rissbildung beobachtet. Die Beobachtungen entsprechen somit denen der in Kapitel 2.7.1 zitierten Arbeiten.^{u.a. [11],[72],[75],[84],[87]}

Damit setzte die Schädigung früher ein als bei Versuchen mit Magnesium- und Calciumnitrat. Unter der Annahme, dass nach der Trocknung lediglich Thenardit vorlag, würde bei einer Tränkung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ maximal ein theoretischer Kristallisationsdruck von 13.9 MPa wirken können, beim Vorliegen von Phase III von 15.6 MPa .^[72] Verglichen mit den Versuchen mit $Mg(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ sind diese Drücke im Falle des Magnesiumnitrats geringer, im Falle des Calciumnitrats je nach der im Anschluss an die Trocknung vorliegenden Phase etwas höher oder niedriger. Trotzdem wird hier ein sehr viel massiverer Schaden beobachtet, obwohl durch die geringere Löslichkeit des Natriumsulfats pro Zyklus weniger Salz vom Stein aufgenommen werden kann, so dass die Schädigung bereits bei geringeren Porenfüllgraden einsetzt.

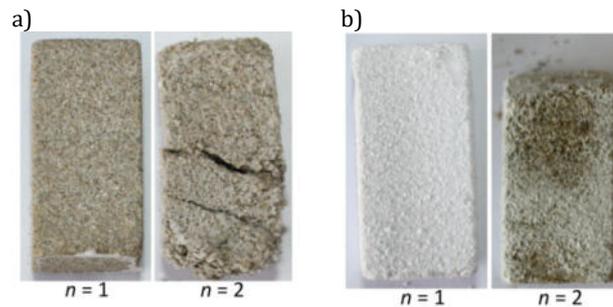


Abb. 8-37: Prüfkörper aus den Salzsprengtests mit Na_2SO_4 , getrocknet bei 105 °C (a) und bei Raumtemperatur (b), nach einer und zwei Tränkungen.

Es können mehrere Erklärungsansätze genannt werden. Zum einen kann es im Zuge der Trocknung bei hohen Temperaturen nicht zum Schmelzen des Salzes kommen, wie es beim Calciumnitrat beobachtet wurde, und auch eine Zersetzung ist nicht anzunehmen. Zum anderen kommt es bereits bei Raumtemperatur und Bedingungen, bei denen eigentlich Mirabilit auskristallisieren sollte, zur Kristallisation von Thenardit beziehungsweise Phase III aus Lösungen.^{[72],[234]} Somit ist zu erwarten, dass eine größere Menge der wasserfreien Phase vor der erneuten Tränkung vorlag als bei den anderen Salzen, bei denen sich die geringeren Hydratphasen vermutlich erst durch Dehydratisierung der höheren bilden. Dadurch ist ein höherer effektiver Stress zu erwarten. Ferner sind im Vergleich zum Magnesiumnitrat andere Schadensbilder zu beobachten. Dort lösten sich von Zyklus zu Zyklus äußere Steinschichten ab, allerdings wurden keine massiven Risse oder das Zerbersten der Proben beobachtet. Auch hierfür könnte eine noch nicht vollständige Dehydratisierung im Inneren der Proben im Falle des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ verantwortlich sein. Es ist aufgrund der hohen Viskosität von Magnesiumnitrat-Lösungen nicht zu erwarten, dass eine Anreicherung im oberflächennahen Bereich ausgeprägter ist als bei Na_2SO_4 .

Die Kinetik der Auflösung des geringeren Hydrats spielt eine maßgebliche Rolle beim maximal erreichbaren Kristallisationsdruck.^{[6],[72],[73]} Nicht zuletzt kann die schnellere Auflösung des Thenardits im Vergleich zu den Phasen der anderen Salze sowie eine Kombination mehrerer Einflussfaktoren zu einem höheren effektiven Stress geführt haben.

8.1.6 Vergleich der Salze

Um Aussagen darüber treffen zu können, wie sich die Schadenspotenziale der Salze in Befeuchtungs-/Trocknungszyklen relativ zueinander verhalten, wurden sowohl die nach 20 Zyklen erhaltenen Massenverluste ($w \cdot w_0^{-1}$) als auch die Werte von R_q und R_z , bezogen auf die durchschnittlichen Porenfüllgrade der Salze, in den verschiedenen Gruppen betrachtet. So ist es möglich zu erkennen, welches Salz bei vergleichbaren Salzvolumina im Porenraum zu stärkeren Substanzverlusten und Schädigungen führt. Auch hier ist zu beachten, dass der Porenfüllgrad nur einen Mittelwert über den gesamten Stein wiedergeben kann und Anreicherungen nicht berücksichtigt werden können. Für Calcium- und Magnesiumnitrat wurden die Porenfüllgrade in Bezug auf das

Tetra- beziehungsweise Hexahydrat berechnet, da das Wachstum dieser Phasen aus einer übersättigten Lösung letztendlich an der Schädigung beteiligt ist.

Bei der Betrachtung des Massenverlusts in Abhängigkeit der Porenfüllgrade in Abb. 8-38a zeigt sich, dass die Werte von $w \cdot w_0^{-1}$ für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ schon bei deutlich geringeren Porenfüllgraden kleiner werden als bei den anderen Salzen (grüne Sechsecke). Wie sich dieser Verlauf bei höheren Salzgehalten entwickeln würde, kann aufgrund der fehlenden Ergebnisse zwar nicht vorhergesagt werden, verglichen mit den Verläufen anderer Salze ist allerdings eine annähernd exponentielle Abnahme zu erwarten. Ferner nimmt das Massenverhältnis bei Natrium- und Kaliumnitrat (graue Quadrate und schwarze Punkte) bereits bei etwas geringeren Porenfüllgraden ab als das von Calcium- und Magnesiumnitrat (rote Dreiecke und blaue Rauten). Die in den Zyklen beschriebene stärkere Schädigung im Falle der Salze mit verschiedenen Hydratstufen kann bei dieser Betrachtung somit nicht bestätigt werden, da sie auf die im Vergleich zu den anderen Salzen höhere Porenausfüllung zurückzuführen ist. Die Größe des Fehlerbalkens der zweithöchsten Beladung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ resultiert aus einem zerbrochenen Prüfkörper. Würde dieser nicht berücksichtigt werden, läge der Mittelwert von $w \cdot w_0^{-1}$ bei 0.95.

Es zeigt sich, dass bei gleichen Porenfüllungen Natriumnitrat zu der stärksten Schädigung geführt hat, gefolgt von Kaliumnitrat und Natriumchlorid, zumindest, wenn Bariumnitrat zunächst nicht berücksichtigt wird. Insgesamt liegen die Werte für diese drei Salze, bei denen sich auch die gleichen Schadensbilder zeigten, in einem ähnlichen Bereich. Selbstverständlich ist bei dieser Betrachtung zu berücksichtigen, dass das deutlich größere molare Volumen bei Magnesium- und Calciumnitrat auf das Kristallwasser zurückzuführen ist. Somit sind, bezogen auf die Stoffmenge, geringere Mengen der Hydratsalze für das Erreichen hoher Porenfüllungen erforderlich. So ist das molare Volumen von Magnesiumnitrat-Hexahydrat 330 beziehungsweise 420 % größer als das von Kalium- und Natriumnitrat. Im Falle des Calciumnitrat-Tetrahydrats übersteigt das molare Volumen das der beiden Salze um 270 und 350 % (molare Volumina der Salze im Anhang).

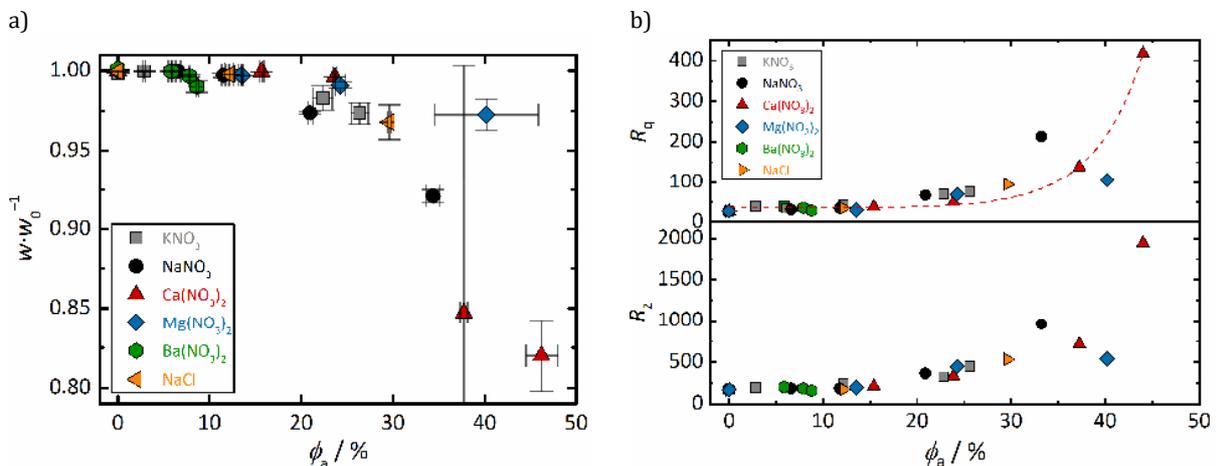


Abb. 8-38: a) Vergleich der Massenverluste und b) der Werte von R_q und R_z bezogen auf die Porenfüllgrade nach den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen mit den verschiedenen Salzen. In a) ergeben sich Fehlerbalken durch die Standardabweichung der Porenfüllgrade innerhalb der Prüfkörpergruppen und der Massenverluste.

Zu der gleichen Schlussfolgerung wie bei der Betrachtung der Massenabnahme führt auch jene der Werte von R_q und R_z in Abb. 8-38b. Der exponentielle Verlauf ist hier noch deutlicher und ist exemplarisch für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ durch Anwendung eines exponentiellen Fits visualisiert. Die Werte für die Prüfkörper mit Natriumnitrat liegen auch hier, bei gleichen Porenfüllungen, am höchsten. Das Ausbleiben des Anstiegs der Werte bei steigenden Gehalten an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist darauf zurückzuführen, dass sich die Werte von R_q und R_z bei kleinen Oberflächenänderungen zunächst kaum von der Referenz unterscheiden.

Die Ergebnisse zeigen, dass trotz höher erwarteter Übersättigungen im Falle von Calcium- und Magnesiumnitrat, zumindest bei gleichem Porenfüllgrad, vergleichsweise geringere Schädigungen auftreten. Dies entspricht dem, was anhand der Gleichung für den Kristallisationsdruck und des Einflusses der Salzzusammensetzung erwartet wurde. Trotz hoher Übersättigungen sind die resultierenden Drücke bei Hydratsalzen im Vergleich zu wasserfreien Salzen geringer und damit auch der resultierende Schaden. Bei den wasserfreien Salzen sind unterschiedliche molare Volumina zu beachten. Je kleiner diese sind, desto größer wird der Kristallisationsdruck bei gleicher Übersättigung.^[9] Folglich müsste Natriumchlorid einen geringeren Grad der Übersättigung erreichen, um bei gleichen Porenfüllungen einen Druck wie Natriumnitrat oder Kaliumnitrat hervorzurufen. Natriumnitrat führt bei gleicher Füllung der Poren zu einem stärkeren Substanzverlust als Kaliumnitrat, die Lösungen müssen für den folglich höheren Druck aber aufgrund des geringeren molaren Volumens weniger stark übersättigen. Bezüglich des Bariumnitrats legen die hier gezeigten Werte, relativ gesehen, bei gleichen Porenfüllgraden eine stärkere Massenabnahme als bei allen anderen untersuchten Salzen nahe, wofür eine stärkere Übersättigung erforderlich wäre als bei den anderen Salzen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass hier von einer gleichmäßigen Porenfüllung im gesamten Stein ausgegangen wird und es sich somit um eine vereinfachte Interpretation handelt. Unterschiedliche Anreicherungen für verschiedene Salze können ebenfalls zu einem stärkeren oder schwächeren Schadensausmaß beitragen.

Die massiven Schädigungen, die durch Auflösung des Salzes und anschließende Kristallisation aus einer im Zuge der Trocknung übersättigenden Lösung bei Zyklen mit KNO_3 , NaNO_3 und NaCl beobachtet wurden, sind verglichen mit anderen Arbeiten womöglich unerwartet. Auch wenn für KNO_3 und NaNO_3 keine derart ausführlichen Studien wie für NaCl vorliegen, ist ein ähnliches Verhalten anzunehmen. Wie bereits in den Kapiteln 2.7.2 und 8.1.4 erläutert wurde, wurde im Vergleich zu anderen Arbeiten^{[85],[398]} eine deutlich geringere Wassermenge für die Befeuchtung verwendet, was die Bildung von Subfloreszenzen begünstigt.^{[38]-[41],[86]} Ein Vergleich der Salze, bei denen ein Auflösungs-/Rekristallisationsmechanismus zu berücksichtigen ist, wurde bereits im Kapitel 2.7.1 dargestellt.

8.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Schädigungsversuche

Bei den Schädigungsversuchen sind die Nitratsalze mit und ohne weitere Hydratphasen zu unterscheiden. Wasserfreie Nitratsalze verhielten sich hinsichtlich der Schädigung weitestgehend ähnlich. Die Ausnahme bildet der Salzsprengtest mit KNO_3 , bei dem ein weiteres metastabiles Polymorph beteiligt zu sein scheint. In Salzsprengtests zeigten sich teilweise starke Schäden bei Proben, die bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden. Eine Trocknung bei Raumtemperatur führte vorwiegend zu Krustenbildung und geringeren Schäden. In Befeuchtungs-/Trocknungszyklen zeigten sich mit dem Salzgehalt zunehmende Massenverluste. Als wichtiger Prozess erwies sich das Auflösen von zementierend wirkendem Salz bei Zugabe größerer Wassermengen, in dessen Zuge es zum Verlust oberflächlicher Substanzpartikel kam. Die Beobachtungen und Schadensbilder sind mit denen der Zyklen mit Natriumchlorid vergleichbar, was aufgrund des entsprechenden Schadensmechanismus mit der Kristallisation aus einer im Zuge der Eindunstung übersättigten Lösung zu erwarten war. Verglichen mit weiteren Arbeiten zur Schädigung durch Natriumchlorid wurden hingegen abweichende Ergebnisse, und zwar deutliche Schäden, beobachtet. Die in dieser Arbeit geringe verwendete Wassermenge bei der Befeuchtung führt zu stärker konzentrierten Lösungen mit erhöhter Viskosität und damit zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Salzlösung in den Proben, so dass vermehrt schädigendere Subfloreszenzen gebildet werden können. Diese Beobachtung unterstreicht die Notwendigkeit des Vergleichs und der genauen Angabe der experimentellen Bedingungen verschiedener Arbeiten, wenn das Schadenspotenzial unterschiedlicher Salze verglichen werden soll.

Nitratsalze mit mehreren Hydratstufen zeigten wie erwartet eine stärkere Schädigung, auch während der Befeuchtung. Der ablaufende Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus entspricht dem bei Natriumsulfat-Zyklen auftretenden Mechanismus. Dass die Schäden mit Natriumsulfat stärker ausfallen als mit Calcium- und Magnesiumnitrat, kann auf die Kinetik der Thenardit-Auflösung und der erleichterten und dadurch vermehrten Bildung von Thenardit (oder Phase III) zurückgeführt werden. Bei hohen Trocknungstemperaturen kommen das mögliche Schmelzen des Calciumnitrats und die Zersetzung des Magnesiumnitrats als schadensvermindernde Aspekte hinzu; beides ist beim Natriumsulfat nicht zutreffend.

Bei gleicher Porenfüllung zeigten sich die wasserfreien Salze als stärker schädigend als die Hydratsalze. Das mag einerseits die Relevanz von Kalium-, Natrium- und ebenfalls Bariumnitrat hervorheben, andererseits muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden, dass im Falle der voluminösen Hydratsalze bereits geringere Mengen an Ionen zu deutlich stärker gefüllten Poren führen.

In beiden Schädigungstests erwiesen sich die Nitratsalze also potenziell bauschädigend und das bereits bei sehr geringen Salzgehalten. Demnach sind nicht nur sehr hohe und dadurch für reale Objekte oft unrealistische Salzgehalte dazu in der Lage, Schäden hervorzurufen. Bei geringen

Beladungen werden lediglich mehr Zyklen benötigt, bis merkbare Schäden auftreten. In Bezug auf reale Objekte sind die Bedingungen der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen trotz der teilweise hohen Salzgehalte realistischer als die Salzsprengtests. Darüber hinaus zeigte sich die Relevanz des Eintrags großer Wassermengen, die die zementierende Wirkung^[38] von Salzkristallen auf ein geschwächtes Material aufheben. Auch wenn $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erst unter sehr trockenen Bedingungen auskristallisieren und ihre Dehydratation unter realen Bedingungen meistens nicht zu erwarten ist, sind vor allem die wasserfreien Nitrate mit deutlich höheren Deliqueszenzfeuchten im Bereich der Bauwerksschädigung unbedingt zu berücksichtigen.

8.2 Übersättigung

Auf den folgenden Seiten werden zunächst die in Kühl- und Verdunstungsexperimenten ermittelten kritischen Übersättigungen für die einzelnen Salzlösungen und später für die untersuchten Salzmischungen getrennt vorgestellt. Ferner werden die Ergebnisse aus den verschiedenen Versuchen verglichen, und die Relevanz für die Materialschädigung über die Berechnung des Kristallisationsdrucks diskutiert. Letztlich erfolgt ein Vergleich der Lösungen der einzelnen Salze untereinander sowie der Salze in den Mischungen.

Bevor die Ergebnisse hinsichtlich der Übersättigung der Salzlösungen diskutiert werden, soll zunächst noch auf einige Aspekte hingewiesen werden. In den Experimenten erfolgte die Bestimmung der kritischen Übersättigung, somit der maximal vor der Kristallisation erreichbaren. Folglich sind die ermittelten Übersättigungen und damit auch die daraus berechneten Kristallisationsdrücke nur zu Beginn der Kristallisation wirksam und verringern sich mit dem Kristallwachstum (je nach Kristallwachstumsgeschwindigkeit) schnell,^{[9],[113],[249]} da die im Zuge der Kristallisation vorliegende Übersättigung keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Bei Lösungen im porösen Träger bedeutet das, dass eine geringere Übersättigung vorliegt, wenn der Kristall die Porenwand erreicht und der Kristallisationsdruck auf das Material wirken kann. Naillon et al. untersuchten die Auswirkungen der Wachstumskinetik und Ionendiffusion zur wachsenden Kristallfläche auf die Übersättigung für die Kristallisation in einer Pore mittels numerischer Simulation. Die Ergebnisse zeigen, dass hohe Kristallisationsdrücke bei einem langsamen Kristallwachstum und schneller Diffusion erwartet werden.^[124] Die Wahrscheinlichkeit für eine hohe Übersättigung zu dem Zeitpunkt, an dem der Kristall die Porenwand erreicht, steigt mit der Übersättigung beim Einsetzen der Kristallisation. Zudem hat der Porenfüllgrad einen maßgeblichen Einfluss auf den effektiv wirksamen Druck, und eine ausreichende Porenfüllung ist für eine Schädigung notwendig.^{[10],[70],[75],[76]} Des Weiteren ist vielmehr eine gewisse Streuung als eine gute Reproduzierbarkeit der Messwerte zu erwarten, da die Übersättigung und damit auch die Breite des metastabilen Bereichs von kinetischen Einflüssen bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.4).

Im Rahmen der kalorimetrischen Messungen wurden Lösungen des Kaliumnitrats am ausführlichsten untersucht, so dass viele Abhängigkeiten, Mehrfachbestimmungen und Lösungskonzentrationen anhand dieses Systems betrachtet wurden. Eine gravimetrische Verfolgung der Verdunstung und Bestimmung der Übersättigung bis zur Kristallisation setzt voraus, dass mit Einsetzen der Kristallisation eine Änderung in der zeitlichen Massenabgabe zu verzeichnen ist. Wie später erläutert wird, hat dies zur Folge, dass nur Lösungen des Magnesium- und exemplarisch des Calciumnitrats auf diese Weise analysiert werden konnten.

8.2.1 Kaliumnitrat

Übersättigung durch Kühlung:

Ein typisches Ergebnis einer kalorimetrischen Untersuchung mit einer Kaliumnitrat-Lösung ($m = 3.75 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, filtriert, $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) ist in Abb. 8-39 gezeigt. Während des Abkühlens (blaue Kurve) können zwei getrennte Signale beobachtet werden, wobei das erste und kleinere (1) der Kristallisation von Kaliumnitrat zugesprochen wird und das zweite (2) dem Gefrieren des eutektischen Gemischs (Konzentration des Eutektikums $m_{\text{eu}} = 1.14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [15]). Kommt es zur Kristallisation des Salzes, kristallisiert so viel Salz aus, dass im Anschluss eine aus thermodynamischer Sicht gesättigte Lösung vorliegt (vgl. Kapitel 2.4). Folglich kristallisieren auch nach dem vermeintlichen Ende des Signals (1) immer noch kleine Salzmengen aus, so dass die Lösungszusammensetzung fortan dem Verlauf der Löslichkeitskurve folgt. Bevor das Eutektikum gefriert, kommt es auch in Bezug auf dieses zu einer Unterkühlung. Bedingt wird dies vermutlich durch das, trotz des Vorliegens von KNO_3 -Kristallen, Fehlen von Kristallisationskeimen für die Eiskristallisation. Beim anschließenden Aufheizen (rote Kurve) kann nur ein Signal (3) beobachtet werden, welches dem Schmelzen des Eutektikums zugeordnet wird (thermodynamisch berechneter Schmelzpunkt: $T_m = -2.81 \text{ °C}$).^[15] Für die im Zuge der Arbeit untersuchte Übersättigung ist lediglich das Verhalten der Lösung beim Abkühlen relevant, so dass das anschließende Heizen nur noch vereinzelt für Interpretationsansätze betrachtet werden soll.

Zunächst wurden mögliche Einflussfaktoren auf die Übersättigung anhand reiner Lösungen untersucht. In Abb. 8-40 sind die Wärmeflusskurven für Lösungen verschiedener Konzentration (filtriert, $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) gegenübergestellt. Erkennbar ist, dass die Kristallisationstemperatur mit der Konzentration und somit mit der Sättigungstemperatur der Lösung abnimmt. Werden die Kristallisationstemperaturen von Messungen mit Lösungen verschiedener Konzentrationen (unfiltriert und filtriert, 0.1 und $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) im Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ abgebildet (Abb. 8-41), wird diese Abhängigkeit ebenfalls deutlich. Zudem ist erkennbar, dass im Falle von filtrierten Lösungen in der Regel geringere Kristallisationstemperaturen ermittelt wurden. Dies zeigt den Einfluss von Kristallisationskeimen auf die erreichbare Unterkühlung. Durch Filtration wurden diese entfernt, so dass höhere Übersättigungen erreicht werden konnten. Die Messung filtrierter Lösungen ergab außerdem eine bessere Reproduzierbarkeit, was verdeutlicht, dass Kristallisationskeime und deren Größe in unfiltrierten Lösungen einer zufälligen Verteilung unterliegen. Bei sehr geringen Konzentrationen ist der Unterschied zwischen filtrierten und unfiltrierten Lösungen geringer, was auf eine geringere Dichte an Kristallisationskeimen in Folge der stärkeren Verdünnung zurückzuführen ist.

Um die Breite des metastabilen Bereichs zu verdeutlichen, wurden die jeweils niedrigsten Kristallisationstemperaturen zu den jeweiligen Konzentrationen mithilfe einer exponentiellen Fitfunktion angepasst (rote Kurve). Die Breite gilt nur für die in diesen Versuchen eingesetzten

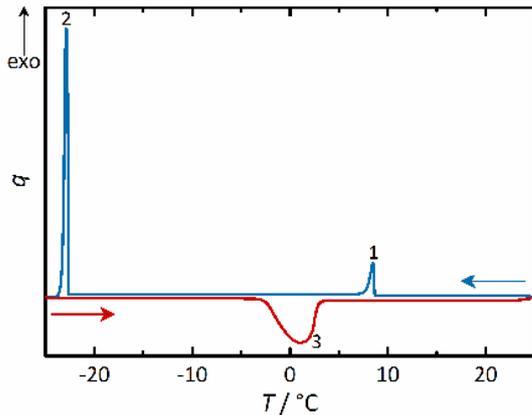


Abb. 8-39: Typischer Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit einer KNO_3 -Lösung ($m = 3.75 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, filtriert, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

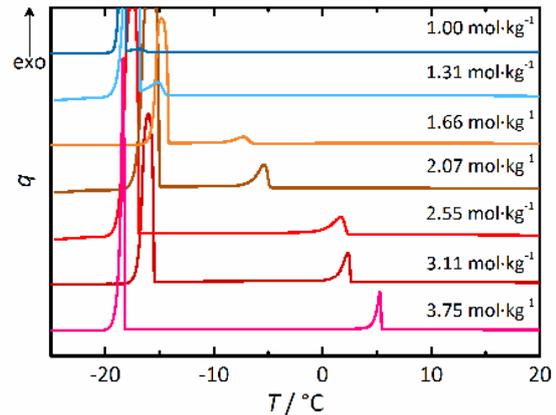


Abb. 8-40: Vergleich der Ergebnisse kalorimetrischer Messungen (Kühlung) unterschiedlich konzentrierter KNO_3 -Lösungen (filtriert, $r_K = 0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

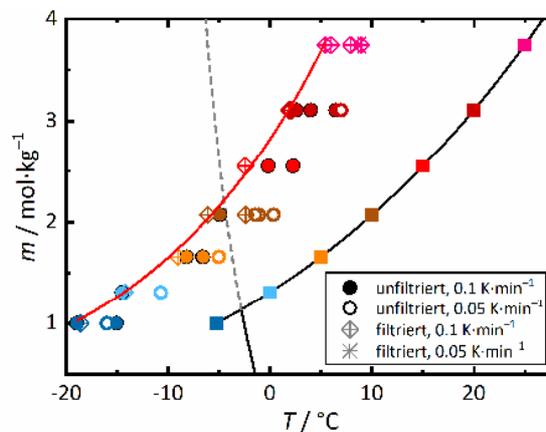


Abb. 8-41: Für Messungen mit KNO_3 -Lösungen detektierte Kristallisationstemperaturen im Löslichkeitsdiagramm mit einem exponentiellen Fit zur Visualisierung der Breite des metastabilen Bereichs (rote Kurve) und dem Verlauf der metastabilen Gefrierkurve (gestrichelte graue Kurve).

Bedingungen und würde bei abweichenden Kühlraten und Messbedingungen anders verlaufen. Außerdem soll die Fitfunktion, trotz der guten Wiedergabe der experimentellen Daten, nur dazu dienen, den Verlauf der Zone zu verdeutlichen, und nicht dazu, den weiteren Verlauf hinzu nicht untersuchten Lösungskonzentrationen zu extrapolieren.

Ein weiterer Einfluss auf die erreichbare Kristallisationstemperatur ist die Kühlrate – je geringer diese ist, desto höher ist die detektierte Kristallisationstemperatur^{u.a.[106],[170]} und desto schmaler das Signal. Da bei höheren Raten die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung überschritten wird, resultieren breitere Signale, und die tatsächliche Kristallisationstemperatur wird zu schnell übergangen, so dass sich die erfasste Temperatur zu niedrigeren Werten verschiebt. Letztlich handelt es sich bei der Signalverbreiterung also um ein experimentelles Artefakt. Verdeutlicht wird das in Abb. 8-42, in der die Messungen filtrierter Lösungen mit $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit verschiedenen Kühlraten gegenübergestellt sind. Werden die bei verschiedenen Kühlraten detektierten Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit der Rate aufgetragen (Abb. 8-43), so zeigt sich eine durch eine lineare Anpassung gut wiederzugebende Abhängigkeit ($R^2 = 0.96818$). Dies ermöglicht auch die Extrapolation der Kristallisationstemperatur zu sehr geringen oder unendlich langsamen

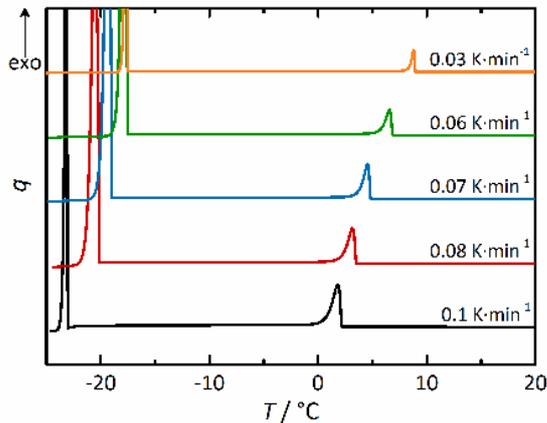


Abb. 8-42: Einfluss der Kühlrate auf T_{cr} für KNO_3 -Lösungen ($m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, filtriert).

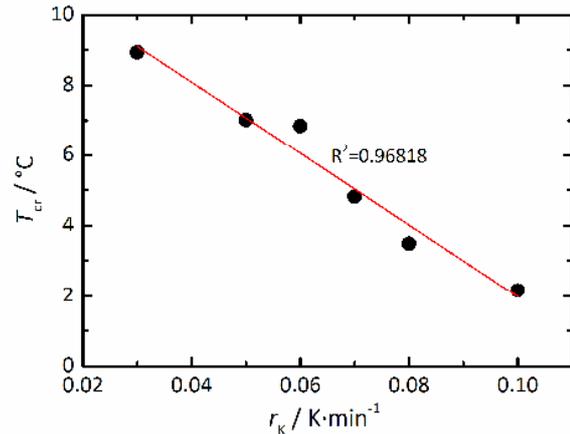


Abb. 8-43: Auftragung von T_{cr} der in Abb. 8-42 gezeigten Messungen gegen die Kühlrate r_K mit linearem Fit.

Kühlraten. Der Schnittpunkt mit der y-Achse liegt bei $12.2 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass auch bei minimaler Rate eine Übersättigung von 1.29 erreicht werden würde.

Der Fokus auf die vorwiegend verwendeten Kühlraten von 0.1 und $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ wurde bei Messungen der Nitrat-Lösungen nicht willkürlich festgelegt. Um möglichst reale Kühlraten zu simulieren, wie sie auch an Objekten vorliegen können, die mit dem Außenklima in Kontakt stehen, wurde das durchschnittliche Klima der Stadt Hamburg betrachtet.^[399] Aus Daten für ein aus den Jahren 1988 bis 2007 gemitteltes, durchschnittliches Jahr wurden maximale Kühlraten von $0.06 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Januar und $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Juli ermittelt, so dass die Kühlraten in den Versuchen an diese angelehnt wurden. Abb. 8-44 zeigt hierzu die stündlichen klimatischen Änderungen in diesen Monaten zusammen mit Änderungen die einer Rate von 0.1 beziehungsweise $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entsprechen.

Zuletzt wurde auch der Einfluss der Probenmenge mit filtrierten Lösungen mit $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ untersucht (Abb. 8-45). Es zeigte sich, dass bei Volumina unterhalb von 1.0 mL merkbar höhere Kristallisationstemperaturen resultieren, womöglich aufgrund eines geringeren Wärmetransports. Bei größeren Volumina sind alle Signale in einem vergleichbaren Bereich, auch wenn eine gewisse Streuung zu beobachten ist, auf die später vertieft eingegangen wird. Bei den Messungen

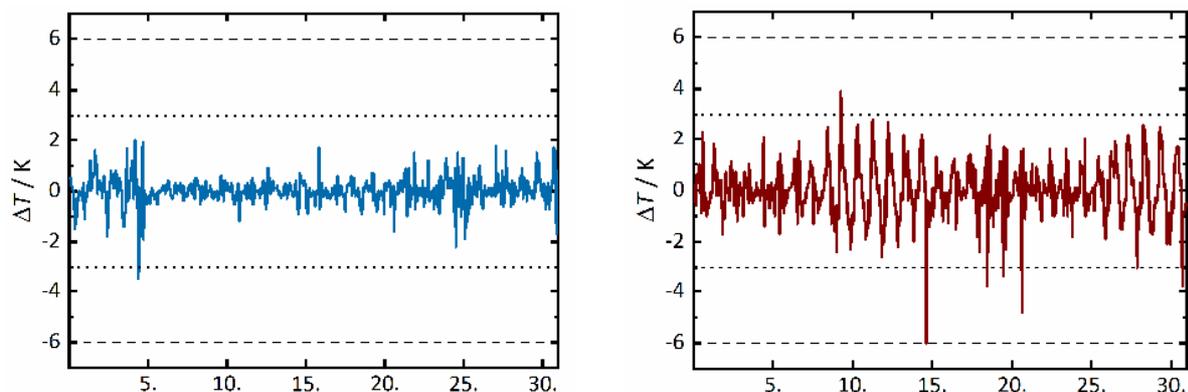


Abb. 8-44: Stündliche Änderung des Klimas im Januar (links) und im Juli (rechts) eines durchschnittlichen Jahres in Hamburg (1988 – 2007). Gestrichelte und gepunktete Linien entsprechen einer Änderung von 0.1 beziehungsweise $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

wurden im Falle des Kaliumnitrats folglich vorwiegend Lösungsvolumina von 1.0 bis 1.5 mL verwendet.

In je einer Messung mit Lösungen der Konzentrationen 3.75 , 3.11 und $2.55 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (die letzteren beiden filtriert) wurden während des Kühlens drei anstelle der erwarteten zwei Signale beobachtet. Ein Beispiel dieses Verlaufs zeigt Abb. 8-46. Es wird davon ausgegangen, dass es hier zunächst zur Kristallisation des metastabilen $\gamma\text{-KNO}_3$ gekommen ist, welches daraufhin zusammen mit der Kristallisation des $\alpha\text{-KNO}_3$ in dieses umgewandelt wurde. Damit wäre die Kristallisationsabfolge mit den Beobachtungen einiger Raman-Untersuchungen von Tropfenkristallisationen (Kapitel 8.1.1) vergleichbar. Da die γ -Phase eine etwas höhere Löslichkeit aufweist als $\alpha\text{-KNO}_3$,^[150] resultiert eine geringere Sättigungstemperatur für die jeweilige Konzentration und ein geringerer Grad der Unterkühlung. Da, wie aus Abb. 2-8 hervorgeht, die Unterschiede der Löslichkeiten mit abnehmender Temperatur kleiner werden, und $\gamma\text{-KNO}_3$ nicht im verwendeten Modell berücksichtigt wird, wurden bei diesen Messungen lediglich die Übersättigungen in Bezug auf $\alpha\text{-KNO}_3$ berechnet. Den Verlauf in Abb. 2-8 betrachtend, kann sogar vermutet werden, dass sich die Löslichkeit der metastabilen Phase bei geringen Temperaturen kaum noch von der der stabilen Phase unterscheidet. Dann wären auch die Übersättigungen der beiden Polymorphe vergleichbar.

Werden die im Zuge der Kalorimeter-Messungen detektierten Kristallisationstemperaturen in Form der Übersättigung und des daraus berechneten Kristallisationsdrucks dargestellt, zu sehen in Abb. 8-47, zeigt sich trotz der Streuung der Werte, dass diese mit abnehmender Konzentration zuzunehmen scheinen. Da es sich um reine Lösungen handelt, hat der resultierende Kristallisationsdruck, der laut der Berechnungen zwischen 18.1 und 38.1 MPa liegt, hier zwar noch keine Aussagekraft über das Schadenspotenzial im porösen Material, er würde die Zugspannung der verwendeten Steinmaterialien aber überschreiten. Die minimale und maximale Zugspannung dieser Materialien ist in Abb. 8-47 als Vergleich dargestellt.

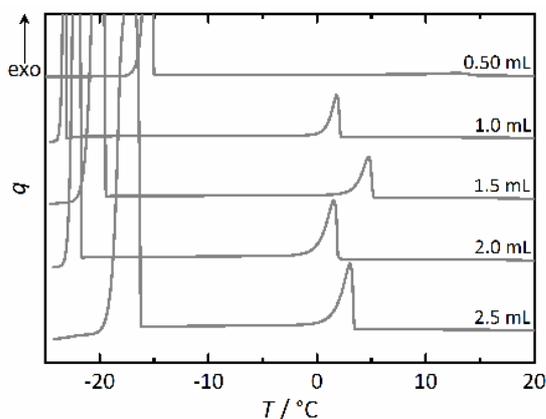


Abb. 8-45: Einfluss des Probenvolumens auf T_{cr} in KNO_3 -Lösungen (filtriert, $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

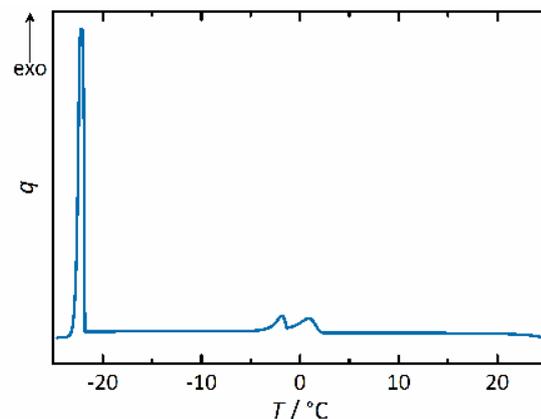


Abb. 8-46: Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, filtriert) mit drei exothermen Signalen.

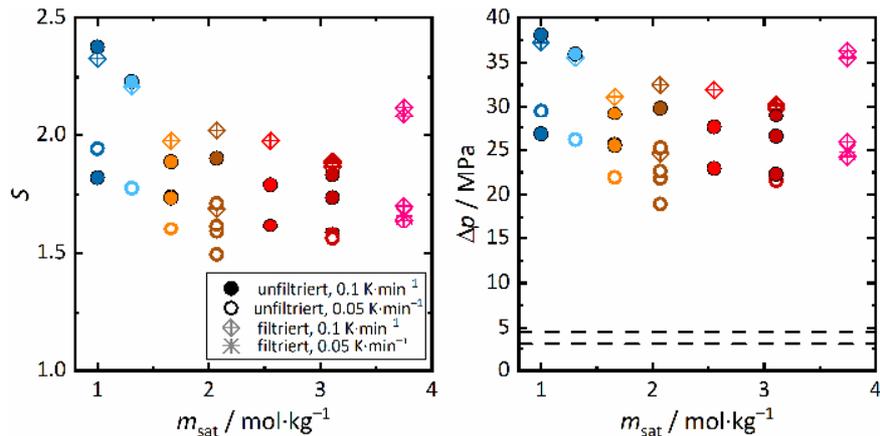


Abb. 8-47: Aus T_{cr} berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für KNO_3 -Lösungen. Gestrichelte Linien im rechten Diagramm zeigen die minimale und maximale Zugspannung der in dieser Arbeit verwendeten Steinmaterialien.

Es wurde eingangs bereits erwähnt, dass auch vor dem Gefrieren des Eutektikums eine erneute Übersättigung erfolgt, erkennbar an der Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Schmelzsignal (Letzteres ist ein dem Gleichgewicht folgender Prozess). Darüber hinaus wird aus Abb. 8-41, in der zur besseren Visualisierung auch die metastabile Gefrierkurve dargestellt ist, ersichtlich, dass bei Lösungskonzentrationen $< 1.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (und teilweise auch $< 2.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) auch Eis anstelle von KNO_3 als erste Phase auskristallisieren könnte, da die Lösungen bei der Onset-Temperatur auch in Bezug auf Eis übersättigt sind.

Es ist möglich, die an der Onset-Temperatur des Gefriersignals in Bezug auf Eis vorliegende Übersättigung zu berechnen. Auch bei dem Gefrieren von Eis kann es zur Materialschädigung, der Frostschädigung, kommen. Letztendlich ist es auch hier der Kristallisationsdruck, der beim Gefrieren von Eis das Materialgefüge belastet, so dass eine stärkere Eisübersättigung auch in einem höheren Kristallisationsdruck resultiert.^[3] Die Berechnung der Übersättigung und des Kristallisationsdrucks erfolgt für Eis analog zu der für die Salzlösungen, die Übersättigung ist hier jedoch als Quotient $a_w \cdot a_{w,Eis}^{-1}$ definiert, somit als Quotient der Wasseraktivität der unterkühlten Lösung bei T_{on} und der einer bei T_{on} gesättigten Lösung. Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Lösung in diesem Fall im Gleichgewicht mit Eis und nicht mit Wasserdampf befindet. Die Gleichung für den Kristallisationsdruck ändert sich leicht, so dass sich der in Gl. 8-1 angegebene Ausdruck mit dem molaren Volumen von Eis ($19.65 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)^[400] ergibt.^[3] Hierbei gilt, dass die Wasseraktivität einer in Bezug auf Eis gesättigten Lösung $a_{w,Eis}$ der Gleichgewichtskonstante für die Eisbildung K_{Eis} entspricht

$$\Delta p = \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{a_w}{a_{w,Eis}} \right). \quad \text{Gl. 8-1}$$

Die Eisübersättigung wurde exemplarisch für reine KNO_3 -Lösungen betrachtet. Für die teilweise sehr geringen Onset-Temperaturen ergeben sich mit der Konzentration des Eutektikums

Übersättigungen von bis zu 1.22 (bei $T_{on} = -23.0\text{ °C}$) in Bezug auf Eis. Damit ergibt sich für die Gefrierpunkte des Eutektikums ein maximaler Druck von 21.3 MPa, so dass die Eisbildung somit theoretisch auch einen erheblichen Schadensbeitrag leisten könnte. Die mögliche Frostschädigung kann beispielsweise bei Außenmauerwerk eine Rolle spielen; es ist aber auch hier zu beachten, dass das Gefrieren von Eis im porösen Material durch vorliegende Keime ebenfalls früher, bei weniger starker Unterkühlung, einsetzen wird. Zudem ist es vom vorliegenden Salzsysteem beziehungsweise dem Gefrierpunkt des Eutektikums abhängig, ab welchen Temperaturen eine Übersättigung in Bezug auf Eis vorliegt. Relevanz hätte dies natürlich nur, wenn entsprechend geringe Temperaturen für das Objekt überhaupt realistisch sind.

In den drei untersuchten Steinmaterialien und den Glasfritten wurden höhere Kristallisationstemperaturen ermittelt als in den reinen Lösungen. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da das poröse Material ausreichend Keimbildungsstellen enthält, so dass eine heterogene Nukleation erfolgt, für die die Energiebarriere herabgesetzt ist. In Abb. 8-48, die jeweils eine Messung einer KNO_3 -Lösung mit $m = 3.11\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ in den vier makroporösen Materialien und einer filtrierten, reinen Lösung zeigt, ist ferner zu erkennen, dass die Signale der Salzkristallisation breiter und teilweise unregelmäßig sind. Es ist möglich, dass die Breite der Signale auf eine gewisse Inhomogenität des Materials zurückzuführen ist. So ist anzunehmen, dass die Nukleation nicht simultan im gesamten Porenvolumen einsetzt, sondern sukzessive in verschiedenen Bereichen. Folglich haben die Konnektivität der Poren, die Tortuosität des Materials sowie die Viskosität der Lösungen einen Einfluss auf die Signalbreite. Diese Argumentation ist nicht gleichbedeutend damit, dass die Porengrößenverteilung einen direkten Einfluss auf die Signalbreite hat. Es leuchtet aber beispielsweise ein, dass ein ungeordnetes, natürliches Material eine höhere Tortuosität aufweist als ein synthetisches Material mit geordneter Porenstruktur. Damit konform ist die Beobachtung, dass in den synthetischen und somit homogeneren Glasfritten (Abb. 5-1) die schmalsten Signale detektiert wurden (Abb. 8-48).

Werden die Kristallisationstemperaturen von Lösungen in den vier verschiedenen Materialien verglichen, zu sehen in Abb. 8-49, wird deutlich, dass sich die Werte nur geringfügig unterscheiden. In der Abbildung ist als Vergleich auch der für die reinen Lösungen ermittelte metastabile Bereich aufgetragen, so dass die überwiegend höheren Kristallisationstemperaturen im porösen Träger deutlich werden. Die Übersättigungen und letztlich auch die daraus berechneten Kristallisationsdrücke (Abb. 8-50) nehmen, wie auch bei den reinen Lösungen, tendenziell mit abnehmender Konzentration zu. Zudem überschreiten die Drücke in allen Fällen die Zugfestigkeiten der verwendeten Materialien. Im Falle der Kristallisation von Kaliumnitrat wird aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse in den vier makroporösen Materialien angenommen, dass lediglich die Anwesenheit von Keimbildungsorten von Bedeutung ist, ihre Beschaffenheit hinsichtlich mineralischer Zusammensetzung oder Inhomogenität jedoch irrelevant (ein möglicher Einfluss der Porengröße ist

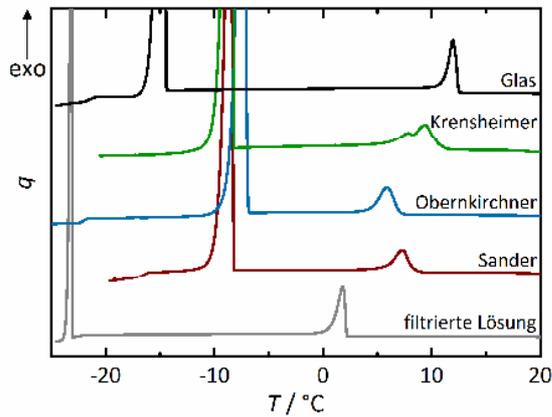


Abb. 8-48: Vergleiche kalorimetrischer Messungen einer KNO_3 -Lösung ($m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in vier verschiedenen makroporösen Materialien beziehungsweise ohne Träger ($r_K = 0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, filtriert).

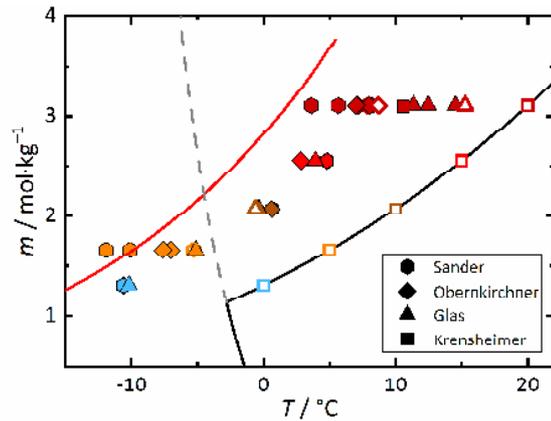


Abb. 8-49: Detektierte T_{cr} für KNO_3 -Lösungen in makroporösen Materialien, eingetragen im Löslichkeitsdiagramm. Gefüllte Symbole: $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, leere Symbole: $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Rote Linie: Breite des metastabilen Bereichs aus Abb. 8-41; graue gestrichelte Linie: metastabile Gefrierkurve.

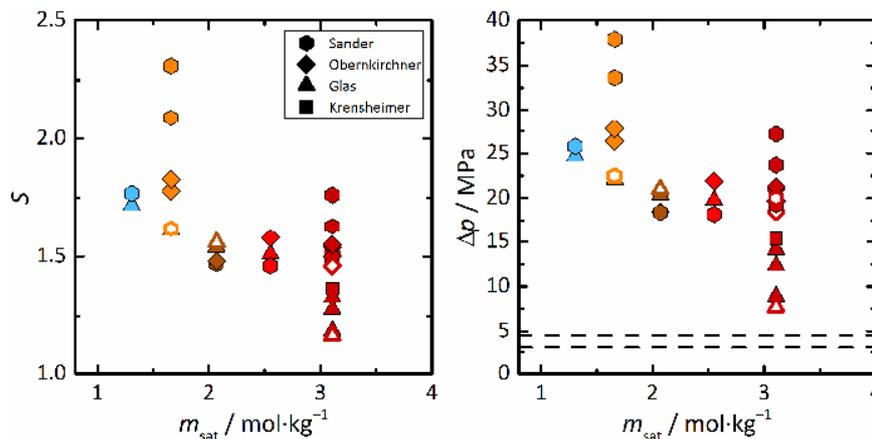


Abb. 8-50: Aus T_{cr} berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für KNO_3 -Lösungen im makroporösen Material. Gefüllte Symbole: $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, leere Symbole: $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Gestrichelte Linien im rechten Diagramm zeigen die minimale und maximale Zugspannung der verwendeten Steinmaterialien.

in den makroporösen Materialien nicht zu erwarten). Damit konform ist auch die Beobachtung, dass die Übersättigung von unfiltrierten Lösungen (Abb. 8-47) teilweise im gleichen Bereich der Werte für Lösungen im porösen Material liegen. Ein vergleichbarer Einfluss von Kristallisationskeimen ab einer gewissen Größe auf die Übersättigung wie er auch von Nukleationszentren im porösen Material ausgeht, ist hierbei nicht verwunderlich. Diese Aussage gilt nur für poröse Materialien mit Porengrößen im Größenbereich dieser vier Materialien, wie es später noch anhand einer Messung mit einem Material mit Poren im Nanometerbereich verdeutlicht wird.

Im porösen Material spielt der Kristallisationsdruck eine wichtige Rolle für die mögliche Materialschädigung. Im Folgenden sollen die aus der Übersättigung berechneten Kristallisationsdrücke näherungsweise auf eine mögliche Schädigung im Rahmen von Befeuchtungs-/Trocknungszyklen übertragen werden. Dabei ist zu beachten, dass die hier während der Kühlung erreichte Übersättigung von der abweichen kann, die während der Verdunstung erreicht wird, worauf später weiter eingegangen wird. Allerdings ist es nur mittels Kalorimetrie möglich, eine realistische heterogene

Übersättigung im porösen Material zu erfassen, so dass diese Näherung an dieser Stelle diskutiert werden soll.

Die berechneten Kristallisationsdrücke übersteigen alle die Zugfestigkeiten der Steinmaterialien. Bei diesen Kristallisationsdrücken ist zusätzlich zu der nur kurz anhaltenden und im Zuge der Kristallisation abgebauten Übersättigung auch zu beachten, dass die Poren des Materials nicht vollständig mit Salz gefüllt sind, der effektive Stress (Gl. 2-11) also geringer ist. Eine Porenfüllung mit KNO_3 von 100 % im Sander Sandstein würde einem Salzgehalt von $165 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ entsprechen. Werden vergleichend die Ergebnisse und Beobachtungen aus den Befeuchtungs-/Trocknungsexperimenten aus Kapitel 8.1.1 herangezogen, zeigt sich, dass die Porenfüllung für den Prüfkörper mit dem höchsten Salzgehalt ($54.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) nur 27.7 % entspricht. Wird der Biot-Koeffizient näherungsweise vernachlässigt, ergibt sich für diesen Stein ein effektiver Stress von 5.54 MPa, wenn der, anhand des Ergebnisses einer kalorimetrischen Messung einer KNO_3 -Lösung im Sander Sandstein, berechnete Kristallisationsdruck als Ausgangswert verwendet wird ($m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $S = 1.51$, $\Delta p = 20.0 \text{ MPa}$).

Mit den Zugfestigkeiten des feuchten Sander Sandsteins ergibt sich ein Mindestwert für den Porenfüllgrad von 15.8 %, der vorliegen muss, damit eine Materialschädigung durch Kaliumnitrat-Kristallisation theoretisch hervorgerufen werden kann. An dieser Stelle ist zu berücksichtigen, dass diese Berechnung von einer gleichmäßigen Ausfüllung des gesamten Porenvolumens ausgeht. Tatsächlich liegen partiell jedoch deutlich höhere Porenfüllgrade oder eventuell sogar vollständig gefüllte Poren vor, wie bereits in Kapitel 8.1 erläutert wurde, so dass im realen Stein lokal ein erhöhter effektiver Stress wirken kann als er anhand des durchschnittlichen Porenfüllgrades berechnet wurde. Es muss auch angemerkt werden, dass diese Berechnungen von der kritischen Übersättigung ausgehen. Der Wert von S ist jedoch geringer, wenn der Kristall eine ausreichende Größe erreicht hat, um die Porenwand zu berühren. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse dieser Betrachtung mit den Ergebnissen aus Kapitel 8.1.6 dahingehend konform, dass die Verläufe der Massenabnahme und die Rauheitskennwerte in Abhängigkeit von ϕ_a bei Porenfüllgraden $> 15 \%$ deutlich abfallen beziehungsweise ansteigen (s. Abb. 8–38).

Trotz der erwarteten Streuung ist die Reproduzierbarkeit der Übersättigung bei Kühlung für Kaliumnitrat-Lösungen sehr gut. Eine gewisse Streuung und eine damit einhergehende, nicht exakte Reproduzierbarkeit der Messungen ist aufgrund der Abhängigkeit von kinetischen Einflüssen und dem stochastischen Charakter des Prozesses der Übersättigung zu erwarten.^[94] Mit maximalen Übersättigungen von 2.38 für reine Lösungen und 2.31 im porösen Material wurden mit den verwendeten Versuchsbedingungen hohe Werte erreicht, die, bei ausreichend hohen Porenfüllgraden im Material, zu ebenfalls hohen Kristallisationsdrücken führen würden. Verglichen mit anderen Literaturwerten, die für Kühlexperimente mit KNO_3 angegeben wurden, liegen die erhaltenen Daten in einem vergleichbaren Bereich^{[150],[173],[175],[176]} (vgl. Tab. 2-1), wobei gewisse

Abweichungen auf unterschiedliche Versuchsbedingungen und gegebenenfalls Materialien zurückzuführen sind.

Anhand der Wärmemengen der Signale aus kalorimetrischen Messungen wurde die Kristallisationsenthalpie des Kaliumnitrats abgeschätzt. Bei einer Berechnung der auskristallisierten Salzmenge bis zur Sättigungskonzentration bei der Offset-Temperatur des Kristallisationssignals ergab sich zunächst eine große Streuung der Werte. Dies deutet auf die Problematik der Bestimmung von Kristallisationswärmen aus den kalorimetrischen Messungen hin. Da es sich um dynamische Messungen handelt, ist die Salzkristallisation beim Erreichen von T_{off} nicht abgeschlossen. Zudem geht der Wert von T_{off} , je nach Signalform, nicht unbedingt mit dem Ende des integrierten Signals einher. Um eine möglichst genaue Abschätzung zu ermöglichen, wurde sich somit, im Falle von einem oder zwei Signalen der Kristallisation neben dem des Gefrierens des Eutektikums, auf die Sättigungskonzentration bei der Onset-Temperatur des Gefriersignals bezogen. Bei lediglich einem gemeinsamen Signal für die Kristallisation und das Gefrieren erübrigte sich dies, da ohnehin zunächst die dem Gefrieren von Eis zuzusprechende Wärmemenge abgezogen wurde und die gesamte in der Probe enthaltene Salzmenge auskristallisierte. Für die reinen und in den vier verschiedenen porösen Materialien enthaltenen Lösungen wurden die in Tab. 8–8 angegebenen Werte für $\Delta_{\text{cr}}H$ berechnet. Zusätzlich ist aufgezeigt, aus wie vielen Messungen die Werte gemittelt wurden. Für Lösungen im Sander Sandstein war eine derartige Auswertung beim Vorliegen von nur einem gemeinsamen Signal für Kristallisation und Gefrieren nicht möglich, da die berechnete Wärmemenge einen positiven Wert angenommen hätte. Dies war lediglich bei den beiden geringsten Konzentrationen der Fall und ist auf einen nur geringen Beitrag des Salzes zur detektierten Gesamtwärme zurückzuführen. In der Literatur liegen die Werte für $\Delta_{\text{cr}}H$ des Kaliumnitrats zwischen -18.4 und $-22.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,^{[401],[402]} so dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte durchaus mit diesen vergleichbar sind.

Findet die Salzkristallisation in kleineren Poren $< 0.1 \mu\text{m}$ statt, so muss der Einfluss der Krümmung der Kristalle auf die Löslichkeit berücksichtigt werden. Für ihre Nukleation ist eine höhere Energie erforderlich,^[69] so dass mit einer stärkeren Übersättigung zu rechnen ist. Eine exemplarische Messung einer Lösung mit $m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wurde in einem gängigen mesoporösen Material (SBA-15) durchgeführt (Abb. 8-51), wobei der Wärmefluss einen erwarteten anderen Verlauf zeigte als bei den zuvor beschriebenen Messungen. Signal (1) und (2) werden der Kristallisation und dem Gefrieren der Lösung außerhalb der Poren zugeschrieben, Signal (3) hingegen dem Gefrieren der Porenlösung. Somit erfolgt die Kristallisation in den Poren, anders als bei den untersuchten Materialien mit größeren Poren, erst bei geringeren Temperaturen als in der umgebenden Lösung. Für die Porenlösung ergibt sich nur ein einzelnes Signal. Begründet wird dies mit einer Diffusion von Ionen aus der Porenlösung in die umgebende Lösung, deren Konzentration sich im Zuge der Kristallisation verringert und den Ionenfluss nach außen hervorruft. Das

Tab. 8-8: Aus den Wärmemengen der Kalorimeter-Messungen berechnete Kristallisationsenthalpie $\Delta_{cr}H$ mit der Anzahl der Messungen, aus denen der Wert gemittelt wurde und der Gesamtzahl an durchgeführten Messungen.

Probenart	$\Delta_{cr}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Messungen (Gesamtzahl)
Lösung	-19.2 ± 4	42 (42)
Sander	-15.7 ± 2	6 (10)
Obernkirchner	-21.0 ± 7	8 (8)
Glasfritte	-18.2 ± 3	9 (9)
Krensheimer	-22.0	1 (1)

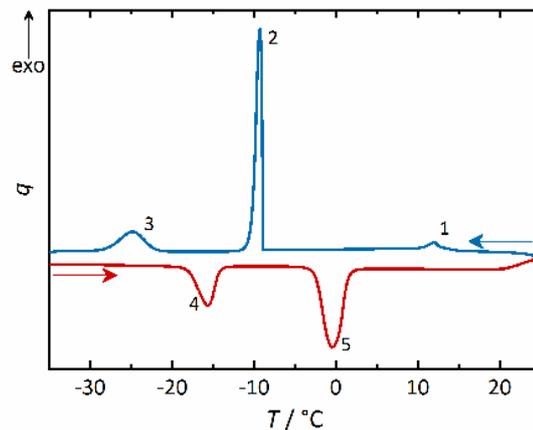


Abb. 8-51: Kalorimetrische Messung einer KNO_3 -Lösung ($m = 3.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in SBA-15, $r_K = 0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

langsame Auslaufen des ersten Signals deutet auch darauf hin, dass das Salz über einen längeren Zeitraum auskristallisiert, da es teilweise durch den Entzug von Ionen aus der Porenlösung gebildet werden kann. Die Porenlösung hingegen verarmt an Ionen, und die Konzentration verschiebt sich hin zu der des Eutektikums.^[403] Die Form von Signal (3) kann auf die Porengrößenverteilung des Materials zurückgeführt werden. Der Schmelzpunkt der Porenlösung (4) gibt die Schmelzpunktniedrigung aufgrund der geringen Porengröße an, der Onset des Schmelzens des Eutektikums (5) entspricht dem thermodynamischen Schmelzpunkt. Da es folglich in den Poren nur zur Kristallisation des Eutektikums kommt, kann auch nur für diese Lösungskonzentration ($m_{eu} = 1.14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) die Übersättigung angegeben werden. Mit $S = 5.10$ (ermittelt mit der Temperatur am Peak-Maximum)^[308] liegt sie erwartungsgemäß oberhalb der Werte in den reinen Lösungen und in Materialien mit größeren Poren. Hinsichtlich der Kristallisation der überschüssigen Lösung außerhalb der Poren zeigt sich, dass aufgrund der durch das SBA-15 gestellten Keimbildungsstellen höhere Kristallisationstemperaturen detektiert wurden als in den reinen Lösungen (vgl. Abb. 8-41).

Übersättigung durch Verdunstung:

Wird neben der Übersättigung, die in einer Salzlösung durch deren Abkühlen provoziert wird und bei der sich die Lösungskonzentration bis zum Einsetzen der Kristallisation nicht verändert, auch die im Zuge der Verdunstung auftretende Übersättigung betrachtet, sind unterschiedliche Werte vorstellbar. Um dies zu untersuchen, wurden zylindrische Kapillaren zwei verschiedener Durchmesser mit filtrierten KNO_3 -Lösungen ($m = 2.07 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, vier große und drei kleine Kapillaren) befüllt und unter dem Lichtmikroskop bis zur Kristallisation betrachtet. Während der Messungen wurde eine Temperatur von $21.5 \pm 0.5 \text{ °C}$ und eine relative Luftfeuchtigkeit von $30.8 \pm 4 \%$ gemessen. Exemplarisch zeigt Abb. 8-52 die letzte Aufnahme einer großen Kapillare ohne Kristalle und die darauffolgende nach 30 Minuten, in der bereits ein Kristall vorliegt.

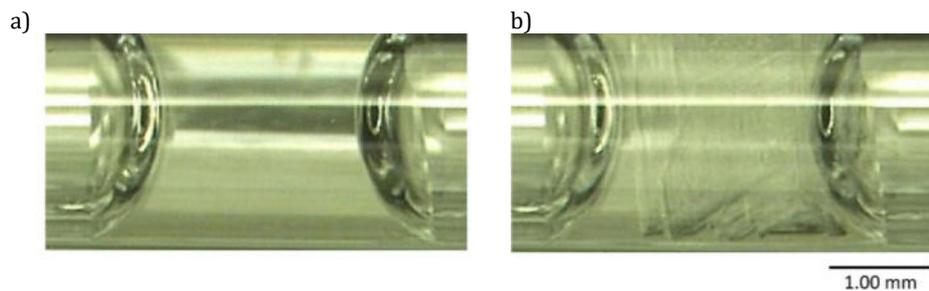


Abb. 8-52: KNO_3 -Lösung ($m = 2.07 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in einer großen Kapillare, a) letzte Aufnahme vor der Kristallisation; b) erstes Bild mit Kristall, $\Delta t = 30$ Minuten.

Durch die Verdunstung von Wasser ändert sich die Lösungskonzentration fortlaufend, und auch Transportprozesse können die Ionenverteilung beeinflussen und so beispielsweise zu Konzentrationsgradienten führen. Dann würde eine erhöhte Konzentration am Meniskus vorliegen, und es würden sich höhere tatsächliche Übersättigungen am Ort der Kristallisation ergeben. Die mit diesen Experimenten erfassbare Übersättigung kann jedoch nur die durchschnittliche Übersättigung in der Kapillare wiedergeben. Um vor der Berechnung der Übersättigung zu überprüfen, ob Konzentrationsgradienten bei den Experimenten zu berücksichtigen sind, wurde die Peclet-Zahl^[122] für jeweils eine große und eine kleine Kapillare mit Gl. 2-13 ermittelt. Für die klimatischen Bedingungen während der Experimente ($\varphi = 32.7 \pm 3 \%$ und $21.9 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $\varphi = 27.9 \pm 3 \%$ und $21.0 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden die Dichten der stetig konzentrierter werdenden Lösungen und deren Sättigungsfeuchten anhand der vorliegenden Gleichungen^{[15],[310],[311]} berechnet. Anhand der Sättigungsfeuchte wurde ε_e berechnet; ε_∞ wurde jeweils für die Mittelwerte von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit während der Messung bestimmt und entsprach 4.45 und $5.34 \text{ mg}_{\text{Wasser}}\cdot\text{g}_{\text{Luft}}^{-1}$. Die ohnehin geringe Konzentrationsabhängigkeit von D_s wurde im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt^[122] und ein konstanter Wert von $1.2\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ^[404] angenommen. Es ist zu berücksichtigen, dass die Verdunstung und damit ein Rückgang des Meniskus für die ausgewerteten Kapillaren nur an einer Seite der Flüssigkeitssäule zu beobachten war.

Es ergaben sich bereits von Beginn des Experiments an Werte von $Pe < 0.80$, kurz vor Einsetzen der Kristallisation lagen die Werte unterhalb 0.1, so dass von einer homogenen Verteilung der Ionen auszugehen ist (Abb. 8-53). Zurückzuführen ist dieses Ergebnis vor allem auf die bei dem Versuch gewählten Dimensionen und Abmessungen, so dass die Verdunstung langsam verläuft und die Diffusion ausreichend schnell ist, um einer Gradientenbildung entgegenzuwirken. Bei einer insgesamt größeren Flüssigkeitssäule und kleinerem Abstand zwischen Meniskus und Kapillarausgang, wäre Pe zu Beginn zunächst > 1 , würde mit Rückzug des Meniskus in das Innere der Kapillare im Zuge der Verdunstung aber auf Werte < 1 abfallen. Im Falle von Kaliumnitrat-Lösungen spielt der Gradient zwischen der sich mit der Konzentration ändernden Sättigungsfeuchte und der Umgebungsfeuchte eine untergeordnete Rolle, da die Sättigungsfeuchte der im Versuch erhaltenen Konzentrationen nicht auf Werte unterhalb von $\varphi = 90 \%$ fällt und der Gradient folglich permanent groß bleibt. Außerdem konnte im zeitlichen Verlauf keine Änderung der

Verdunstungsgeschwindigkeit festgestellt werden, was in einer Auftragung des normierten, abgegebenen Wasservolumens $(V_0 - V_t) \cdot V_0^{-1}$ gegen $t^{0.5}$ in Abb. 8-54 deutlich wird. Folglich führen eine Abnahme des Verhältnisses der Flüssigkeitssäule zur Gesamtlänge der Kapillare und ein geringer werdender Gradient der Luftfeuchtigkeit im Verlauf zu keiner Abnahme der Verdunstungsrate. Es ist zu berücksichtigen, dass der verwendete Wert von D_s für geringere Konzentrationen gilt als die in den Experimenten erreichten. Trotzdem würden auch bei kleineren Diffusionskoeffizienten zwar teilweise anfangs $Pe > 1$ resultieren, noch vor der Kristallisation würden sie aber auch auf $Pe \ll 1$ absinken.

Folglich kann die Übersättigung am Ort der Kristallisation gut durch die durchschnittliche Übersättigung in der Flüssigkeitssäule wiedergegeben werden. Ausgehend von der Betrachtung des zylindrischen Teils der Flüssigkeitssäule zwischen den Mittelpunkten der beiden Menisken wurden somit Werte von $S = 1.67 \pm 0.08$ für die großen und $S = 1.68 \pm 0.05$ für die kleinen Kapillaren bei der jeweils durchschnittlich herrschenden Temperatur erhalten. Für die daraus theoretisch resultierenden Kristallisationsdrücke ergeben sich Werte von 26.0 ± 3 und 26.5 ± 2 MPa.

Die Werte der Übersättigung (Abb. 8-55) zeigten sich in diesen Messungen somit als reproduzierbar. Fehlerbalken ergeben sich durch die Übersättigung für das Temperaturminimum und -maximum während der Messungen. Die grauen Linien verweisen auf die geringste und die höchste Übersättigung, die in den kalorimetrischen Messungen mit reinen Lösungen erhalten wurde. Es zeigt sich also, dass die bei der Verdunstung resultierenden Werte mit dem unteren Teil des Bereiches überlappen, über den sich die Übersättigungen in reinen Lösungen bei Kühlung erstrecken, und folglich mit diesen vergleichbar sind. Zudem sind sie höher als die Werte, die im porösen Material bei Kühlung erhalten wurden.

Shen et al.^[252] zeigten kürzlich, dass bei alleiniger Betrachtung des zylindrischen Lösungsteils der Einfluss der Lösung, die sich jeweils auf beiden Seiten des Zylinders durch die Oberflächenspannung an der Glaswand hochzieht, bei kleinen Säulenlängen verhältnismäßig größer wird und unter Umständen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Um den Einfluss auf die hier durchge-

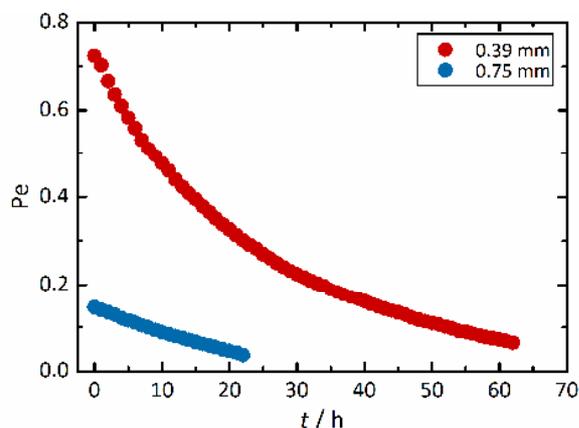


Abb. 8-53: Auftragung von Pe für KNO_3 -Lösungen gegen die Zeit.

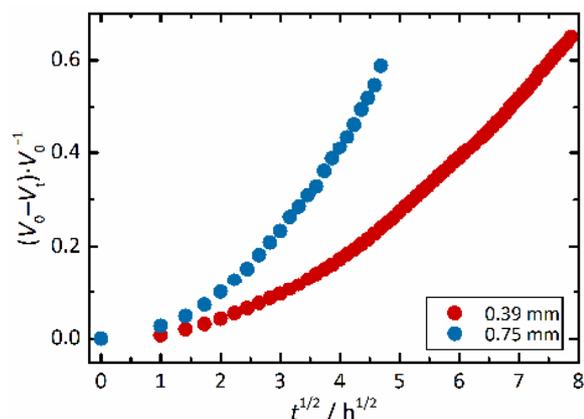


Abb. 8-54: Volumenabnahme durch Verdunstung, dargestellt als das normierte abgegebene Volumen aufgetragen gegen \sqrt{t} .

fürten Messungen zu untersuchen, wurden die Berechnungen der Übersättigung exemplarisch für zwei große und eine kleine Kapillare wiederholt. Das zusätzlich zu beachtende Volumen wurde mittels Gl. 5-13, die korrigierte Höhe der Flüssigkeitssäule mit Gl. 5-14 berechnet. Der Vergleich der Werte mit und ohne Korrektur in Tab. 8-9 zeigt jedoch, dass nur ein geringer Unterschied der Übersättigung von maximal 5 % durch Vernachlässigung des zusätzlichen Volumens resultiert. Auch ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Molalität mit und ohne Korrektur (Abb. 8-56) zeigt nur geringfügige Veränderungen, so dass die in den Versuchen mit KNO_3 vorliegenden Längen der Flüssigkeitssäulen keiner weiteren Korrektur bedürfen und die Betrachtung des zylindrischen Teils ausreichend genaue Ergebnisse liefert. Der Einfluss der Korrektur auf die kleinen Kapillaren ist aufgrund der längeren Flüssigkeitssäulen noch kleiner.

Bezüglich der berechneten Übersättigung aus den Kapillarexperimenten ist zu berücksichtigen, dass die Änderung der Flüssigkeitssäule nur halbstündlich aufgezeichnet und die Übersättigung für die Lösung in der letzten Aufnahme vor dem Vorliegen von Kristallen berechnet wurde. Ein etwas höherer tatsächlicher Wert direkt vor der Kristallisation ist somit wahrscheinlich. Diesbezüglich wurde exemplarisch für jeweils eine große und eine kleine Kapillare betrachtet, wie hoch die Übersättigung gewesen wäre, wenn die Kristallisation erst 29 Minuten nach der letzten

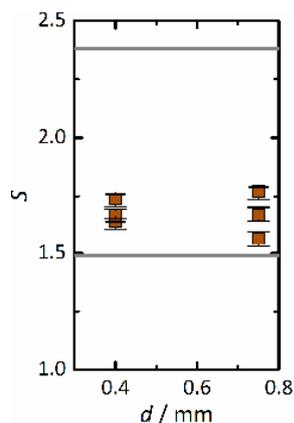


Abb. 8-55: In Kapillaren mit KNO_3 -Lösungen ermittelte Übersättigung in Abhängigkeit des Durchmessers d . Graue Linien: geringste und höchste Übersättigung aus Kühlexperimenten reiner Lösungen.

Tab. 8-9: Vergleich der Übersättigung, berechnet mit ($S_{\text{korr.}}$) und ohne (S) Volumenkorrektur für Kapillaren mit dem Durchmesser d .

d / mm	S	$S_{\text{korr.}}$
0.39	1.64	1.61
0.75	1.56	1.49
0.75	1.67	1.58

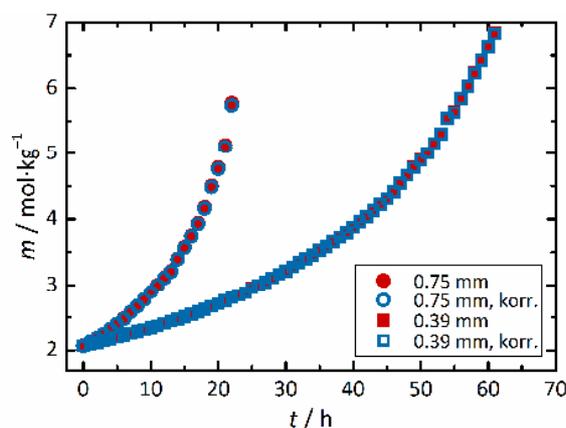


Abb. 8-56: Zeitliche Entwicklung der Molalität während der Eindunstung in einer großen und einer kleinen Kapillare mit und ohne Korrektur des Lösungsvolumens.

Aufnahme ohne Kristall eingesetzt hätte. Dafür wurde die tatsächliche Verdunstungsrate verwendet, um die maximale Ungenauigkeit zu ermitteln. Damit würde die Übersättigung lediglich von 1.61 auf 1.70 und von 1.65 auf 1.68 in der großen und der kleinen Kapillare ansteigen, so dass die Abweichung kaum die Standardabweichung der Dreifachbestimmung überschreitet. Da die Oberfläche, über die die Verdunstung erfolgen kann, im Falle der großen Kapillare größer ist, nimmt dieser Einfluss zwar mit zunehmendem Kapillardurchmesser zu, ist aber auch da vernachlässigbar gering.

Bei den Durchmessern der untersuchten Kapillaren wurde eine Größenabhängigkeit der Übersättigung nicht erwartet, da ein thermodynamischer Einfluss der Größe noch nicht möglich ist. Für mit Natriumchlorid-Lösungen gefüllte Kapillaren mit Größen zwischen 20 und 2000 μm stellten Desarnaud et al. bereits fest, dass in diesem Größenbereich weder ein Einfluss der Kapillargröße, noch der Form, der Oberfläche (hydrophob oder hydrophil) oder der Konzentration beobachtet werden kann.^[14]

Sowohl in Kühl- als auch in Verdunstungsexperimenten konnten hohe Übersättigungen in Bezug auf KNO_3 erreicht werden. Die Reproduzierbarkeit der Werte war trotz des betrachteten kinetisch kontrollierten Prozesses gut. Die über die beiden Prozesse der Kühlung und Verdunstung erhaltenen Werte sind dabei, im Falle von KNO_3 , durchaus vergleichbar, obwohl die Kristallisationstemperaturen aus den Kalorimetermessungen teilweise unrealistisch klein erscheinen, wenn sie mit den klimatischen Bedingungen an realen Objekten verglichen werden. Für die Bauwerksschädigung ist es vorrangig der Prozess der Verdunstung, der die Übersättigung der Porenlösung bedingt. Auch wenn sich die Umgebungstemperatur im Zuge von saisonalen oder täglichen Schwankungen ändert, wird meist die Verdunstung Auslöser für die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung sein. Aufgrund der sehr gut vergleichbaren Werte von S in den Verdunstungs- und Kühlexperimenten mit reinen Lösungen können bei diesem Salzsystem aber bereits Kalorimetermessungen ausreichen, um Rückschlüsse auf die erreichbare Übersättigung bei Umgebungsbedingungen zu ziehen. Das ist von Vorteil, da die Kühlexperimente weniger störanfällig sind und Lösungen in porösen Materialien untersucht werden können.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass das Salz durchaus die Grundbedingung für eine Materialschädigung, nämlich eine hohe erreichbare Übersättigung, erfüllt. Aufgrund der beobachteten nur leichten Reduzierung der Werte von S im porösen Material gegenüber den reinen Lösungen während des Abkühlens, ist anzunehmen, dass sie auch bei Verdunstung im porösen Material Werte erreichen kann, die zu ausreichend hohen mechanischen Belastungen beim Kristallwachstum führen. Die Ergebnisse sind mit den Beobachtungen, die in den Schädigungsversuchen in Kapitel 8.1.1 gemacht wurden, im Einklang.

8.2.2 Natriumnitrat

Übersättigung durch Kühlung:

Bei Untersuchungen zur Übersättigung von Natriumnitrat-Lösungen zeigte sich in kalorimetrischen Messungen, dass die Lösungen weniger gut für diese Art der Untersuchung geeignet sind als die des Kaliumnitrats. Die Signale der Salzkristallisation waren sehr breit und flach, so dass sie sich auch bei geringer Kühlrate von $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ über Temperaturbereiche von bis zu 18 °C erstreckten. Abb. 8-57 zeigt Vergleiche von Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen, die mit $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gekühlt wurden. Die Auswertung wurde teilweise dadurch erschwert, dass die Onset-Temperatur aufgrund der geringen Steigung schwer zugänglich war. Es wird angenommen, dass die Kristallisationskinetik des Salzes zu dieser Problematik führt. Wenn die Kristallisation nicht nukleationskontrolliert ist, sondern vom Kristallwachstum bestimmt wird, kann sich durch eine langsame Wachstumsrate ein breites Signal ergeben. Zu bedenken sind auch die hohen verwendeten Lösungskonzentrationen, die besonders bei den geringen Temperaturen zu viskosen Lösungen führen, in denen die Diffusion der Ionen verlangsamt wird. Auch dies könnte zum langsamen Kristallwachstum beitragen. Für deutlichere und schmalere Signale wäre dann eine sehr viel geringere Kühlrate notwendig, als die in dieser Arbeit verwendeten.

Abb. 8-58 zeigt exemplarisch eine Messung einer filtrierten Lösung ($m = 10.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_k = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) mit Kühl- (blau) und Heizzyklus (rot). Neben dem breiten und flachen Signal der Salzkristallisation (1) wird bei tieferen Temperaturen ein Doppelsignal (2) beobachtet. Da im Falle des Natriumnitrats im untersuchten Temperaturbereich keine weiteren Hydratphasen oder Polymorphe vorliegen,^[145] könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass dieses Signal neben der Kristallisation des Eutektikums auch noch die Kristallisation weiteren Natriumnitrats beinhaltet. Das würde bedeuten, dass im Zuge der Kristallisation (Signal 1) zunächst kein Gleichgewichtszustand erreicht werden würde, was ebenfalls auf das langsame Kristallwachstum und eine gehemmte Diffusion in der kalten Lösung zurückzuführen sein könnte. Somit würde ein Teil des Doppelsignals (2) der Kristallisation der Salzmenge zugeordnet werden, die die Konzentration, die nach der Kristallisation im Signal (1) verbleibt, auf die eutektische herabsenkt. Die Wärmemengen, die anhand der für das Wasser zu berücksichtigenden Wärmemenge und der Salzmenge bei eutektischer Konzentration berechnet wurden, geben darauf jedoch keine Hinweise. Folglich konnte der Ursprung des Doppelsignals im Rahmen der Arbeit nicht final geklärt werden.

Während des Aufheizens der Lösung ergibt sich ein einzelnes Signal (3 in Abb. 8-58), dessen Onset-Temperatur dem Schmelzpunkt des Eutektikums zugeordnet werden kann ($m = 7.286 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, -17.2 °C)^[15]. Eine in einigen Messungen beobachtete Diskrepanz des Betrags der Wärmemenge der exo- und endothermen Signale wird auf die schwieriger auszuwertenden und sehr flachen Signale der Kristallisation zurückgeführt.

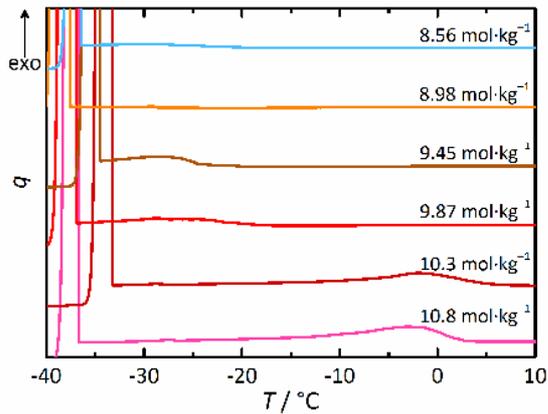


Abb. 8-57: Vergleiche kalorimetrischer Messungen unterschiedlich konzentrierter NaNO₃-Lösungen, filtriert, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

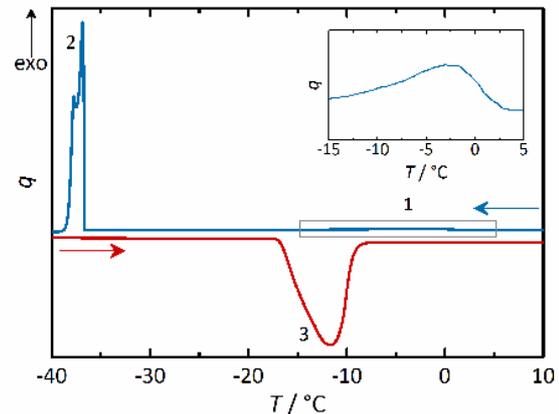


Abb. 8-58: Ergebnis einer kalorimetrischen Messung einer NaNO₃-Lösung ($m = 10.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Vergrößerung des grau umrandeten Bereichs.

Die jeweils aus Signal (1) und, bei geringen Konzentrationen, aus dem Doppelsignal von Messungen der reinen Lösungen berechneten Kristallisationswärmen betragen $-10.7 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wenn die Sättigungskonzentration bei der Onset-Temperatur des Gefriersignals zur Berechnung der auskristallisierten Salzmenge verwendet wird. Auch die Literaturdaten erstrecken sich über einen Bereich von -7.9 bis $-14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,^{[105],[401],[405]} so dass die erhaltenen Werte damit vergleichbar sind.

Für die Lösungen im porösen Material ergaben sich die gleichen Schwierigkeiten und Beobachtungen wie bei den reinen Lösungen, gezeigt anhand von Messungen von NaNO₃-Lösungen verschiedener Konzentrationen in Glasfritten in Abb. 8-59. Auffällig ist sowohl bei reinen Lösungen als auch bei solchen im porösen Träger die starke Streuung der Kristallisationstemperaturen, so dass in Abb. 8-60 kein klarer Verlauf der Breite des metastabilen Bereichs verdeutlicht und weder ein Einfluss der Konzentration noch der Eigenschaften des porösen Materials auf die Übersättigung abgeleitet werden kann. Es wurden Werte von S zwischen 1.20 und 1.97 für die reinen Lösungen und zwischen 1.09 und 1.31 für die Lösungen in den porösen Trägern erhalten (s. Abb. 8-61). Die korrespondierenden Drücke betragen 10.8 bis 35.9 beziehungsweise 5.67 bis 15.7 MPa. Sowohl die Übersättigung als auch die meisten resultierenden Kristallisationsdrücke sind geringer als bei den KNO₃-Lösungen, und die Differenz zwischen den Werten in reinen Lösungen und solchen im porösen Träger ist deutlich größer. Trotzdem würden die Drücke in allen Fällen die Zugfestigkeiten gängiger Steinmaterialien überschreiten. Auch wenn die Drücke geringer sind, würde das langsamere Kristallwachstum von NaNO₃ dazu führen, dass die Übersättigung im Zuge der Kristallisation ebenfalls langsamer abgebaut werden würde, so dass der Kristallisationsdruck länger aufrechterhalten bliebe und das Material diesem über einen längeren Zeitraum hinweg ausgesetzt sein würde.

Verglichen mit Literaturdaten zur Übersättigung von reinen NaNO₃-Lösungen aus Kapitel 2.6.2 sind die erhaltenen Ergebnisse teilweise höher, was jedoch auf abweichende untersuchte

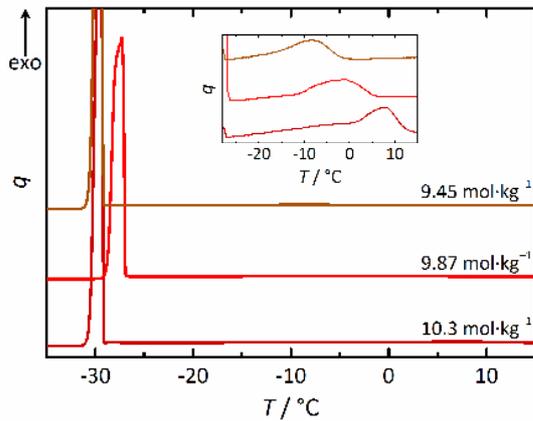


Abb. 8-59: Ergebnisse kalorimetrischer Messungen von NaNO₃-Lösungen in Glasfritten, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

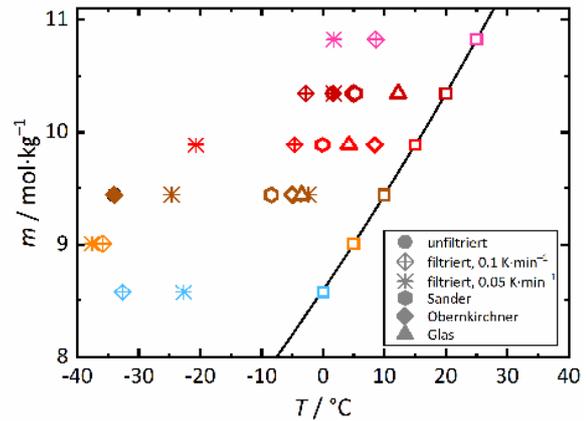


Abb. 8-60: Auftragung von T_{cr} der reinen Lösungen und der Lösungen in porösen Trägern im Löslichkeitsdiagramm von NaNO₃. Gefüllte Symbole: 0.1 K·min⁻¹, leere Symbole: 0.05 K·min⁻¹.

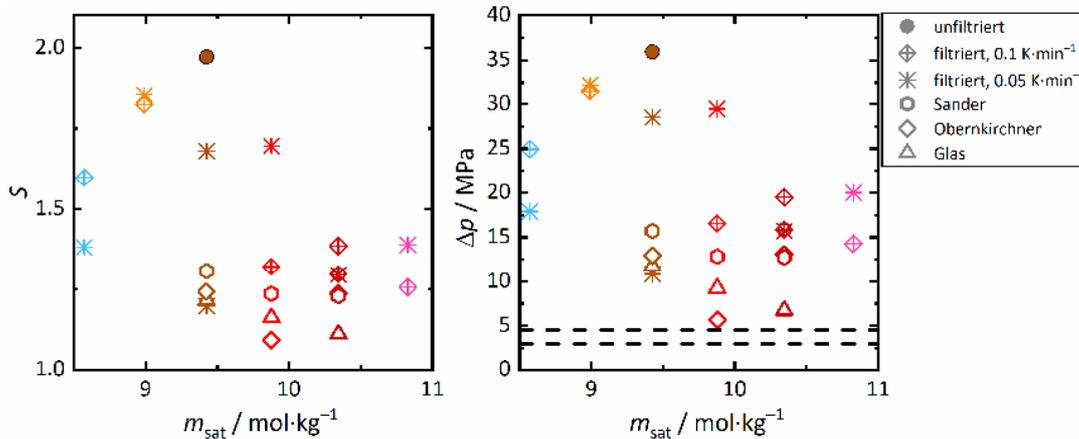


Abb. 8-61: Aus T_{cr} berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für NaNO₃-Lösungen (reine Lösungen und im porösen Material). Gefüllte Symbole: 0.1 K·min⁻¹, leere Symbole: 0.05 K·min⁻¹. Gestrichelte Linien im rechten Diagramm zeigen die minimale und maximale Zugspannung der verwendeten Steinmaterialien.

Konzentrationsbereiche und Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Allgemein geringere erreichbare Übersättigungen als bei KNO₃-Lösungen wurden jedoch auch dort beobachtet.

Im Sander Sandstein wurde eine Übersättigung von 1.23 für eine Lösung mit $m = 10.4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{sat} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) ermittelt, was bei einem Porenfüllgrad von 100 % zu einem Kristallisationsdruck von 12.8 MPa führen würde. Bezugnehmend auf die Befeuchtungs-/Trocknungsexperimente aus Kapitel 8.1.1 resultiert unter Annahme der oben erläuterten Vereinfachung (vgl. Kapitel 8.2.1) für den Stein mit der höchsten Beladung ($68.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\phi_a = 34.9 \%$) ein effektiver Stress von 4.45 MPa, was oberhalb der Zugfestigkeit des nassen Sandsteins liegt. Für den nassen Sandstein müssten die Porenfüllgrade mindestens 24.7 % entsprechen, um einen ausreichend hohen Druck zu gewährleisten. Auch in den Zyklen mit NaNO₃ wurden bereits ab einem zu 20 % gefüllten Porenraum deutliche Schäden verzeichnet, was auf die Salzanreicherung und damit erhöhte lokale Porenfüllungen im oberflächennahen Bereich der Proben zurückzuführen ist (s. Ionenprofile in Abb. 8-9b).

Übersättigung bei Verdunstung:

Bei den Eindunstungsversuchen (durchschnittliches Klima: $21.7 \pm 0.6 \text{ °C}$ und $30.5 \pm 3 \text{ % } \varphi$), bei denen eine Lösung mit $m = 9.45 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ verwendet wurde, zeigte sich ebenfalls das, im Vergleich zum Kaliumnitrat, langsamere Kristallwachstum. In der ersten Aufnahme mit erkennbarem Kristall war dieser in den meisten Fällen klein und füllte den Durchmesser der Kapillare nicht aus. Im Gegensatz zur Kristallisation des Kaliumnitrats in den Kapillaren konnte das langsame Wachstum dieser Kristalle über mehrere Stunden beobachtet werden (Abb. 8-62). Bei sehr hohen erreichten Konzentrationen hingegen verfestigte sich die gesamte verbleibende Salzlösung innerhalb der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen.

Vor der Ermittlung der durchschnittlichen Übersättigung in der Flüssigkeitssäule wurde durch exemplarische Berechnung der Peclet Zahl (Gl. 2-13) das Vorliegen von Konzentrationsgradienten beleuchtet. Für eine große und eine kleine Kapillare konnte damit eine weitestgehend homogene Ionenverteilung belegt werden. Dem zeitlichen Verlauf von Pe in Abb. 8-63 ist zu entnehmen, dass der Wert in der kleinen Kapillare zu Beginn noch etwas oberhalb von 1 liegt. Durch den Rückzug des Meniskus in die Kapillare verlangsamt sich jedoch die Verdunstung, und die Ionenverteilung wird homogener, bis vor der Kristallisation Werte von $Pe < 0.1$ erreicht werden. Dies würde auch bei geringeren Werten von D_s gelten, die in Lösungen hoher Konzentrationen vorliegen könnten. Für die Berechnung wurden Werte von $D_s = 0.89 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[404] und $\varepsilon_\infty = 5.00 \text{ mg}_{\text{Wasser}} \cdot \text{g}_{\text{Luft}}^{-1}$ (für $30.3 \pm 2 \text{ % } \varphi$ und $22.1 \pm 0.5 \text{ °C}$) verwendet.

Wie auch bei den kalorimetrischen Messungen streuen die Werte der Übersättigung, allerdings sind sie höher als die, die aus den Kühlexperimenten hervorgingen. Für drei kleine Kapillaren ergeben sich Werte von $S = 3.40 \pm 1$ und $\Delta p = 77.5 \pm 22 \text{ MPa}$, für vier große Kapillaren $S = 2.13 \pm 0.6$ und $\Delta p = 47.4 \pm 18 \text{ MPa}$ (Abb. 8-64). In großen Kapillaren wurden in diesen Messungen somit geringere Übersättigungen erhalten als in kleineren, allerdings ist die Anzahl an Messungen zu gering, um daraus eine tatsächliche Abhängigkeit abzuleiten (zumal ein thermodynamischer Größeneinfluss, wie oben erläutert, bei diesen Kapillargrößen nicht zu erwarten ist). Bei einer exemplarischen Berechnung der Übersättigung für eine große Kapillare, unter Berücksichtigung des korrigierten Lösungsvolumens in der Kapillare (vgl. Kapitel 8.2.1, Berechnung mit Gl. 5-13 und 5-14), ergab sich ebenfalls nur ein geringer Unterschied von unter 4 % ($S = 2.86$ und $S_{\text{korrr.}} = 2.77$). Auch hier ist der Einfluss der gekrümmten Oberfläche und des dadurch vernachlässigten Volumens nicht ausschlaggebend.

Ein Vergleich mit Literaturdaten zur Übersättigung im Zuge der Verdunstung^{[117],[187],[188],[190]} zeigt, dass dort meistens höhere Werte angegeben sind, was jedoch auf die verwendete Methode mit freischwebenden Tropfen und elektrodynamischer Waage sowie auf kleinere Lösungstropfen zurückzuführen ist. Trotzdem sind die Ergebnisse aus den Kapillarexperimenten mit einigen der angegebenen Werte vergleichbar und hinsichtlich des Kristallwachstums aufschlussreich.

eingesetzt werden kann. Zudem ist die heterogene Übersättigung nur mit dieser Methode zugänglich. Im Falle des Natriumnitrats ist diesbezüglich die Schwierigkeit der teilweise kleinen Signale der Salzkristallisation zu berücksichtigen, die jedoch durch ausreichend große Probenmengen reduziert werden kann. Verglichen mit Kaliumnitrat ist die Übersättigung zwar während des Abkühlens kleiner, bei der Verdunstung jedoch größer. In den Befeuchtungs-/Trocknungszyklen (Kapitel 8.1.1) zeigte sich bei vergleichbarem Porenfüllgrad eine stärkere Schadenswirkung des Natriumnitrats als des Kaliumnitrats, was mit einer höheren Übersättigung im Zuge der Verdunstung im Einklang steht. Es ist zudem zu berücksichtigen, dass, wie bereits in Kapitel 8.1.6 erläutert wurde, NaNO_3 -Lösungen aufgrund des molaren Volumens bei gleichem Porenfüllgrad geringere Übersättigungen erreichen müssen, um den gleichen Kristallisationsdruck zu erreichen wie KNO_3 . Folglich verstärkt auch dieser Effekt die Schadenswirkung.

8.2.3 Magnesiumnitrat

Übersättigung durch Kühlung:

Die ermittelte Unterkühlung war bei den untersuchten Magnesiumnitrat-Lösungen sehr stark ausgeprägt. Zudem zeigte sich bei den reinen Lösungen keine Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Konzentration, und es konnte keine definierte metastabile Zone beobachtet werden. Im porösen Material ist eine Systematik der Messwerte von T_{cr} etwas besser erkennbar. Bei der Betrachtung der Ergebnisse von Messungen mit einer Kühlrate von $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ergibt sich für die Werte von T_{cr} in den porösen Materialien folgende Reihenfolge: Glasfritten > Obernkirchner Sandstein > Sander Sandstein.

Die Wärmeverläufe der kalorimetrischen Messungen der reinen Lösungen (Abb. 8-65a) zeigen ebenfalls eine Peakverbreiterung des Signals der Salzkristallisation, die aber weniger stark ausgeprägt ist als bei Untersuchungen der Natriumnitrat-Lösungen. Teilweise liegen Mehrfach- oder ungleichmäßige Signale vor. Bei geringeren Konzentrationen und damit niedrigeren Sättigungstemperaturen sowie bei einigen Messungen filtrierter Lösungen zeigte sich nur ein Signal während des Abkühlens, so dass Salzkristallisation und Gefrieren des Eutektikums gemeinsam erfolgten.

Exemplarisch ist ein Vergleich von Messungen einer unfiltrierten und einer filtrierten Lösung der gleichen Konzentration ($m = 4.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in Abb. 8-66a gezeigt. Im Falle der filtrierten Lösung wurde nur ein Signal während des Abkühlens detektiert, für die unfiltrierte Lösung hingegen zwei. Die angegebenen Wärmemengen verdeutlichen, dass das einzelne Signal der filtrierten Lösung die Summe der Wärmemengen der beiden Signale der unfiltrierten Lösung und damit die gleichen Phasenumwandlungen enthält. Im Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ in Abb. 8-66b sind die entsprechend detektierten Kristallisationstemperaturen eingezeichnet. Die Betrachtung des Diagramms lässt den Schluss zu, dass bei Kristallisationstemperaturen unterhalb

des Schnittpunktes der Kurven für Eis und das Enneahydrat (-31.9 °C ,^[135] beispielsweise Punkt c) die Kristallisation und das Gefrieren des Eutektikums simultan erfolgen. Oberhalb dieses Schnittpunktes liegt nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes durch Salzkristallisation (Punkt b) noch flüssiges Wasser vor, während die Lösungen bei tieferen Temperaturen bereits in Bezug auf Eis übersättigt sind.

Im porösen Material wurden teilweise Mehrfachsignale für die Kristallisation des Salzes beobachtet (Abb. 8-65b); ein Ergebnis, das weder für Kalium- noch für Natriumnitrat-Lösungen erhalten wurde. Dies wird auf eine, durch eine hohe Viskosität bedingte, verlangsamte Diffusion der Ionen zurückgeführt, so dass die Kristallisation nicht im gesamten Porenraum simultan einsetzt, sondern sukzessive in verschiedenen Bereichen. Die sukzessive Kristallisation kann auch durch unterschiedlich stark ausgeprägte Übersättigungen der Lösungen in verschiedenen Bereichen hervorgerufen werden.

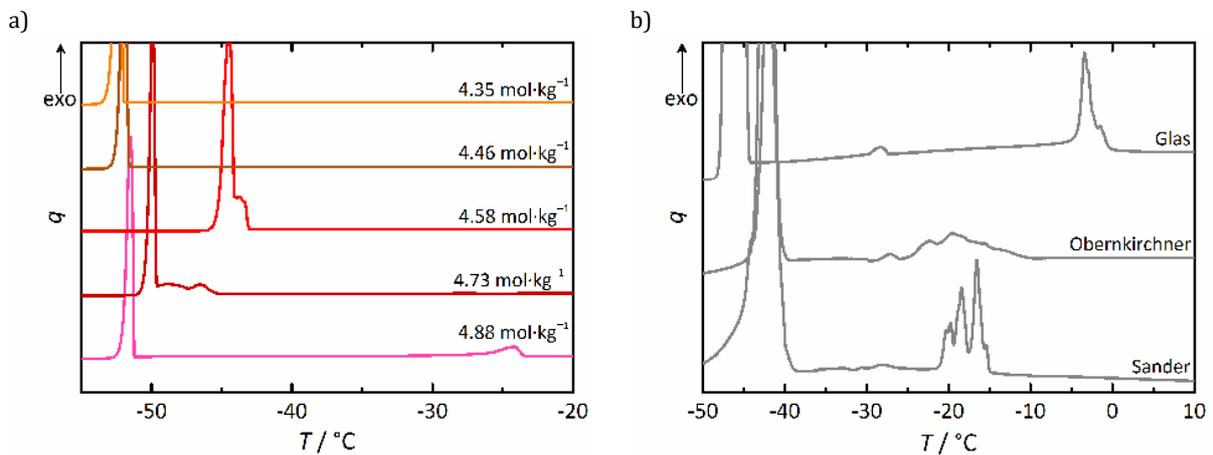


Abb. 8-65: a) Einfluss der Konzentration auf die Verläufe kalorimetrischer Messungen reiner $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen ($r_k = 0.05\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); b) exemplarische Ergebnisse kalorimetrischer Messungen von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ($m = 4.58\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in drei verschiedenen porösen Materialien ($r_k = 0.05\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

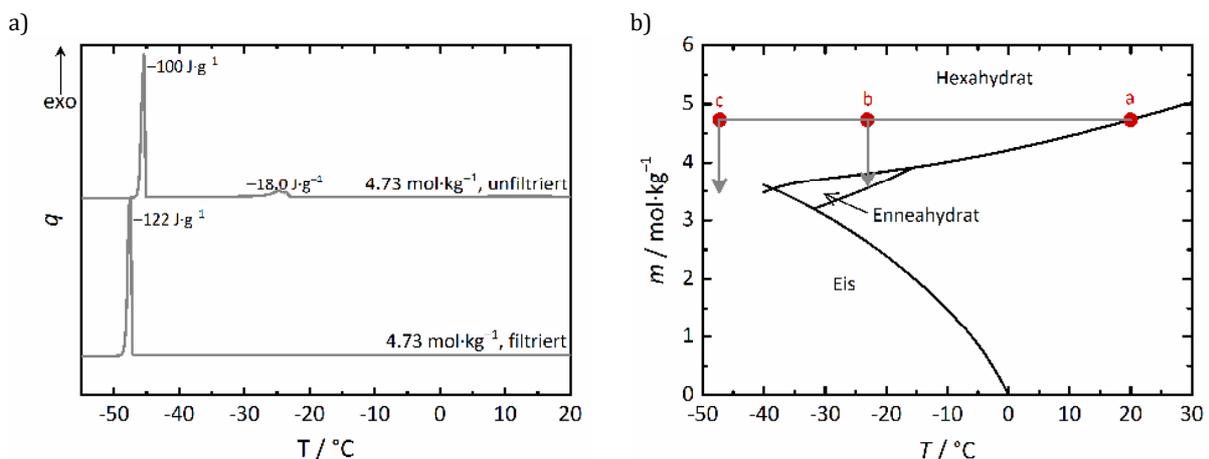


Abb. 8-66: a) Vergleich zweier Messungen mit einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung der gleichen Konzentration, unfiltriert und filtriert ($r_k = 0.05\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) mit b) dem Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ und den detektierten Kristallisationstemperaturen (a: Ausgangskonzentration der Lösung, b: Kristallisationstemperatur der unfiltrierten und c: der filtrierten Lösung).

Da im System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ im Zuge des Kühlens sowohl die Kristallisation des Ennea- als auch des Hexahydrats erfolgen kann, soll vor der Diskussion der Übersättigung zunächst erläutert werden, welche Phase unter welchen Gesichtspunkten angenommen werden kann.

Werden exemplarisch die Heizphasen der Messungen betrachtet, können sowohl bei reinen Lösungen als auch bei Lösungen im porösen Material zwei endotherme Signale beobachtet werden. Dies zeigt exemplarisch Abb. 8-67, in der jeweils ein Kühl- (blau) und ein Heizzyklus (rot) für eine Messung mit einer unfiltrierten Lösung ($m = 4.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) und einer Lösung der gleichen Konzentration im Sander Sandstein abgebildet sind. Das im Zuge des Heizens jeweils bei niedrigerer Temperatur vorliegende Signal entspricht dem Schmelzen des Eutektikums von Wasser und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (thermodynamischer Schmelzpunkt bei -31.9°C bei $3.20 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) und das bei höherer Temperatur der Umwandlung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (thermodynamischer Umwandlungspunkt bei -15.7°C bei $3.92 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[135].

Zunächst sollen die reinen Lösungen betrachtet werden. Die Wärmemengen der vier Signale deuten darauf hin, dass die zu Signal (1) und (4) sowie zu Signal (2) und (3) gehörenden Prozesse die jeweils entgegengesetzte Phasenumwandlung beinhalten. Signal (2) entspräche dem Gefrieren des Eutektikums, Signal (1) der Bildung des Enneahydrats über das Hexahydrat. Die Beträge der Wärmemenge stimmen nicht immer exakt überein, was jedoch auf die gesetzten Integrationsgrenzen zurückzuführen ist. Die Auftragung der Kristallisationstemperaturen im Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ in Abb. 8-68a, in dem auch die metastabile Phasengrenze des Enneahydrats dargestellt ist, zeigt, dass die Werte von T_{cr} unterhalb der Phasengrenze liegen, so dass die Kristallisation des Enneahydrats tatsächlich möglich wäre.

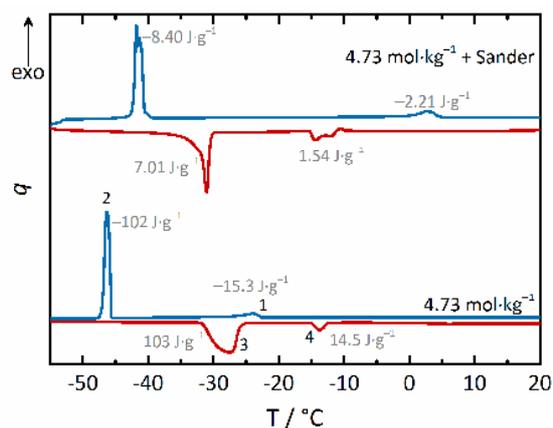


Abb. 8-67: Vergleich zweier Kühl- (blau) und Heizzyklen (rot) von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, oben im Sander Sandstein, unten als reine und filtrierte Lösung ($m = 4.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

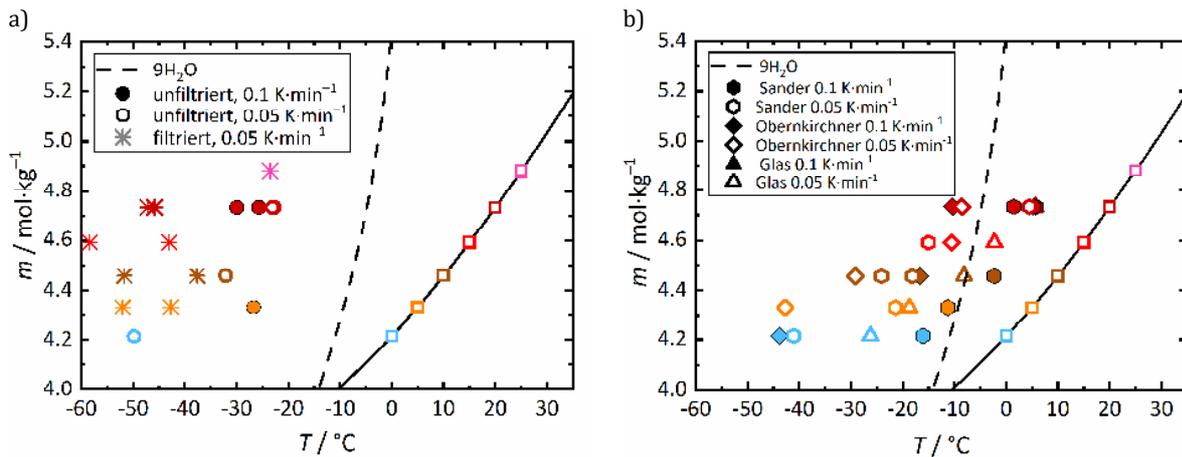


Abb. 8-68: Auftragung von T_{cr} (a) reine Lösungen und b) Lösungen in porösen Trägern) im Löslichkeitsdiagramm des Systems $Mg(NO_3)_2$ -H₂O mit der metastabilen Phasengrenze des Enneahydrats.

Weiteren Aufschluss sollte die Auswertung der Wärmemengen der entsprechenden Signale und die näherungsweise Berechnung der Kristallisationsenthalpie bieten. Im Falle dieses Systems war die Auswertung über die Löslichkeit des Salzes bei der Onset-Temperatur des Gefriersignals (sofern zwei getrennte Signale beobachtet werden konnten) meistens nicht möglich. Die Löslichkeit der beiden Phasen lässt sich mit dem verwendeten Modell^[135] nur bis zu einer Temperatur von maximal -35 °C extrapolieren, darunter ergibt sich ein unrealistischer Verlauf, zu sehen in Abb. 8-69. Ein Temperaturbereich von > -35 °C ist für die meisten Onset-Temperaturen jedoch nicht ausreichend. Demzufolge konnte bei den reinen Salzlösungen nicht die Löslichkeit bei der Onset-Temperatur des Gefriersignals als Referenzpunkt für die Ermittlung der in Signal (1) auskristallisierten Salzmenge herangezogen werden, da T_{on} zwischen -43.5 und -58.4 °C lag. Folglich konnte auch die Kristallisationswärme weniger genau abgeschätzt werden, so dass tendenziell zu hohe Werte berechnet wurden. Diese Problematik ergab sich nicht für Messungen, bei denen nur ein gemeinsames Signal für Kristallisation und Gefrieren vorlag, da sich die zu diesem Signal gehörende, auskristallisierte Salzmenge über die Startkonzentration der Lösung ergibt. Die in Bezug auf das Enneahydrat berechneten Kristallisationsenthalpien sind in Abb. 8-70 gezeigt. Die Werte streuen über einen gewissen Bereich, liegen größtenteils zwischen -22 und -30 kJ·mol⁻¹. Meistens sind die Werte geringer, wenn zwei Signale während des Kühlens auftraten. Werden für Messungen mit zwei exothermen Signalen die Enthalpien aus Signal (1) in Bezug auf das Hexahydrat berechnet, ergeben sich etwas höhere Werte (blaue Werte in Abb. 8-70). Das damit konform, dass höhere Hydratphasen weniger negative Kristallisationsenthalpien aufweisen. Darüber hinaus ist sind die Werte besser mit dem Literaturwert von Sangwal^[105] vereinbar. Dieser gibt eine Kristallisationsenthalpie des Hexahydrats von -41.0 kJ·mol⁻¹ an.

Aus der Wärmemenge des Gefriersignals kann zudem die zur verbleibenden Salzmenge im Eutektikum gehörende Enthalpie abgeschätzt werden. Aus der Onset-Temperatur von Signal (3) ging hervor, dass nach dem Gefrieren das Enneahydrat vorliegen muss. Wird diese Phase berücksichtigt, die zum Gefrieren von Eis gehörende Wärmemenge abgezogen und der Rest auf die bei T_{on}

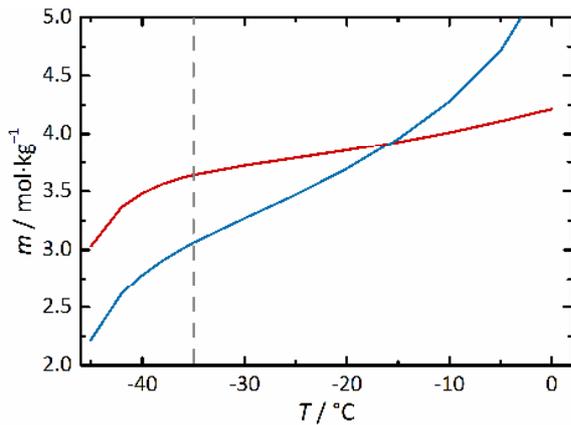


Abb. 8-69: Löslichkeiten von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rot) und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (blau) bei niedrigen Temperaturen, berechnet mit [135].

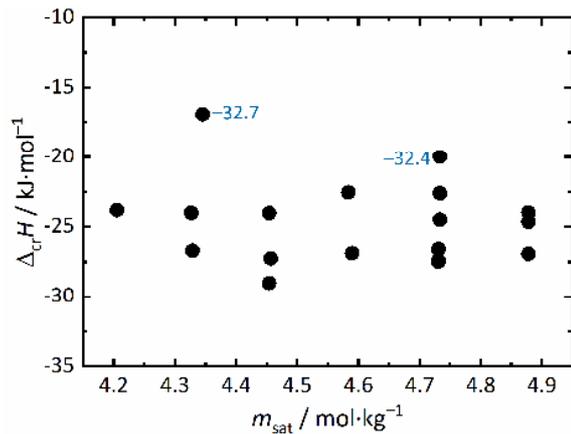


Abb. 8-70: Kristallisationsenthalpien unter Annahme der Bildung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit der Lösungskonzentration für die reinen Lösungen. Blaue Werte zeigen in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berechneten Enthalpien.

des Gefriersignals (2) verbleibende Salzmenge bezogen, ergeben sich Enthalpien von $-29.3 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch mit Kenntnis dieses Wertes ist eine klare Abgrenzung zwischen der Kristallisation des Ennea- und des Hexahydrats nicht möglich. Eine Interpretation der auskristallisierenden Phase anhand der abgeschätzten Kristallisationsenthalpien erwies sich hier folglich nicht als erfolgreich. Am verlässlichsten erscheint somit die Interpretation über die zu den Signalen gehörenden Wärmemengen wie in Abb. 8-67 und der Betrachtung der Kristallisationstemperaturen im Löslichkeitsdiagramm in Abb. 8-68, so dass in den reinen Lösungen von der Kristallisation des Enneahydrats ausgegangen werden soll. Die Übersättigung und der Kristallisationsdruck sollen der Vollständigkeit halber jedoch für beide Phasen angegeben werden.

Im porösen Material erwies sich die Interpretation auskristallisierender Phasen als nicht weniger schwierig. Zwar war durch den Verlauf während des Aufheizens ebenfalls bekannt, dass nach dem Gefrieren das Enneahydrat vorgelegen haben muss, die Verläufe des Wärmeflusses und die Signalformen in Abb. 8-67 erschwerten allerdings zusätzlich die Auswertung der Wärmemengen. So sind die prozentualen Abweichungen zwischen den Beträgen der Wärmemenge der Signale (1) und (4) beziehungsweise (2) und (3) meist größer. Es ist nicht auszuschließen, dass es im Zuge von Signal (1) zunächst zur Kristallisation des Hexahydrats kommt, welches sich erst bei Signal (2) mit dem Gefrieren des Eutektikums in das Enneahydrat umwandelt. Zusätzlich schließt sich dem endothermen Signal (4) ein kleines exothermes Signal an, dessen Ursprung im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte. Die Auftragung der Kristallisationstemperaturen im Löslichkeitsdiagramm in Abb. 8-68b zeigt, dass einige Werte höher sind als die metastabile Phasengrenze zwischen Ennea- und Hexahydrat, so dass die Bildung der metastabilen Phase dann nicht möglich ist. Auch wenn diese Betrachtung zeigt, dass das Hexahydrat zumindest in diesen Proben auskristallisieren muss, ermöglichen die sowohl in Bezug auf das Hexa- und das Enneahydrat berechneten Kristallisationsenthalpien (Abb. 8-71a und b) keine zweifelsfreie Zuordnung. Die in Bezug auf das Hexahydrat berechneten Werte in Abb. 8-71a streuen stark. Auch unter

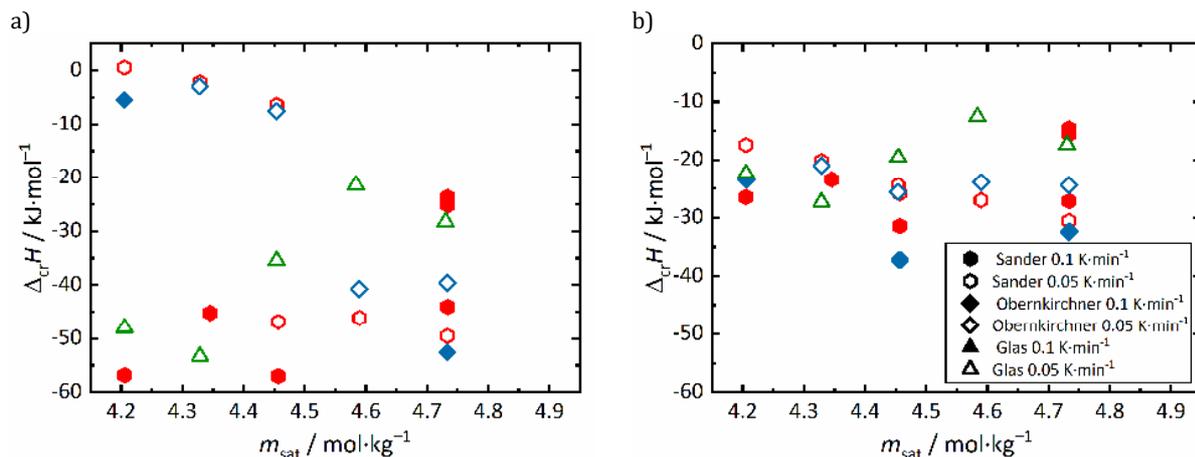


Abb. 8-71: Kristallisationsenthalpien unter Annahme der Bildung von a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit der Lösungskonzentration für Lösungen im porösen Material.

Berücksichtigung der Aspekte, dass die Werte von $\Delta_{\text{cr}}H$ für Messungen mit $T_{\text{cr}} < -35 \text{ °C}$ im Betrag zu klein berechnet wurden und einige Werte im Bereich des Literaturwertes^[105] liegen, weichen andere deutlich von diesem Wert ab. Da nicht festgestellt werden kann, ob das Hexahydrat in allen Proben, auch bei geringen Lösungskonzentrationen, gebildet wurde, werden im Folgenden auch hier die Übersättigung und die Kristallisationsdrücke in Bezug auf beide Phasen angegeben.

Für die Berechnung der Übersättigung und zugehöriger Kristallisationsdrücke gilt wie auch bei den Löslichkeiten, dass sie mit dem verwendeten Modell nur für $T_{\text{cr}} > -35 \text{ °C}$ angegeben werden können. Für Messungen mit $T_{\text{cr}} < -35 \text{ °C}$ sind es somit nur Minimalwerte. Für die reinen Lösungen ergaben sich Werte von 6.31 und 17.8 MPa in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, beziehungsweise 6.09 und 22.7 MPa in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8-72) für die Übersättigung und den Kristallisationsdruck. Im porösen Material, in dem zumindest bei einigen Proben die Bildung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden muss, lagen die Werte bei 3.26 und 14.8 MPa (für $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 4.55 und 14.7 MPa; Abb. 8-73). Literaturwerte als Vergleich liegen hier nicht vor. Trotz der sehr hohen Übersättigungen sind die resultierenden Kristallisationsdrücke, bedingt durch die Salzzusammensetzung, geringer als beispielsweise beim Kaliumnitrat im Falle gleicher Übersättigung.

Auch wenn die Zugfestigkeiten der verwendeten porösen Materialien in Abb. 8-72 und Abb. 8-73 eingezeichnet sind, ist eine Beziehung des theoretisch möglichen Drucks auf die in den Zyklen beobachteten Schädigungen, wie sie für Kalium- und Natriumnitrat aufgeführt sind, hier nicht sinnvoll, da bei den Zyklen ein anderer Schadensmechanismus berücksichtigt werden muss. Es handelt sich zwar auch um die Kristallisation eines Salzes aus einer übersättigten Lösung, allerdings resultiert diese Lösung aus dem Auflösen einer bei den Tränkungs- oder Befeuchtungsbedingungen metastabilen Phase. Die Schädigung wird durch die anschließende Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phase aus einer übersättigten Lösung hervorgerufen. Eine entsprechende Diskussion erfolgte bereits in Kapitel 8.1.2. Zudem ist die Bildung des Enneahydrats unter

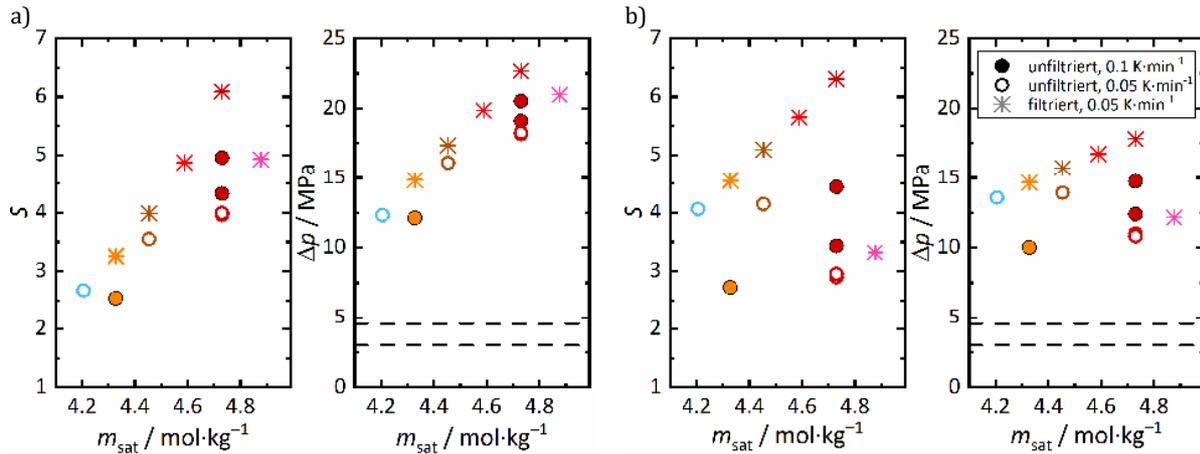


Abb. 8-72: Aus T_{cr} berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für reine $Mg(NO_3)_2$ -Lösungen a) in Bezug auf $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und b) $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$. Gestrichelte Linien: minimale und maximale Zugspannung der verwendeten Steinmaterialien.

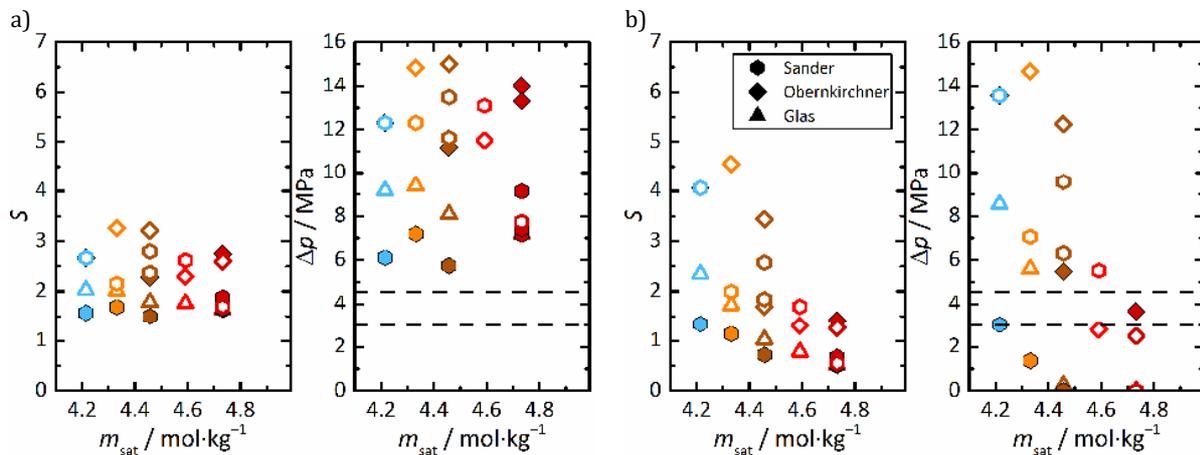


Abb. 8-73: Aus T_{cr} berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für $Mg(NO_3)_2$ -Lösungen im porösen Material a) in Bezug auf $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und b) $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$. Gefüllte Symbole: $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, leere Symbole: $0.05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Gestrichelte Linien: minimale und maximale Zugspannung der verwendeten Steinmaterialien.

den Bedingungen der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen ausgeschlossen. Kalorimetrische Messungen spiegeln aber trotzdem das Vermögen der Salzlösungen (im porösen Material) wieder, übersättigte Lösungen zu bilden.

Übersättigung durch Verdunstung:

Bei den Verdunstungsexperimenten mit Magnesiumnitrat-Lösungen sollen die drei durchgeführten Versuchsreihen zunächst einzeln und später vergleichend betrachtet werden.

Auch für Magnesiumnitrat-Lösungen soll im Vorwege jedoch die exemplarisch berechnete Peclet-Zahl (Gl. 2-13) besprochen werden. Diese wurde für Lösungen ($m = 4.33 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) in zwei großen und zwei kleinen Kapillare der mikroskopischen Untersuchung bei konstantem Klima ermittelt, wobei Werte von $D_s = 0.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [404] und $\varepsilon_\infty = 4.14$ beziehungsweise $4.79 \text{ mg}_{\text{Wasser}} \cdot \text{g}_{\text{Luft}}^{-1}$ (für $\varphi = 30.1 \pm 5 \%$ und $21.5 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $\varphi = 26.7 \pm 2 \%$ und $21.1 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$) für die Auswertung verwendet wurden. Trotz des abnehmenden Gradienten zwischen der Sättigungs- und Umgebungfeuchte lagen Werte von $Pe > 1$ nur für eine der kleinen Kapillaren und nur zu Beginn der Untersuchung vor (Abb. 8-74). Bei den anderen drei Kapillaren war bereits von Beginn an

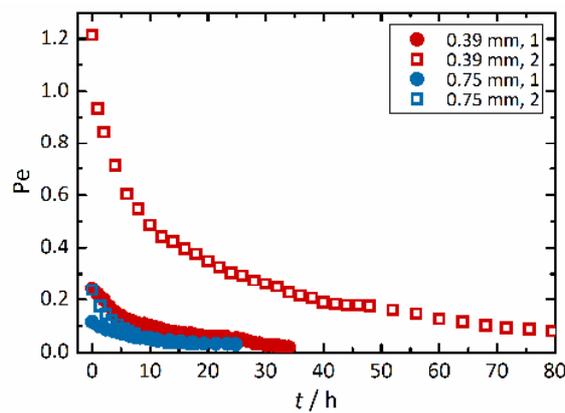


Abb. 8-74: Auftragung von Pe für $Mg(NO_3)_2$ -Lösungen gegen die Zeit für zwei kleine und zwei große Kapillaren.

$Pe < 0.3$ gegeben, kurz vor Einsetzen der Kristallisation lag der Wert weit unterhalb von 0.1. Dies weist auf eine weitestgehend homogene Ionenverteilung und nicht auf das Vorliegen starker Konzentrationsgradienten hin, so dass die berechnete Übersättigung auch bei diesem Salzsystm den tatsächlichen Wert gut wiedergeben kann. Der im Vergleich zu den anderen ausgewerteten Kapillaren erhöhte Anfangswert von Pe in einer der kleinen Kapillaren ist auf einen kleineren Abstand zwischen Meniskus und Kapillarausgang bei dieser Messung zurückzuführen.

Bei Kapillarexperimenten von Lösungen mit $m = 4.33 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ herrschten vergleichsweise trockene und stabile klimatische Bedingungen ($21.4 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ und $29.1 \pm 5 \text{ } \varphi$). Abb. 8-75 zeigt exemplarisch die letzte Aufnahme vor und die erste nach der Kristallisation. Es ist erkennbar, dass kein einzelner Kristall gebildet wurde, sondern sich die Kristallisation, bedingt durch eine hohe Übersättigung und geringe verbleibende Wassermenge nach Bildung des Hexahydrats, über die gesamte Flüssigkeitssäule erstreckte. Die Werte der Übersättigung sind in Abb. 8-76 gezeigt. In einem Großteil der Messungen wurden in den kleinen Kapillaren etwas höhere Übersättigungen erreicht. Die Werte von S , die bei den Eindunstungsversuchen in Bezug auf die bei den klimatischen Bedingungen thermodynamisch stabile Phase des Hexahydrats berechnet wurden, lagen in den kleinen Kapillaren durchschnittlich bei 5.31 ± 0.4 ($\Delta p = 25.9 \pm 1 \text{ MPa}$), in den großen entsprechend bei 4.09 ± 1 ($\Delta p = 21.4 \pm 4 \text{ MPa}$). Somit streuen sie über einen breiten Bereich. Ein Vergleich mit den Übersättigungen aus den Kühlexperimenten von reinen Lösungen ist nur sinnvoll, wenn auch dort das Hexahydrat auskristallisieren würde, was für die reinen Lösungen eher

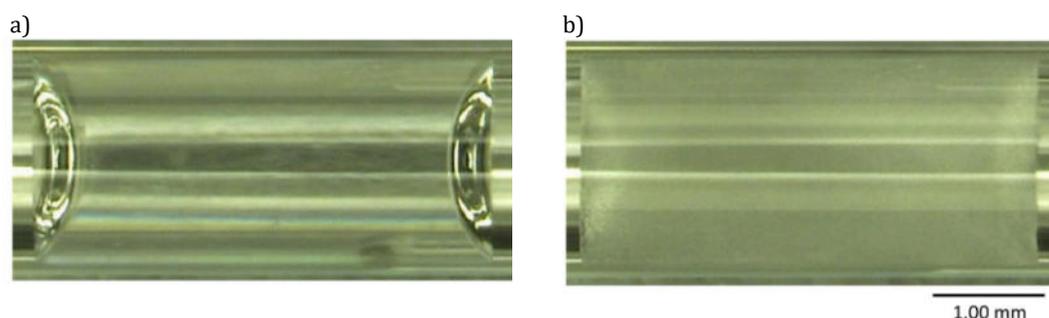


Abb. 8-75: $Mg(NO_3)_2$ -Lösung ($m = 4.33 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in einer großen Kapillare; a) letzte Aufnahme vor der Kristallisation, b) nach weiteren 30 Minuten.

ausgeschlossen werden muss. Würde es auch bei Kühlung zur Kristallisation des Hexahydrats kommen, lägen die Werte von S während Kühlung und Verdunstung jedoch in einem vergleichbaren Bereich.

Auch bei diesen Kapillaren wurde exemplarisch die genauere Berechnung des Volumens^[252] einbezogen. Der Unterschied, der sich für eine große Kapillare ergab, lag jedoch unterhalb von einem Prozent ($S = 3.88$ und $S_{\text{korrr.}} = 3.86$), so dass die Vernachlässigung des Volumens außerhalb des zylindrischen Lösungsvolumens legitim ist. Der zeitliche Verlauf der Molalität in Abb. 8-77 zeigt jedoch einen anderen Verlauf als beispielsweise bei KNO_3 -Lösungen. Zum einen erscheint der Unterschied zwischen dem Verlauf ohne und mit Volumenkorrektur größer, was jedoch eher auf die andere Skalierung zurückzuführen ist, zum anderen zeigt aber der Verlauf an sich, dass die Molalität nicht nahezu exponentiell zunimmt, sondern der Anstieg mit der Zeit langsamer wird. Auch die abgegebene Wassermenge zeigt diesen veränderten Verlauf (s. Anhang). Beide Verläufe sind auf den geringer werdenden Gradienten zwischen der Feuchtigkeit der Umgebungsluft und der Sättigungsfeuchte der Lösung und eine dadurch verlangsamte Wasserabgabe zurückzuführen. Der Gradient wird bei den $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen immer kleiner, kurz vor der Kristallisation betrug die Sättigungsfeuchte der Lösungen nur noch 35 bis 40 %.

Bei den Kapillarexperimenten mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen waren die klimatischen Bedingungen weniger einheitlich und unterlagen starken Schwankungen von bis zu 10 °C und $\varphi = 35\%$. Wie Abb. 8-78 entnommen werden kann, streuen diese Werte über einen noch größeren Bereich, der sich aber mit dem aus Abb. 8-76 überschneidet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass es keinen Einfluss der Konzentration auf die erreichbare Übersättigung zu geben scheint. Auch unter Berücksichtigung der klimatischen Bedingungen ergibt sich kein Zusammenhang der Daten, so dass die Streuung auf kinetische Effekte zurückgeführt wird. Diese Beobachtungen stimmen erneut mit denen von Desarnaud et al.^[114] überein, die für die Untersuchung von

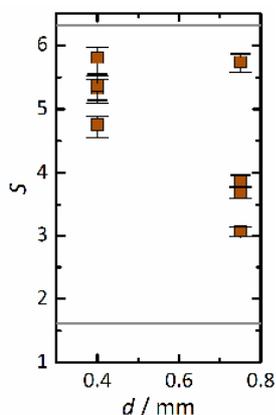


Abb. 8-76: In Verdunstungsexperimenten mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ($m_{\text{start}} = 4.33\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) ermittelte Übersättigung. Graue Linien: geringste und höchste Übersättigung aus Kühlexperimenten mit reinen Lösungen (bezogen auf das Hexahydrat).

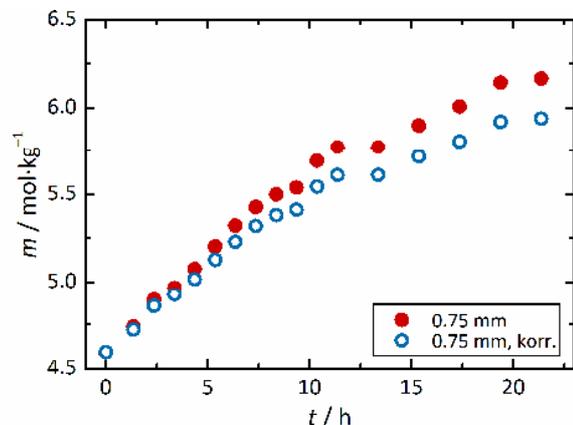


Abb. 8-77: Zeitliche Entwicklung der Molalität während der Eindunstung einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in einer großen Kapillare mit und ohne Korrektur des Lösungsvolumens.

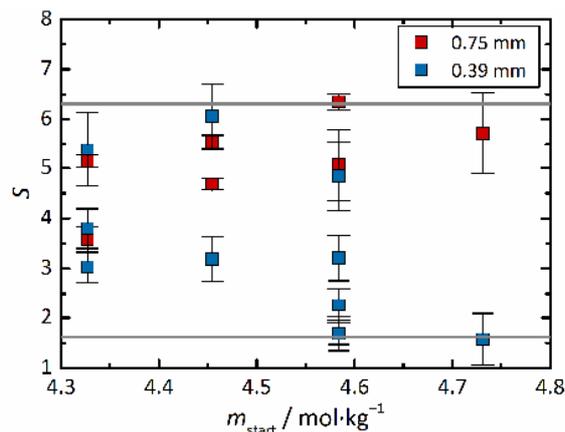


Abb. 8-78: In Verdunstungsexperimenten mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen verschiedener Startkonzentrationen in Kapillaren ermittelte Übersättigung. Graue Linien: geringste und höchste Übersättigung aus Kühlexperimenten mit reinen Lösungen (bezogen auf das Hexahydrat).

Kapillaren mit Natriumchlorid-Lösungen keine Abhängigkeiten und eine gewisse Streuung der erreichten Übersättigungen feststellten. Der Bereich und das Ausmaß der Streuung bei den Natriumchlorid-Lösungen sind kleiner als jene bei den Magnesiumnitrat-Lösungen, was aber auf die stärker ausgeprägte Tendenz des Magnesiumnitrats zur Bildung übersättigter Lösungen zurückgeführt werden könnte.

Für die gravimetrisch verfolgten Eindunstungsversuche bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 10, 15 und 20 % wurden Übersättigungen zwischen 1.96 und 3.63 in Bezug auf das Hexahydrat erhalten (Abb. 8-79), so dass sie größtenteils leicht unterhalb der Werte liegen, die aus den Kapillarexperimenten hervorgingen. Anders als bei der Verdunstung aus schmalen Kapillaren ist bei der Verwendung einer Schale mit einem Durchmesser von 29 mm zu erwarten, dass Konzentrationsgradienten stärker ausgeprägt sind. Die angegebenen Übersättigungen sind hier Minimalwerte, durch stärker ausgeprägte Gradienten ist von einer höheren Übersättigung am Ort der ersten Kristallbildung auszugehen. Auch hier konnte keine Abhängigkeit der Übersättigung von der Konzentration und dem Umgebungsklima, aber eine Streuung der Werte beobachtet werden. Es ist zu berücksichtigen, dass sich in diesen Experimenten nur die Temperatur während der Messungen änderte (T zwischen 23.2 und 29.9 °C) und die Größe des Fehlerbalkens in Abb. 8-79 beeinflusste.

Diese Messungen waren lediglich mit den Magnesiumnitrat-Lösungen erfolgreich, da sich hier nach dem Einsetzen der Kristallisation und Bildung eines Keims die Kristallisation über die gesamte Lösung ausbreitete und eine Kristalldecke die weitere Verdunstung von Wasser verhinderte. Somit konnte eine für die Auswertung erforderliche Änderung der abgegebenen Wassermenge beobachtet werden, die zusammen mit Aufnahmen zur Ausbreitung der Kristalldecke in Abb. 8-80 bezogen auf die Startmasse der Lösung gegen die Zeit für eine Messung mit einer Lösung mit $m = 4.73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei $\varphi_{\text{drying}} = 20 \%$ exemplarisch dargestellt ist. Bei den Lösungen des Kalium- und Natriumnitrats bilden sich im Zuge der Eindunstung zwar Kristalle, allerdings verdunstet über die verbleibende Flüssigkeitsoberfläche weiterhin Wasser, so dass sich keine Änderung in der Steigung der Wasserabgabe ergibt. Ein gewisser Fehler bei der Ermittlung der

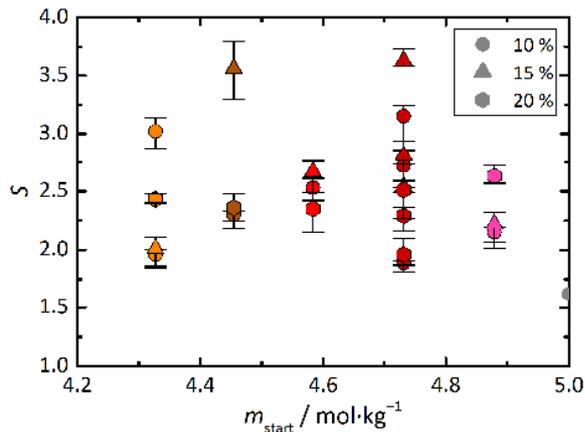


Abb. 8-79: Aus den gravimetrisch verfolgten Eindunstungsversuchen (bei verschiedenen Werten von φ) berechnete Übersättigungen.

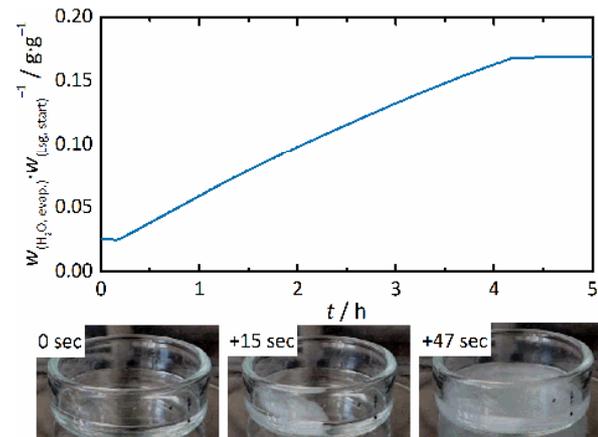


Abb. 8-80: Zeitlicher Verlauf der Wasserabgabe bei einer gravimetrisch verfolgten Eindunstung einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 4.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\varphi_{\text{drying}} = 15 \%$) und Verlauf der Bildung der Kristalldecke (0 sec: Bildung eines makroskopisch sichtbaren Kristalls).

Übersättigung ist aufgrund der Scanrate der Masse und der Zeit bis zur vollständigen Kristallisation der Lösung, nach der eine Änderung am Verlauf der Massenänderung erst erfassbar ist, zu erwarten. Bei der gewählten Scanrate von $1 \text{ scan}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Zeit von etwa 47 Sekunden zwischen der Bildung eines (makroskopischen) Kristalls bis zur vollständigen Ausbildung einer Kristalldecke, die exemplarisch für eine der Messungen ermittelt wurde, ist dieser Fehler aber geringer als bei den mikroskopischen Untersuchungen.

Insgesamt führten die Ergebnisse dieser drei Versuche hinsichtlich der erreichbaren Übersättigung zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Einige der erreichten Übersättigungen waren sehr hoch, die Kristallisation erfolgte in allen Untersuchungen aus Lösungen mit $m < 9.3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Somit wurden in einigen der in Kapitel 2.6.3 zitierten Arbeiten höhere Konzentrationen erreicht, was jedoch auf die angewendeten Untersuchungsmethoden mit freischwebenden Tropfen oder erwärmten Lösungen zurückzuführen ist.^{[119],[192]-[195]}

Wie aus den Schädigungsversuchen mit Magnesiumnitrat in Kapitel 8.1.2 hervorging, führte besonders die Kristallisation des thermodynamisch stabilen Hydrats aus einer in Bezug auf dieses übersättigten Lösung im Zuge der Befeuchtung zu einer Materialschädigung. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen haben jedoch auch zeigen können, dass beim Vorliegen einer Lösung und ausreichend geringen Luftfeuchtigkeiten die Kristallisation bei hohen Übersättigungen einsetzt. Der Vergleich der Kalorimetrie- und Eindunstungsexperimente zeigte, dass im Falle von Hydratsalzen eine schlichte Gegenüberstellung der erreichten Übersättigungen nicht möglich ist, da es zur Kristallisation verschiedener Hydratphasen kommen kann. Bei den kalorimetrischen Messungen führte die Möglichkeit verschiedener sich bildender Kristallphasen zudem zu Schwierigkeiten bei der Auswertung. Die Bildung des Enneahydrats hat für Situationen am realen Objekt keine Bedeutung, so dass diesbezüglich die Resultate aus den Eindunstungsversuchen herangezogen werden müssen. Nichtsdestotrotz eröffneten die Kühlexperimente Einblicke in die

Komplexität des Salzsystems. Zudem wird auch mit dieser Methode die starkt ausgeprägte Tendenz von Magnesiumnitrat-Lösungen verdeutlicht, übersättigte Lösungen zu bilden.

8.2.4 Calciumnitrat

Übersättigung durch Kühlung:

Eine Untersuchung der reinen Calciumnitrat-Lösungen mit den verwendeten Messparametern war nicht für die Ermittlung der Übersättigung geeignet. Bis zu der untersuchten Temperatur von -60 °C wurde keine Phasenumwandlung festgestellt. Es wurde lediglich ein erhöhter Wärmefluss beobachtet (graue Kurve in Abb. 8-81), der auf die steigende Viskosität der Lösung mit sinkender Temperatur^{[316],[317]} zurückgeführt wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Lösungen des Calciumnitrats bei geringen Temperaturen Gläser bilden können, anstatt zu kristallisieren. Angell gibt dafür einen Konzentrationsbereich zwischen 3.96 und $18.5\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit zugehörigen Glasübergangstemperaturen von etwa -105 bis -30 °C an.^{[196],[216]} Zu beachten ist hierbei jedoch eine deutlich höhere Kühlrate als die in dieser Arbeit verwendete.

Für die Lösungen im porösen Material hingegen konnte im untersuchten Temperaturbereich eine Kristallisationstemperatur ermittelt werden, lediglich bei Lösungen mit der geringsten Konzentration ($m = 6.41\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in den Glasfritten wurde bis zu -60 °C keine Phasenumwandlung erfasst. Wie bereits bei den $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen beobachtet wurde, ergaben sich Mehrfachsignale und Signalverbreiterungen für die Messungen im porösen Material. Auch hier ist von einer durch die steigende Viskosität verlangsamten Diffusion sowie der sukzessiven Kristallisation im Porenraum als Begründung auszugehen.

Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Phasenumwandlungen erwies sich bei diesem System als deutlich erschwert, so dass zunächst eine exemplarische Messung einer Lösung mit $m = 7.73\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ im Sander Sandstein, gezeigt in Abb. 8-81, diskutiert werden soll. Die Mehrfachsignale (1) und (2) können der Kristallisation von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise dem Gefrieren des Eutektikums zugeordnet werden. Die Bildung des Tetrahydrats wird zunächst angenommen, da bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums von -28.5 °C lediglich diese Phase stabil und Eis metastabil sind.^[3] Das kleine endotherme Signal (3) während des Aufheizens wurde bei allen Messungen in den drei untersuchten Materialien beobachtet, bei denen die Heizphase ausgewertet wurde. Die Onset-Temperatur war gut reproduzierbar und betrug $-31.8 \pm 0.1\text{ °C}$. Somit muss es sich um einen endothermen, thermodynamischen Prozess handeln; entweder eine Dehydratation oder das Schmelzen eines weiteren Eutektikums. Da die Onset-Temperatur von Signal (4) im Bereich des Schmelzpunktes des Eutektikums von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_2O liegt, kommen für Signal (3) verschiedene Erklärungen in Frage, von denen jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine final bestätigt werden konnte. Eine Möglichkeit wäre, dass während des Abkühlens ein Teil des Salzes nicht als Tetrahydrat auskristallisiert ist, so dass zu geringeren Teilen

ein weiteres Eutektikum vorgelegen haben könnte, welches im Zuge von Signal (3) schmilzt. In der Literatur^{[227],[406]} wird von einem weiteren Polymorph des Tetrahydrats berichtet, das β - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das aus unterkühlten Lösungen auskristallisieren kann und einen etwas geringeren Schmelzpunkt aufweist (39.6 °C) als die α -Modifikation. Ein Eutektikum β - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ könnte somit in der Probe vorgelegen haben. Zudem könnte auch das Schmelzen eines anderen metastabilen Eutektiums zu dem Signal geführt haben. Auch wenn in der zugänglichen Literatur keine Hinweise auf ein höheres Hydrat als das Tetrahydrat gefunden wurden, ist auch das Vorliegen eines solchen nicht vollends auszuschließen. Unwahrscheinlicher als das Vorliegen eines weiteren Eutektiums erscheint, auch aufgrund der guten Reproduzierbarkeit von T_{on} , der Ansatz, dass die Signale (3) und (4) durch den Größeneinfluss der Porendurchmesser auf die Schmelztemperatur des Eutektiums von Tetrahydrat und Wasser hervorgerufen wurden. Der Sander Sandstein ist das einzige mit Calciumnitrat-Lösungen untersuchte Material mit einem Anteil von Porendurchmessern $< 0.1 \mu\text{m}$ (s. Abb. 5-1, erst ab diesen Porendurchmessern ist ein Größeneinfluss zu berücksichtigen)^[69]. Auch wenn die Beteiligung amorpher Phasen bei der Kühlung von Calciumnitrat-Lösungen nicht ausgeschlossen werden kann, kann Signal (3) keine damit verbundene plausible Erklärung zugeordnet werden. Zwar wird in einer Arbeit von Angell und Tucker^[407] auf eine Festphasenumwandlung zwischen amorpher und kristalliner Phase mit einer zugehörigen Temperatur von -30.5 °C und einer für diesen Prozess erwarteten, kleinen Enthalpie berichtet, allerdings wäre die Kristallisation ein exothermer Prozess. Auch die Zuordnung einer Phasenumwandlung zu Signal (5) konnte im Rahmen dieser Arbeit unter Berücksichtigung des Phasendiagramms nicht erfolgen. Die Breite des Signals verrät lediglich, dass ein langsamer Prozess beteiligt sein muss. Nicht zuzuordnende Phasenumwandlungen in diesem Temperaturbereich wurden bei Untersuchungen zur Wärmekapazität von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auch von Sergeev et al.^[408] beschrieben, was die Unklarheiten bezüglich der Prozesse in diesem System bestätigt.

Die bereits kurz angesprochenen Messungen im Obernkirchner Sandstein und in den Glasfritten, bei denen auch die Heizphase betrachtet wurde, führten zu nicht weniger komplizierten Ergebnissen. Bei einer Lösung mit $m = 6.42 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Obernkirchner Sandstein (Abb. 8-82) war das oben mit (3) bezeichnete Signal deutlich größer, der Wert von T_{on} war jedoch, wie bereits erwähnt, nahezu identisch. Bezugnehmend auf das womögliche Vorliegen eines weiteren Eutektiums müsste hier davon ausgegangen werden, dass ein größerer Anteil einer anderen Phase, neben dem Tetrahydrat, während des Kühlens gebildet wurde. Zwischen den Signalen (3) und (4) kann zudem ein sehr kleines exothermes Signal beobachtet werden. Der Ursprung konnte ebenfalls nicht geklärt werden, allerdings ist hier eine Festphasenumwandlung (amorph zu kristallin) nicht auszuschließen. Letztlich liegt auch bei dieser Messung ein breites Signal analog zum oben beschriebenen Signal (5) vor, allerdings ist der Wert von T_{on} deutlich niedriger, so dass weiterhin die Frage seines Ursprungs ungeklärt bleibt.

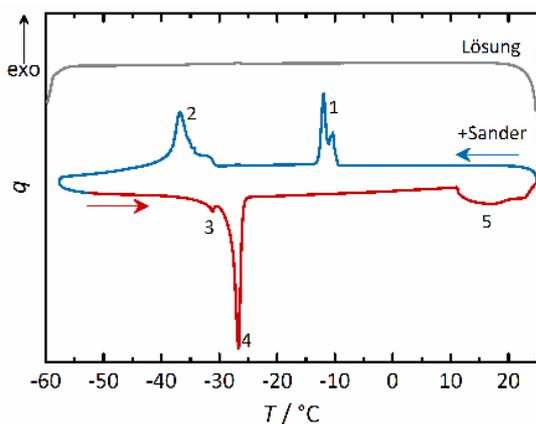


Abb. 8-81: Verlauf der kalorimetrischen Messung einer reinen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (unfiltriert, grau) und eines Kühl- (blau) und Heizzyklus (rot) einer Lösung im Sander Sandstein, $m = 7.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

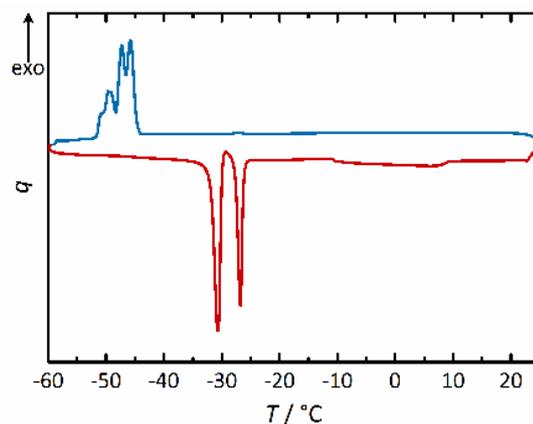


Abb. 8-82: Verlauf der kalorimetrischen Messung einer Lösung im Obernkirchner Sandstein (Kühlen: blau, Heizen: rot), $m = 6.42 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die Messung einer Calciumnitrat-Lösung mit $m = 7.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ in den Glasfritten (Abb. 8-83) zeigte während der Kühlung keine Phasenumwandlung. Während des Aufheizens wurde zunächst ein exothermes, verglichen mit den anderen Messungen aber breites Signal detektiert. Im Folgenden zeigten sich mehrere endotherme Signale; zunächst ein ebenfalls weniger scharfes mit $T_{\text{on}} = -41.8 \text{ °C}$, ein kleines und, direkt daran angeschlossen, ein größeres und schärferes Signal. Letztere beiden sind mit den Signalen (3) und (4) der Messung im Sander Sandstein vergleichbar. Eine sehr breite endotherme Beule erstreckt sich bis zum Erreichen von etwa 20 °C , was auch auf Viskositätseinflüsse hindeuten könnte. Da das erste zu beobachtende, exotherme Signal hier erst während des Aufheizens beobachtet werden kann, ist, anders als bei den weiteren Messungen, die zweifelsfreie Annahme einer damit verbundenen Kristallisation nicht zulässig, so dass für diese Probe keine Übersättigung berechnet wurde. Ob tatsächlich die Beteiligung amorpher Phasen zu diesem Signal geführt hat, kann nicht bestätigt werden. Ebenso ist die Zuordnung des Signals mit $T_{\text{on}} = -41.8 \text{ °C}$ nicht möglich. Die dann folgenden Signale beweisen hingegen, dass zumindest das Eutektikum $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ im Verlauf der Messung schmilzt.

Insgesamt verdeutlichen die kalorimetrischen Messungen, dass im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ während des Kühlens und anschließenden Aufheizens eine Vielzahl an Prozessen auftreten, von denen viele derzeit noch nicht eindeutig den jeweiligen Phasenumwandlungen zugeordnet werden können, so dass das System einer intensiveren Untersuchung bedarf.

Der Verlauf des metastabilen Bereichs ist bei diesem Salzsystm für die drei verschiedenen makroporösen Materialien in der Auftragung im Löslichkeitsdiagramm des Systems (Abb. 8-84) besser definiert als bei Natrium- und Magnesiumnitrat. Wie auch beim Kaliumnitrat sinkt die Kristallisationstemperatur mit der Konzentration. Obwohl sie für dieses Salzsystm nicht durchgeführt wurden, deuten die Mehrfachbestimmungen anderer Lösungen und die Regelmäßigkeit der Werte darauf hin, dass der zu beobachtende Verlauf auch bei weiteren Lösungskonzentrationen und Wiederholungsmessungen erhalten bleiben würde. Interessanterweise zeigen sich hier

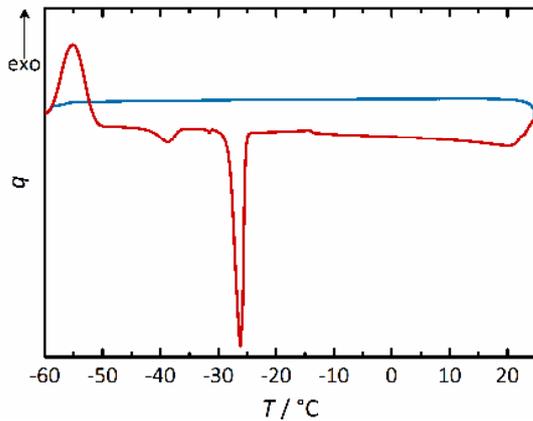


Abb. 8-83: Verlauf der kalorimetrischen Messung einer Lösung in Glasfritten (Kühlen: blau, Heizen: rot), $m = 7.73 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

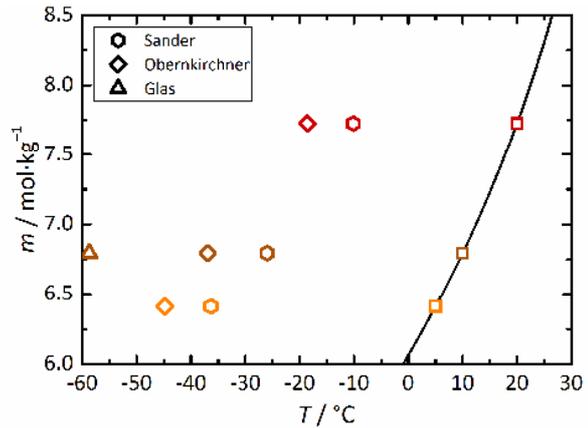


Abb. 8-84: Auftragung der Kristallisationstemperaturen von Lösungen in porösen Trägern im Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Unterschiede der Kristallisationstemperaturen in den drei Materialien, die auf die Materialeigenschaften zurückgeführt werden könnten. Da ein thermodynamischer Größeneinfluss ausgeschlossen werden muss, scheint die Kristallisationstemperatur von der Homogenität oder der Art der Materialzusammensetzung beeinflusst zu werden. Die Kristallisationstemperatur nimmt mit zunehmender Homogenität ab, so dass sie vom Sander über den Obernkirchner Sandstein bis zu den Glasfritten sinkt.

Wie auch beim Magnesiumnitrat lassen es die verwendeten Parameter des Pitzer-Modells^[200] derzeit nicht zu, Übersättigungen für Kristallisationstemperaturen unterhalb von -35 °C zu berechnen. Für die Lösungen in den Glasfritten und die beiden geringsten Konzentrationen im Obernkirchner Sandstein sind somit nur Mindestwerte angegeben, berechnet mit der entsprechenden Lösungskonzentration und bei -35 °C . In Abb. 8-85 sind die Werte für S und Δp dargestellt. Jene Werte, die lediglich Minimalwerte sind, wurden mit der Kennzeichnung „min“ versehen. Die Übersättigungen sind jedoch bereits dann extrem hoch, vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass es sich um die Kristallisation im porösen Material handelt. Da die Verläufe der kalorimetrischen Messung in Abb. 8-81 bis Abb. 8-83 auf das Vorliegen des Tetrahydrats nach dem Gefrieren hindeuten, wurden S und Δp in Bezug auf diese Phasen berechnet.

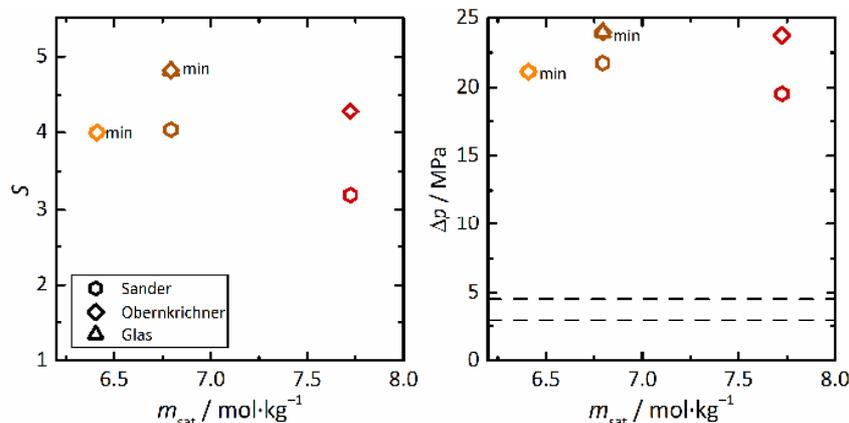


Abb. 8-85: Berechnete Übersättigungen (links) und Kristallisationsdrücke (rechts) für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen im porösen Material, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Kennzeichnung „min“ deutet auf Minimalwerte hin. Gestrichelte Linien zeigen minimale und maximale Zugfestigkeiten der verwendeten Steinmaterialien.

Übersättigung durch Verdunstung:

Wie auch in den kalorimetrischen Messungen der reinen Lösungen wurde auch bei der Eindunstung von filtrierten Lösungen ($m_{\text{start}} = 7.72 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) in Kapillaren unter Laborbedingungen (klimatische Bedingungen während dieser Messungen: $25.6 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\varphi = 36.7 \pm 9 \%$) keine Kristallisation beobachtet. Die relative Luftfeuchtigkeit bei diesen Messungen war zwischenzeitlich, im Vergleich zu Bedingungen während Messungen anderer Salzlösungen, erhöht. Im Zusammenspiel mit den vergleichsweise geringen Sättigungsfeuchten der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen war eine Kristallisation auch dadurch erschwert, sie setzte jedoch auch nicht in trockeneren Perioden ein. Als Reaktion auf die schwankende Luftfeuchtigkeit änderte sich die Höhe der Flüssigkeitssäule, wenn die erreichte Sättigungsfeuchte über- oder unterschritten wurde. Ein Mindestwert der Übersättigung sollte für die untersuchten drei großen und vier kleinen Kapillaren für die zwischenzeitlich kürzeste Flüssigkeitssäule berechnet werden. Die Konzentration zu diesem Zeitpunkt lag in den großen Kapillaren bei $14.1 \pm 0.53 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, in den kleinen bei $12.5 \pm 0.3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die Sättigungsfeuchte der an diesem Punkt vorliegenden Lösungen wies Werte $< 31.7 \%$ auf, so dass bei den herrschenden klimatischen Bedingungen keine weitere Verdunstung erwartet werden konnte.

Die berechneten Konzentrationen liegen oberhalb des unteren Löslichkeitszweiges des Tetrahydrats und auch des Trihydrats (vgl. Abb. 2-13), so dass die Lösung in Bezug auf beide Phasen übersättigt ist. Da das Tetrahydrat die unter den klimatischen Bedingungen stabile Phase darstellt, wird die Übersättigung im Folgenden in Bezug auf diese Phase berechnet. Sie kann mit 2.04 ± 0.01 in den großen und 1.97 ± 0.03 in den kleinen Kapillaren angegeben werden. Die Lagerung der Kapillaren unter trockenen Bedingungen ($\varphi < 5 \%$) führte ebenfalls zu keiner Kristallisation, wie sie bei anderen Salzen beobachtet wurde. Wie einige mikroskopische Aufnahmen nach der Trocknung in Abb. 8-86 zeigen, sind die Lösungen im Inneren der Flüssigkeitssäule weiterhin klar, eingeschlossene Luftblasen und Trübungen an den Menisken deuten eher auf das Erstarren der Lösungen hin. Die Berechnung der Übersättigung, die in Calciumnitrat-Lösungen enorm ansteigen kann, ist aber besonders in Bezug auf das Tetrahydrat zu hinterfragen. Zwar wird die maximal mögliche Übersättigung in Bezug auf diese Phase erreicht, da sie aber nicht auskristallisiert, ist die Aussagekraft für das Erstarren der Lösung gering.

Auf die exemplarische Berechnung einer Übersättigung unter Berücksichtigung des korrigierten Lösungsvolumens in der Kapillare wurde verzichtet, da, wie bei anderen Salzlösungen gezeigt wurde, nur eine geringe Veränderung zu erwarten ist. Es wurde auch auf die Berechnung der Peclet-Zahl verzichtet, allerdings ist von ähnlichen Ergebnissen wie bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ auszugehen. Die aufgrund hoher Konzentrationen langsamere Diffusion spiegelt sich durch einen geringeren Diffusionskoeffizienten zunächst in der Peclet-Zahl wieder. Durch den immer kleiner werdenden, beziehungsweise in diesem Fall sogar fehlenden, Gradienten zwischen Sättigungsfeuchte und

relativer Luftfeuchtigkeit in der Umgebung wird die Verdunstung jedoch langsamer und die Peclet-Zahl klein, so dass sich eine homogene Salzverteilung einstellen kann.

Abb. 8-87 zeigt den Verlauf der gravimetrisch verfolgten Eindunstung einer filtrierten Lösung ($m = 7.72 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\varphi_{\text{drying}} = 15 \%$). Auch wenn sich nach über sechzigstündiger Trocknung eine nahezu konstante Masse einstellte, wurde, wie auch bei den Kapillaren, keine Kristallbildung beobachtet. Die Konzentration der verbleibenden Lösung entsprach $18.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sie ist somit deutlich höher als die mindestens für die Bildung des Tetrahydrats benötigte Konzentration, die Lösung ist in Bezug auf das Tetra-, Tri- und Dihydrat übersättigt. Zwar ist die in Bezug auf das Trihydrat berechnete Übersättigung dabei am größten, es ist aber wahrscheinlich, dass die Lösungen hochviskos bleiben oder erstarren und keine Kristallisation einsetzt.

Werden diese Ergebnisse mit den aus der Literatur bekannten Untersuchungen^{[116],[217]–[223]} verglichen, so sind die hier vorgestellten Befunde damit konform. Das Ausbleiben der Kristallisation sowie die Bildung halbfester Gele^[116] wurden mehrfach beobachtet und für Untersuchungen, beispielsweise von Ionenverbänden, ausgenutzt.^{[217]–[220]} Pacák und Oesterreicherová^[223] erhielten maximale Unterkühlungen von 15 und 30 °C bei Lösungen mit $m = 6.94 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ beziehungsweise $9.25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ und damit Übersättigungen von 1.9 und 3.22. Demnach hätte die Kristallisation in den kalorimetrischen Untersuchungen beobachtet werden sollen. Es ist jedoch nicht

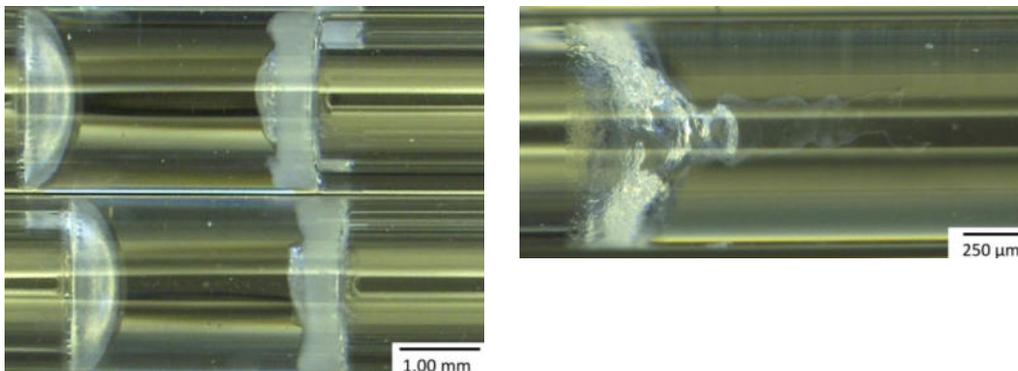


Abb. 8-86: Mikroskopische Aufnahmen der Kapillaren mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach Trocknung bei $\varphi < 5 \%$.

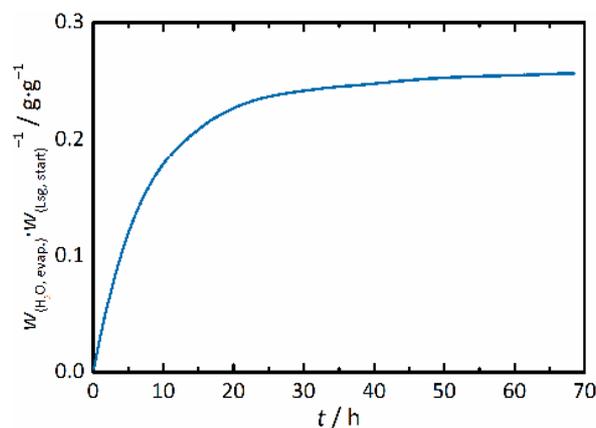


Abb. 8-87: Abgegebene Wassermenge bei einer gravimetrisch verfolgten Eindunstung einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($m = 7.72 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\varphi_{\text{drying}} = 15 \%$).

bekannt, welche Kühlrate und Versuchsparameter in der entsprechenden Arbeit verwendet wurden. Die anderen zitierten Arbeiten deuten darauf hin, dass die hier erläuterten Beobachtungen für Calciumnitrat-Lösungen zu erwarten sind.

Neu und interessant sind vor allem die Ergebnisse zu realistischen Übersättigungen im porösen Material. Zwar sind die Kristallisationstemperaturen aus den kalorimetrischen Messungen für reale Objekte unrealistisch niedrig, allerdings zeigen die Ergebnisse das teilweise starke Absenken der erreichbaren Übersättigung gegenüber den reinen Lösungen. Würde dies auf eindunstende Lösungen übertragen werden, bleiben hohe Übersättigungen im porösen Material zwar zu erwarten, allerdings ist die Kristallisation bei trockenem Klima keineswegs auszuschließen. Die resultierenden Kristallisationsdrücke würden entsprechend groß ausfallen, und der effektive Stress, der auf das Materialgefüge wirkt, ist durch das große molare Volumen und dadurch hohe erreichbare Porenfüllgrade ebenfalls hoch. Für die meisten Objekte wird ein die Calciumnitrat-Kristallisation ermöglichendes Klima nicht erreicht werden. Ist es aber doch möglich, beispielsweise in beheizten Innenräumen, können die hervorgerufenen Schäden umso dramatischer sein.

8.2.5 Bariumnitrat

Übersättigung durch Kühlung:

Bedingt durch die geringe Löslichkeit des Bariumnitrats von $0.343 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 7) sollte für dieses Salzsystem keine Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Lösungskonzentration untersucht werden. Trotzdem sollte mithilfe der Kühlexperimente exemplarisch die Tendenz zur Übersättigung betrachtet werden.

Bei Messungen einer bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gesättigten Lösung ($m = 0.388 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) mit $r_K = 0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ konnte zunächst nur das Signal des Gefrierens des eutektischen Gemisches beobachtet werden. Erst bei Verwendung von 2 mL Lösung zeigte sich ein sehr flaches und kleines Signal, welches in Abb. 8-88a in einer Vergrößerung dargestellt ist. Die Onset-Temperatur des Signals liegt bei $-3.18 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass sich mit dem in Kapitel 7 parametrisierten Modell eine Übersättigung von $S = 3.70$ ergibt. Der Kristallisationsdruck bei einer ausreichend hohen Porenfüllung betrüge 36.3 MPa .

Auch bei einer Lösung mit einer Konzentration von $0.316 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T_{\text{sat}} = 16.8 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem Volumen von mehr als 3 mL wurde ein solches Signal beobachtet ($T_{\text{on}} = -10.9 \text{ }^\circ\text{C}$, $S = 4.08$). Eine erwartete höhere Unterkühlung bei geringerer Konzentration zeigte sich folglich auch bei diesem Salzsystem. In Abb. 8-88b ist eine Messung einer Lösung mit $m = 0.350 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit der langsameren Kühlrate von $0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dargestellt. Wie erwartet liegt die Onset-Temperatur mit $4.82 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als bei einer schnelleren Kühlung. Die Übersättigung beträgt in diesem Fall 2.10 , der zugehörige, theoretische Druck 21.2 MPa .

Auch das Signal des Schmelzens des Eutektikums ist bei beiden dargestellten Messungen sehr breit, die Onset-Temperaturen beider dargestellter Messungen liegen aber im Bereich des thermodynamisch berechneten Schmelzpunktes des Eutektikums (-0.72 °C bei $0.19\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, s. Kapitel 7).

Die geringe Salzmenge in den Proben resultierte in sehr kleinen Signalen der Kristallisation. Bei den diskutierten Probenvolumina lagen lediglich zwischen 240 und 270 mg $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ vor. Folglich erwies sich die Detektion der Kristallisation, verglichen mit anderen Salzen, als erschwert. Auf Untersuchungen von geringer konzentrierten Lösungen musste somit verzichtet werden. Verglichen mit Literaturdaten zur Übersättigung ($S = 1.40$ ^[233] und $S = 1.71$,^[105] ermittelt während der Eindunstung einer bei 20 °C gesättigten Lösung beziehungsweise aus Grenzflächenenergien berechnet) sind die mittels Kalorimetrie erfassten Werte deutlich höher, was jedoch auf abweichende Bestimmungsmethoden zurückzuführen ist. Von Tang und Fung^[116] wurde in levitierten Tropfen bei 17 °C die Kristallisation bei $\varphi = 91\%$ ermittelt. Mithilfe des in Kapitel 7 vorgestellten Modells wurde daraus eine enorm hohe Übersättigung von 33.1 berechnet (berechnete Sättigungskonzentration bei $\varphi = 91\%$: $4.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Diese hohen Werte wurden mittels elektrodynamischer Waage bestimmt und sind in einfachen Verdunstungsexperimenten mit Kapillaren nicht anzunehmen, verdeutlichen aber trotzdem das hohe Potenzial von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, auch im Zuge der Verdunstung zu übersättigen.

Kalorimetrische Messungen imprägnierter Prüfkörper wurden zwar durchgeführt, allerdings zeigte sich auch hier, aufgrund der geringen Salzmenge in den Prüfkörpern, kein Signal der Salzkristallisation, so dass eine Auswertung hinsichtlich der Übersättigung nicht möglich war. Selbstverständlich wird eine geringere Übersättigung als in den reinen, filtrierten Lösungen erwartet. Eine Bezugnahme auf die Befeuchtungs-/Trocknungszyklen aus Kapitel 8.1.3 ist durch fehlende Werte der Übersättigung in porösen Trägern nicht direkt möglich. Die Ergebnisse aus den Zyklen verdeutlichen aber, dass auch im Material hohe Übersättigungen erreichbar sind, so dass der effektive Stress lokal in vollen Poren die Zugfestigkeit des Materials überschreiten kann.

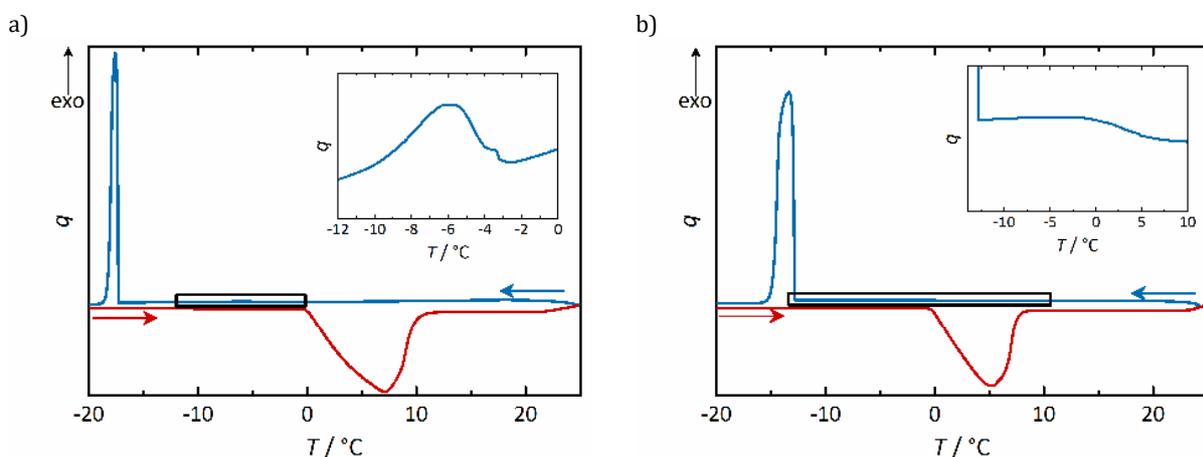


Abb. 8-88: Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit einer $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung; a) $m = 0.388\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_k = 0.1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; b) $m = 0.350\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_k = 0.05\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Vergrößerung zeigt den jeweils schwarz umrandeten Bereich.

Für die insbesondere in Bezug auf Bariumnitrat betrachteten Wandmalereien wird ein potenzielles Schadenspotenzial durch die Möglichkeit der Lösungen, signifikante Übersättigungen erreichen zu können bestärkt. Es ist anzunehmen, dass die Zugfestigkeit der Putzschicht und des Verbunds zwischen Putz und Untergrund geringer ist als die eines Sandsteins, so dass bei gleicher Porenfüllung stärkere Schäden resultieren können. Hinzu kommt der zu betrachtende Porenraum. Neben potenziell kleineren Poren im Putz können weitere Mineralien aus der Umwandlung, Bariumsulfat- und carbonat, sowie noch nicht umgewandeltes Gips oder weitere vorliegende Salze bereits einen Teil der Poren ausfüllen, so dass höhere Porenfüllgrade berücksichtigt werden müssten. Zudem ergibt sich, wie in den Ergebnissen aus Kapitel 7 bereits erläutert, dass, je nach vorliegendem Salzgemisch, Bariumnitrat eine leicht erhöhte Löslichkeit aufweist und bereits bei geringeren Luftfeuchtigkeiten deliqueszieren kann. Zwar liegen keine Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses auf die Materialschädigung vor, es ergäbe sich aber die erhöhte Gefahr vermehrter Deliqueszenz-/Kristallisationszyklen. Wenn die Übersättigung in Bezug auf Bariumnitrat auch in den Gemischen hoch oder gar noch höher ist, würden wiederholt Situationen durchlaufen werden, die in massiven Materialschädigungen resultieren könnten.

8.2.6 Natriumchlorid

Natriumchlorid liegt nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit, trotzdem sollten exemplarische Untersuchungen zur Übersättigung durchgeführt werden, um die Ergebnisse mit Messungen von Nitratsalzen oder Natriumchlorid in einer Salzmischung mit Kaliumnitrat vergleichen zu können.

Übersättigung durch Kühlung:

Da die Löslichkeit von Natriumchlorid nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist, ist eine Untersuchung einer durch Kühlung ausgelösten Übersättigung eigentlich nicht sinnvoll. Eine filtrierte Lösung ($m = 6.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) wurde lediglich untersucht, um den Wärmeverlauf (Abb. 8-89) später mit dem aus Messungen mit Mischungen von Kaliumnitrat und Natriumchlorid vergleichen zu können. Beim Abkühlen der Lösung zeigte sich bei einer Onset-Temperatur von $-42.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Doppelsignal (1), so dass die Wärmemengen der Kristallisation von Natriumchlorid und des Gefrierens des eutektischen Gemischs in diesem Signal enthalten zu sein scheinen. Bei derart geringen Temperaturen kristallisiert Natriumchlorid als Dihydrat aus. Die Übersättigung in Bezug auf diese Phase betrüge $S = 1.94$. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Kristallisationsenthalpie von NaCl klein ist^{[409],[410]} und die Kristallisation bereits bei höheren Temperaturen eingesetzt haben könnte, ohne dass ein detektierbares Signal erhalten wurde. Beim Aufheizen erfolgt zunächst das Schmelzen des Eutektikums (2, thermodynamischer Schmelzpunkt bei $-21.0 \text{ }^\circ\text{C}$),^[247] später (Signal 3) die Umwandlung vom Di- zum Anhydrat.

Übersättigung durch Verdunstung:

Kapillarexperimente mit Lösungen mit $m = 6.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ sollten Auskunft über die erreichbaren Übersättigungen in Bezug auf wasserfreies Natriumchlorid geben und ebenfalls dem Vergleich mit verschiedenen Nitratlösungen dienen. Die Messungen erfolgten bei einer durchschnittlichen Temperatur von $21.6 \pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer durchschnittlichen relativen Luftfeuchtigkeit von $31.6 \pm 5 \%$. Es liegen bereits, wie später besprochen wird, literaturbekannte Ergebnisse zu Kapillarexperimenten mit NaCl-Lösungen vor, so dass ein Vergleich mit diesen möglich ist.

Ob eine homogene Ionenverteilung in den Kapillaren vorlag, wurde durch Berechnung der Peclet-Zahl (Gl. 2-13) überprüft, bei der $D_s = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [122] und $\varepsilon_\infty = 0.00452$ beziehungsweise $0.00517 \text{ g}_{\text{Wasser}}\cdot\text{g}_{\text{Luft}}^{-1}$ (für $33.0 \pm 2 \%$ φ und $21.2 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $34.2 \pm 4 \%$ φ und $22.2 \pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet wurden. Für jeweils eine große und eine kleine Kapillare wurde von Beginn an $Pe < 1$ ermittelt, kurz vor der Kristallisation $\ll 1$. Die ermittelten Übersättigungen können somit auch die lokal am Ort der ersten Kristallisation herrschende Übersättigung wiedergeben (s. Anhang).

Die aus den Kapillarexperimenten erhaltenen Werte streuen, so dass Übersättigungen zwischen 1.13 und 9.35 erhalten wurden, wobei größere Werte in den kleineren Kapillaren erreicht wurden (Abb. 8-90, $S = 2.41 \pm 2$ und $S = 7.17 \pm 3$ in großen beziehungsweise kleinen Kapillaren; zugehörige maximale Kristallisationsdrücke $\Delta p = 44.6 \pm 44 \text{ MPa}$ und $\Delta p = 123 \pm 35 \text{ MPa}$). Während die niedrigeren Werte von S noch mit dem von etwa 1.6 aus anderen Arbeiten[113],[114] vergleichbar ist, erscheinen die höheren Werte unrealistisch hoch. Grund für diese Diskrepanz ist aber die unterschiedliche Berechnung der Übersättigung. Die Gruppen um Desarnaud[114] und Naillon[113] verwenden $S = m \cdot m_0^{-1}$, während in dieser Arbeit mit $S = Q \cdot K^{-1}$ die thermodynamische Übersättigung berücksichtigt wurde. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte lassen sich aber teilweise reproduzieren, wenn aus Angaben zur Sättigungskonzentration, Temperatur und $S = m \cdot m_0^{-1}$ aus der Literatur die Kristallisationskonzentration ermittelt und in $S = Q \cdot K^{-1}$ eingesetzt wird. Die

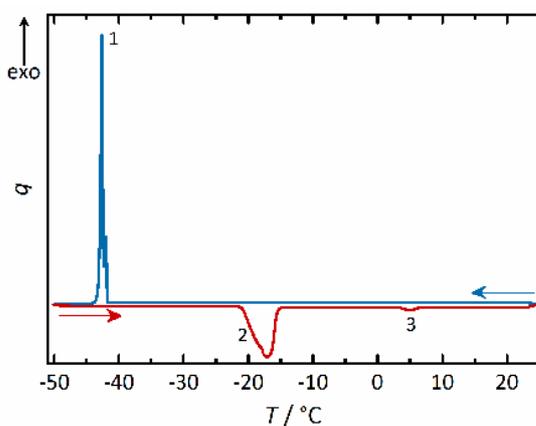


Abb. 8-89: Verlauf einer kalorimetrischen Messung einer Natriumchlorid-Lösung (filtriert, mit $m = 6.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, Kühlen: blau, Heizen: rot).

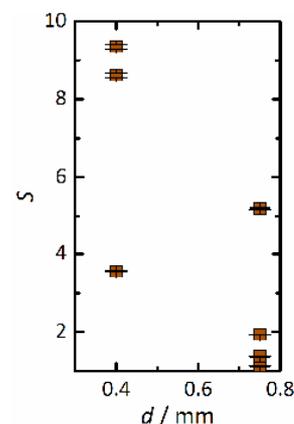


Abb. 8-90: In Kapillaren mit NaCl-Lösungen ($m_{\text{start}} = 6.11 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) ermittelte Übersättigung in Abhängigkeit des Durchmessers d .

Werte für S sind dann deutlich höher und liegen im Bereich von $S = 6$. Die Literaturdaten weisen auch eine gewisse Streuung auf. Unter Berücksichtigung der Streuung liegen die hier in den kleinen Kapillaren ermittelten Werte im gleichen Größenbereich. Die Werte in den großen Kapillaren sind hingegen meist kleiner. Auch der Wert von Shen et al.^[252] von $S = 5.55$ ist mit den hier berechneten Werten gut vergleichbar (dort wird $S = Q \cdot K^{-1}$ verwendet). Im Gegensatz zu ihren Beobachtungen führt die Vernachlässigung des Lösungsvolumens an der gekrümmten Oberfläche an den Menisken (zu berechnen mit Gl. 5-13 und 14) bei der Berechnung der Übersättigung nur zu einem geringen Unterschied. Für die exemplarisch ausgewertete Kapillare lag die Übersättigung sowohl ohne als auch mit Korrektur bei 5.19, auch der zeitliche Verlauf der Molalität (s. Anhang) zeigte keine Unterschiede. Es wird vermutet, dass dies auf die in der vorliegenden Arbeit größeren verwendeten Volumina und folglich einen geringeren Einfluss der Lösungsmenge außerhalb der zylindrischen Flüssigkeitssäule zurückzuführen ist, wie es bereits im Rahmen der Diskussion anderer Salzlösungen besprochen wurde.

Bei eintretender Kristallisation wurde in den Kapillaren nur ein Keim beobachtet, der sich sowohl an einem der Menisken als auch im Inneren der Flüssigkeitssäule befinden konnte. Der Habitus der Kristalle (Abb. 8-91) entsprach dem bereits bei derartigen Versuchen beschriebenen. Habitus und schnelles Wachstum sprechen für eine hohe Übersättigung zu Beginn der Kristallisation.^[114]

8.2.7 Untersuchungen von Salzmischungen

- Kalium- und Magnesiumnitrat (KNMN)

Übersättigung durch Kühlung:

In den kalorimetrischen Messungen der KNMN-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigten sich während des Kühlens der Lösungen meistens drei exotherme Signale. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 8-92 exemplarisch das Ergebnis einer kalorimetrischen Messung einer Mischung mit einem Stoffmengenanteil von $x(\text{KNO}_3) = 0.668$. Das erste Signal (1) wird der Kristallisation von Kaliumnitrat zugeordnet, da es mit dem Anteil an KNO_3 größer wird und sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Für die Zuordnung der weiteren Signale ist auch die Betrachtung der Aufheizphase notwendig, bei der ein kleines exothermes und zwei endotherme Signale beobachtet wurden. Das Signal (5) muss dem Schmelzen des Eutektikums einer Magnesiumnitrat-

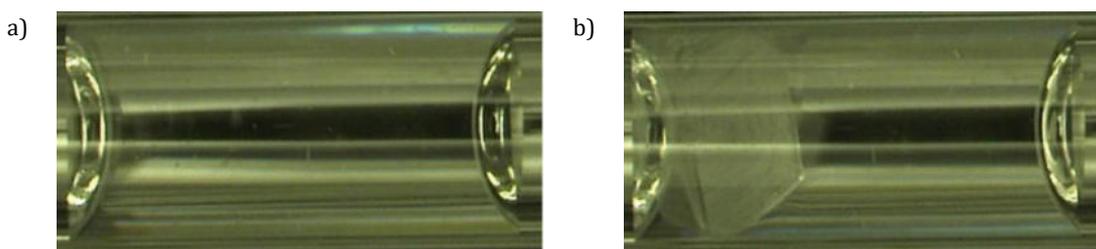


Abb. 8-91: NaCl-Lösung ($m_{\text{start}} = 6.11 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) in einer großen Kapillare; a) letzte Aufnahme vor der Kristallisation; b) nach weiteren 30 Minuten.

Phase, Kaliumnitrat und Wasser zugeordnet werden, Signal (6) dem langsamen Auflösen weiteren Salzes in der Lösung sowie der Dehydratation von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es ist deutlich erkennbar, dass die Onset-Temperatur von Signal (5), somit der thermodynamische Schmelzpunkt des Eutektikums, bei einer niedrigeren Temperatur vorzufinden ist als Signal (2). Folglich kann es sich bei Signal (2) nicht um das Gefrieren dieses Eutektikums handeln. Die Wärmemenge von Signal (2) nimmt ebenfalls mit dem Anteil an KNO_3 zu, mit einem steigenden $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Anteil verschiebt sich die Onset-Temperatur hingegen zu niedrigeren Temperaturen. Es ist davon auszugehen, dass nach der Kristallisation eines Teils des Kaliumnitrats (Signal 1) und bei T_{on} von Signal (2) bereits eine Übersättigung in Bezug auf Eis vorliegt. Folglich wird dieses Signal dem (unvollständigen) Gefrieren von Eis zugeordnet. Durch das Entziehen eines gewissen Anteils an Wasser aus der Lösung steigt die Konzentration der Lösung an, so dass auch gewisse Mengen von KNO_3 mit dem Gefrieren auskristallisieren. Die Kristallisation von Kalium- anstelle von Magnesiumnitrat wird hier durch die bereits vorliegenden Kristallisationskeime dieses Salzes begründet. Das dritte Signal, dessen Wärmemenge mit $x(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ steigt, wird der Verfestigung restlichen Salzes und Wassers zugeordnet, vorwiegend der Kristallisation von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Diese Phase wird hier angenommen, da das Signal (4) der Hydratation vom Hexa- zum Enneahydrat zugeordnet wird. Auch dessen Wärmemenge steigt mit $x(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$. Die Zuordnung der Signale (2) und (3) kann nicht durch experimentelle Belege zweifelsfrei bestätigt werden, sie erscheint aber aufgrund der obenstehenden Diskussion als legitim. Die in einem Beitrag von Steiger^[364] dargestellte, thermodynamische Betrachtung des Verhaltens eines Natriumchlorid-Natriumnitrat-Wasser-Gemisches während des Kühlens kann vergleichend für die Interpretation herangezogen werden. Bei geringen Anteilen an Natriumchlorid wird im Zuge des Abkühlens zunächst Sättigung in Bezug auf Natriumnitrat erreicht. Mit der Kristallisation des Salzes steigt die Natriumchlorid-Konzentration, zunächst wird aber Sättigung in Bezug auf Eis erreicht, danach erst der invariante Punkt von $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-Eis}$.^[364] Somit ist der oben vorgeschlagene Verlauf bei Kühlung mit Beteiligung der kinetisch kontrollierten Übersättigung verschiedener Phasen durchaus denkbar. Das Vorliegen eines glasartigen Zustands kann für diese Mischungen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Abb. 8-93 zeigt die Verläufe für verschiedene Mischungszusammensetzungen. Darin ist auch die Veränderung der Signale (1) bis (3) mit dem Gehalt an KNO_3 beziehungsweise $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erkennbar.

Tab. 8-10 fasst die Werte für T_{cr} und S in Bezug auf KNO_3 in den KNMN-Mischungen zusammen. Die Werte von T_{cr} des Kaliumnitrats werden mit zunehmendem Anteil an Magnesiumnitrat kleiner. Es zeigt sich eine exponentielle Zunahme der Übersättigung von KNO_3 mit geringer werdendem Kaliumnitrat-Anteil (rote Rechtecke in Abb. 8-94). Verglichen mit Übersättigungen der reinen Kaliumnitrat-Lösungen ähnlicher Konzentrationen, ist die Übersättigung in den Mischungen

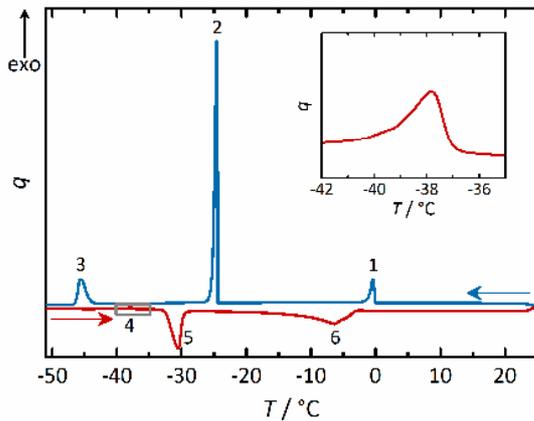


Abb. 8-92: Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit einer KNMN-Mischung (filtriert, $x(\text{KNO}_3) = 0.668$, $m_{\text{ges}} = 3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Vergrößerung des grau markierten Bereichs.

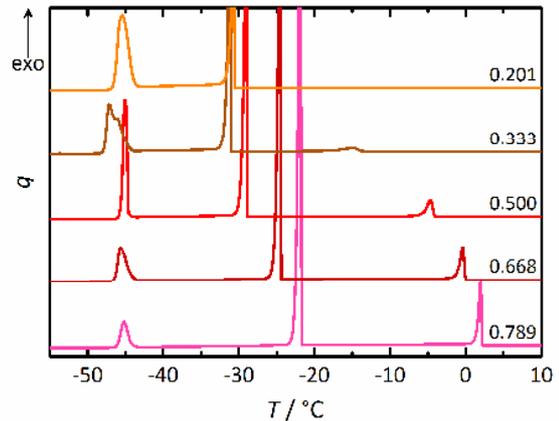


Abb. 8-93: Einfluss der Zusammensetzung auf die Verläufe kalorimetrischer Messungen von KNMN-Mischungen (filtriert, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Angegeben ist $x(\text{KNO}_3)$ in der Mischung.

erst bei Kaliumnitrat-Gehalten unterhalb von etwa $1.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (KNMN 1:1) größer, während sie sich bei höheren Gehalten nicht von den in reinen Lösungen unterscheidet.

Neben den Ergebnissen für eine gleichbleibende Gesamtkonzentration enthält Tab. 8-10 auch die Werte von T_{cr} und S für variierende Lösungskonzentrationen. Diese Messungen wurden exemplarisch zusätzlich zu Untersuchungen durchgeführt, mit denen die Auswirkung sich ändernder Stoffmengenanteile bei gleicher Gesamtkonzentration betrachtet werden sollte. Es wurde

Tab. 8-10: Kristallisationstemperaturen T_{cr} und Übersättigungen S (berechnet mit ^[200]) in KNMN-Mischungen in Bezug auf KNO_3 für verschiedene Mischungsverhältnisse $x(\text{KNO}_3)$ bei gleicher ($3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, schwarz) und variierender Gesamtkonzentration (grau) der Lösungen.

Mischungsverhältnis	$x(\text{KNO}_3)$	$T_{\text{cr}}(\text{KNO}_3) / ^\circ\text{C}$	$S(\text{KNO}_3)$
1:0.25	0.789	2.13	1.93
1:0.25 ($2.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.806	-2.41	2.07
1:0.5	0.668	-0.063	2.06
1:0.5 ($1.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.665	-13.4	2.23
1:1	0.500	-4.15	2.19
1:1 ($2.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.500	-13.3	2.50
1:2	0.333	-13.8	2.63
1:4	0.201	-30.5	3.99

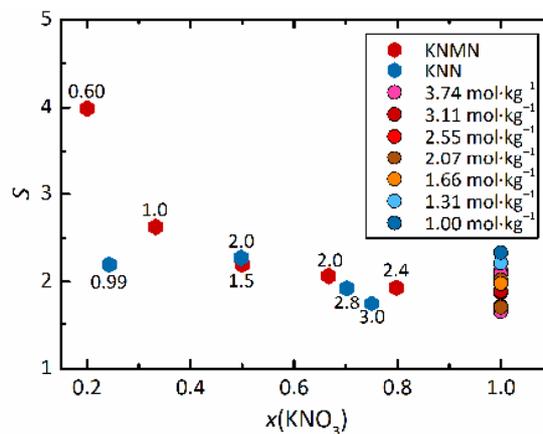


Abb. 8-94: Auftragung der Übersättigung in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von KNO_3 in KNMN- und KNN-Mischungen, zusammen mit den für reine KNO_3 -Lösungen erhaltenen Übersättigungen. Zahlen an den Datenpunkten zeigen die Molalität von KNO_3 in der Mischung.

ersichtlich, dass bei gleicher relativer Zusammensetzung, aber steigender Gesamtkonzentration die Kristallisationstemperatur höhere beziehungsweise die Übersättigung geringere Werte annimmt. Es ist gut vorstellbar, dass die Nukleation in einer höher konzentrierten Lösung früher einsetzen kann, da die Ionendichte höher ist. Diese Abhängigkeit wurde bereits bei den reinen Lösungen einzelner Salze beobachtet.

Übersättigung durch Verdunstung:

Die im Zuge der Eindunstungsversuche erreichten Übersättigungen sind in Abb. 8-95a gezeigt. Während der Messungen betrug Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit $21.6 \pm 0.8 \text{ °C}$ und $28.0 \pm 4 \text{ %}$. Aus den Berechnungen der Übersättigung^[200] geht hervor, dass Lösungen der Mischungen, die einen Überschuss an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ enthielten, zum Zeitpunkt der Kristallisation nicht in Bezug auf Kaliumnitrat übersättigt waren. Deshalb ist auch nur ein Datenpunkt für die Lösung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.333$ im Diagramm zu sehen. Die Lösungen waren aber in Bezug auf Magnesiumnitrat-Hexahydrat übersättigt (Abb. 8-95b).

Werden die Löslichkeiten im System bei 20 °C zusammen mit den Ausgangszusammensetzungen der Mischungen betrachtet (Abb. 8-95c), zeigt sich, dass bei der Eindunstung aller Lösungen zunächst die Sättigungskurve des Kaliumnitrats geschnitten wird (im Diagramm stellen die hellgrauen Hilfslinien den Verlauf der Konzentration bei der Eindunstung dar). Bei der Eindunstung der Lösung mit dem geringsten Anteil an KNO_3 ($x(\text{KNO}_3) = 0.333$) liegen die Endkonzentrationen allerdings in acht von neun Fällen auch oberhalb der Sättigungskurve von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und somit eigentlich in einem Bereich, der in Bezug auf beide Phasen übersättigt sein sollte. Bei genauerer Betrachtung des KNO_3 -Zweiges wird jedoch erkennbar, dass dieser stark gekrümmt ist und im übersättigten Bereich (bei Extrapolation) wieder zu höheren KNO_3 -Konzentrationen verläuft. Damit lägen die Endkonzentrationen, mit einer Ausnahme, lediglich im in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ übersättigten Bereich. Folglich wurde in diesen Fällen mit dem verwendeten

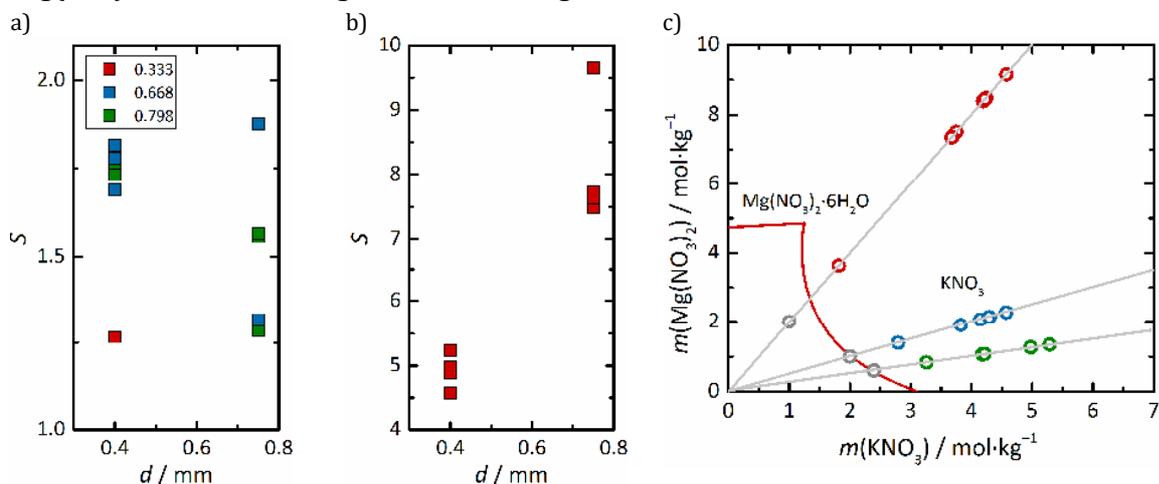


Abb. 8-95: a) In Kapillarexperimenten mit KNMN-Mischungen erreichte Übersättigungen in Bezug auf KNO_3 für die beiden Kapillardurchmesser und unterschiedliche Lösungszusammensetzungen (angegeben als $x(\text{KNO}_3)$, $m_{\text{ges}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$); b) Übersättigungen in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Mischungen mit $x(\text{KNO}_3) = 0.333$; c) Löslichkeiten im System $\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ^[200] bei 20 °C mit Anfangs- (graue Kreise) und Endkonzentrationen (rote, grüne und blaue Kreise) in den Kapillarexperimenten.

Modell^[200] keine Übersättigung in Bezug auf Kaliumnitrat berechnet. Abb. 8-96 kann dies noch weiter verdeutlichen. Dort ist der isotherme Verlauf (20 °C) des Ionenaktivitätsproduktes von KNO_3 in Abhängigkeit der Nitrat-Gesamtkonzentration für die drei untersuchten Mischungen zusammen mit dem Logarithmus des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes des Salzes und den bei den Endkonzentrationen in den Kapillaren resultierenden Werten gezeigt. Für die Mischung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.333$ durchläuft $\ln Q$ ein Maximum, und bis auf den Wert einer Kapillare liegen alle Werte von $\ln Q$ bei den sehr hohen Nitratkonzentrationen unterhalb von $\ln K$, also im ungesättigten Bereich. Es ist durchaus diskutabel, ob der Verlauf das tatsächliche Verhalten des Kaliumnitrats widerspiegelt. Denkbar ist auch, dass das verwendete Modell zur Berechnung von Phasengleichgewichten und thermodynamischen Eigenschaften von KNO_3 nicht bis zu derart hohen Nitratkonzentrationen extrapolierbar ist, und die fehlende Übersättigung in Bezug auf diese Phase lediglich ein Artefakt darstellt. Falls es sich tatsächlich so verhält, dass die erhaltenen Mischungen nicht in Bezug auf KNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sondern lediglich in Bezug auf Letzteres übersättigt wären, würde mit der Kristallisation von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jedoch spontan viel Wasser in Form von Kristallwasser entzogen werden, so dass in dem Zuge auch eine Übersättigung in Bezug auf Kaliumnitrat erreicht werden und eine nahezu simultane Kristallisation einsetzen würde. Da es im Allgemeinen schwer abzuschätzen ist, welche dieser Annahmen korrekt ist, und es im Rahmen der Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnte, ergeben sich für $x(\text{KNO}_3) = 0.333$ Unsicherheiten für die hier berechneten Übersättigungen, so dass sie nicht mehr in die weitere Diskussion einbezogen werden sollen.

Eindeutig ist in Lösungen dieser Zusammensetzung aber die Übersättigung in Bezug auf $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die zwar in den kleinen Kapillaren geringer, aber für die jeweiligen Kapillaren sehr gut reproduzierbar waren. Die für das $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ -System verwendeten Pitzer-Parameter^[135] erlauben die Extrapolation bis hin zu hohen Konzentrationen. Verglichen mit den erhaltenen Übersättigungen reiner Magnesiumnitrat-Lösungen (Abb. 8-76 und Abb. 8-78) sind die Werte

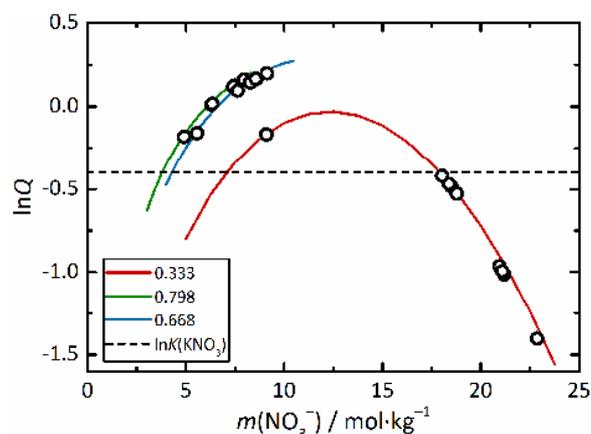


Abb. 8-96: Isothermer Verlauf von $\ln Q(\text{KNO}_3)$ in Abhängigkeit der Nitrat-Konzentration für die untersuchten Mischungen bei 20 °C und der bei dieser Temperatur resultierende Wert von $\ln K(\text{KNO}_3)$. Kreise zeigen die zu den Endkonzentrationen in den Kapillaren gehörenden Werte (berechnet mit ^[200]).

in den kleinen Kapillaren im gleichen Größenbereich vorzufinden, in den großen Kapillaren sind sie hingegen deutlich größer. Dies zeigt, dass durch das Vorliegen von KNO_3 unter Umständen höhere Übersättigungen in Bezug auf Magnesiumnitrat erreicht werden können als in reinen Lösungen.

Bei den Mischungen mit einem Überschuss an KNO_3 , resultierten vor der Kristallisation stets in Bezug auf KNO_3 übersättigte Lösungen (vgl. Abb. 8-96). Die Nitrat-Gehalte sind in diesen Lösungen geringer, so dass verlässliche Aussagen zur Übersättigung möglich sind. Es konnte aufgrund der Streuung der Werte kein klarer Unterschied erfasst werden, in welcher der Lösungen eine höhere Übersättigung erreicht wird. Tendenziell erreichen die Lösungen mit einem zwar im Überschuss vorliegenden, jedoch größerem Magnesiumnitrat-Anteil höhere Werte von S . Zudem streuen die Werte in den größeren Kapillaren stärker als in den kleinen, und die Lösungen erreichen tendenziell geringere Übersättigungen. Erklärungsansätze hierfür wären, dass die größere Kapillaröffnung den Eintrag von Fremdpartikeln erleichtert, so dass es statistisch gesehen auch bei geringeren Konzentrationen zur Kristallisation kommen kann.

Verglichen mit den reinen Kaliumnitrat-Lösungen, bei denen in den Kapillaren Übersättigungen im Bereich zwischen 1.56 und 1.77 beobachtet wurden, erreichen die Übersättigungen in KNN-Mischungen mit einem Überschuss an KNO_3 in den kleinen Kapillaren Werte im oberen Bereich (1.69–1.81). Für die großen Kapillaren ergeben sich teilweise auch geringere Übersättigungen als in reinen KNO_3 -Lösungen (1.28–1.88), teilweise aber auch höhere beziehungsweise vergleichbare.

Es zeigte sich, dass die untersuchten Lösungen mit einem Überschuss an KNO_3 während der Verdunstung etwas geringere Übersättigungen erreichen als die gleichen Lösungen in den kalorimetrischen Messungen. Der Trend, dass die Übersättigung mit dem Anteil an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (sofern es insgesamt noch im Überschuss vorliegt) zunimmt, zeigt sich aber in beiden Experimenten.

- **Kaliumnitrat und Natriumchlorid (KNN)**

Übersättigung durch Kühlung:

Ein exemplarischer Verlauf einer kalorimetrischen Messung einer KNN-Mischung ist in Abb. 8-97 gezeigt; Vergleiche der Verläufe während des Abkühlens bei verschiedenen Zusammensetzungen, aber gleicher Gesamtkonzentration ($4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) sind in Abb. 8-98 abgebildet. Auch hier wurde das erste Signal (1) in Abb. 8-97 der Kristallisation von Kaliumnitrat zugeordnet, da die Wärmemenge mit zunehmendem Kaliumnitrat-Anteil steigt. Das zweite und dritte Signal können teilweise nicht getrennt betrachtet werden und wurden, analog zu den KNN-Mischungen, dem Gefrieren von Eis, zusammen mit der Kristallisation von KNO_3 (Signal 2), und der Verfestigung der restlichen Bestandteile mit vorrangiger Kristallisation von $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Signal 3) zugesprochen. Beim Heizen zeigten sich zwei Signale. Jenes bei geringeren Temperaturen (4) wurde dem Schmelzen des

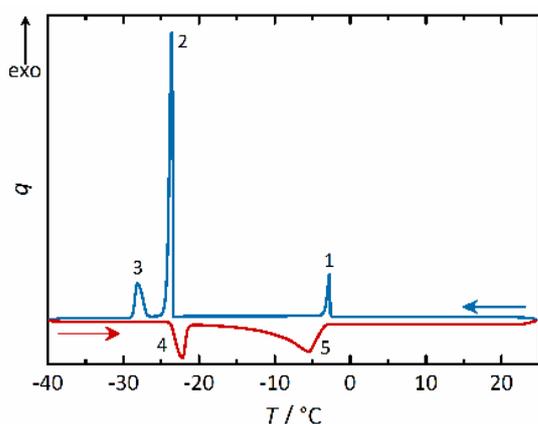


Abb. 8-97: Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit einer KNN-Mischung (filtriert, $x(\text{KNO}_3) = 0.750$, $m_{\text{ges}} = 4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

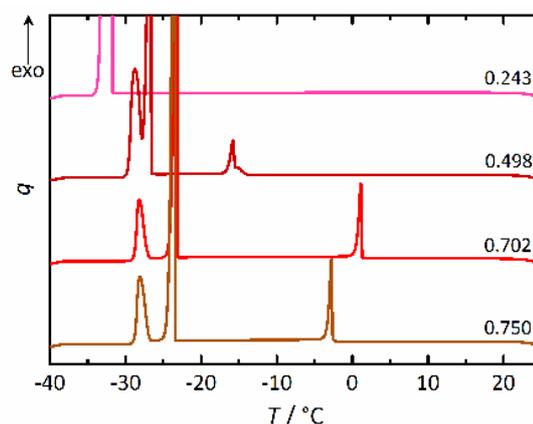


Abb. 8-98: Einfluss der Zusammensetzung auf die Verläufe kalorimetrischer Messungen von KNN-Mischungen (filtriert, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Angegeben ist $x(\text{KNO}_3)$ in der Mischung.

Eutektikums von $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 und H_2O zugeordnet. Das Maximum des anderen Signals (5) verschiebt sich mit zunehmendem Kaliumnitrat-Anteil zu höheren Temperaturen, die Wärmemenge nimmt zu. Es ist dem langsamen Auflösen weiteren Salzes in der im Zuge von Signal (4) gebildeten Lösung und der Umwandlung vom $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zur wasserfreien Form zuzusprechen.

Auch in diesen Mischungen werden die Werte von T_{cr} mit zunehmendem Anteil an Kaliumnitrat tendenziell größer (Tab. 8-11). Zwar ist die Kristallisationstemperatur in der Lösung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.750$ größer als bei einem Stoffmengenanteil von 0.702, allerdings sind die Unterschiede der Lösungszusammensetzung und der Kristallisationstemperatur zu gering, um einen anderen Trend nahezulegen. Bezüglich der Übersättigung (Tab. 8-11 und Abb. 8-94) ist zunächst ein steigender Wert mit dem Anteil an Natriumchlorid zu beobachten, beim höchsten untersuchten Natriumchlorid-Anteil nimmt der Wert von S allerdings wieder ab. In dieser Mischung liegt bei dem Wert von T_{cr} bereits eine Übersättigung in Bezug auf Eis vor, so dass die gesamte Lösung mit dem Gefrieren von Eis verfestigt und nur ein Signal während des Abkühlens beobachtet wird. Werden die Übersättigungen reiner Kaliumnitrat-Lösungen jeweils vergleichbarer Konzentration mit denen in den Mischungen verglichen, zu sehen in Abb. 8-94 im vorherigen Abschnitt, zeigt sich zudem, dass sich die Werte im gleichen Bereich bewegen. Exemplarische Messungen mit anderen Gesamtkonzentrationen (Tab. 8-11) zeigten ebenfalls größere Werte von T_{cr} mit steigender Konzentration.

Tab. 8-11: Kristallisationstemperaturen T_{cr} und Übersättigungen S (berechnet mit ^[15]) in KNN-Mischungen in Bezug auf KNO_3 für verschiedene Mischungsverhältnisse $x(\text{KNO}_3)$ bei gleicher ($4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, schwarz) und variierender Gesamtkonzentration (grau) der Lösungen.

Mischungsverhältnis	$x(\text{KNO}_3)$	$T_{\text{cr}}(\text{KNO}_3) / ^\circ\text{C}$	$S(\text{KNO}_3)$
1:0.33	0.750	1.29	1.74
1:0.43	0.702	-2.62	1.92
1:0.43 (4.3 mol·kg⁻¹)	0.703	12.0	1.17
1:1	0.498	-14.6	2.27
1:1 (6.0 mol·kg⁻¹)	0.498	0.928	1.64
1:3	0.243	-31.7	2.19

Übersättigung durch Verdunstung:

Die Eindunstungsversuche (klimatische Bedingungen: $\varphi = 22.1 \pm 0.6 \text{ °C}$ und $29.6 \pm 6 \%$) führten ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Übersättigung bei den untersuchten Lösungszusammensetzungen in Bezug auf KNO_3 mit dem Anteil an NaCl im Gemisch ansteigt (Abb. 8-99). In den kleinen Kapillaren wurden für die Lösung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.750$ ähnliche Werte von S erreicht wie in den kalorimetrischen Messungen der gleichen Lösung ($S = 1.72\text{--}1.77$). In den großen Kapillaren ($S = 1.10\text{--}1.31$ für $x(\text{KNO}_3) = 0.750$ sowie 1.60 und 1.86 für $x(\text{KNO}_3) = 0.498$) und für die Lösung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.498$ in den kleinen Kapillaren ($S = 1.91\text{--}1.99$) waren die erreichten Übersättigungen hingegen deutlich beziehungsweise etwas geringer. Insgesamt streuen auch hier die Werte in den großen Kapillaren stärker als in den kleinen. Die Werte überschreiten in den kleinen Kapillaren teilweise die, die für die reinen KNO_3 -Lösungen in analogen Versuchen erhalten wurden, in den großen Kapillaren sind sie hingegen vergleichbar oder kleiner. Die in Abb. 8-100 gezeigte Isotherme des Systems zeigt, dass bei den angegebenen Startkonzentrationen der Lösungen mit KNO_3 als zuerst auskristallisierende Phase zu rechnen ist, so dass die Berechnung der Übersättigung in Bezug auf diese Phase legitim ist.

- **Natrium- und Kaliumnitrat (NNKN)**Übersättigung durch Kühlung:

Ein exemplarischer Verlauf einer kalorimetrischen Messung einer NNKN-Mischung ist in Abb. 8-101 zu sehen, daneben, in Abb. 8-102, der Vergleich von Messungen verschiedener Zusammensetzungen und Gesamtkonzentrationen. Die Zuordnung der Signale ist zu denen der anderen, zuvor besprochenen Mischungen analog. Signal (1) beinhaltet die Kristallisation von KNO_3 . Im Zuge des zweiten Signals, bei dessen Onset-Temperatur bereits eine Übersättigung in Bezug auf Eis vorliegt, gefriert ein Teil des Wassers, gemeinsam mit der Kristallisation weiteren Kaliumnitrats. Das in Form eines Doppelsignals auftretende Signal (3) wird der Verfestigung restlicher

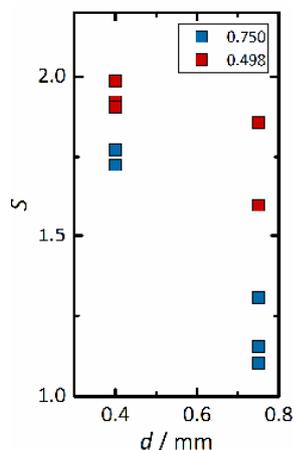


Abb. 8-99: In Kapillarexperimenten mit KNN-Mischungen erreichte Übersättigungen für die beiden Kapillardurchmesser und unterschiedliche Lösungszusammensetzungen (angegeben als $x(\text{KNO}_3)$, $m_{\text{ges}} = 4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

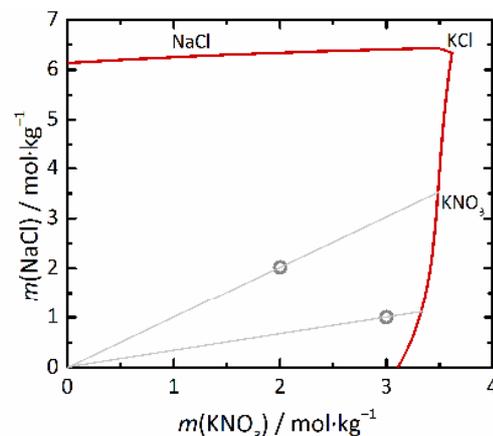


Abb. 8-100: Isotherme des Systems $\text{K}^+\text{--Na}^+\text{--Cl}^-\text{--H}_2\text{O}$ bei 20 °C ^[15] mit den Zusammensetzungen der untersuchten Lösungen. Hilfspinien zeigen, dass bei Eindunstung der Lösung zunächst Sättigung in Bezug auf KNO_3 erreicht wird.

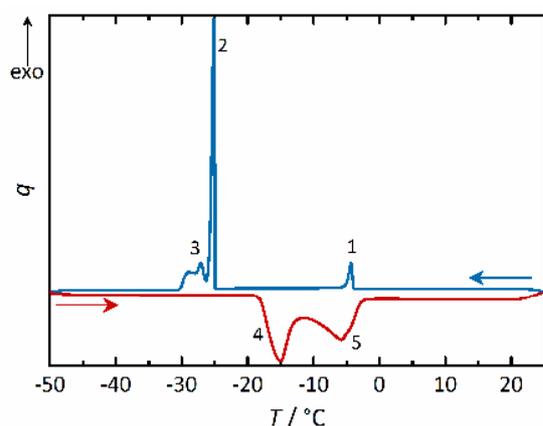


Abb. 8-101: Verlauf einer kalorimetrischen Messung mit einer NNKN-Mischung (filtriert, $x(\text{KNO}_3) = 0.498$, $m_{\text{ges}} = 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

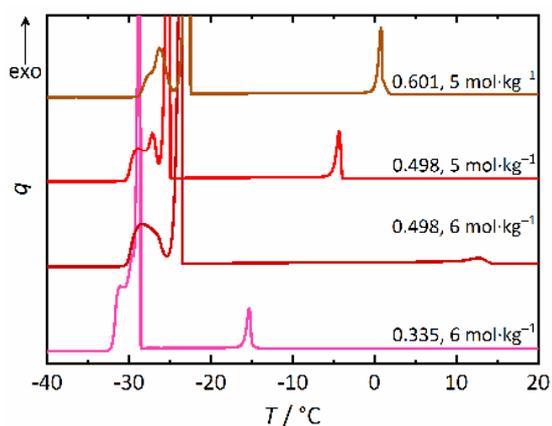


Abb. 8-102: Einfluss der Zusammensetzung auf die Verläufe kalorimetrischer Messungen von NNKN-Mischungen (filtriert, $r_K = 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Angegeben sind $x(\text{KNO}_3)$ in der Mischung und die Gesamtkonzentration.

Bestandteile zugeordnet. Neben dem bis dahin nicht gefrorenen Wasser ist dies vorrangig die Kristallisation von NaNO_3 . Diese Zuordnung wird dadurch bestärkt, dass bereits in den Messungen reiner NaNO_3 -Lösungen (Kapitel 8.2.2) die Kristallisation restlichen Natriumnitrats und das Gefrieren des Eutektikums als Doppelsignal beobachtet wurden. Während des Aufheizens kann das Schmelzen des Eutektikums von NaNO_3 , KNO_3 und H_2O beobachtet werden (Signal 4), an das sich Signal (5) für das langsame Auflösen weiteren Salzes direkt anschließt.

Die berechneten Werte von S in Bezug auf KNO_3 sind zusammen mit den Werten von T_{cr} in Tab. 8-12 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Übersättigung mit zunehmendem Anteil an KNO_3 tendenziell ab- und mit geringer werdender Gesamtkonzentration zunimmt, was ebenfalls für die zuvor besprochenen Mischungen beobachtet wurde. Anzumerken ist, dass bei der Kristallisationstemperatur der Mischung mit dem geringsten Anteil an KNO_3 bereits eine Übersättigung in Bezug auf Eis vorlag, es jedoch nicht zur simultanen Kristallisation der gesamten Probe kam.

Tab. 8-12: Kristallisationstemperaturen T_{cr} und Übersättigungen S (berechnet mit ^[15]) in NNKN-Mischungen in Bezug auf KNO_3 für verschiedene Mischungsverhältnisse und variierende Gesamtkonzentrationen der Lösungen.

Mischungsverhältnis	$x(\text{KNO}_3)$	$T_{\text{cr}}(\text{KNO}_3) / ^\circ\text{C}$	$S(\text{KNO}_3)$
1:2 (6 mol·kg ⁻¹)	0.335	-15.0	2.20
1:1 (6 mol·kg ⁻¹)	0.498	14.2	1.13
1:1 (5 mol·kg ⁻¹)	0.498	-3.99	1.84
1:0.7 (5 mol·kg ⁻¹)	0.601	0.992	1.79

Übersättigung durch Verdunstung:

In den Eindunstungsversuchen (klimatische Bedingungen: $21.4 \pm 0.8 \text{ °C}$ und $\varphi = 24.4 \pm 2 \%$) wurde ebenfalls eine gewisse Streuung der Werte von S erhalten, zu sehen in Abb. 8-103. Der Unterschied der Übersättigungen, die für die beiden Mischungen erhalten wurden, ist, wie in den kalorimetrischen Messungen auch, sehr gering, so dass keine klare Tendenz abzulesen ist. Die Isotherme des Systems bei 20 °C (Abb. 8-104) verdeutlicht, dass die Berechnung der Übersättigung in Bezug auf KNO_3 korrekt ist und die Kristallisation von NaNO_3 als erste Phase erst bei sehr viel kleineren Stoffmengenanteilen von KNO_3 betrachtet werden müsste. Sowohl verglichen mit den kalorimetrischen Messungen der Mischungen als auch mit den Eindunstungsversuchen von reinen KNO_3 -Lösungen liegen einige der ermittelten Übersättigungen in einem vergleichbaren Bereich, einige sind jedoch auch niedriger.

Insgesamt konnte durch die Untersuchung der Mischungen mit dem Fokus auf Kaliumnitrat gezeigt werden, dass für bestimmte Lösungszusammensetzungen vergleichbare oder, je nach Mischung und Zusammensetzung, auch durchaus höhere Übersättigungen erreicht werden können als in reinen KNO_3 -Lösungen. Dies gilt besonders für die bei Kühlung erreichbare Übersättigung und für Mischungen mit Magnesiumnitrat. In den Kapillaren ergaben sich vermehrt vergleichbare Werte, in den großen Kapillaren im Gemisch mit Natriumchlorid oder -nitrat aber auch geringere als in reinen KNO_3 -Lösungen. Aus beiden Experimenten resultiert, dass tendenziell größere Übersättigungen zu erwarten sind, wenn die Konzentration des zweiten Salzes neben KNO_3 steigt. Darüber hinaus ist es nicht möglich, pauschal anzugeben, in welchen Mischungen Kaliumnitrat stärker übersättigt als in seinen reinen Lösungen. Es ist, neben den allgemeinen Einflussfaktoren der Übersättigung, vom Begleitsalz und von der Lösungszusammensetzung abhängig, ob höhere, vergleichbare oder womöglich sogar geringere Übersättigungen erreichbar sind. Nichtsdestotrotz ist es naheliegend, dass im Gemisch mit verstärkt zur Übersättigung neigenden Salzen auch Kaliumnitrat stärker übersättigt. Darauf deuten die Ergebnisse mit Magnesiumnitrat im Vergleich zu den

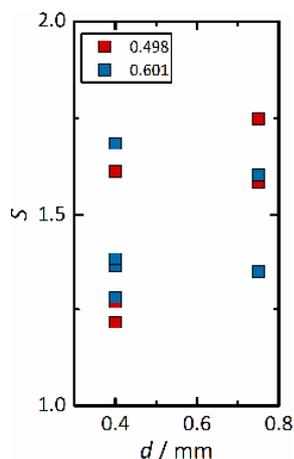


Abb. 8-103: In Kapillarexperimenten mit NNKN-Mischungen erreichte Übersättigungen für die beiden Kapillardurchmesser und unterschiedliche Lösungszusammensetzungen (angegeben als $x(\text{KNO}_3)$, $m_{\text{ges}} = 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

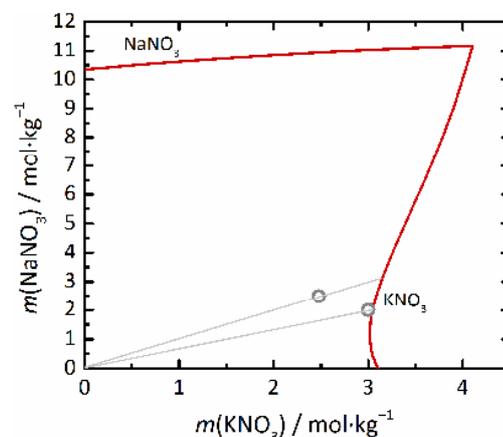


Abb. 8-104: Isotherme des Systems $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C .^[15] Hilfslinien und eingezeichnete Startzusammensetzungen zeigen, dass bei Eindunstung zunächst Sättigung in Bezug auf KNO_3 erreicht wird.

anderen Mischungen hin. Für Mischungen aus Kalium- und Calciumnitrat ist bereits bekannt, dass gelartige, stabile Schmelzen gebildet werden können,^[411] so dass Kaliumnitrat auch dort hohe Übersättigungen erreicht.

Eine Ausweitung dieser Experimente auf weitere Lösungszusammensetzungen und Mischungen ist durchaus von Interesse. Bezogen auf Verdunstungsexperimente kann über Isothermen der Mischungen zwar die Abfolge der auskristallisierten Phasen erhalten werden, jedoch machen erst die hier durchgeführten Versuche die erreichbare kritische Übersättigung zugänglich. Es ist bekannt, dass sich die Löslichkeit von Salzen in Gemischen ändert, welche Auswirkungen sich daraus aber für die Objekte, in denen sich die Mischungen befinden, hinsichtlich der durch möglicherweise höhere oder geringere erreichbare Übersättigungen und dadurch geänderte Kristallisationsdrücke ergeben, ist bislang nicht eingehend untersucht worden. Somit schließen sich diese Untersuchungen direkt denen der reinen Nitratsalze an. In allen Mischungen ergaben sich höhere Übersättigungen während der Kühlung als während der Verdunstung, wenn auch die Unterschiede teilweise nur gering waren. Überraschend ist, dass der Einfluss auf den Wert von S in den meisten Mischungen, im Vergleich zu reinen KNO_3 -Lösungen, nicht signifikant ist.

Für die Materialschädigung kann sich, im Falle höherer erreichbarer Übersättigungen, ergeben, dass noch stärkere Schädigungen durch KNO_3 -Kristallisation möglich sind, wenn entsprechende Zusammensetzungen der Porenlösung vorliegen. Auf der anderen Seite könnte es auch dazu führen, dass KNO_3 im Zuge von Klimazyklen mit wechselnd hohen und niedrigen Luftfeuchtigkeiten nicht unbedingt auskristallisiert, da es bis zu höheren Konzentrationen in Lösung bleibt. Hierbei wäre entscheidend, wie lange die Trocknungsphase andauert, und welche Luftfeuchtigkeit dabei erreicht wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Kristallisationsfeuchte von KNO_3 in den Mischungen, je nach Zusammensetzung, bereits stark herabgesetzt werden kann. Beispielsweise beträgt sie in der KNMN-Mischung mit $x(\text{KNO}_3) = 0.333$ bei 20 °C nur noch 72 %, im Vergleich zur Deliqueszenzfeuchte reinen Kaliumnitrats von knapp 94 %. Die Kristallisationsfeuchte kann zwar mithilfe von *ECOS-Runsalt* berechnet werden, Aussagen bezüglich der Übersättigung sind aber, wie bereits in Kapitel 6.2 erläutert wurde, nicht möglich. Ist die Übersättigung hingegen kleiner als in reinen Lösungen, könnten weitere Ionen als „Übersättigungshemmer“ wirken und dadurch auch geringere Schädigungen bewirken.

Es zeigt sich, dass die Betrachtung von Salzmischungen eine wichtige Ergänzung zu Untersuchungen der einzelnen Salze darstellt. Den Mangel an Untersuchungen von Salzmischungen merkten bereits Lubelli et al. und Flatt et al. an.^{[34],[35]} Neben der theoretischen Betrachtung der Kristallisationsfeuchte sind Untersuchungen, wie sie hier durchgeführt wurden und in Zukunft noch auf das Verhalten der Mischungen im porösen Material erweitert werden sollten, essenziell, da das tatsächliche Verhalten hinsichtlich erreichbarer Übersättigung bis zur einsetzenden Kristallisation wichtige Aspekte zur Bewertung von Schadenspotenzialen beiträgt.

8.2.8 Zusammenfassung und Vergleich der Salzlösungen

Aus den ausführlichen kalorimetrischen Messungen mit Kaliumnitrat wurde sowohl für die reinen Lösungen als auch für die Lösungen im porösen Material eine gut definierte Breite des metastabilen Bereichs erhalten. Für die anderen untersuchten Salzsysteme mangelte es an einer derartigen Systematik, lediglich für die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen im porösen Material war eine solche erkennbar. Unregelmäßigkeiten und eine bis zu einem gewissen Grad fehlende Reproduzierbarkeit wurden jedoch durch die kinetische Kontrolle des Prozesses der Übersättigung erwartet, und es ist möglich, dass die Übersättigung bei einigen Salzsystemen in Abhängigkeit der Konzentration keiner Systematik folgt. Diesbezüglich sollte auch angemerkt werden, dass der untersuchte Konzentrationsbereich, der die Sättigungstemperaturen von meist 0 bis 25 °C abdeckte, je nach Ausprägung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit, bei den verschiedenen Salzen unterschiedlich groß war. Beispielsweise wurden für KNO_3 -Lösungen Konzentrationen von 1.00 bis 3.75 mol·kg⁻¹ untersucht, im Falle von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen nur zwischen 4.21 und 4.88 mol·kg⁻¹. Folglich ist es möglich, dass Abhängigkeiten durch zu geringe Konzentrationsunterschiede nicht detektierbar waren.

Mit KNO_3 -Lösungen wurden einige Abhängigkeiten der Messungen untersucht. So ergab sich mit abnehmender Konzentration eine steigende Übersättigung (geringere T_{cr}) und, wie erwartet, mit abnehmender Kühlrate eine geringere. Die Lösungen des Natriumnitrats zeigten in den kalorimetrischen Untersuchungen einen nur flachen Kurvenanstieg und ein Doppelsignal beim Gefrieren des Eutektikums, so dass vermutet wird, dass beim ersten Signal während der Kühlung nur eine unvollständige Kristallisation erfolgte. Das würde bedeuten, dass die Lösung weiterhin übersättigt wäre und mit der Kristallisation kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden würde. Die Untersuchung von Lösungen in vier verschiedenen makroporösen Materialien zeigte keine deutlichen Trends, während eine Messung in SBA-15 zu den erwarteten Wärmeverläufen führte. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen in Makroporen hingegen zeigten einen Einfluss der Materialeigenschaften. Durch die Beobachtung von Peakverbreiterungen und multiplen Signalen konnten einige Informationen hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens einiger Salze in den stark unterkühlten Lösungen erhalten werden. Neben glasbildenden Systemen und solchen, bei denen Unklarheit über die auskristallisierende Phase bei niedriger Temperatur herrscht, schränkt auch eine nicht ausreichend große Kristallisationsenthalpie die Durchführbarkeit der Messungen ein, da die Detektion der bei der Kristallisation freigesetzten Wärme nicht möglich ist. Wichtig zu ergänzen ist auch, dass Modelle zur Berechnung der Phasengleichgewichte bei sehr geringen Temperaturen vorliegen müssen. Eine nicht ausreichende Extrapolation führte im Falle von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen dazu, dass lediglich Übersättigungen für Kristallisationstemperaturen von mindestens -35 °C berechnet werden konnten. Damit sind die erhaltenen Werte für S , die für die untersuchten Salze in Tab. 8-13 zusammengefasst sind, für diese beiden Systeme teilweise nur

Tab. 8-13: Zusammenfassung der für die untersuchten Nitratsalze erreichten Übersättigungen S und Kristallisationsdrücke Δp in Kalorimeter- und Kapillarexperimenten (Letztere berechnet für den zylindrischen Teil der Flüssigkeitssäule für den Temperaturmittelwert der Messung).

Salz	S Kalorimeter (Δp / MPa)		S Kapillare (Δp / MPa)
	Lösung	Lösung in makropor. Materialien	
NaNO₃	1.20–1.97 (10.8 – 35.9)	1.10–1.31 (5.67–15.7)	1.43–4.00 (23.5–90.5)
KNO₃	1.49–2.38 (19.0 – 38.1)	1.17–2.31 (7.70–23.7)	1.56–1.77 (22.7–29.2)
Ba(NO₃)₂	2.10–4.08 (21.2 – 37.9)	–	–
Mg(NO₃)₂	1.62→ 6.31 (5.13 – > 17.8) ^a 2.45→ 6.09 (12.1 – > 22.7) ^b	1.50→ 3.26 (5.74→ 14.8) ^b	1.57–6.06 (7.07–24.8) ^b
Ca(NO₃)₂	> 7.23 (> 30.2)	3.19→ 4.82 (19.6→ 24.0)	2.04 (13.6) ^c

^a: in Bezug auf Mg(NO₃)₂·9H₂O.

^b: in Bezug auf Mg(NO₃)₂·6H₂O.

^c: in Bezug auf Ca(NO₃)₂·4H₂O bei durchschnittlicher Versuchstemperatur.

Für Mg(NO₃)₂ und Ca(NO₃)₂ handelt es sich bei den angegebenen Höchstwerten bei der Kalorimetrie um Minimalwerte, da mit der Sättigungskonzentration bei –35 °C gerechnet wurde.

Minimalwerte. Zu beachten ist bei diesen beiden Salzsystemen auch die schwierige Auswertung der kalorimetrischen Messungen. Besonders beim Calciumnitrat war die Zuordnung eines großen Anteils der Signale zu entsprechenden Phasenumwandlungen nicht möglich, was die Notwendigkeit einer genaueren Untersuchung dieser Systeme nahelegt.

Ungeachtet dessen ergibt sich ein Trend, bei dem die im Zuge der Kühlung erreichbaren Übersättigung von NaNO₃ über KNO₃ und Mg(NO₃)₂ zu Ca(NO₃)₂ zunimmt. Aufgrund der Salzzusammensetzung würde sich jedoch ein abweichender Trend für den Kristallisationsdruck ergeben. Bei allen untersuchten Salzen waren die berechneten Drücke höher als die Zugfestigkeiten der untersuchten Steinmaterialien, zumindest kurzzeitig zu Beginn der Kristallisation. Auch in den porösen Materialien wurden relevante Übersättigungen und Drücke ermittelt. Bariumnitrat würde sich bei Messungen der reinen Lösungen hinsichtlich der erreichbaren Übersättigung zwischen KNO₃ und Mg(NO₃)₂ einordnen. Die erreichte Übersättigung ist hoch, allerdings erschwerte die geringe Löslichkeit des Salzes konzentrationsabhängige Messungen und solche im porösen Material.

Ebenfalls hohe Übersättigungen wurden in Verdunstungsexperimenten erreicht (s. Tab. 8-13). Für NaNO₃-Lösungen sind diese deutlich größer als die Werte aus den Kühlexperimenten, während die Werte für KNO₃ trotz der Streuung in einem vergleichbaren Bereich liegen. Aufgrund der Unterschiede in den auskristallisierenden Phasen während der Kühlung und der Verdunstung im Falle des Magnesiumnitrats sind die Werte schwer miteinander vergleichbar. In Ca(NO₃)₂-Lösungen führten die glasbildenden Eigenschaften, wie bei den Kühlexperimenten, zum Ausbleiben der Kristallisation. Durch vorhandene Kristallisationskeime wäre im porösen Material jedoch eher mit der Kristallisation kristallinen Salzes zu rechnen. Insgesamt stimmen die Ergebnisse aus den Kapillarexperimenten gut mit Beobachtungen zu Natriumchlorid-Lösungen aus der Literatur überein. Anders als bei Kühlexperimenten zeigte sich bei den Nitratlösungen während der

Verdunstung keinerlei Abhängigkeit der Übersättigung von der Lösungskonzentration, was aufgrund gleicher, im Zuge der Eindunstung erreichter, Konzentrationen erwartet wurde. Die gravimetrische Verfolgung der Übersättigung erwies sich hingegen nur für Salze geeignet, die durch Kristallisation voluminöser Hydratphasen aus übersättigten Lösungen zur starken Absenkung der Konzentration und damit schnellen Kristallisation der gesamten Probe führen.

Trotz durchaus zufriedenstellender Ergebnisse und guter Durchführbarkeit der Kapillarexperimente sind kalorimetrische Messungen kontrollierter und leichter durchführbar, vorausgesetzt, das Salzsystem erlaubt die eindeutige Auswertung der kalorimetrischen Messungen. Viele Salzlösungen neigen bei der Eindunstung zum Kriechen, wodurch sich die Lösungskonzentration nicht quantifizierbar verändert und eine Auswertung der Experimente nicht mehr möglich ist. Zudem sind die klimatischen Bedingungen im Kalorimeter definierter. Auch wenn das Erreichen der Übersättigung in kalorimetrischen Messungen anders, nämlich bei gleichbleibender Konzentration, erfolgt als am realen Objekt (dort ist die Verdunstung der primär zur Übersättigung der Porenlösung führende Prozess), so können kalorimetrische Messungen trotzdem dazu dienen, Rückschlüsse auf das Vermögen der Bildung übersättigter Lösungen zu ziehen. Für die untersuchten Salze, die keine Hydratphasen bilden, zeigte sich, dass die während der Kühlung erreichte Übersättigung im gleichen Größenbereich oder sogar unterhalb der Werte liegt, die mittels Verdunstung erhalten wurden und folglich damit vergleichbar ist. Somit stellt die Kalorimetrie eine vielversprechende Methode zur Untersuchung der kritischen Übersättigung dar. Der besonders hervorzuhebende Vorteil der Kalorimetermessungen gegenüber den Verdunstungsexperimenten ist, dass eine realistische Übersättigung in verschiedenen porösen Materialien zugänglich ist, wodurch wichtige und neue Ergebnisse erhalten werden können.

Dass sich das Verhalten der Salze in Mischungen neben der Kristallisationsfeuchte auch in Bezug auf die Übersättigung ändert, zeigten Untersuchungen einer Auswahl von Salzmischungen. Sowohl die Lösungszusammensetzung als auch die Gesamtkonzentration der Lösung (bei Kühlung) können die erreichbare Übersättigung beeinflussen. Je höher die Gesamtkonzentration ist, desto höher sind die erreichten Werte von T_{cr} , was den Beobachtungen der Lösungen der einzelnen Salze entspricht. Für alle drei untersuchten Mischungen zeigte sich sowohl in Kalorimeter- als auch in Kapillarexperimenten, dass ein erhöhter Anteil des das Kaliumnitrat begleitenden Salzes tendenziell zu einer stärkeren Übersättigung in Bezug auf KNO_3 führt. Teilweise ergaben sich dabei höhere Übersättigungen als bei reinen KNO_3 -Lösungen mit vergleichbarer Konzentration. Eine Ausweitung der Versuche, auch zum Verhalten der Mischungen im porösen Material, wäre somit wünschenswert. Die Ergebnisse der drei untersuchten Mischungen lassen die Vermutung zu, dass eine pauschale Einschätzung darüber, ob ein Salz in einer bestimmten Mischung stärker übersättigt, kaum möglich ist. Zudem verdeutlichen die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen, dass die Interpretation der Messungen für Mischungen weitaus komplizierter werden als für Lösungen

der reinen Salze. Genauere Untersuchungen, die Einblicke in das Verhalten der Lösungen bei Kühlung geben, wären somit hilfreich. Bei einer Ausweitung auf weitere Mischungen mit Magnesium- oder besonders mit Calciumnitrat müsste dann auch die Bildung von Gläsern berücksichtigt werden. Gerade bei Mischungen, aus denen verschiedene Hydrate oder sogar Doppelsalze auskristallisieren können, wird die Interpretation zunehmend schwieriger, da bereits die Zuordnung von Signalen der Lösungen einzelner Salze mit mehreren Hydratstufen teilweise uneindeutig ist.

Eine Bezugnahme auf die Ergebnisse der Schädigungsversuche aus Kapitel 8.1 ist aufgrund des abweichenden Schädigungsmechanismus bei den Hydratsalzen nur für KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und NaCl möglich, wobei zum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ keine Ergebnisse aus Kapillarexperimenten vorliegen. Die stärkere Schädigung durch NaNO_3 als durch KNO_3 ist auf die höheren erreichbaren Übersättigungen (und daraus resultierenden höheren Kristallisationsdrücke) von NaNO_3 -Lösungen in Kapillaren übertragbar. Abb. 8-38 zeigt, dass die Massenabnahme der Prüfkörper in Abhängigkeit der Porenfüllung für NaNO_3 bereits bei kleineren Porenfüllungen ansteigt, gefolgt von KNO_3 und NaCl , obwohl die Übersättigung in Bezug auf NaCl teilweise sehr viel höhere Werte erreicht. An dieser Stelle ist neben der breiten Streuung der Werte von S in Bezug auf NaCl auch anzumerken, dass die Übersättigung bei Anwesenheit eines porösen Materials für verschiedene Salzlösungen unterschiedlich stark herabgesetzt werden könnte. Es wäre vorstellbar, dass eine NaCl -Lösung zwar in reinen Lösungen stärker übersättigen kann, jedoch viel empfindlicher auf Kristallisationskeime reagiert.

Die bereits bei sehr viel geringeren Porenfüllgraden stärkere Massenabnahme von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - als von NaNO_3 -Prüfkörpern wäre damit vereinbar, dass in Bariumnitrat-Lösungen im Zuge der Kühlung höhere Übersättigungen erreicht wurden. Zwar fehlen ein Vergleich mit der Übersättigung im Zuge der Verdunstung sowie die Massenabnahme bei höheren Porenfüllungen, wenn jedoch die Übersättigung während der Kühlung, wie für NaNO_3 und KNO_3 gezeigt, kleiner oder zumindest ähnlich groß ist wie während der Verdunstung, könnte das stärkere Schadenspotenzial von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ damit in Einklang stehen. Die Ergebnisse von Tang und Fung^[116] für die Übersättigung in levitierten Tropfen ($S = 33.1$, berechnet mit dem Modell aus Kapitel 7) deuten zumindest auf eine deutliche Tendenz der Bariumnitrat-Lösungen hin, auch im Zuge der Verdunstung stark zu übersättigen und zwar deutlich stärker als Natriumnitrat-Lösungen in den gleichen Versuchen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieses Abschnitts, dass alle Nitratsalze hohe Übersättigungen erreichen und damit zur Materialschädigung beitragen können. Zusammen mit den durchgeführten Schädigungsversuchen tragen sie zur Einschätzung und zum Verständnis des Schadenspotenzials von Nitratsalzen und womöglich zur stärkeren Sensibilisierung gegenüber ihrem Vorkommen bei.

9 Schlussfolgerung und Ausblick

Mit dem gemeinsamen Schwerpunkt der Salzschädigung von Kulturgut aus porösem Baumaterial lag der Fokus dieser Arbeit auf zwei Fragestellungen. Als ein für eine Vielzahl von historischen Bauwerken mit komplexer Versalzungs- und Klimasituation repräsentatives Objekt, wurden am Fallbeispiel des *Schwahls*, in enger Zusammenarbeit mit den Restauratoren, sowohl die Ausgangssituation bewertet als auch Vorschläge für eine für das Objekt günstige Zielsituation erarbeitet. Es erfolgten eine Betrachtung der Wechselwirkung zwischen vorliegenden Salzen und herrschendem Klima anhand von Berechnungen und Laborexperimenten und die Ermittlung der Auswirkung eines porenverschließenden und ebenfalls zu charakterisierenden Überzugs auf das Trocknungsverhalten sowie die Verfolgung dessen Entfernung mithilfe einer in dieser Arbeit weiterentwickelten Kammermethode. Die Anwendbarkeit der Methode wurde neben der Untersuchung der Wasserabgabe am Objekt mittels Labormessungen hinsichtlich der Sorption von salzhaltigen Steinprüfkörpern im Labor beleuchtet. Darüber hinaus lag der Fokus der Arbeit auf Studien zur Relevanz und zum Schadenspotenzial von bauwerksrelevanten Nitratsalzen. Als eine bislang neben den vermehrt beleuchteten Salzen des Natriumchlorids und -sulfats weniger untersuchte Salzgruppe, wurden das Schadensausmaß und -potenzial von Nitratsalzen in verschiedenen Schädigungsversuchen, auch im Vergleich mit den verstärkt untersuchten Salzen, betrachtet. Um eine von weniger diffusen Einflüssen abhängige, quantitative Einstufung des theoretischen Schadenspotenzials zu ermöglichen, wurde die kritische Übersättigung der entsprechenden Salzlösungen während der Kühlung und der Verdunstung betrachtet und die dafür eingesetzten Methoden für die verschiedenen Salze diskutiert. Aufgrund einer möglichen Signifikanz für behandelte Wandgemälde erfolgte in den Untersuchungen eine Erweiterung dieser Nitrate auf das des Bariums. Für dieses Salz war es zunächst erforderlich, das Pitzer-Modell zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften für das binäre System zu parametrisieren. In Anbetracht des Interesses am Verhalten von Salzen in Mischungen, wurden die Berechnungen auf weitere ternäre und quaternäre Systeme ausgeweitet.

Die im Rahmen des DBU-Projekts erhaltenen Ergebnisse erwiesen sich für das Objekt des *Schwahls* als wegweisend. Während zu Beginn der Arbeit noch von einer durch hohe Gehalte hygroskopischer Salze verstärkte Gipsneubildungsrate sowie der Bildung gelblicher Gipskrusten auf der Maleroberfläche ausgegangen wurde, konnte diese Arbeitshypothese schnell widerlegt werden. Alte und neue Tiefenprofile und deren Auswertung zeigten eine weitestgehend homogene Salzverteilung mit hohen Anteilen hygroskopischer Salze; das am stärksten von den Vergilbungen

betroffene Joch 5 hingegen stellt dazu eine Ausnahme dar. In Kombination mit REM-EDX- und späteren IR-Untersuchungen konnte durch die Charakterisierung des Überzugs als Shellac eine Grundlage für die erfolgreiche Entfernung des die Ästhetik und auch das Trocknungsverhalten beeinflussenden Überzugs geschaffen werden. Der Einfluss auf das Trocknungsverhalten konnte mit der in dieser Arbeit weiterentwickelten, nicht-invasiven Kammermethode erfasst werden, die über eine Massenbilanz von unschädlichem Wasserdampf die Trocknung oder Wasseraufnahme zugänglich macht. Die Versuche in zwei Jochen des Kreuzgangs mit zwar unterschiedlichen, aber in beiden Fällen porenverschießenden Überzügen führten zu gut reproduzierbaren Ergebnissen und zeigten die mit dem Ausmaß des Überzugs zunehmende Behinderung der Wasserabgabe. Letzteres führt dazu, dass die Kammermethode auch zur Verfolgung eines Reinigungserfolgs geeignet ist. Die Untersuchung der Sorption von salzbeladenen Steinprüfkörpern mit der Kammer führte ebenfalls zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen. Die Überschreitung kritischer Bereiche der relativen Luftfeuchtigkeit kann detektiert und damit zur Ableitung günstiger Klimabedingungen für das Objekt oder sogar zum Nachweis des Vorliegens hygroskopischer Salzmischungen eingesetzt werden, so dass die vorgestellte Kammermethode interessante und vielseitige Ergebnisse zugänglich macht. Untersuchungen hinsichtlich der Klima- und Versalzungssituation im *Schwahl* führten zu dem Ergebnis, dass das derzeit dort herrschende Klima für die Bereiche, die hygroskopische Salzmischungen aufweisen, hinsichtlich kritischer Kristallisationsprozesse günstig ist, da die kritischen Kristallisationsfeuchten höchstens kurzzeitig unterschritten werden. In Laborexperimenten wurde zudem eine starke Übersättigung der Salzlösungen nachgewiesen, so dass Kristallisationsprozesse erst bei geringeren Feuchten als den thermodynamisch vorhergesagten kritischen Feuchten beziehungsweise nicht bei kurzzeitiger Unterschreitung dieser einsetzen. Trotz des Vorteils ausbleibender Kristallisationszyklen sind die Auswirkungen großer Volumina der hygroskopischen Porenlösung auf die Putzfestigkeit zu beachten. Experimente mit Kalkprüfkörpern und Calciumnitrat legen nahe, dass die bei hohen Luftfeuchtigkeiten vorliegende Salzlösung zum Aufweichen des Materials führen kann. Derartige Versuche mit Fokus auf die Putzfestigkeit sollten künftig ausgeweitet werden.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente konnten wichtige Beiträge zur Bewertung der Ausgangs- sowie einer geeigneten Zielsituation und Reinigung der besonders für den norddeutschen Raum wertvollen Wandmalereien leisten. Schlussfolgernd ist die weitere Etablierung der hier erfolgreich eingesetzten Kammermethode wünschenswert. Dazu zählt neben der Ausweitung der Anzahl untersuchter realer Objekte auch ihr dortiger Einsatz zur Untersuchung der Wasseraufnahme. Der Erfolg des Projekts zeugt zudem von den enormen Vorteilen einer interdisziplinären Zusammenarbeit bei derartigen objektbezogenen Fragestellungen.

Die Bedeutung von Nitratsalzen im Bereich der Bauwerksschädigung zeigte sich bereits in den durchgeführten Schädigungsversuchen, in denen alle untersuchten Salze zu einer, wenn auch

unterschiedlich starken, Schädigung führten. Wenn auch eine stärkere Schädigung durch den Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus bei Salzsystemen mit verschiedenen Hydratphasen erwartet wird, führten auch die wasserfreien Salze zu teilweise massiven und hinsichtlich der Schadensbilder vergleichbaren Schäden. Nicht zu vernachlässigen ist dabei die zunächst zementierende Wirkung der Salze bis zum Einwirken größerer Mengen an Flüssigwasser, in dessen Zuge sich die Schäden massiv verstärken. Im Falle des Kaliumnitrats könnte unter bestimmten Bedingungen die Beteiligung eines weiteren Polymorphs zu einer verstärkten Schädigung beitragen. Bezüglich der Bariumnitrat-Kristallisation ist bemerkenswert, dass sie trotz sehr geringer Salzmengen im Stein bereits zu Substanzverlusten führte. Damit wird Bariumnitrat gerade für hochsensible Wandgemälde bedeutend. Auch bei den anderen wasserfreien Nitratsalzen führte bereits eine geringe Salzbeladung zu detektierbaren Schädigungen. Auch wenn dafür eine vermehrte Anzahl an Befeuchtungs-/Trocknungszyklen benötigt wird, ist das häufige Durchlaufen von Kristallisationszyklen meist auch an realen Objekten zu erwarten. Da je nach Versuchsbedingungen ein unterschiedliches Schadensausmaß möglich ist, sind sie bei einem Vergleich von Experimenten unterschiedlicher Gruppen unbedingt zu berücksichtigen. Anhand der eingesetzten Bewertungsmethoden und eines auf die Porenfüllung bezogenen Vergleichs ergab sich die folgende Reihenfolge für eine abnehmende Materialschädigung: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass durch das größere molare Volumen der Hydratsalze bereits geringere Ionengehalte zu vergleichsweise hohen Porenfüllungen führen.

Die Ergebnisse zur kritischen Übersättigung konnten unter Berücksichtigung des Aspekts, dass die Wahrscheinlichkeit für einen hohen Wert zu dem Zeitpunkt, an dem der Kristall die Porenwand erreicht, mit dem Ausmaß der kritischen Übersättigung steigt, teilweise auf die Resultate der Schädigungsversuche übertragen werden. So ergab sich für die wasserfreien Nitratsalze die gleiche Reihenfolge ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3$) für eine zunehmende Übersättigung wie für die Schädigung bei gleichem Porenfüllgrad. Zu berücksichtigen ist bei diesen Vergleichen jedoch immer, dass sowohl die Übersättigung als auch die Schädigung im porösen Material von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden. Insgesamt zeigten sich sowohl kalorimetrische als auch Verdunstungsexperimente als wertvolles Mittel zur Untersuchung der Tendenz einer Lösung zur Übersättigung. Bei der Übersättigung handelt es sich um einen kinetisch kontrollierten Prozess, so dass für einige Salzsysteme eine ausgesprochen gute Reproduzierbarkeit und Systematik der Messwerte beobachtet werden konnte, für andere hingegen nicht. Auch wenn die Prozesse bei der Übersättigung durch Kühlung und durch Verdunstung zu unterscheiden sind, resultierten beispielsweise für KNO_3 -Lösungen vergleichbare Werte aus beiden Methoden, und das obwohl die Kristallisationstemperaturen aus den Kühlexperimenten, verglichen mit der Klimasituation an realen Objekten, unvergleichbar gering erscheinen. Die kalorimetrischen Messungen sind nicht nur

aufgrund besser kontrollierbarer Bedingungen, geringerer Störanfälligkeit und meist kürzerer Versuchsdauern von Vorteil; insbesondere durch den Zugang zu Übersättigungen in realen Proben stellen sie eine vielversprechende Methode für die untersuchte Fragestellung dar. Für einige Salzsysteme ergaben sich im Zuge der Kühlung schwierig detektier- oder interpretierbare Ergebnisse, bedingt durch die Kristallisationskinetik oder Unklarheiten bezüglich ablaufender Phasenumwandlungen. Bei stark zur Unterkühlung neigenden Lösungen wird zudem eine ausreichende Extrapolation der Modelle zur Berechnung von Phasengleichgewichten benötigt, so dass in Zukunft genauere Untersuchungen dieser Systeme bei tiefen Temperaturen erforderlich sind. Im Hinblick auf die Verdunstungsexperimente ergeben sich ebenfalls Vor- und Nachteile (beispielsweise optische Verfolgbarkeit und eindeutigere Zuordnung auskristallisierender Phasen, jedoch keine Untersuchung von Lösungen im porösen Träger). Letztlich geben, je nach Salzsystem, beide Methoden die Möglichkeit einer Einschätzung des theoretischen Schadenspotenzials, wenn auch der Einfluss von Keimbildungsstellen durch poröse Trägermaterialien nur mit den Kühlexperimenten zugänglich ist. Letztlich wurden für Lösungen aller Nitratsalze, auch im porösen Träger, ausreichend hohe Übersättigungen erreicht, so dass der durch den Kristallisationsdruck ausgeübte effektive Stress bei einer ausreichenden Porenfüllung die Zugfestigkeit gängiger Steinmaterialien übersteigen würde.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zu Salzmischungen nur exemplarisch durchgeführt, zeigten aber bereits, dass je nach Zweitsalz, relativer Zusammensetzung und, bei Kühlung, Gesamtkonzentration verglichen mit den reinen Lösungen höhere oder niedrigere Übersättigungen erreicht werden können. Eine Ausweitung der Experimente im porösen Material kann spannende Ergebnisse liefern, besonders auch unter dem Gesichtspunkt realer, objektspezifischer Mischungen. Es ist nicht möglich in endlicher Zeit Schädigungsversuche von einer Vielzahl an Mischungen durchzuführen, die Messungen zur Übersättigung sind hingegen schnell und zuverlässig. Anzumerken ist allerdings, dass bei einer zunehmenden Anzahl beteiligter Phasen, möglicherweise Hydrat- oder Doppelsalzen, die Interpretation zusehends schwieriger werden kann. Neben der Ausweitung der Messungen von Mischungen wird für weitere Experimente vorgeschlagen, zu untersuchen, wie sich die Anwesenheit von Keimbildungsstellen auf die erreichbare Übersättigung verschiedener Salzlösungen auswirkt. So ist anhand der Ergebnisse zu vermuten, dass einige Salzlösungen zwar im reinen Zustand stärker übersättigen als andere, im porösen Material aber bei einem geringeren Übersättigungsgrad zur Kristallisation neigen.

In einem größeren Kontext gesehen leisten die Ergebnisse dieser Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der Salzschädigung am Kulturgut, welches zwar stetig durch essenzielle Untersuchungen verbessert wird, jedoch noch viele offene Fragen birgt. Die in dieser Arbeit vorliegenden, für die meisten der untersuchten Salzsysteme neuartigen Ergebnisse zu Schädigungszyklen und zur Übersättigung belegen eindeutig die Relevanz von Nitratsalzen als potenzielle Schadsalze, so dass

sie zu einer weiteren Sensibilisierung, besonders auch gegenüber Bariumnitrat, beitragen sollen. Zu letzterem Aspekt können auch die Berechnungen zu den Phasengleichgewichten rund um das Bariumnitrat einen Anteil leisten. Durch Parametrisierung des Pitzer-Modells für das binäre System können Löslichkeiten und Wasseraktivitäten in einem breiten Temperatur- und Konzentrationsbereich berechnet werden. Besonders hervorzuheben sind die weiterführenden Berechnungen zu Phasengleichgewichten in Mischungen mit Natrium- oder Calcium- sowie Chlorid-Ionen. Damit zeigte sich nicht nur, dass Bariumnitrat aus einem Großteil der Mischungen auskristallisiert, sondern auch, dass es durchaus an schädigenden, zyklischen Prozessen beteiligt sein kann, zumindest bei entsprechendem Klima und ausreichender Porenfüllung. Durch die Absenkung der Sättigungsfeuchte im Gemisch im Vergleich zur Deliqueszenzfeuchte des reinen Salzes sind nicht nur durch Flüssigwasserbefeuchtung ausgelöste Zyklen schadensrelevant, sondern auch Deliqueszenz-/Kristallisationszyklen. Folglich unterstreichen die Ergebnisse die Relevanz des Salzes an sich, akzentuieren aber auch die bereits in der Literatur betonte Notwendigkeit der Entfernung von Nitratsalzen vor dem Einsatz der Barium-Methode, um die Bildung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Nebenprodukt auszuschließen.

Die stetige Fortführung der Forschung in diesem Themenbereich ist von enormer Wichtigkeit und somit wünschenswert, um wertvolles und schützenswertes Kulturgut, welches als Zeitzeuge verschiedener Epochen Geschichten, kulturelle Präferenzen und Identität der Menschheit dokumentiert, langfristig vor einem Zerfall durch Salzschiidigung zu schütten.

10 Literaturverzeichnis

- [1] P. Mora, L. Mora, P. Philippot (Eds.) *Butterworths series in conservation and museology*, Butterworths, London, **1984**.
- [2] A. Arnold, K. Zehnder in *The Conservation of Wall Paintings. Proceedings of a Symposium Organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, July 13-16, 1987* (Ed.: S. Cather), Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1996**, pp. 103–135.
- [3] M. Steiger, A. E. Charola, K. Streflinger in *Stone in Architecture* (Eds.: S. Siegesmund, R. Snethlage), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 225–316.
- [4] C. Bläuer, B. Rousset in *Proceedings of SWBSS 2014. Third International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, KIK-IRPA, Royal Institute for Cultural Heritage Brussels* (Ed.: H. de Clercq), Peeters Printers, Herent, Belgium, **2014**, pp. 305–318.
- [5] M. Steiger in *Urban Pollution and Changes to Materials and Building Surfaces* (Ed.: P. Brimblecombe), Imperial College Press, London, **2016**, pp. 65–101.
- [6] M. Steiger in *The Effects of Air Pollution on the Built Environment* (Ed.: P. Brimblecombe), Imperial College Press, London, **2003**, pp. 133–181.
- [7] P. Brimblecombe, *J. Archit. Conserv.* **2000**, 6, 30–46.
- [8] S. J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke, S. Delgado Arias, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 1101–1116.
- [9] M. Steiger, *J. Cryst. Growth* **2005**, 282, 455–469.
- [10] G. W. Scherer, *Cem. Concr. Res.* **1999**, 29, 1347–1358.
- [11] R. J. Flatt, *J. Cryst. Growth* **2002**, 242, 435–454.
- [12] A. E. Charola, E. Wendler, *Resto. Build. Monum.* **2015**, 21, 55–65.
- [13] M. Steiger, *Resto. Build. Monum.* **2005**, 11, 419–432.
- [14] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, M. Rohde, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75, 3600–3626.
- [15] M. Steiger, J. Kiebusch, A. Nicolai, *Const. Build. Mater.* **2008**, 22, 1841–1850.
- [16] A. E. Charola, J. Pühringer, M. Steiger, *Environ. Geol.* **2007**, 52, 339–352.
- [17] C. A. Price, P. Brimblecombe in *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research* (Ed.: International Institute for Conservation), London, **1994**, pp. 90–93.
- [18] C. A. Price (Ed.) *Studies / European Commission / Community Research, Vol. 11*, Archetype, London, **2000**.
- [19] D. Bionda, *Dissertation*, ETH Zürich, Zürich, **2006**.
- [20] Q. Chang, *Colloid and interface chemistry for water quality control*, Elsevier/Academic Press, London, **2016**.
- [21] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienińska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
- [22] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2010**.

- [23] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [24] G. A. Scheffler, R. Plagge, *Bauphysik* **2009**, *31*, 125–138. [25] G. A. Scheffler, R. Plagge, *Bauphysik* **2005**, *27*, 324–330.
- [26] C. Hall, W. D. Hoff, M. R. Nixon, *Build. Environ.* **1984**, *19*, 13–20.
- [27] T. Diaz Gonçalves, V. Brito, L. Pel, *Dry. Technol.* **2012**, *30*, 462–474.
- [28] L. Borgioli, P. Cremonesi, *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*, Il prato, Saonara (Padova), **2005**.
- [29] N. Shahidzadeh, *Resto. Build. Monum.* **2014**, *20*, 385.
- [30] T. Diaz Gonçalves, L. Pel, J. Delgado Rodrigues, *Construct. Build. Mater.* **2009**, *23*, 1751–1759.
- [31] T. Diaz Gonçalves, V. Brito, J. Musacchi, *Construct. Build. Mater.* **2014**, *57*, 179–189.
- [32] R. M. Espinosa Marzal, G. W. Scherer, *Environ. Earth Sci.* **2013**, *69*, 2657–2669.
- [33] C. Franzen, P. W. Mirwald, *Geochemistry* **2009**, *69*, 91–98.
- [34] B. Lubelli, V. Cnudde, T. Diaz Goncalves, E. Franzoni, R. P. J. van Hees, I. Ioannou, B. Menendez, C. Nunes, H. Siedel, M. Stefanidou et al., *Mater. Struct.* **2018**, *51*, 55.
- [35] R. Flatt, N. Aly Mohamed, F. Caruso, H. Derluyn, J. Desarnaud, B. Lubelli, R. M. Espinosa Marzal, L. Pel, C. Rodriguez-Navarro, G. W. Scherer et al., *RILEM Tech Lett* **2017**, *2*, 108–118.
- [36] L. Pel, H. P. Huinink, K. Kopinga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2893–2895.
- [37] H. P. Huinink, L. Pel, M. A. J. Michels, *Phys. Fluids* **2002**, *14*, 1389–1395.
- [38] E. Ruiz-Agudo, F. Mees, P. Jacobs, C. Rodriguez-Navarro, *Environ. Geol.* **2007**, *52*, 269–281.
- [39] G. W. Scherer, *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1613–1624.
- [40] M. Angeli, R. Hébert, B. Menéndez, C. David, J. P. Bigas in *Natural Stone Resources for Historical Monuments* (Eds.: R. Přikryl, A. Török), The Geological Society, London, **2010**, pp. 35–42.
- [41] J. Desarnaud, N. Shahidzadeh-Bonn, *Europhys. Lett.* **2011**, *95*, 48002.
- [42] N. Shahidzadeh, J. Desarnaud, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2012**, *60*, 24205.
- [43] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, D. Bonn, G. Wegdam, *Langmuir* **2008**, *24*, 8599–8605.
- [44] J. Desarnaud, H. Derluyn, L. Molari, S. de Miranda, V. Cnudde, N. Shahidzadeh, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 114901.
- [45] T. Diaz Gonçalves, L. Pel, J. Delgado Rodrigues, *Environ. Geol.* **2007**, *52*, 293–302.
- [46] H. Derluyn, M. A. Boone, M. N. Boone, T. de Kock, J. Desarnaud, S. Peetermans, L. Molari, S. de Miranda, N. Shahidzadeh, V. Cnudde in *Proceedings - ICTSM2015: 2nd International Conference on Tomography of Materials and Structures* (Ed.: B. Long), INRS-ETE, Québec, **2015**, pp. 565–568.
- [47] C. Evangelides, G. Arampatzis, A.-A. Tsambali, E. Tzanetaki, C. Tzimopoulos, *Construct. Build. Mater.* **2018**, *164*, 830–836.
- [48] M. Karoglou, A. Moropoulou, M. K. Krokida, Z. B. Maroulis, *Build. Environ.* **2007**, *42*, 902–912.
- [49] E. Rosina, *J. Cult. Herit.* **2018**, *31*, S82–S88.
- [50] L. Pel, K. Kopinga, G. Bertram, G. Lang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1995**, *28*, 675–680.

- [51] E. Piuze, E. Pittella, S. Pisa, A. Cataldo, E. de Benedetto, G. Cannazza, *Measurement* **2018**, 125, 257–261.
- [52] J. Grunewald, A. Nicolai, U. Ruisinger, H. Fechner, “DELPHIN - Hygrothermische Bauteilsimulationssoftware”, zu finden unter <https://bauklimatik-dresden.de/delphin>.
- [53] DIN 52 615, *Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Bau- und Dämmstoffen* **1987**.
- [54] T. Diaz Gonçalves, J. Delgado Rodrigues, *J. Cult. Herit.* **2006**, 7, 79–84.
- [55] R. Karsten, *Das Baugewerbe* **1963**, 43, 885–886.
- [56] L. Franke, H. Bentrup, *Langzeitverhalten hydrophobierter Mauerwerksfassaden*. Abschlussbericht zur Forschungsarbeit. Bi 5-800189-3, **1990**.
- [57] A. C. Hill, *Air Pollut. Control Assoc.* **1967**, 17, 743–748.
- [58] H.-H. Neumann, M. Niermann, M. Steiger, *Methodenentwicklung zur zerstörungsfreien Prüfung des Wassertransportes für die Planung und zum Bautenschutz in historischem Ziegelmauerwerk bei dem Einsatz von Innenraumdämmung*. Abschlussbericht. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, DBU28751-45, **2014**.
- [59] U. Wiese, A. Behlen, M. Steiger, *Environ. Earth Sci.* **2013**, 69, 1125–1134.
- [60] A. Behlen, C. Wittenburg, M. Steiger, W. Dannecker in *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone - Proceedings* (Ed.: J. Riederer), Möller Druck und Verlag GmbH, Berlin, **1996**, pp. 377–386.
- [61] M. Niermann, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2015**.
- [62] C. W. Correns, W. Steinborn, *Zeitschr. für Kristallographie* **1939**, 101, 117–133.
- [63] G. F. Becker, A. L. Day, *J. Geol.* **1916**, 24, 313–333.
- [64] S. Taber, *Am. J. Sci.* **1916**, 41, 532–556.
- [65] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1541–1551.
- [66] H. Mortensen, *Petermann’s Mitteilungen aus Justus Perthes geographischer Anstalt* **1933**, 79, 130–135.
- [67] J. Desarnaud, D. Bonn, N. Shahidzadeh, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 30856.
- [68] M. Steiger in *Salzschäden an Kulturgütern. Stand des Wissens und Forschungsdefizite; Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008 in Osnabrück* (Eds.: H. S. Schwarz, M. Steiger), Hannover, **2009**, pp. 65–80.
- [69] M. Steiger, *J. Cryst. Growth* **2005**, 282, 470–481.
- [70] O. Coussy, *J. Mech. Phys. Solids* **2006**, 54, 1517–1547.
- [71] R. J. Flatt, M. Steiger, G. W. Scherer, *Environ. Geol.* **2007**, 52, 187–203.
- [72] M. Steiger, S. Asmussen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 4291–4306.
- [73] R. M. Espinosa-Marzal, A. Hamilton, M. McNall, K. Whitaker, G. W. Scherer, *J. Mater. Res.* **2011**, 26, 1472–1481.
- [74] L.-C. Sögütöglu, M. Steiger, J. Houben, D. Biemans, H. R. Fischer, P. Donkers, H. Huinink, O. C. G. Adan, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 2279–2288.
- [75] R. J. Flatt, F. Caruso, A. M. Aguilar Sanchez, G. W. Scherer, R. J. Flatt, F. Caruso, A. M. A. Sanchez, G. W. Scherer, *Nature Commun.* **2014**, 5, 1–5.
- [76] R. J. Flatt, G. W. Scherer, *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38, 325–336.
- [77] A. Nur, J. D. Byerlee, *J. Geophys. Res.* **1971**, 76, 6414–6419.

- [78] T. J. Wynn, R. Kumar, R. Jones, K. Howell, D. Maxwell, P. Bailey in *Geomechanics and Geology: Introduction* (Eds.: J. P. Turner, D. Healy, R. R. Hillis, M. J. Welch), Geological Society, Special Publications, London, **2017**, pp. 113–129.
- [79] D. Fabre, J. Gustkiewicz, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **1997**, *34*, 127–134.
- [80] D. Fabre, J. Gustkiewicz in *Poromechanics. A tribute to Maurice A. Biot ; proceedings of the Biot Conference on Poromechanics, Louvain-la-Neuve, Belgium, 14 - 16 September 1998 [at the Université Catholique de Louvain in Belgium]* (Ed.: J.-F. Thimus), Balkema, Rotterdam, **1998**, pp. 561–566.
- [81] A. E. Charola, R. Ware in *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies* (Eds.: S. Siegesmund, S. Weiss, A. Vollbrecht), Geological Society, Special Publications, London, **2002**, pp. 393–406.
- [82] DIN EN 12370, *Natural stone test methods: Resistance to salt crystallization* **1999**.
- [83] RILEM PEM-25, *Mater. Struct.* **1980**, *13*, 175–253.
- [84] N. Tsui, R. J. Flatt, G. W. Scherer, *J. Cult. Herit.* **2003**, *4*, 109–115.
- [85] N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. Bertrand, X. Chateau, D. Bonn, *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 66110.
- [86] J. Desarnaud, H. Derluyn, L. Molari, S. de Miranda, V. Cnudde, N. Shahidzadeh, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 114901.
- [87] N. Lindström, N. Heitmann, K. Linnow, M. Steiger, *Appl. Geochem.* **2015**, *63*, 116–132.
- [88] C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, *Earth Surf. Process. Landforms* **1999**, *24*, 191–209.
- [89] L. Pel, R. Pishkari, O. Adan, *MATEC Web Conf.* **2019**, *282*, 2095.
- [90] H. Derluyn, P. Moonen, J. Carmeliet, *J. Mech. Phys. Solids* **2014**, *63*, 242–255.
- [91] M. Angeli, D. Benavente, J. P. Bigas, B. Menéndez, R. Hébert, C. David, *Mater. Struct.* **2008**, *41*, 1091–1108.
- [92] B. Menéndez, V. Petrářová, *Eng. Geol.* **2016**, *210*, 124–139.
- [93] M. Schiro, E. Ruiz-Agudo, C. Rodriguez-Navarro, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 265503.
- [94] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.
- [95] P. G. Vekilov, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2346–2357.
- [96] D. Gebauer, H. Cölfen, *Nano Today* **2011**, *6*, 564–584.
- [97] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, P. Kalaichelvi, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6663–6681.
- [98] G. Dhanaraj (Ed.) *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer, Heidelberg, New York, **2010**.
- [99] D. Chakraborty, G. N. Patey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 573–578.
- [100] L. Gránásy, G. I. Tóth, J. A. Warren, F. Podmaniczky, G. Tegze, L. Rátkai, T. Pusztai, *Prog. Mater. Sci.* **2019**, *106*, 100569.
- [101] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [102] H. Hartley, B. M. Jones, G.A. Hutchinson, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, *93*, 825–833.
- [103] H. A. Miers, F. Isaac, *J. Chem. Soc. Trans.* **1906**, *89*, 413–454.
- [104] H. A. Miers, F. Isaac, *Proc. Rox. Soc. London, Ser. A* **1907**, *79*, 322–351.
- [105] K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* **1989**, *97*, 393–405.
- [106] K.-J. Kim, A. Mersmann, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 2315–2324.

- [107] M. Steiger, W. Voigt, *J. Solution Chem.* **2018**, *53*, 1007.
- [108] K. Sangwal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 942–950.
- [109] Y. J. Yi, A. S. Myerson, *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 721–728.
- [110] S. K. Jha, S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, *Res.-Eff. Technol.* **2017**, *3*, 94–100.
- [111] S. Titiz-Sargut, J. Ulrich, *Chem. Eng. Process* **2003**, *42*, 841–846.
- [112] K. Sangwal, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 489–501.
- [113] A. Naillon, P. Duru, M. Marcoux, M. Prat, *J. Cryst. Growth* **2015**, *422*, 52–61.
- [114] J. Desarnaud, H. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, N. Shahidzadeh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 890–895.
- [115] V. Bhamidi, P. J. A. Kenis, C. F. Zukoski, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1132–1145.
- [116] I. N. Tang, K. H. Fung, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1653–1660.
- [117] C. B. Richardson, T. D. Snyder, *Langmuir* **1994**, *10*, 2462–2465.
- [118] D. Selzer, N. Tüllmann, A. Kiselev, T. Leisner, M. Kind, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4896–4905.
- [119] X.-H. Li, L.-J. Zhao, J.-L. Dong, H.-S. Xiao, Y.-H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5032–5038.
- [120] N. Kubota, M. Kobari, I. Hirasawa, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 2091.
- [121] B. Marciniak, *J. Cryst. Growth* **2002**, *236*, 347–356.
- [122] B. Camassel, N. Sghaier, M. Prat, S. Ben Nasrallah, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 815–826.
- [123] V. Koudelková, B. Wolf, V. Hrbek, T. Vítů, *J. Cult. Herit.* **2020**, *42*, 1–7.
- [124] A. Naillon, P. Joseph, M. Prat, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 34502.
- [125] M. B. Ewing, T. H. Lilley, G. M. Olofsson, M. T. Rätzsch, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 1–16.
- [126] K. S. Pitzer in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (Ed.: K. S. Pitzer), CRC Press, Boca Raton, **1991**, pp. 75–153.
- [127] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 268–277.
- [128] D. G. Archer, P. Wang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19*, 371–411.
- [129] V.K. Filippov, D.S. Barkov, Y.A. Fedorov, *J. Solution Chem.* **1986**, *15*, 611–619.
- [130] K. S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 539–546.
- [131] M. Luckas, J. Krissmann, *Thermodynamik der Elektrolytlösungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [132] K. S. Pitzer, *J. Solution Chem.* **1975**, *4*, 249–265.
- [133] C. E. Harvie, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 981–997.
- [134] J. A. Rard, R. F. Platford in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (Ed.: K. S. Pitzer), CRC Press, Boca Raton, **1991**, pp. 209–277.
- [135] M. Steiger, *Chem. Geol.* **2016**, *436*, 84–97.
- [136] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.
- [137] M. Steiger, A. Heritage in *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Columbia University, New York, **2012**.
- [138] B. Menéndez, *J. Cult. Herit.* **2017**, *24*, 22–30.

- [139] M. Irazola, M. Olivares, K. Castro, M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1676–1684.
- [140] H. Siedel, *Environ. Earth Sci.* **2018**, *77*, 147.
- [141] A. Stahlbuhk, M. Steiger in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 53–61.
- [142] H. Morillas, M. Maguregui, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, P. Colomban, J. M. Madariaga, *Microchem. J.* **2015**, *123*, 148–157.
- [143] L. M. Ottosen, I. Rørig-Dalgård, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3454–3463.
- [144] M. Maguregui, A. Sarmiento, I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, G. Arana, N. Etxebarria, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 1361–1370.
- [145] R. Benages-Vilau, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, *Crystallogr. Rev.* **2013**, *20*, 25–55.
- [146] E. Cohen, H. L. Bredée, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *140A*, 391–405.
- [147] F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.* **1929**, *34*, 225–247.
- [148] E. J. Freney, L. A. J. Garvie, T. L. Groy, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2009**, *65*, 659–663.
- [149] S. W. Kennedy, *J. Cryst. Growth* **1972**, *16*, 274–276.
- [150] P. Laval, C. Giroux, J. Leng, J.-B. Salmon, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3121–3124.
- [151] P. V. Jentsch, V. Ciobotă, B. Kampe, P. Rösch, J. Popp, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 514–519.
- [152] Y. F. Markov, V. M. Egorov, E. M. Roginskii, E. V. Stukova, *Tech. Phys. Lett.* **2020**, *46*, 905–908.
- [153] S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, A. Y. Milinskii, Y. A. Shatskaya, D. Michel, *Phys. Solid State* **2012**, *54*, 636–641.
- [154] A. Christensen, P. Norby, J. C. Hanson, S. Shimada, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 265–269.
- [155] R. Murugan, A. Ghule, H. Chang, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6779–6788.
- [156] J. Muntasell, J. Navarro, E. Cesari, *Thermochim. Acta* **1985**, *83*, 173–179.
- [157] M. J. Westphal, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 6107–6114.
- [158] M. J. Westphal, J. W. Wood, R. D. Redin, T. Ashworth, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 7302–7310.
- [159] S. Shimada, T. Aoki, *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 393–394.
- [160] P. Laval, A. Crombez, J.-B. Salmon, *Langmuir* **2009**, *25*, 1836–1841.
- [161] M. Balkanski, M. K. Teng, and M. Nusimovici, *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 1098–1106.
- [162] L. Dei, M. Mauro, P. Baglioni, C. Manganelli Del Fà, F. Fratini, *Langmuir* **1999**, *15*, 8915–8922.
- [163] F. Pique, L. Dei, E. Ferroni, *Stud. Conserv.* **1992**, *37*, 217–227.
- [164] P. Vazquez, L. Sartor, C. Thomachot-Schneider, *Prog. Earth Planet Sci.* **2018**, *5*, 75.1.
- [165] A. Sawdy, C. Price, *J. Cult. Herit.* **2005**, *6*, 269–275.
- [166] S. Scrivano, L. Gaggero, *Rock Mech. Rock Eng.* **2020**, *53*, 5329–5343.
- [167] J. E. Helt, M. A. Larson, *AIChE Journal* **1977**, *23*, 822–830.
- [168] B. C. Kim, H. W. Kang, Y. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23*, 789–794.

- [169] A. Herden, R. Lacmann, *J. Cryst. Growth* **1997**, *179*, 592–604.
- [170] J. Nyvlt, R. Rychlý, J. Gottfried, J. Wurzelová, *J. Cryst. Growth* **1970**, *6*, 151–162.
- [171] E. Mielniczek-Brzóska, *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *401*, 271–274.
- [172] N. Kubota, Y. Fujisawa, T. Tadaki, *J. Cryst. Growth* **1988**, *89*, 545–552.
- [173] N. Kubota, T. Kawakami, T. Tadaki, *J. Cryst. Growth* **1986**, *74*, 259–274.
- [174] T. A. Graber, M. E. Taboada, M. N. Alvarez, E. H. Schmidt, *Cryst. Res. Technol.* **1999**, *34*, 1269–1277.
- [175] R. M. Espinosa, L. Franke, G. Deckelmann, *Construction and Building Materials* **2008**, *22*, 1758–1773.
- [176] R. M. Espinosa, L. Franke, G. Deckelmann, *Construct. Build. Mater.* **2008**, *22*, 1350–1367.
- [177] E. Rosina, A. Sansonetti, S. Erba, *Construct. Build. Mater.* **2017**, *136*, 643–652.
- [178] A. S. Goudie, E. Heslop in *Geochemical Sediments and Landscapes* (Eds.: D. J. Nash, S. J. McLaren), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, **2007**, pp. 391–408.
- [179] A. S. Goudie, *Earth Surf. Process. Landf.* **1993**, *18*, 369–376.
- [180] A. S. Goudie, H. A. Viles, *Salt weathering hazards*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [181] A. S. Guimarães, T. Diaz Gonçalves, J. Azevedo, *Int. J. Archit. Heritage* **2016**, *10*, 766–776.
- [182] V. Brito, T. Diaz Gonçalves, *Transp. Porous Med.* **2013**, *100*, 193–210.
- [183] K. Linnow, M. Steiger, C. Lemster, H. de Clercq, M. Jovanovic, *Environ. Earth Sci.* **2013**, *69*, 1609–1620.
- [184] C. M. Jones, M. A. Larson, R. I. Ristic, J. N. Sherwood, *J. Cryst. Growth* **2000**, *208*, 520–524.
- [185] I. T. Rusli, G. L. Schrader, M. A. Larson, *J. Cryst. Growth* **1989**, *97*, 345–351.
- [186] C. K. Chan, Z. Ha, M. Y. Choi, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4795–4803.
- [187] J. F. Robinson, F. K. A. Gregson, R. E. H. Miles, J. P. Reid, C. P. Royall, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 74503.
- [188] C. K. Chan, Z. Liang, J. Zheng, S. L. Clegg, P. Brimblecombe, *Aerosol Sci. Tec.* **1997**, *27*, 324–344.
- [189] I. N. Tang, H. R. Munkelwitz, *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 18801–18808.
- [190] X.-H. Li, F. Wang, P.-D. Lu, J.-L. Dong, L.-Y. Wang, Y.-H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24993–24998.
- [191] L. Dei, M. Mauro, G. Bitossi, *Thermochim. Acta* **1998**, *317*, 133–140.
- [192] Z. Ha, C. K. Chan, *Aerosol Sci. Technol.* **1999**, *31*, 154–169.
- [193] Y.-H. Zhang, M. Y. Choi, C. K. Chan, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1712–1718.
- [194] D. E. Irish, G. Chang, and D. L. Nelson, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 425–426.
- [195] M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1019–1025.
- [196] A. Angell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1058–1068.
- [197] M. Kenisarin, K. Mahkamov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *145*, 255–286.
- [198] G. A. Lane, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 135–160.
- [199] P. A. J. Donkers, L. C. Sögütoglu, H. P. Huinink, H. R. Fischer, O. C. G. Adan, *Appl. Energy* **2017**, *199*, 45–68.
- [200] M. Steiger, *unveröffentlicht*, Hamburg.

- [201] L. Dei, R. Giorgi in *Nanoscience for the Conservation of Works of Art* (Eds.: P. Baglioni, D. Chelazzi), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**, pp. 49–76.
- [202] B. Y. Lee, K. E. Kurtis, *Cem. Concr. Res.* **2017**, *98*, 61–70.
- [203] M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, L. A. Fernandez, J. M. Madariaga in *Lasers in the Conservation of Artworks. Proceedings of the International Conference LACONA VII, Madrid, Spain, 17-21 September 2007* (Ed.: M. Castillejo), CRC Press, Boca Raton, **2008**, pp. 177–182.
- [204] M. Pérez-Alonso, K. Castro, M. Álvarez, J. M. Madariaga, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *524*, 379–389.
- [205] J. M. Madariaga, M. Maguregui, S. F.-O. de Vallejuelo, U. Knuutinen, K. Castro, I. Martinez-Arkarazo, A. Giakoumaki, A. Pitarch, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1059–1067.
- [206] H. Morillas, S. Upasen, M. Maguregui, I. Marcaida, E. Gallego-Cartagena, M. L. S. Oliveira, L. F. O. Silva, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 436–446.
- [207] H. Morillas, J. García-Galan, M. Maguregui, C. García-Florentino, I. Marcaida, J. A. Carrero, J. M. Madariaga, *Microchem. J.* **2016**, *128*, 288–296.
- [208] S. Godts, R. Hayen, H. de Clercq, *Stud. Conserv.* **2017**, *62*, 329–342.
- [209] C. Nunes, O. Skružná, J. Válek, *J. Cult. Herit.* **2018**, *30*, 57–69.
- [210] M. Maguregui, U. Knuutinen, K. Castro, I. Martinez-Arkarazo, J. M. Madariaga in *2nd Conference on Historic Mortars-HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop* (Eds.: J. Válek, C. Groot, J. J. Hughes), RILEM Publications, Bagneux, **2010**, pp. 527–536.
- [211] W. W. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1963–1973.
- [212] W. W. Ewing, R. J. Mikovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1390–1393.
- [213] H. Bassett, H. S. Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, *101*, 576–585.
- [214] A. Apelblat, *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 619–626.
- [215] A. Apelblat, E. Korin, *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 1621–1637.
- [216] C. A. Angell, B. D. Bressel, *J. Phys. Chem.* **1972**, *22*, 3244–3253.
- [217] B. Balshaw, S. I. Smedley, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1323–1325.
- [218] P. Grassmann, *Z. Physik* **1932**, *77*, 616–631.
- [219] D. E. Irish, G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 378–384.
- [220] R. E. Hester, R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 411–414.
- [221] R. C. Sullivan, M. J. K. Moore, M. D. Petters, S. M. Kreidenweis, G. C. Roberts, K. A. Prather, *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, *9*, 3303–3316.
- [222] E. R. Gibson, P. K. Hudson, V. H. Grassian, *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33*, L13811-1.
- [223] P. Pacak, H. Oesterreicherová, *Cryst. Res. Tech.* **1981**, *16*, 1117–1121.
- [224] N. A. Chernai in *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. Systems with Metallic Compounds* (Ed.: J. Timmermans), Interscience Publications, New York, **1960**, p. 832.
- [225] W. Chlopin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *143*, 97–117.
- [226] F. Flöttmann, *Z. Anal. Chem.* **1928**, *73*, 1–39.
- [227] A. Sieverts, W. Petzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *212*, 233–241.
- [228] M. Matteini, A. Moles in *Le Pitture Murali. Tecnica, Problemi; Conservazione* (Eds.: C. Danti, M. Matteini, A. Moles), Centro Di, Florenz, **1990**, pp. 297–302.

- [229] M. Matteini, A. Moles in *Le Pitture Murali. Tecniche, Problemi; Conservazione* (Eds.: C. Danti, M. Matteini, A. Moles), Centro Di, Florenz, **1990**, pp. 155–160.
- [230] M. Steiger, *Interner Bericht: Anmerkungen zu den Ergebnissen der Analyse von Salzausblühungen und Krusten (Probenahme August 2012)*, Hamburg, **2012**.
- [231] M. Maguregui, A. Sarmiento, I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, G. Arana, N. Etxebarria, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 1361–1370.
- [232] A. Sarmiento, M. Maguregui, I. Martinez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, M. A. Olazábal, L. A. Fernández, M. D. Rodríguez-Laso, A. M. Mujika, J. Gómez et al., *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1042–1049.
- [233] M. V. Tovbin, S. I. Krasnova, *Zh. Fiz. Khim.* **1951**, *25*, 161–169.
- [234] C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian, *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1527–1534.
- [235] K. Linnow, A. Zeunert, M. Steiger, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4683–4689.
- [236] C. M. Grossi, R. M. Esbert, L. S. del Rio, M. Montoto, M. Laurenzi-Tabasso, *Stud. Conserv.* **1997**, *42*, 115–125.
- [237] V. Brito, T. A. Saidov, T. D. Gonçalves, L. Pel, *J. Build. Phys.* **2015**, *38*, 465–482.
- [238] S. Genkinger, A. Putnis, *Environ. Geol.* **2007**, *52*, 329–337.
- [239] A. Hamilton, C. Hall, *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 840.
- [240] L. A. Rijniens, H. P. Huinink, L. Pel, K. Kopinga, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 75503.
- [241] T. A. Saidov, L. Pel, K. Kopinga, *Mater. Struct.* **2017**, *50*, 145-1.
- [242] A. S. Goudie, *Earth Surf. Process. Landf.* **1986**, *11*, 275–285.
- [243] A. Stahlbuhk, J. Nissen, K. Linnow, M. Steiger in *Proceedings of SWBSS 2014. Third International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, KIK-IRPA, Royal Institute for Cultural Heritage Brussels* (Ed.: H. de Clercq), Peeters Printers, Herent, Belgium, **2014**, pp. 35–48.
- [244] R. U. Cooke, *Earth Surf. Process.* **1979**, *4*, 347–359.
- [245] A. S. Goudie, H. Viles, *Earth Surf. Process. Landf.* **1995**, *20*, 437–449.
- [246] R. M. Espinosa Marzal, G. W. Scherer, *Environ. Geol.* **2008**, *56*, 605–621.
- [247] J. Dorn, M. Steiger, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1784–1790.
- [248] M. Y. Çelik, A. Aygün, *Bull. Eng. Geol. Environ.* **2019**, *78*, 3509–3529.
- [249] V. Koudelková, B. Wolf in *Proceedings of the First International Conference on Theoretical, Applied and Experimental Mechanics* (Ed.: E. E. Gdoutos), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 8–13.
- [250] B. Lubelli, R. P. J. van Hees, H. P. Huinink, C. J. W. P. Groot, *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 678–687.
- [251] M. Sato, T. Hattanji, *Prog. Earth Planet Sci.* **2018**, *5*, 1–10.
- [252] Y. Shen, K. Linnow, M. Steiger, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 5974–5985.
- [253] K. Sekine, A. Okamoto, K. Hayashi, *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 1012–1019.
- [254] D. Jonkansiki in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 9–14.
- [255] B. Löffler-Dreyer in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 21–27.

- [256] B. Löffler-Dreyer, *DenkMal! Zeitschrift für Denkmalpflege in Schleswig-Holstein* **2014**, 21, 98–105.
- [257] Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein (Ed.) *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms*, Carius Druck, Kiel, **2019**.
- [258] C. Leonhardt, *Interne Berichte: Probenentnahme zur Salzanalyse*, Kiel, **2010**.
- [259] M. Steiger, *Schleswig Schwahl, Salzmessungen. Ergebnisse der Ionenanalysen zu den internen Berichten „Probenentnahme zur Salzanalyse Joch 2 und Joch 12“*, Hamburg, **2010**.
- [260] J. Heller, C. Leonhardt in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 28–34.
- [261] A. Dahm in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 15–20.
- [262] D. Chelazzi, R. Bordes, R. Giorgi, K. Holmberg, P. Baglioni, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, 45, 108–123.
- [263] E. Doehne, C. A. Price, *Stone conservation. An Overview of Current Research*, Getty Publ, Los Angeles, California, **2010**.
- [264] A. Sansonetti, M. Bertasa, C. Canevali, A. Rabbolini, M. Anzani, D. Scalarone, *J. Cult. Herit.* **2020**, 44, 285–296.
- [265] L. Borgioli, F. Giovannoni, S. Giovannoni, *Kermes* **2001**, 13, 63–68.
- [266] P. Cremonesi, *Stud. Conserv.* **2016**, 61, 362–367.
- [267] L. Normand, S. Duchêne, V. Vergès-Belmin, C. Dandrel, D. Giovannacci, W. Nowik, *Int. J. Archit. Heritage* **2020**, 14, 1120–1133.
- [268] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, *Langmuir* **2013**, 29, 5110–5122.
- [269] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 392, 42–49.
- [270] E. Ciliberto, G. G. Condorelli, S. La Delfa, E. Viscuso, *Appl. Phys. A* **2008**, 92, 137–141.
- [271] M. Matteini, A. Moles in *Il Restauro nelle Opere d’Arte. Atti del Convegno* (Eds.: E. Benedini, U. Baldini), Accademia Nazionale Virgiliana, Mantua, **1987**, pp. 33–41.
- [272] G. Botticelli in *Il Restauro nelle Opere d’Arte. Atti del Convegno* (Eds.: E. Benedini, U. Baldini), Accademia Nazionale Virgiliana, Mantua, **1987**, pp. 43–53.
- [273] L. Rampazzi, *J. Cult. Herit.* **2019**, 40, 195–214.
- [274] M. Matteini, *Conserv. Sci. Cult. Heritage* **2008**, 8, 13–27.
- [275] E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodriguez-Navarro, E. S. Pardo, C. Price, A. de Tagle et al., *Stud. Conserv.* **2003**, 48, 13–25.
- [276] P. G. Laye in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (Ed.: P. Haines), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**, pp. 55–93.
- [277] R. J. Willson in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (Ed.: P. J. Haines), Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, **2002**, pp. 129–165.
- [278] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry. Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2014**.
- [279] M. Reichenbacher, J. Popp, *Challenges in Molecular Structure Determination*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.

- [280] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [281] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [282] L. Sabbatini, I. van der Werf, *Chemical Analysis in Cultural Heritage*, **2020**.
- [283] J.-P. Mathieu, M. Lounsbury, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 196–207.
- [284] A. Linnemann, S. Kühle (Eds.) *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, **2018**.
- [285] G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie. Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven*, **2019**.
- [286] W. Weißbach, M. Dahms, C. Jaroschek, *Werkstoffkunde. Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [287] D. C. Harris, G. Werner, T. Werner, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [288] U. Ritgen, *Analytische Chemie I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [289] J. Weiss, *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [290] W.-D. Grimm, *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*, Lipp-Verlag, München, **1990**.
- [291] J. Ruedrich, T. Bartelsen, R. Dohrmann, S. Siegesmund, *Environ. Earth Sci.* **2011**, 63, 1545–1564.
- [292] M. Schäfer, M. Steiger, *Geol. Soc. Spec. Publ.* **2002**, 205, 431–439.
- [293] B. Graue, S. Siegesmund, B. Middendorf, *Environ. Earth Sci.* **2011**, 63, 1799–1822.
- [294] ROBU Glasfilter-Geräte GmbH, *Sinterfilter VitraPOR - Technische Daten (Broschüre)*, Hattert, **2019**.
- [295] C. Lalli, F. Innocenti, *Unveröffentlichter Bericht*, Opificio delle Pietre Dure, Firenze, **2016**.
- [296] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 783-797.
- [297] A. Stahlbuhk, M. Niermann, M. Steiger in *Proceedings of SWBSS 2017. Fourth International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, University of Applied Sciences Potsdam, Germany, 20-22 September 2017* (Ed.: S. Laue), Verlag der Fachhochschule Potsdam, Potsdam, **2017**, pp. 57–64.
- [298] M. Quinten, *A Practical Guide to Surface Metrology*, Springer International Publishing, Cham, **2019**.
- [299] C. Leonhardt, *Interner Bericht: Probenentnahme zur Salzsanalyse Joch 2 und Joch 12, III bis V*, Kiel, **2011**.
- [300] C. Leonhardt, *Schleswiger Dom - Schwahl Konservierung der Wand- und Gewölbemalereien*, Kiel, **2012**.
- [301] D. T. Acheson in *Humidity and Moisture: Fundamentals and Standards, Vol. 3* (Ed.: A. Wexler), Reinhold Publishing Corporation, New York, **1965**, pp. 521–530.
- [302] A. Stahlbuhk, M. Niermann, H. Grotian, M. Steiger in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 62–70.

- [303] J. Heller, A. Stahlbuhk in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 78–84.
- [304] I. M. Klotz, R. M. Rosenberg (Eds.) *Chemical Thermodynamics. Basic Theory and Methods*, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, **1972**.
- [305] H. F. Holmes, R. E. Mesmer, *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 1325–1358.
- [306] H. F. Holmes, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1363–1373.
- [307] A. Stahlbuhk, M. Steiger, *J. Chem. Thermodyn.* **2021**, eingereicht.
- [308] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6039–6051.
- [309] R. Feistel, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1021–1047.
- [310] M. Steiger in *Studies / European Commission / Community Research, Vol. 11* (Ed.: C. A. Price), Archetype, London, **2000**, pp. 53–63.
- [311] K. Linnow, M. Steiger in *Simulation of the time dependent degradation of porous materials* (Eds.: L. Franke, D. G. Deckelmann, R. M. Espinosa-Marzal), Cuvillier Verlag, Göttingen, **2009**, pp. 167–182.
- [312] G. S. Kell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 1109–1131.
- [313] A. Stahlbuhk, J. Heller in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 71–77.
- [314] C. Leonhardt, J. Heller, *Klimaaufzeichnungen Schwahl 2014-2016, EASYLog 80*, **2016**.
- [315] C. Leonhardt in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 47–52.
- [316] P. Monk, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1842–1852.
- [317] M. Leskiv, C. E. S. Bernardes, M. E. Da Minas Piedade, *Meas. Sci. Technol.* **2009**, *20*, 75107.
- [318] F. Bandini, C. Danti, M. R. Lanfranchi, M. Matteini, M. Rizzi, P. Ruschi, U. Senserini, *OPD Restauro* **2001**, *13*, 60–89.
- [319] R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, *Stud. Conserv.* **2000**, *45*, 154–161.
- [320] F. Bandini, C. Danti, P. I. Mariotti, *OPD Restauro* **2005**, *17*, 139–151.
- [321] F. Bandini, G. Lanterna, A. Mazzinghi, C. Ruberto, C. Czelusniak, L. Palla, R. Olmi, C. Riminesi, *OPD Restauro* **2014**, *26*, 15–34.
- [322] W. Teuchert, *Bericht zur Restaurierung der Wand- und Gewölbemalereien im Schwahl des Schleswiger Domes 1972-81 in zeitlicher und sachlicher Ordnung*, Kiel, **unbekannt**.
- [323] B. A. Price, B. Pretzel (Eds.) *Infrared and Raman Users Group Spectral Database 2007 ed.* (www.irug.org), IRUG, Philadelphia, **2007**.
- [324] C. Daher, C. Paris, A.-S. Le Hô, L. Bellot-Gurlet, J.-P. Échard, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1494–1499.
- [325] M. Derrick, *J. Am. Inst. Conserv.* **1989**, *28*, 43.
- [326] M. Matteini, A. Moles, *La Chimica nel Restauro. I Materiali dell'Arte Pittorica*, Nardini, Firenze, **2010**.
- [327] A. Behlen, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **1996**.
- [328] H. Grotian gen. Klages, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2017**.

- [329] T. Meier, E. Erkul, T. Steinkraus, Y. Esel, S. Hintz, D. Schulte-Kortnack, M. Tesch, H. Drenemann, C. Leonhardt, J. Heller in *Mitteilungen zur Denkmalpflege 8. Dem Gilb auf der Spur: Zu Gips, Salz und Überzügen an den historischen Malereien im Schwahl des Schleswiger Doms* (Ed.: Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein), Carius Druck, Kiel, **2019**, pp. 85–94.
- [330] R. A. Robinson, J. M. Wilson, H. S. Ayling, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1469–1471.
- [331] A. P. Ratner, *Zh. Fiz. Khim.* **1937**, *9*, 257–259.
- [332] G. Tammann, *Ann. Phys.* **1885**, *260*, 523–569.
- [333] H. Hausrath, *Ann. Phys.* **1902**, *4*, 522–554.
- [334] F. Hovorka, W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1614–1624.
- [335] M. Randall, G.N. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 647–656.
- [336] J. Y. Buchanan, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **1899**, *29*, 529–573.
- [337] G. T. Gerlach, *Chem. Ind.* **1886**, *9*, 241.
- [338] A. Smits, *Z. Phys. Chem.* **1902**, *39*, 385–432.
- [339] W. Birnthal, E. Lange, *Z. Elektrochem.* **1937**, *43*, 643–659.
- [340] F. L. Bishop, *Phys. Rev.* **1908**, *26*, 169–176.
- [341] H. Hammerschmid, E. Lange, *Z. Phys. Chem.* **1932**, *160A*, 445–465.
- [342] E. Lange, H. Streeck, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *157*, 1–31.
- [343] T. L. Niederhauser, E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 325–330.
- [344] D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 1–16.
- [345] G. I. Voinilovich, L. K. Akhrap, L. S. Mai, *Zh. Neorg. Khim.* **1935**, *8*, 589–597.
- [346] M. F.-M. Raoult, *Comp. Rend.* **1878**, *87*, 167–169.
- [347] M. El Guendouzi, M. Marouani, *J. Solution Chem.* **2003**, *32*, 535–546.
- [348] A. Wexler, L. Greenspan, *J. Res. nat. Bur. Stand.* **1971**, *75A*, 213–230.
- [349] H. C. Jones, J. N. Pearce, *Am. Chem. J.* **1907**, *38*, 683–743.
- [350] L. C. de Coppet, *J. Phys. Chem.* **1904**, *8*, 531–538.
- [351] A. C. D. Rivett, *Z. Phys. Chem.* **1912**, *80*, 537–563.
- [352] E. C. Sorenson, J. L. Price, B. R. McRae, E. M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 529–553.
- [353] J. Thomsen, *Ann. Phys.* **1871**, *142*, 337–379.
- [354] M. C. Marignac, *Ann. Chim. Phys.* **1876**, *8*, 410–430.
- [355] R. I. Sergeeva, S. I. Drakin, M. K. Karapet'yants, *Russ. J. Phys. Chem.* **1970**, *44*, 1665–1666.
- [356] F. R. Pratt, *J. Franklin Inst.* **1918**, *185*, 663–695.
- [357] A. Benrath, F. Gjebedo, B. Schiffers, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 285–297.
- [358] M. Étard, *Ann. Phys. Chim.* **1894**, *7*, 503–574.
- [359] A. Findlay, I. Morgan, I. P. Morris, *J. Chem. Soc.* **1914**, *105*, 779–782.
- [360] R. Fricke, F. Brümmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *213*, 319–320.
- [361] S. Glasstone, E. J. Riggs, *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 2846–2854.
- [362] E. Hofer, *Z. Phys. Chem.* **1939**, *183A*, 455–461.

- [363] G. J. Mulder, *Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen*, H. A. Kramers, Rotterdam, **1864**.
- [364] M. Steiger in *Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Band I* (Eds.: D. Kwiatkowski, R. Löfvendahl), ICOMOS, Stockholm, **2004**, pp. 179–186.
- [365] G. Akerlöf, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 1053–1076.
- [366] R. Bouchet, R. Tenu, J. J. Counieux, *Thermochim. Acta* **1994**, *241*, 229–246.
- [367] A. Coppadoro, *Gazz. Chim. Ital.* **1912**, *17*, 233–242.
- [368] A. Coppadoro, *Gazz. Chim. Ital.* **1913**, *18*, 138–153.
- [369] J. D’Ans, R. Siegler, *Z. Phys. Chem.* **1913**, *82U*, 35–44.
- [370] M. W. C. de Baat, *Chem. Weekblad* **1918**, *15*, 463–472.
- [371] H. Euler, *Z. Phys. Chem.* **1904**, *49*, 303–316.
- [372] I. N. Friend, W. N. Wheat, *J. Chem. Soc.* **1933**, *136*, 501–502.
- [373] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, *11*, 296–315.
- [374] C. H. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1186–1188.
- [375] J. I. O. Masson, *J. Chem. Soc.* **1911**, *99*, 1132–1139.
- [376] C. L. Parsons, H. P. Corson, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 1383–1387.
- [377] V. Rothmund, N. T. M. Wilsmore, *Z. Phys. Chem.* **1902**, *40*, 611–628.
- [378] A. Findlay, J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 316–318.
- [379] F. H. A. Schreinemakers, W. C. de Baat, *Z. Phys. Chem.* **1909**, *65*, 586–594.
- [380] H. Precht, B. Wittjen, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1667–1675.
- [381] C. di Capua, A. Bertoni, *Gazz. Chim. Ital.* **1928**, *58*, 249–253.
- [382] V. Mozharova, V. A. Borovaya, E. N. Pavlyuchenko, *J. Appl. Chem. USSR* **1973**, *46*, 2709–2710.
- [383] M. Wang, H. Zhang, J. Wang, Z.-C. Wang, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 316–321.
- [384] X. Jin, Y. Lu, J. Li, Z. Wang, *Huaxue Tongbao* **1990**, *11*, 38–40.
- [385] E. A. Rashkovskaya, E. G. Bratash, *J. Appl. Chem. USSR* **1972**, *45*, 1565–1567.
- [386] R. A. Robinson, V. E. Bower, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)* **1965**, *69A*, 19–27.
- [387] L. N. Uspenskaya, N. P. Glushkova, A. G. Bergman, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, *25*, 1658–1673.
- [388] M. Étard, *Ann. Chim. Phys.* **1894**, *7*, 275–288.
- [389] I. Baschiloff, *Z. Angew. Chem.* **1928**, *41*, 57–59.
- [390] A. M. Golub, G. M. Kilimnik, *Zh. Prikl. Khim.* **1965**, *29*, 17–22.
- [391] A. Stahlbuhk, M. Steiger, *Constr. Build. Mater.* **2021**, eingereicht.
- [392] A. Stahlbuhk, M. Steiger in *Proceedings of SWBSS 2021. Fifth International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, Delft University of Technology, 22–24 September 2021, Delft, the Netherlands* (Eds.: B. Lubelli, A. Kamat, W. Quist), TU Delft Open, Delft, **2021**, pp. 99–108.
- [393] A. Stahlbuhk, M. Steiger in *Monument Future: Decay and Conservation of Stone. Proceedings of the 14th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone* (Eds.: S. Siegesmund, B. Middendorf), Mitteldeutscher Verlag, Halle, **2020**, pp. 419–424.

- [394] M. Schäfer, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2002**.
- [395] G. Sádovská, P. Honcová, R. Pilař, L. Oravová, D. Honc, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *124*, 539–546.
- [396] T. J. Gardner, G. L. Messing, *Thermochim. Acta* **1984**, *78*, 17–27.
- [397] M. Dohrmann, *Masterarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2019**.
- [398] J. Desarnaud, F. Bertrand, N. Shahidzadeh-Bonn in *Proceedings of the International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures (SWBSS 2011)* (Eds.: I. Ioannou, M. Theodoridou), University of Cyprus, Limassol, **2011**, pp. 23–29.
- [399] Deutscher Wetterdienst, *Meteorologische Daten für Testreferenzjahre im Zeitraum 1988-2007 für die Klimaregion TYR03*, Offenbach, **2011**.
- [400] R. A. Robie, B. S. Hemingway, J. R. Fisher, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) Pressure and at Higher Temperatures*, US. Geol. Survey Bull., Washington D.C., **1978**.
- [401] V. Vacek, V. Pekarek, *Thermochim. Acta* **1985**, *90*, 33–41.
- [402] V. Pekarek, V. Vacek, *Ind. Cryst.* **1982**, *81*, 305–306.
- [403] J. Meissner, A. Prause, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1816–1820.
- [404] National Research Council (Ed.) *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, The National Academies Press, Washington, D.C., **1928**.
- [405] V. Pekarek, V. Vacek, S. Kolarik, *J. Solution Chem.* **1990**, *19*, 555–568.
- [406] W. W. Ewing, N. L. Krey, H. Law, E. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1958–1962.
- [407] C. A. Angell, C. J. Tucker, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 278–281.
- [408] D. Sergeev, B. H. Reis, M. Ziegner, I. Roslyakova, M. to Baben, K. Hack, M. Müller, *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *134*, 187–194.
- [409] A. Chmarzynski, H. Piekarski, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1992**, *38*, 2019–2025.
- [410] H.-H. Emons, G. Wolf, C. Kropp, *Thermochim. Acta* **1984**, *81*, 59–66.
- [411] A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 1224–1227.
- [412] J. Rumble (Ed.) *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, **2020**.
- [413] M. Broul, J. Nyvlt, O. Söhnle, *Solubility in Inorganic Two-Component Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1981**.
- [414] <http://gestis.itrust.de> (25.10.2021).
- [415] <https://www.sigmaaldrich.com> (25.10.2021).

Anhang

Theorie

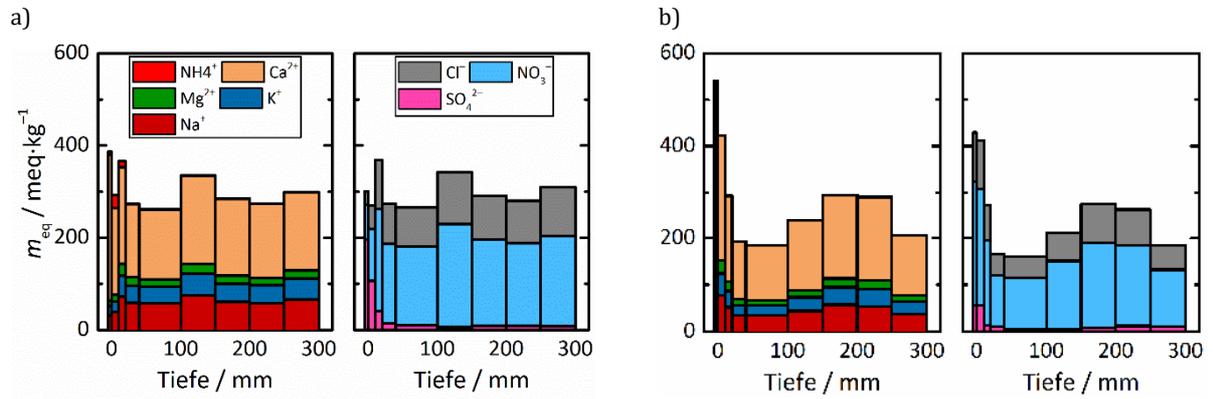


Abb.-A 1: Ionenprofile aus Joch 12, 1 m Höhe, entnommen 2011; a) nach der Salzreduzierung, b) nach der Gipsumwandlung.

Experimenteller Teil

Tab.-A 1: In der Arbeit verwendete molare Massen M und molare Volumina V_m .

Salz oder Substanz	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[412]	$V_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
KNO_3	101.103	48.04 ^[400]
NaNO_3	84.995	37.6 ^[400]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	184.345	90.99 ^[413]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.406	157.7 ^[413]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	310.45	204.7 ^[310]
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164.087	66.09 ^[400]
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200.118	100.1 ^[413]
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	218.133	115.0 ^[413]
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236.149	129.8 ^[413]
NaCl	58.443	27.02 ^[400]
$\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	94.474	43.64 ^[400]
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261.336	80.67 ^{berechnet mit Daten aus [412]}
Na_2SO_4	142.043	53.11 ^[400]
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322.196	219.8 ^[400]
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147.015	79.47 ^{berechnet mit Daten aus [412]}
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.302	129.6 ^[413]
KCl	74.551	37.52 ^[400]
LiCl	42.394	20.5 ^{berechnet mit Daten aus [412]}
H_2O	18.01528	19.65 ^[400] (Eis)

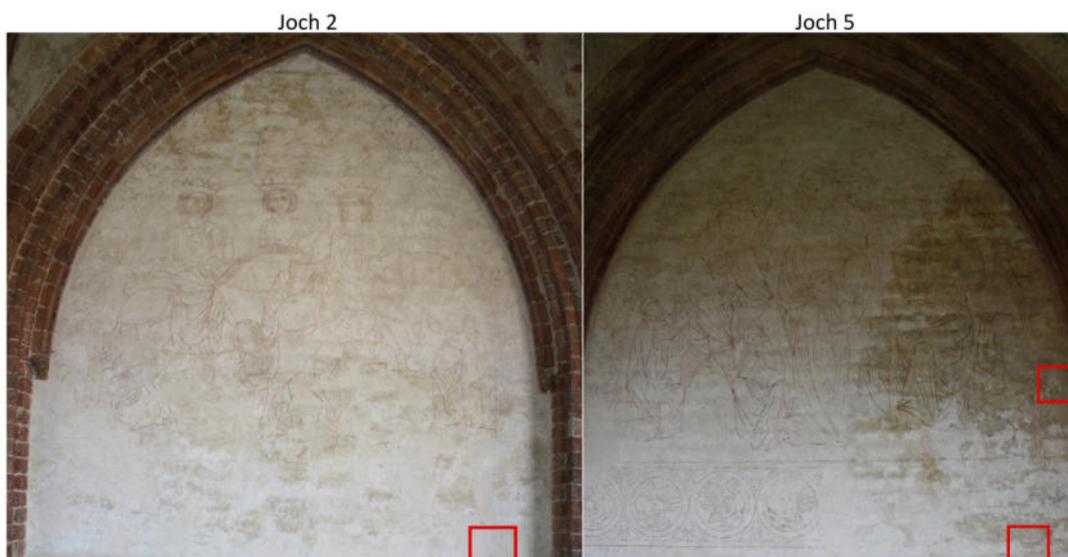


Abb.-A 2: Entnahmestellen für Proben zur Untersuchung am *OPD* in den Jochen 2 und 5.

Untersuchungen zum Schwahl

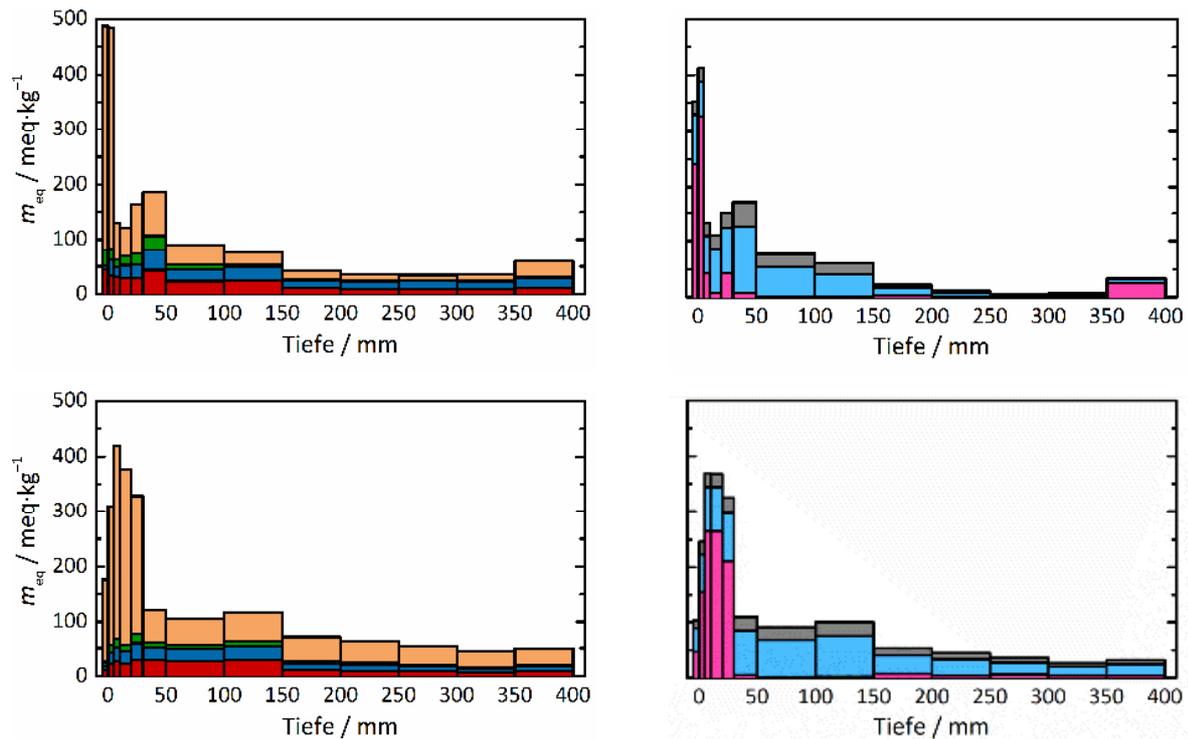


Abb.-A 3: Ionenprofile, entnommen im Juni 2016, aus Joch 17 (oben) und Joch 22 (unten). Links jeweils Kationen-, links Anionengehalte.

Tab-A 2: Mittels Raman-Mikroskopie identifizierte Phasen in Putzoberflächen (PO).

Probe	Identifizierte Phasen
PO, Joch 5, 2.7 m (Raman)	Calcit, Gips, Quarz
PO, Joch 5, 1.1 m (Raman)	Calcit, Gips, Mirabilit
PO, Joch 5, 1.9 m (Raman)	Calcit, Gips, Mirabilit
PO, Joch 5, 1.2 m (Raman)	Calcit, Gips
PO, Joch 12, 1.0 m (Raman)	Calcit, Mirabilit (nicht zugeordnete Bande: 1052 cm ⁻¹)
PO, Joch 12, 2.0 m (Raman)	Calcit, Gips, Mirabilit (nicht zugeordnete Bande: 1052 cm ⁻¹)
PO, Joch 17, 1.0 m (Raman)	Calcit, Gips, Quarz (nicht zugeordnete Banden: 1152, 1508, 1001 cm ⁻¹)
PO, Joch 17, 2.0 m (Raman)	Calcit, Quarz
PO, Joch 22, 1.0 m (Raman)	Calcit, Gips
PO, Joch 22, 2.0 m (Raman)	Calcit, Gips, Quarz

Tab-A 3: Durchschnittlich erreichte relative Luftfechtigkeiten φ_{av} , gemessen am Kammereingang, bei Versuchen mit der Kammermethode und der sorbierbaren Metallplatte.

Salz	$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\varphi_{av} / \%$
MgCl₂·6H₂O	5.75 (gesättigt bei 20 °C) ^[14]	42.1 ± 5
MgCl₂	5.00	52.7 ± 4
Mg(NO₃)₂	4.19	59.4 ± 8
Ca(NO₃)₂	6.92	58.6 ± 4
NaCl	6.14 (gesättigt bei 20 °C) ^[247]	63.7 ± 3
NaCl	2.50	77.5 ± 5
KCl	4.60 (gesättigt bei 20 °C) ^[15]	74.6 ± 4
H₂O	-	84.7 ± 6

Tab-A 4: Salzgehalte w_{salz} der getränkten Steine aus Kapitel 6.4.2.

Salz im Stein	$w_{\text{salz}} / \text{Gew.}\%$
NaCl	1.9
Mg(NO₃)₂·6H₂O	3.6
MgCl₂·6H₂O	4.1
NaNO₃	2.0
hygroskopische Salzmischung	2.4

Tab-A 5: Volumenströme Q_g und durchschnittlich erreichte relative Luftfechtigkeiten φ_{av} am Kammereingang bei Messungen mit Platten des Sander Sandsteins.

Stein	Lösung	$Q_g / \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$\varphi_{av} / \%$
Referenz	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.23, 0.23, 0.26	43.7, 40.4, 47.1
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.26	62.0, 63.8, 55.5
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.24	61.6, 62.2, 55.6
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.27	62.7, 63.5, 57.2
	NaCl ges.	0.23, 0.23, 0.27	67.7, 68.9, 65.5
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.23, 0.27	80.0, 80.5, 74.1
	KCl ges.	0.24, 0.23, 0.27	79.6, 74.6, 72.8
	H ₂ O	0.27, 0.23, 0.23	80.8, 92.6, 88.6
NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.23, 0.26, 0.22	45.9, 50.4, 40.4
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.21, 0.27, 0.23	59.1, 58.6, 61.5
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.21, 0.26, 0.23	58.6, 62.2, 61.3
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.20, 0.24, 0.23	60.1, 62.2, 60.1
	NaCl ges.	0.20, 0.26, 0.23	69.9, 67.0, 67.6
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.20, 0.27, 0.23	82.3, 79.8, 80.2
	KCl ges.	0.20, 0.27, 0.23	76.6, 76.7, 76.8
	H ₂ O	0.20, 0.27, 0.23	95.3, 88.7, 87.6
NaNO₃	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.21, 0.15, 0.20	41.7, 45.5, 44.6
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.21, 0.15, 0.20	48.7, 56.5, 54.8
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.18, 0.21	54.9, 54.9, 57.6

Stein	Lösung	$Q_g / \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$\varphi_{av.} / \%$
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.22, 0.19, 0.21	56.1, 55.9, 57.0
	NaCl ges.	0.19, 0.21, 0.22	67.5, 67.9, 64.5
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.19, 0.21, 0.22	80.1, 84.1, 74.2
	KCl ges.	0.22, 0.20, 0.20	71.1, 76.7, 76.5
	H ₂ O	0.22, 0.20, 0.21	97.4, 87.2, 89.0
MgCl₂·6H₂O	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.23, 0.22, 0.21	40.2, 39.5, 40.6
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.21	55.1, 60.0, 64.8
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.21	57.6, 61.2, 65.2
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22, 0.22	58.5, 61.2, 65.3
	NaCl ges.	0.23, 0.23, 0.22	69.1, 68.4, 70.0
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.22, 0.23, 0.22	85.8, 80.2, 83.6
	KCl ges.	0.23, 0.23, 0.21	79.9, 75.0, 77.4
	H ₂ O	0.23, 0.23, 0.24	93.5, 90.6, 93.3
Mg(NO₃)₂·6H₂O	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.25, 0.24, 0.23	48.6, 49.5, 44.2
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.26, 0.21, 0.23	53.4, 57.9, 67.5
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.26, 0.21, 0.23	57.0, 61.3, 69.7
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.26, 0.21, 0.23	61.8, 62.3, 68.5
	NaCl ges.	0.26, 0.21, 0.23	68.2, 69.5, 72.1
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.26, 0.22, 0.23	79.3, 80.5, 83.6
	KCl ges.	0.26, 0.22, 0.23	78.9, 78.2, 74.7
	H ₂ O	0.20, 0.22, 0.23	87.1, 91.5, 92.7
hygroskopische Mischung	LiCl	0.21	7.6
	MgCl ₂ ·6H ₂ O ges.	0.23, 0.23	41.2, 42.5
	MgCl ₂ 5.00 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.23	59.6, 66.0
	Mg(NO ₃) ₂ 4.19 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.22	62.4, 64.3
	Ca(NO ₃) ₂ 6.92 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.23	59.1, 63.1
	NaCl ges.	0.23, 0.23	68.3, 68.1
	NaCl 2.50 mol·kg ⁻¹	0.23, 0.23	80.9, 78.9
	KCl ges.	0.23, 0.23	75.4, 74.6
	H ₂ O	0.23, 0.23	89.6, 90.3

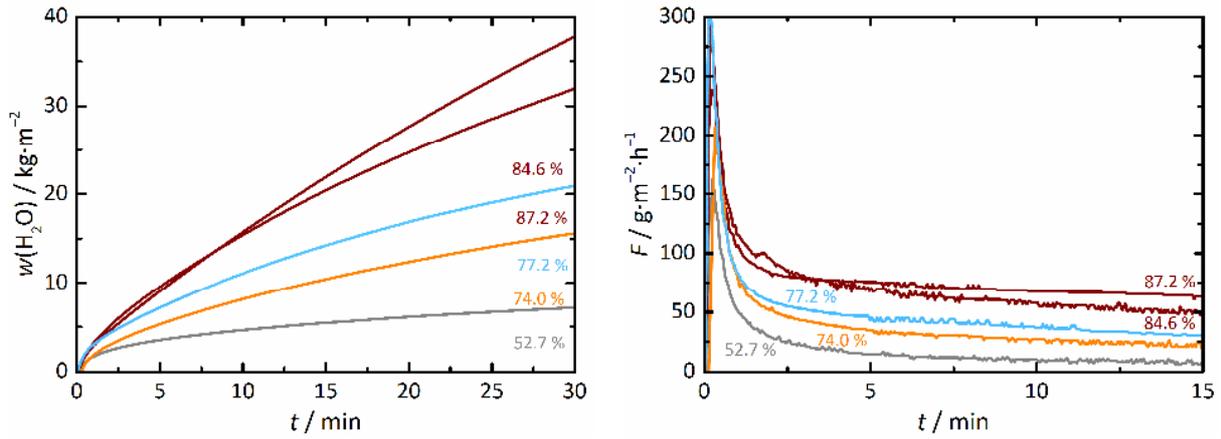


Abb.-A 4: Ausgewählte Verläufe der kumulativen Wasseraufnahme (Befeuchtung bei den angegebenen Luftfeuchtigkeiten, links) und entsprechender Verlauf des Feuchteflusses (rechts) für einen mit NaNO_3 imprägnierten Stein.

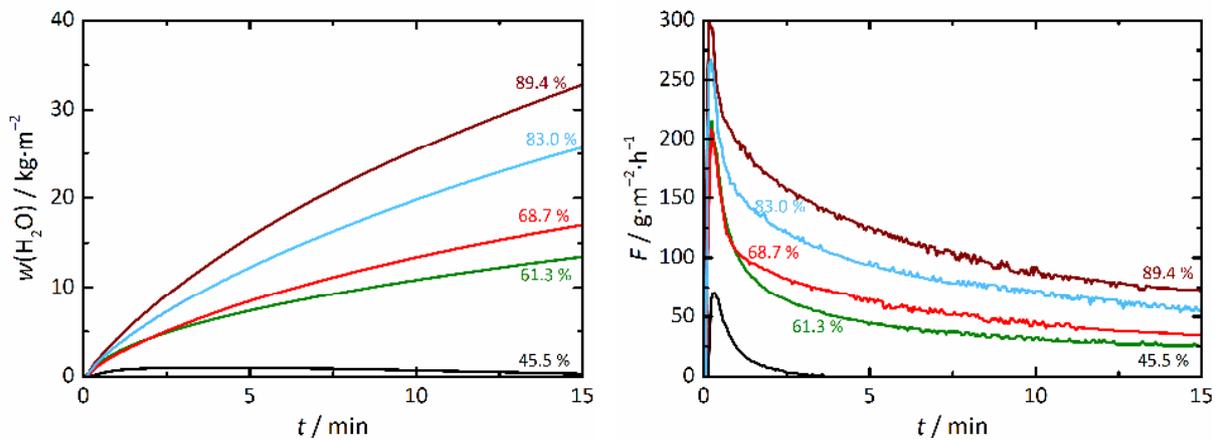


Abb.-A 5: Ausgewählte Verläufe der kumulativen Wasseraufnahme (Befeuchtung bei den angegebenen Luftfeuchtigkeiten, links) und entsprechender Verlauf des Feuchteflusses (rechts) für einen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Stein.

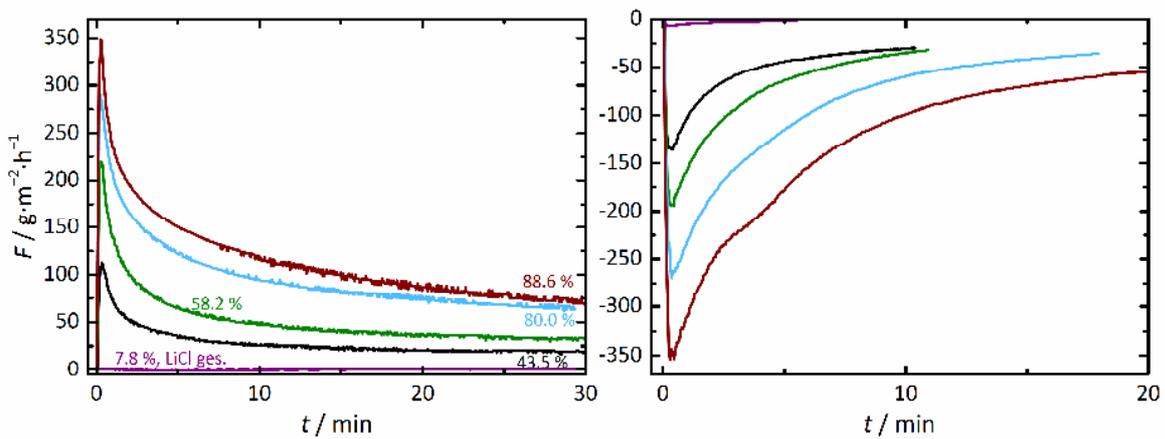


Abb.-A 6: Auftragung des Feuchteflusses bei der Befeuchtung bei den angegebenen relativen Luftfeuchtigkeiten (links) und der anschließenden Trocknung für einen mit der hygroscopischen Salzmischung imprägnierten Stein.

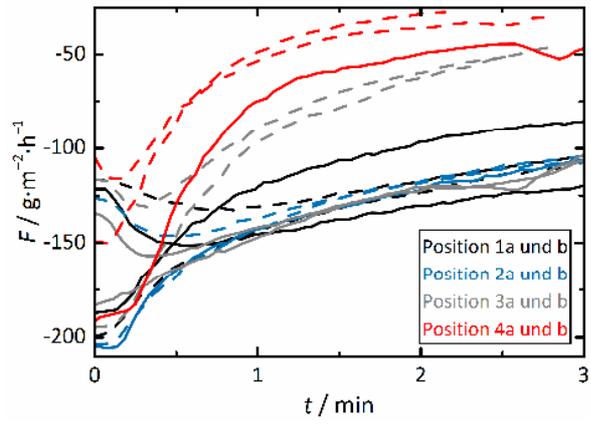


Abb.-A 7: Verlauf des Feuchteflusses für die verschiedenen in Joch 1 untersuchten Messpositionen.

Untersuchungen zum Schadenspotenzial von Nitratsalzen

Tab.-A 6: Angaben zu Salzsprengtests mit Konzentration der Trankungslosung m_{Lsg} bei 21 °C (in Klammern der sich durch die bei Laborbedingungen gemessene Minimal- und Maximaltemperatur ergebende Konzentrationsbereich der gesättigten Lösungen, Lösungen mit Bodenkörper), Trocknungsbedingungen (TB), Leergewichten vor Start sowie Gewichten nach Ende der Zyklen und Trocknung bis zur Gewichtskonstanz.

Salz	$m_{Lsg} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	TB	Leergewicht / g		Endgewicht / g	
			Salz	Referenz	Salz	Referenz
Ba(NO₃)₂	0.3519 (0.3484– 0.4449)	105 °C	13.145	14.775	14.025	14.753
			12.623	13.506	12.048	13.478
			14.752	13.202	15.546	13.176
		RT	13.890	13.424	15.024	13.405
			14.239	14.018	9.282	13.997
			13.892	13.264	13.284	13.244
Ca(NO₃)₂	7.835 (7.791– 9.167)	105 °C	14.413	13.753	12.611	9.8863
			13.539	14.640	10.150	14.468
			14.955	14.501	13.442	14.614
		RT	14.829	13.247	12.030	13.225
			15.110	14.217	12.554	14.189
			12.691	13.831	9.6509	13.803
KNO₃	3.229 (3.180– 4.624)	105 °C	14.227	13.345	12.139	13.320
			14.637	13.461	13.380	13.445
			14.503	13.239	11.303	13.222
		RT	13.847	13.545	15.412	13.531
			13.922	15.012	15.523	14.999
			13.331	14.777	14.886	14.763
Mg(NO₃)₂	4.762 (4.750– 5.062)	105 °C	15.294	13.283	4.8727	13.254
			14.335	13.149	3.2667	13.123
			13.220	13.859	4.3050	13.835
		RT	13.688	14.326	8.3331	14.294
			14.998	13.510	9.3619	13.477
			14.728	14.291	8.0565	14.253
NaNO₃	10.44 (10.40– 11.42)	105 °C (nur 15 Zyklen)	13.800	14.792	8.9433	14.760
			14.334	14.430	11.381	14.406
			13.682	13.404	9.7042	13.378
		RT	13.845	13.619	15.380	13.600
			13.519	13.530	15.546	13.596
			14.225	14.503	16.163	11.656
Na₂SO₄ (nur zwei Zyklen)	1.315 (1.281– 2.514)	105 °C	12.956	14.180	9.7939	14.176
			13.364	13.586	12.446	13.583
			12.388	14.236	12.262	14.234
		RT	13.733	13.480	13.971	13.480
			13.565	14.326	13.010	14.327
			13.745	14.405	13.968	14.404

Tab.-A 7: Konzentrationen der Imprägnierungslösungen (m_{Lsg} ; im Falle gesättigter Lösungen ist die Konzentration bei 21 °C angegeben, dahinter in Klammern der sich durch die bei Laborbedingungen gemessene Minimal- und Maximaltemperatur ergebende Konzentrationsbereich), Anzahl der Wiederholungstränkungen (Tr.), aufgenommene Salzmenge (w_{Salz}) und verwendetes Volumen des Wassers bei der Befeuchtung (V_w) für die verschiedenen Gruppen der Befeuchtungs-/Trocknungszyklen.

Salz	$m_{\text{Lsg}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Anzahl Tr.	$w_{\text{Salz}} / \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{Stein}$	$V_w / \mu\text{L}$
Ba(NO₃)₂	0.3519 (0.3484–0.4449)	4	25.79 – 26.70	896 – 1000
	0.3519 (0.3484–0.4449)	3	23.50 – 23.92	827 – 872
	0.3519 (0.3484–0.4449)	2	17.50 – 17.83	641 – 649
	-	-	0.000	641
Ca(NO₃)₂	7.835 (7.791–9.167)	2	75.19 – 82.29	284 – 320
	7.835 (7.791–9.167)	1	63.63 – 65.30	240 – 270
	3.863 (1)	1	39.83 – 40.81	159 – 161
	1.932 (1)	1	26.30 – 27.19	101 – 106
	-	-	0.000	101
KNO₃	3.229 (3.180–4.624)	1	24.03 – 26.26	374 – 445
	3.229 (3.180–4.624)	2	41.31 – 46.06	622 – 763
	3.229 (3.180–4.624)	3	50.59 – 54.69	787 – 850
	1.552 (1)	1	10.48 – 12.38	158 – 205
	0.7797 (1)	1	5.331 – 6.052	79.0 – 96.2
	-	-	0.000	79.0
Mg(NO₃)₂	4.762 (4.750–5.062)	1	51.54 – 67.86	402 – 500
	3.621 (1)	1	36.15 – 37.65	249 – 290
	1.813 (1)	1	20.59 – 20.80	145 – 158
	-	-	-	145
NaCl	6.138 (6.136–6.177)	1	24.03 – 25.82	285 – 308
	6.138 (6.136–6.177)	2	59.60 – 60.35	694 – 750
	-	-	0.000	285
NaNO₃	10.44 (10.40–11.42)	2	70.50 – 74.00	745 – 850
	10.44 (10.40–11.42)	1	43.91 – 45.30	442 – 473
	5.102 (1)	1	23.80 – 24.98	248 – 257
	2.579 (1)	1	13.13 – 14.61	136 – 163
	-	-	0.000	136

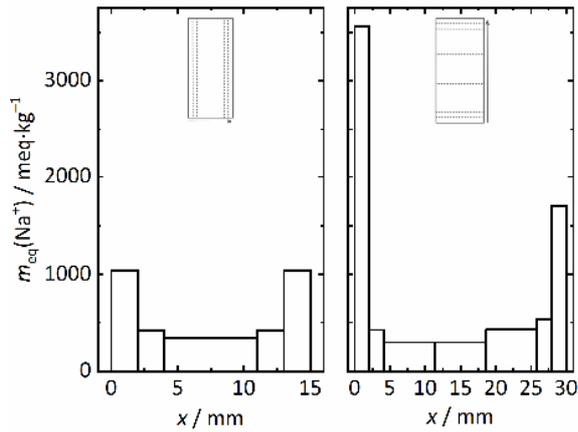


Abb.-A 8: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Na⁺-Äquivalentkonzentration, eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit NaNO₃, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-3: blaue Rauten).

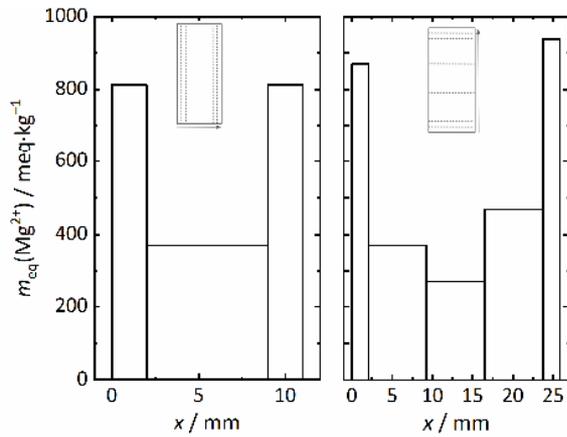


Abb.-A 9: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Mg²⁺-Äquivalentkonzentration, eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit Mg(NO₃)₂, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-16: blaue Rauten).

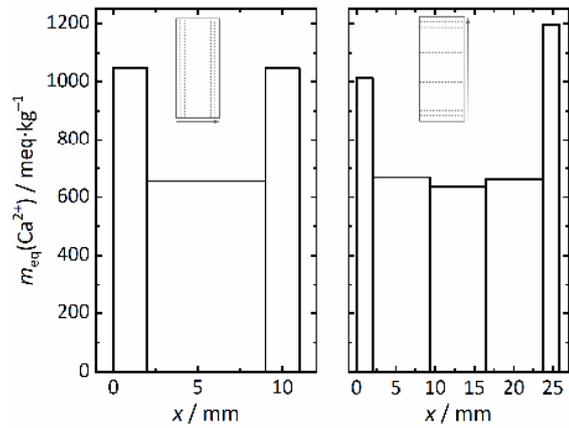


Abb.-A 10: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Ca²⁺-Äquivalentkonzentration, eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit Ca(NO₃)₂, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-18: blaue Rauten).

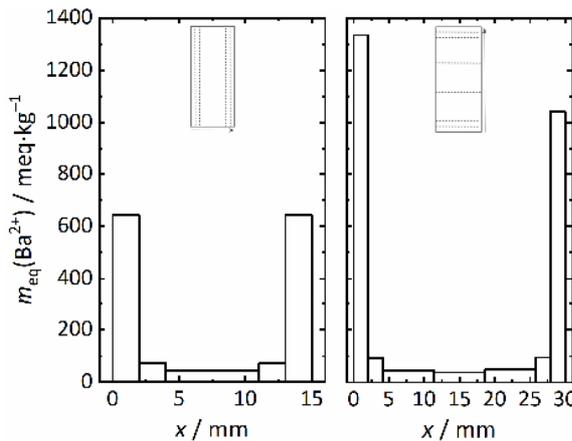


Abb.-A 11: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Ba²⁺-Äquivalentkonzentration, eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit Ba(NO₃)₂, der bei 105 °C getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-28a: rote Quadrate).

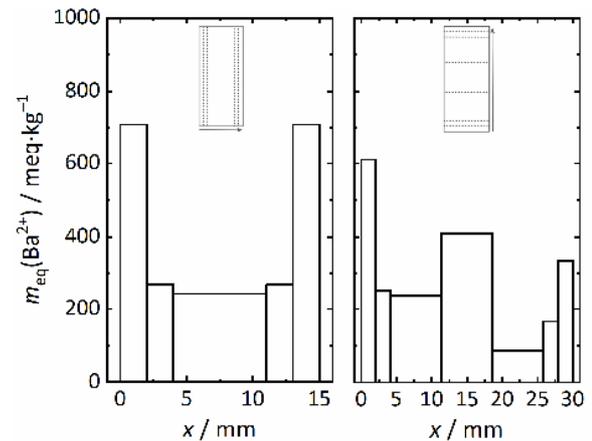


Abb.-A 12: Horizontales (links) und vertikales (rechts) Ionenprofil, dargestellt in Form der Ba²⁺-Äquivalentkonzentration, eines Prüfkörpers aus den Salzsprengtests mit Ba(NO₃)₂, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde (Massenänderung in Abb. 8-28a: blaue Rauten).

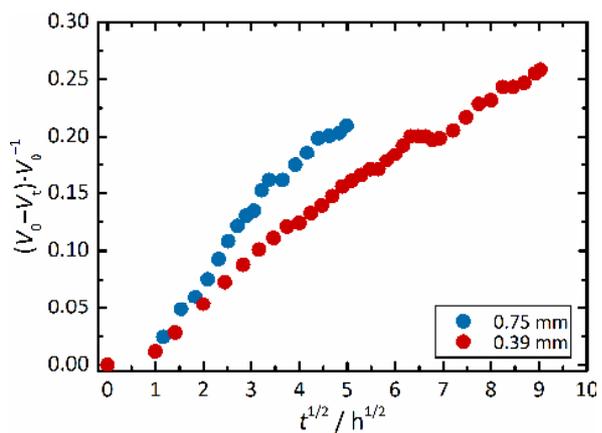


Abb.-A 13: Volumenabnahme einer $Mg(NO_3)_2$ -Lösung durch Verdunstung in Kapillaren, dargestellt als das normierte, abgegebene Volumen aufgetragen gegen \sqrt{t} .

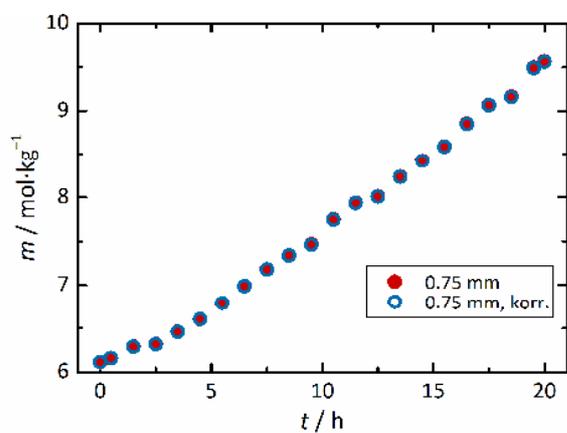


Abb.-A 13: Zeitliche Entwicklung der Molalität während der Eindunstung einer NaCl-Lösung in einer großen Kapillare, mit und ohne Korrektur des Lösungsvolumens.

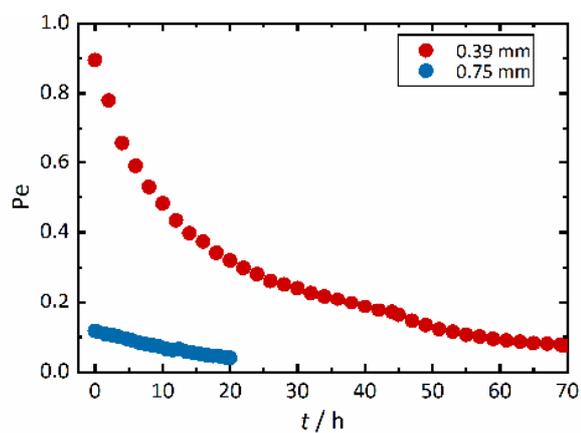


Abb.-A 14: Auftragung von Pe für NaCl-Lösungen gegen die Zeit.

Chemikalienverzeichnis

Tab.-A 8: In der Arbeit verwendete Substanzen mit zugehörigen H- und P-Sätzen sowie Gefahrensymbolen und Signalwörtern gemäß GHS.^{[414],[415]}

Substanz	H-Sätze	P-Sätze	GHS-Symbol und Signalwort
Bariumnitrat	272, 301, 332, 319	210, 220, 261, 301+310, 304+340+312, 305+351+338	03, 06 Gefahr
Calciumchlorid-Dihydrat	319	305+351+338	07 Achtung
Calciumhydroxid (Löschkalk)	315, 318, 335	280, 305+351+338	05, 07 Gefahr
Calciumnitrat-Tetrahydrat	318	280, 305+351+338+ 310	07, 05 Gefahr
Kaliumchlorid	-	-	-
Kaliumnitrat	272	210, 221	03 Achtung
Lithiumchlorid	302, 315, 319	302+352, 305+351+338	07 Achtung
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	-	-	-
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	-	-	-
Natriumchlorid	-	-	-
Natriumsulfat	-	-	-
Wasserstoffperoxid	272, 302+332, 315, 318, 335	220, 261, 280, 305+351+338, 312 210, 260, 280,	03, 05, 07 Gefahr
Xylol	226, 304, 312+332, 315, 319, 335, 373	301+310, 305+351+338, 370+378	02, 07, 08 Gefahr

Es wurden keine KMR-Substanzen der Kategorien 1A und 1B verwendet.

Formelsymbole und Abkürzungen

a	Aktivität
a_w	Wasseraktivität
A	Fläche
A_ϕ, A_L, A_J	Debye-Hückel Parameter
α	Numerische Konstante
b	Konstante
b_K	Biot-Koeffizient
$B_{MX}(\lambda_{ij})$	zweiter Virialkoeffizient
B_z	Ladungsbilanz
β	binäre Wechselwirkungsparameter
c	Molarität (Konzentration in mol·L ⁻¹)
$C_{MX}(\mu_{ijk})$	dritter Virialkoeffizient
CNT	klassische Nukleationstheorie
C_p	Wärmekapazität
γ	Aktivitätskoeffizient
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
d_p	Porendurchmesser
δ	Diffusionsgrenzschicht
E	Gesamtäquivalentkonzentration
ε	Massenanteil Wasserdampf in der Luft
f	absolute Feuchte
f_w	Fugazität
F	Feuchtefluss
F-AAS	Flammenatomabsorptionsspektrometrie
F-AES	Flammenatomemissionsspektrometrie
ϕ	osmotischer Koeffizient
ϕ_M	Materialporosität
ϕ_a	Porenfüllgrad
ΔG^{ex}	freie Überschussenthalpie
$\Delta_{cr}H$	Kristallisationsenthalpie
$\Delta_{dil}H$	Verdünnungswärme
h	Höhe
I	Ionenstärke
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
J	Gemessene Größe (C_p oder L)

K	Thermodynamisches Löslichkeitsprodukt
KNMN	Lösung mit KNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
KNN	Lösung mit KNO_3 und NaCl
l	Länge
L	relative Enthalpie
m	Molalität (Konzentration in $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
m_{eq}	Äquivalentkonzentration in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$
M	molare Masse
MSZW	<i>metastable zone width</i> (Breite des metastabilen Bereichs)
μ	chemisches Potenzial
n	Stoffmenge
NNKN	Lösung mit NaNO_3 und KNO_3
ν	stöchiometrischer Koeffizient
Δp	Kristallisationsdruck
p	Druck
p_w	Dampfdruck
$p_{w,0}$	Sättigungsdampfdruck
Pe	Peclet-Zahl
ρ	Dichte
φ	relative Luftfeuchtigkeit
Ψ_{ijk}	ternärer Wechselwirkungsparameter (drei Ionen)
q	Wärmemenge
q_1 bis q_6	Koeffizienten
Q	Ionenaktivitätsprodukt
Q_g	Gasfluss
r	Radius
r_K	Kühlrate
R	ideale Gaskonstante
R_q	quadratischer Mittenrauwert
R_z	Mittenrauwert
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse
S	Übersättigung
σ	Fehler
σ^*	effektiver Stress
t	Zeit
T	Temperatur
ΔT_{max}	Unterkühlung
θ_{ij}	Term von Φ_{ij} (geringe Nahfeldwechselwirkungen)
${}^E\theta_{ij}$	Term von Φ_{ij} (weitreichende Wechselwirkungen)
Φ_{ij}	ternärer Wechselwirkungsparameter (zwei Ionen derselben Ladung)
V	Volumen
V_m	molares Volumen

<i>w</i>	Masse
<i>x</i>	Stoffmengenanteil
<i>z</i>	Ladung

Weitere allgemeine Indizes und Bezeichnungen

add	zusätzlich
cr	Kristallisation
cond.	Kondensation, Wasseraufnahme
evap.	Verdunstung
g	Gasphase
korr.	korrigiert
max	maximal
min	minimal
in	am Eingang
<i>i</i>	Spezies oder Anzahl
<i>j</i>	Spezies
<i>k</i>	Spezies
on	am Onset
out	am Ausgang
s	Lösung
w	Wasser
0	bei Sättigung
°	im Standardzustand oder bei unendlicher Verdünnung