

Fachhochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen
Studiengang Restaurierung, Vertiefungsrichtung Wandmalerei/Architekturoberfläche.

Erstellung einer Materialsammlung zur qualitativen Bestimmung bauschädlicher Salze für Fachleute der Restaurierung

Untersuchungsverfahren-Bildatlas-Datenbank

Arbeit zur Erlangung des Hochschuldiploms (Fh)

1. Prüfer Prof. Dr. I.B. Hammer
2. Prüfer Dr. H.J.-Schwarz

Hannover, Januar 2001.

Zusammenfassung

Salze und Verwitterungsmechanismen, die mit Salzen in Verbindung stehen, sind eine Hauptursache des Zerfalls von Denkmälern. Salzbelastungen an Bauwerken, Malerei und Skulptur stellen eine Fülle unterschiedlicher Aufgaben an Restauratoren und Denkmalpfleger. Hierzu zählt ganz wesentlich die Untersuchung einer Salzbelastung.

Gegenstand der vorliegenden Diplomarbeit ist die Darstellung eines Untersuchungsverfahrens zur qualitativen Bestimmung bauschädlicher Salzphasen. Die Zielsetzung besteht darin, wenig aufwendige Tests mit einfachen polarisationsmikroskopischen Untersuchungen in einen Methodensatz zusammenzubringen, welches es Fachleuten der Restaurierung ermöglicht, Salzbestimmungen in einem bestimmten Rahmen eigenständig durchzuführen.

In Teil 1 der Diplomarbeit wird der Methodensatz detailliert und anwendungsbezogen erläutert. Anhand von mehreren Fallbeispielen wird zudem die praktische Durchführung der Analyse verdeutlicht. Die Beobachtungen, die im Zuge der Untersuchungen gemacht werden, ermöglichen die Bestimmung eines Salzes. Die Nutzung der Beobachtungen zur eigentlichen Salzzuweisung kann effizient durch die Zuhilfenahme einer Arbeitsdatenbank erfolgen, welche mit der Diplomarbeit vorgelegt wird.

Im zweiten Teil der Diplomarbeit sind für ausgewählte Salzphasen Angaben zu deren Schadenspotential sowie Erläuterungen ihrer Identifikationsmerkmale in einzelnen Dossiers zusammengestellt. Jedes der Dossiers schließt mit einem Bildatlas, in welchem visuelle Kennzeichen der Salze aufgezeigt sind.

Abstract:

Specific salts are generally assumed to be one of the main reasons for the decay of monuments due to their deteriorating activity. Whenever buildings, wall paintings or sculptures made of stone suffer salt contamination, various tasks have to be tackled by restorers and conservators. First of all an orientating examination of the contamination will have to be carried out.

Subject of this diploma study is the description of methods for the qualitative analysis of salts. Uncomplicated tests and simple examinations by means of the polarising microscope can be combined in order to enable restorers and conservators to carry out the analysis by themselves, within certain bounds.

The first part of the diploma contains a thorough and functional description of approaches and analyzing techniques. With the help of case studies the practicability of the entire method is explained. In order to utilize efficiently the information that has been obtained during the different examinations a data base can be used which was designed as part of the diploma.

Part two of the diploma is a compilation. Information about the weathering action of selected salts as well as important chemical and physical properties that permit their identification are compiled in seven dossiers. Each of them includes a photographic atlas that demonstrate the salt's visual characteristics.

Inhaltsverzeichnis

Teil 1	1. Einleitung.....	3
	2. Analysemethoden zur qualitativen Salzbestimmung.....	11
	2.1 Darstellung der Untersuchungsmethoden.....	15
	2.2 Übersicht der für die Untersuchung relevanten Salzphasen.....	51
	3. Arbeitsdatenbank.....	52
	4. Fallbeispiele.....	57
	5. Diskussion der Effektivität des Analyseverfahrens.....	69
Teil 2	6. Materialsammlung ausgewählter Salze.....	75
	Calcit.....	81
	Gips.....	87
	Halit.....	96
	Epsomit.....	100
	Nitrokalit.....	109
	Thermonatrit/Natrit.....	117
	Thenardit/Mirabilit.....	125
Anhang	Abbildungsverzeichnis.....	138
	Ausgewählte Literatur.....	139
	Checkliste	141
	Kristallmorphologie.....	142
	Protokolle der Salzuntersuchungen.....	142

Teil 1

1. Einleitung

Die Annahme, die Kristallisation von Salzen könnte einen „bevorzugten Anteil an der Zerstörung von Bauwerken haben“, äußerten Fachleute unterschiedlicher Disziplinen schon im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts.¹ Betrachtet man die Vorgeschichte der Auseinandersetzung von Architekten, Künstlern und Bauleuten mit Salzbelastungen am Denkmal, so ist noch deutlich weiter in die Geschichte zurückzublicken.² Die wissenschaftliche Untersuchung der möglichen Wechselwirkungen zwischen Salz, Feuchte und Klima einerseits - und andererseits die Erforschung der materialschädigenden Mechanismen, die aus einer Salzaktivität an Bauwerken resultieren, setzte vor etwa 150 Jahren ein. So ist dokumentiert, daß seit ca. 150 Jahren Salzsprengtests an Probekörpern durchgeführt werden.³ Um 1900 erschienen erste wissenschaftliche Veröffentlichungen, in denen man die Verwitterung von Bausubstanz unter der Beteiligung von Salzen untersuchte.⁴

Im Wissen, daß „Salz nicht gleich Salz“ ist, und in der Vermutung, daß die Salzart eine wichtige Komponente beim Verstehen von Verwitterungsmechanismen sei, bezog man um 1920 die qualitative Zusammensetzung von Salzausblühungen in die wissenschaftlichen Untersuchungen mit ein.⁵ Möglich ist dies nicht zuletzt deswegen gewesen, da bereits seit längerem petrografische Untersuchungsmethoden etabliert waren, welche es gestatten, Salzphasen auf dem Wege der mikroskopischen Kristallbestimmung qualitativ zuzuweisen.⁶ Eine frühe Darstellung von Grundlagen und Methodik der Salzanalyse mittels Polarisationsmikroskop liefert William H. Fry 1922.⁷ Neben einer Erläuterung der Vorteile der mikroskopischen Analyse gegenüber mikrochemischen Verfahren, stellt Fry sehr umfangreiche Tabellen mit Informationen der polarisationsoptischen Eigenschaften von über einhundert Salzverbindungen zusammen. Zwar wurde mit dem Aufsatz von Fry und einer Vielzahl weiterer Abhandlungen mikroskopische Verfahren zur Salzbestimmung beschrieben, die praktische Durch-

¹ Karl Schultze, „Das Ausblühen der Salze“, Hamburg, Juni 1936, S.38. Der Autor bezieht sich hierbei auf die Untersuchungen und Erkenntnisse u.a. von Vincenz Pollack, „Verwitterung in der Natur und an Bauwerken“, technische Praxis 30, Wien 1923.

² Ivo Hammer verweist auf die Probleme Michelangelos bei dessen Ausführung der Gewölbefresken in der Sixtina im Jahre 1506. Die Schwierigkeiten, mit denen Michelangelo zu kämpfen hatte, standen in Verbindung mit Mauersalzen und dem einsetzenden Winterklima. Siehe: Ivo Hammer, „Salze und Salzoberflächen in der Konservierung von Wandmalerei und Architekturoberfläche“, in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 78, München 1996, S.81 ff.

³ Andreas Arnold, Konrad Zehnder, „Monitoring Wall Paintings affected by soluble salts“, in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 78, München 1996, S.103 ff.

⁴ Beispielhaft anzugeben sind die Veröffentlichungen von E. Kaiser, siehe u.a.: E. Kaiser, „Über die Verwitterungserscheinungen an Bausteinen“, N. Jb. Mineral. Geolog. Paläont., 2, 1907, S. 42-64.

⁵ Siehe: Ludwig Reese, „Krankheiten und Zerstörungen des Ziegelmauerwerks“, Diss. Leipzig 1916. Nachweisen konnte Reese an Ziegelmaterial hauptsächlich Glaubersalz (Natriumsulfatdecahydrat) und Bittersalz (Magnesiumsulfatheptahydrat). Zudem ist auf die Arbeiten von F. Rathgen hinzuweisen.

⁶ Schroeder van der Kolk, „Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung“, Wiesbaden 1898. Unter der Bezeichnung „Salzphase“ ist die kristalline Verbindung von Ionen zu einem Salz als Feststoff zu verstehen.

⁷ William H. Fry, „Tables for the Microscopic Identification of Inorganic Salts“, in: Bulletin No.1108 des United States Departement of Agriculture, Washington D.C., 1922, S.2-21.

führung der Analyse blieb gleichwohl ausschließlich Fachleuten aus den Disziplinen der Geologie, der Mineralogie und der Kristallografie vorbehalten.

Die Möglichkeiten, die das Polarisationsmikroskop auf dem Gebiet der Kristallanalyse und somit der Salz- wie auch der Pigmentbestimmung bietet, sind vielseitig, und die Handhabung ist bei entsprechender Anweisung und Schulung auch für nicht ausgewiesene Experten vergleichsweise einfach zu erlernen. Darüber hinaus ist der apparative Aufwand im Vergleich zu röntgenografischen Analysegeräten gering, so daß es sich anbietet, polarisationsmikroskopische Verfahren auch für Restauratoren zugänglich zu machen. Im Bereich der Pigmentanalyse wurde dies in den letzten Jahren von diversen Autoren auf hervorragende Weise geleistet.⁸ Und auch zur Bestimmung bauschädlicher Salze liegen Publikationen vor, in denen der Themenkreis der Salzuntersuchung an Baudenkmalen mit der Zielsetzung dargestellt wird, Restauratoren in die Lage zu versetzen, die qualitative Salzbestimmung in bestimmten Grenzen „in Eigenarbeit“ durchzuführen.

Bevor detaillierter auf diese Schriften eingegangen wird, soll zuvor die Notwendigkeit und der Sinn der qualitativen Salzphasenbestimmung im Gebiet der Restaurierung herausgestellt werden. Anschließend seien kurz zwei der gegenwärtig gängigen Analysemethoden besprochen, um auf diese Weise ein übergreifendes Bild der Möglichkeiten und Grenzen einiger Verfahren auch in Hinblick auf den eigenen Vorschlag eines Analyseverfahrens zu skizzieren.

Salze zählen bekannterweise zu den wesentlichen Schadensfaktoren bei der Verwitterung mineralischer Substanz. Die Schadenswirkung steht hierbei immer mit Feuchte in Verbindung und läßt sich nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand anhand drei unterschiedlicher Mechanismen erklären, die an dieser Stelle nicht erschöpfend behandelt werden können, aber kurz angeschnitten seien:

- Druckausübung und Sprengwirkung:

Das zyklische Durchlaufen von Lösungs-, Kristallisations- und Hydratationsprozessen von Salzen, welches im Gefüge mineralischer Substanzen erfolgt, kann aufgrund des Aufbaus von Druckkräften eine Gefügeschwächung und diverse Schadensphänomene verursachen.⁹

- Lösungsreaktionen:

Salze können die Wasserlöslichkeit anderer Salzverbindungen, die möglicherweise eine Binde-mittelfunktion besitzen (wie z.B. Gips) erhöhen und auf diese Weise eine Gefügeschwächung verursachen.

- Beeinflussung des hygrischen Verhaltens von Materialien:

⁸ W.C.McCrone, „The Microscopical Identification of Artist's Pigments“, Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group 7, 1982.

P. und A. Mactaggart, „A Pigment Microscopist's Notebook, Chard 1994.

Stefan Wülfert, „Der Blick ins Bild - Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten“, Bücherei des Restaurators, Bd. 3, 1999.

⁹ Vollständige Klarheit darüber, auf welche Weise sich im Porensystem wirksame Drücke in salzbelastetem Materialgefüge aufbauen, besteht nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht. Vergleiche die Untersuchungen von: M. Steiger et al., hier: Steiger, Neumann, Grodten, Wittenburg, Dannecker, „Salze in Natursteinmauerwerk-Probenahme, Messung und Interpretation“, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 1998.

Aufgrund der sogenannten „Hygroskopizität“ vermögen bestimmte Salze den Feuchtehaushalt und v.a. hygri-sche Quell- und Schwindvorgänge von Materialien zu beeinflussen. Nach neueren Erkenntnissen führt dies zu mechanischen Spannungen und begünstigt Verwitterungsprozesse.¹⁰

Bezüglich dieser drei Mechanismen weisen unterschiedliche Salze sehr verschiedene Eigenschaften und Parameter auf, was eine differenzierte Betrachtung einzelner Salzphasen notwendig macht. An dieser Stelle ist allerdings sofort einschränkend hinzuzufügen, daß Salze in der Regel als Gemisch unterschiedlicher Ionen in bestimmten Konzentrationen im Gefüge eines Objektes vorliegen. Die für die Abschätzung des Schadenspotentials und der Schadensdynamik relevanten Parameter (wie Löslichkeit und Hygroskopizität) sind bei Mischsystemen völlig anders zu bewerten, als bei der Einzelsalzphase. Vor diesem Hintergrund stellen sich einige prinzipielle Fragen zum Ziel und zum sinnvollen Inhalt der Salzuntersuchung an Denkmälern, worauf an späterer Stelle dieser Arbeit noch zurückgekommen wird.

Es sind spezifische Schadensphänomene bekannt, die mit ganz bestimmten Salzarten in Verbindung stehen. Als Stichworte genannt seien hier die Vergipsung und die Ettringitbildung. Treten Oxalate, Formiate und andere Salzphasen wie z.B. Calciumfluorit an einem Objekt auf, so ist dies ein Hinweis auf Interventionen wie beispielsweise eine Reinigung mit Essigsäure oder Flußsäure, die einmal durchgeführt worden ist. Die Kenntnis der Art von Einzelsalzphasen, die an einem Denkmal auftreten, ist in vielen Fällen für das Verständnis der Schadensursachen und die Erarbeitung von Therapiekonzepten essentiell.

Auf dem Gebiet der Analytik existiert gegenwärtig eine Vielzahl von Verfahren, die eine qualitative Bestimmung sowohl der Ionen gelöster Salze, wie auch von Salzphasen ermöglichen. Zu nennen sind mikrochemische Methoden, die Infrarotspektroskopie, das Raster-Elektronenmikroskop (sofern es mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse- EDAX- ausgestattet ist) und die Röntgendiffraktometrie. Letzteres Verfahren kommt als standardmäßige Methode zur Salzphasenbestimmung häufig zur Anwendung und sei nachfolgend in kurzen Zügen beschrieben, da röntgendiffraktomerische Untersuchungen auch im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt wurden.

Bei der auch als „Röntgenbeugung“ bezeichneten Methode wird kristallines Probematerial mit kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung (mit einer Wellenlänge im Bereich ca. 0,01-100 Å) beaufschlagt. Diese Wellenlänge entspricht ungefähr dem Atomabstand in der Gitterstruktur von Kristallen, woraus eine Beugung der Strahlung und das Entstehen einer Reihe von Reflexen resultiert. Die Reflexbildung folgt bestimmten Gesetzmäßigkeiten. Ist die genaue Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung bekannt, so läßt sich anhand der Reflexe (dem Diffraktogramm) auf die Natur der Kristalle schließen.¹¹

Mit speziell ausgerüsteten Röntgengeräten ist es möglich auch geringe Probemengen (wenige Kristalle) zuverlässig zu analysieren. Liegen Salzmischungen vor, so kann die Bestimmung von

¹⁰ Siehe hierzu: R. Sneath, E. Wendler, „Steinzerfall und Steinkonservierung - neueste Ergebnisse der Münchner Forschungen“, in: Münchner Geologische Hefte, München 1998, S.177-201.

¹¹ Genauere Angaben zum Verfahren finden sich u.a. bei: Josef Riederer, „Archäologie und Chemie - Einblicke in die Vergangenheit -“, Berlin 1988.

anteilmäßig gering vorliegenden Nebenkomponenten schwierig sein. Als Orientierungswert gilt, daß Bestandteile, die in der Materialprobe weniger als 1 M. % ausmachen nicht detektierbar sind, da kaum interpretierbare Peaks erzeugt werden.

Mit der Zielsetzung bauschädliche Salze apparativ unaufwendig (und somit kostengünstig), schnell und möglicherweise direkt vor Ort analysieren zu können, wurden diverse naßchemische Nachweisverfahren zur Bestimmung von Salzen vorgeschlagen, die in der mikrochemischen Analytik gängig sind.¹² In Form sogenannter „Test-Kits“ und Teststäbchen werden chemische Reagenzien im Handel anwendungsfertig vertrieben, mit denen die Ionen wasserlöslicher Salze qualitativ nachgewiesen werden können. Für den naßchemischen Nachweis spezifischer Ionen im Labor können unterschiedlichste Reagenzien zur Anwendung kommen. Eine detaillierte Besprechung der einsetzbarer Reagenzien und eine Darstellung der entsprechenden Reaktionsmechanismen kann an dieser Stelle nicht geleistet werden, da dies den vorgegebenen Rahmen sprengen würde.¹³

Da bei den mikrochemischen Verfahren prinzipiell Ionen nachgewiesen werden, muß der Rückschluß auf den ursprünglichen Untersuchungsgegenstand – hier also kristalline Salzphasen – über die Korrelation der Einzelionen, die man in einer Probe detektiert hat, vorgenommen werden. Mittels mikrochemischer Tests ist keine Beurteilung der quantitativen Verhältnisse der selektiv detektierten Ionen möglich, was eine Zuordnung und somit die Salzidentifikation schwierig gestaltet. Nicht möglich ist auf mikrochemischem Wege darüber hinaus der Nachweis von Doppelsalzen (z.B. Kaliumnatriumsulfat) und die Unterscheidung von Salzen, die lediglich einen unterschiedlichen Kristallwassergehalt aufweisen (z.B. Thenardit oder Mirabilit). Für orientierende, vom Restaurator selbst realisierbare Untersuchungen an Denkmälern, an denen es zu überprüfen gilt, ob materialschädigende Salze vorliegen, sind die mikrochemischen Testverfahren nichtsdestotrotz sehr nützlich.

In einer Veröffentlichung von 1984 unterbreitete Andreas Arnold den Vorschlag, mikrochemische Test und polarisationsmikroskopische Analysemethoden in einem Verfahren zur qualitativen Salzbestimmung miteinander zu verbinden.¹⁴ Mit dem Anliegen, diesen sehr effektiven Methodensatz dem Restaurator in der Arbeitspraxis näherzubringen, veröffentlichte auch Christiane Bläuer-Böhm 1995 einen Aufsatz, in welchem in umfassender Weise der Themenkreis der Salzuntersuchung an Baudenkmalen dargestellt wird. Bläuer-Böhm stellt hierin den Gesamt Ablauf der Analyse eines Salzsystems an einem Baukörper vor, und sie beschreibt alle wesentlichen Arbeitsschritte der Untersuchung.

¹² Jander, Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie“, 14. Auflage, Stuttgart 1994.

¹³ Die Reaktionsabläufe, die bei der mikrochemischen Identifikation von Ionen initiiert werden, sind häufig Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen. Hierbei nutzt man als Erkennungsmerkmal beispielsweise eine auffällige morphologische Erscheinung von Reaktionsprodukten, die charakteristisch für eine spezifische Substanz ist. In dieser Weise kann ein bestimmtes Testreagenz also nur mit einem ganz bestimmten Ion im Zuge einer Reaktion Teilchen ausbilden, welche eine reproduzierbare, charakteristische Form besitzen. Ähnlich verhält es sich mit der Identifikation von Ionen auf dem Wege der Erzeugung einer spezifischen Farbigekeit von Lösungen oder Partikeln.

¹⁴ A. Arnold, „Determination of Mineral Salts from Monuments“ in: Studies in Conservation, 29, 1984, S.129-138.

Dem Vorschlag von Bläuer-Böhm entsprechend, beginnt die Salzuntersuchung mit dem Erfassen der materiellen und architektonischen Beschaffenheit des Bauwerkes, beinhaltet die Kartierung von Schadensphänomenen und schließt nach der qualitativen Salzbestimmung mit der Deutung der Analyseergebnisse. Der Gesichtspunkt der Schadensrelevanz der Salzbefunde unter der Berücksichtigung der klimatischen Verhältnisse am Objekt besitzt hierbei eine vorrangige Bedeutung. Die Publikation enthält ferner Hinweise zur Entnahme und zum Transport von Probenmaterial, und es wird eine sinnvolle Terminologie für die schriftliche Dokumentation von Salzerscheinungen am Objekt vorgeschlagen - eine Dokumentation, die für das Verständnis der lokalen Feuchteverhältnisse sehr wichtig sein kann.

Der eigentliche Gang der Salzkristallanalyse, wie er von Arnold und auch von Bläuer-Böhm vorgeschlagen wird, fußt auf der Untersuchung optischer Eigenschaften von Kristallen eines Probenmaterials im Polarisationsmikroskop in einem ersten Schritt. Im zweiten Arbeitsschritt werden die Ergebnisse dann gegebenenfalls durch die mikrochemische Analyse von Einzelionen überprüft. In bestimmten Fällen, in denen die mikroskopische Untersuchung keine eindeutigen Resultate liefern kann, sind die Resultate durch einen mikrochemischen Ionennachweis präzisierbar. Bläuer-Böhm geht hierbei noch einen Schritt weiter, indem sie verlangt, daß alle mikroskopischen Ergebnisse mikrochemisch zu verifizieren seien.

Im Folgenden sei die mikroskopische Analyse etwas detaillierter beschrieben, die Arnold und später Bläuer-Böhm ausgearbeitet haben.¹⁵

Die Betrachtung von Kristallen in polarisiertem Licht gestattet es, eine Vielzahl von kristallografischen Eigenschaften an einem (gut ausgebildeten) Partikel unmittelbar visuell zu erfassen, oder aus Beobachtungen ableiten zu können. Die wichtigsten Eigenschaften, die hierbei detektiert werden und eine Zuweisung ermöglichen, sind:

- Brechungsindizes¹⁶
- Doppelbrechung
- Anzahl der optischen Achsen
- Winkel der optischen Achsen zueinander
- Optische Orientierung

¹⁵ Es sei nochmals herausgestellt, daß mit der Publikation von William Fry das polarisationsmikroskopische Analyseverfahren zur Kristallbestimmung bereits 1922 vorgeschlagen wurde und die Grundprinzipien der Methodik Bestand haben. Es ist bis in die 1940er Jahre in der Praxis üblich gewesen, die chemische Natur kristalliner Substanzen auf dem Wege der mikroskopischen Betrachtung in polarisiertem Licht zu bestimmen. Röntgenspektroskopische Untersuchungsmethoden wie die Röntgenbeugung waren im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts noch nicht technisch ausgereift, gewannen auf dem Gebiet der Materialanalyse aber in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung.

¹⁶ Die Erläuterung der Begriffe „Brechungsindex und Doppelbrechung“ findet sich auf S.25 ff der Diplomarbeit. Die Definition der optischen Kristallachsen und eine detaillierte Darstellung der „optischen Orientierung“ erfolgt an dieser Stelle nicht, da diese kristallografischen Eigenschaften im Analyseverfahren, welches ab S. 15 aufgezeigt wird keine wesentliche Rolle einnehmen. Profunde Erklärungen zu Kristallachsen und dem Begriff der „optischen Orientierung“ liefern N.H. Hartshorne und A. Stuart, „Crystals and the Polarising Microscope“, 4. Auflage, London 1970, S. 56 ff.

Bezüglich der praktischen Vorgehensweise stellt C. Bläuer-Böhm ein detailliertes Ablaufschema vor, in welchem über die Höhe der Doppelbrechung eines Kristalls und die Lage seiner Brechungsindizes im Vergleich zu einem Immersionsmedium (mit bekanntem Brechungsindex) eine erste Zuweisung eines unbekanntes Salzes vorgenommen wird.¹⁷ Geht man bei der Analyse von einer Anzahl von ca. 44 Salzen aus, die als bauschädliche Salze bisher nachgewiesen wurden, so erlaubt die Bestimmung der Doppelbrechung und der Brechungsindizes bereits die Eingrenzung der Ausgangsmenge auf etwa 5-12 überhaupt noch in Frage kommende Salzphasen.

Die weitere Differenzierung wird im Analysegang nach Bläuer-Böhm über die Bestimmung der optischen Achsen eines Kristalls (d.h. der Unterscheidung von optisch einachsigen und optisch zweiachsigen Kristallen) vorgenommen.¹⁸ Im daran sich anschließenden Schritt wird die optische Orientierung bestimmt. Auf diese Weise können im Regelfall genügend Informationen zur Identifikation einer spezifischen Salzart erzielt werden. Überprüft man darüber hinaus die polarisationsmikroskopischen Resultate mit mikrochemischen Tests, dann ist die Zuweisung abgesichert.

Zusammengefaßt ist festzuhalten, daß die beiden Autoren A. Arnold und C. Bläuer-Böhm in ihren Publikationen speziell auf restauratorische Belange eingehen, indem sie versuchen, bei der eigentlichen Analyse einfache Arbeitspraktiken aufzuzeigen, die mit guten Grundkenntnissen aber ohne eine langjährige Ausbildung nachvollziehbar sind und zu gesicherten Ergebnissen führen.

Die Überlegung, die vorliegende Diplomarbeit abermals der Salzbestimmung auf der Basis chemischer und v.a. polarisationsmikroskopischer Untersuchungsmethoden zu widmen, gründet sich auf mehrere Gesichtspunkte und Erfahrungen, die bei der mikroskopischen Salzphasenanalyse gemacht wurden:

- In der Arbeitspraxis setzt die Untersuchung der Anzahl der optischen Kristallachsen (d.h. die Unterscheidung zwischen optisch einachsigen und optisch zweiachsigen Kristallen) eine bestimmte Ausrüstung des Mikroskops (Vorhandensein einer Bertrand-Linse), insbesondere aber gut ausgeformte Einzelkristalle im Probematerial voraus. Sind keine Kristalle vorhanden, die eine determinierte Größe und Form aufweisen, was oftmals der Fall ist, dann erweist sich selbst bei gut ausgerüsteten Mikroskopen das Erzeugen von Achsenbildern als sehr schwierig. Einfacher konstruierte Durchlichtmikroskope, wie sie von Restauratoren in der Praxis häufig Verwendung finden, können mit einem Polarisator und einem Analysator bestückt und somit im Sinne eines Polarisationsmikroskops eingesetzt werden.¹⁹ Eine Aufrüstung mit Bertrand-Linse zur Erzeugung interpretierbarer Achsenbilder ist allerdings schwerlich möglich. Ohne die Information über die Anzahl der optischen Achsen eines zu untersuchenden Kristalls ist die präzise Zuweisung eines

¹⁷ Siehe: C. Bläuer-Böhm, „Salzuntersuchungen an Baudenkmälern“, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Worms am Rhein 1995, S.99.

¹⁸ Zu den Begriffen „optisch einachsig, optisch zweiachsig“ siehe die Ausführungen auf S. 29 der vorliegenden Arbeit. Für weitere Informationen siehe: N.H. Hartshorne und A. Stuart, a.a.O., S.101 ff.

¹⁹ Siehe: C. Bläuer-Böhm, a.a.O., S.89.

Salzkristalls nicht möglich, sofern man dem Untersuchungsablauf folgt, den Bläuer-Böhm vorschlägt.

- Sowohl Arnold, wie auch Bläuer-Böhm setzen voraus, daß alle gängigen durchlicht-mikroskopischen Untersuchungsmethoden bekannt sind und angewendet werden können. Tatsächlich ist die praktische Umsetzung des von Bläuer-Böhm vorgeschlagenen Analyse-ganges auch bei Grundkenntnissen in den Disziplinen Mineralogie/Kristallografie und Erfahrungen auf dem Gebiet der Mikroskopie für einen Restaurator nicht ohne Hilfestellung machbar.
- Die Mikroskopie ist ein visuelles Untersuchungsverfahren, so daß es sich anbietet, bei der mikroskopischen Salzbestimmung Referenzbildmaterial in die Untersuchung und zur Identifikation mit einzubeziehen.
- Für die Bestimmung der Brechungsindizes und der Doppelbrechung existieren sehr zuverlässige und auch für den ungeübten Praktiker einfach anzuwendende Methoden. Aus diesem Grunde liegt es nahe, ein Verfahren auszuarbeiten, in welchem die gut analysierbaren Kristalleigenschaften „Brechungsindizes und Doppelbrechung“ im Untersuchungs-verlauf möglichst genau bestimmt werden.
- Die Identifikation eines unbekanntes Salzes erfolgt bei der polarisationsmikroskopischen Analyse dergestalt, daß in vergleichender Weise jene Salzphase aus einer vorgegebenen Ausgangsgruppe von Salzen ausgewählt wird, auf welche die mikroskopisch erfaßten Eigenschaften am ehesten zutreffen. Die Ausgangsmenge an Salzen mit den zugehörigen Daten und Informationen über die Salzeigenschaften ist hierbei relativ groß (44 Salzphasen).²⁰ Es bietet sich aus diesem Grunde an, alle relevanten Informationen in einer Datenbank zusammenzufassen, auf welche mittels bestimmter Abfragen ein einfacher Zugriff und eine gezielte Auswahl möglich wird.

Aus diesen Überlegungen lassen sich die Ziele und inhaltlichen Schwerpunkte der vorliegenden Diplomarbeit ableiten:

Ein erstes Anliegen bestand darin, das polarisationsmikroskopische Analyseverfahren, wie es von Arnold und Bläuer-Böhm dargestellt wurde so zu modifizieren, daß auf die vergleichsweise komplizierten kristallografischen Messungen (Bestimmung der Anzahl der Kristallachsen, Messung der Winkel der Kristallachsen zueinander) verzichtet werden kann. Alternativ sollten andere, einfache Untersuchungsmethoden eine stärkere Gewichtung erfahren. Mit der sogenannten „Immersionmethode“ wird es möglich, die Brechungsindizes von Salzkristallen mit großer Genauigkeit zu erfassen. Diese Methode wird in das Untersuchungsverfahren integriert und eine speziell auf die Salzanalyse abgestimmte Anzahl geeigneter Immersionsmedien wird vorgestellt.

²⁰ Die Anzahl von 44 als bauschädlich geltende Salze, die bisher nachgewiesen wurden, basiert auf den Angaben von: Jochen Stark/Sylvia Stürmer, „Bauschädliche Salze“, Weimar 1993. Alle Salze, die die Autoren aufführen, wurden an Bauwerken röntgenografisch nachgewiesen.

Es schien wichtig, den kompletten Verlauf der Salzphasenanalyse in einer Weise darzustellen, daß die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Einzeluntersuchungen in einfacher Form verdeutlicht werden. Außerdem sollte sichergestellt werden, daß mittels methodischer Hinweise der Bestimmungsgang für Restauratoren auch praktisch umzusetzen ist.

Da der gezielte Zugriff auf Kenndaten schadensrelevanter Salze im Verlauf des Analyseprozesses notwendig ist und sich am günstigsten mittels EDV realisieren läßt, wurde eine Datenbank angelegt, die Bestandteil der Diplomarbeit ist.

Nach meinem Kenntnisstand existiert bis dato keine Stoffsammlung, die unter der Berücksichtigung restauratorisch und konservatorisch relevanter Aspekte ausgewählte bauschädliche Salze zusammenfaßt. Mit diesem Anliegen wurde eine Materialsammlung aufgebaut, in welcher bestimmte Einzelsalze mit den spezifischen Eigenschaften hinsichtlich ihres Schadenspotentials dargestellt werden. Ein Teil dieser Materialsammlung besteht aus Referenzfotografien, die als Identifikationshilfe bei der Salzbestimmung verwendet werden können.

Der gesamte Bereich der mikrochemischen Untersuchungsverfahren, die eine sinnvolle Ergänzung zum ausgearbeiteten Analysegang darstellen, konnte in der vorliegenden Ausarbeitung nicht mit einfließen. An verschiedener Stelle wird im Folgetext auf die mikrochemische Untersuchung hingewiesen.

Die Diplomarbeit ist zweiteilig aufgebaut. Der erste Teil besteht aus der Darstellung des Untersuchungsverfahrens zur qualitativen Salzphasenbestimmung. Angeführt werden zudem zwei Fallbeispiele, an denen die praktische Umsetzung der Untersuchung verdeutlicht werden soll. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, daß alle eigenen Untersuchungsergebnisse, die im Rahmen der Diplomarbeit erzielt wurden (insgesamt 15 Analysen an verschiedenen Salzproben) bei der Überprüfung mittels Röntgendiffraktion bestätigt werden konnten.

Der zweite Teil der Diplomarbeit ist eine Materialsammlung mit einer Art „Salzatlant“. Neun Einzelsalze, die eine besondere Schadensrelevanz und Wichtigkeit im Gebiet der Restaurierung und Konservierung von Wandmalerei/Architekturoberfläche und Stein besitzen, sind hierin dargestellt. Die Beschränkung auf lediglich neun Salzphasen liegt im engen zeitlichen Rahmen begründet, der für die Ausarbeitung zur Verfügung stand. Eine Vervollständigung der Materialsammlung, d.h. die Berücksichtigung weiterer Einzelsalze und möglicherweise auch die Betrachtung von Salz-Mischsystemen wird angestrebt.

2. Analysemethoden zur qualitativen Salzbestimmung -Einführung-

Wie in der Einleitung bereits bemerkt wurde, ist der Gegenstand der Diplomarbeit die qualitative Untersuchung einzelner Salzphasen. Im folgenden Abschnitt soll zunächst eine Einführung in den komplexen Themenbereich der „Salzuntersuchung an Denkmälern“ insgesamt geleistet werden. Danach wird ein Überblick über den Ablauf und die Inhalte des ausgearbeiteten Untersuchungsganges zur qualitativen Salzbestimmung vermittelt.

Die Untersuchung von Salzen an einem Denkmal beginnt bereits deutlich vor der Entnahme von Probenmaterial am Objekt. Sie beinhaltet das Erkennen des gesamten Denkmals (Architektur, Baumaterialien), die Umgebung, die Restaurierungsgeschichte und umfaßt möglicherweise die Kartierung und eine fotografische Dokumentation der auftretenden Schadensformen.²¹ Dieser weite Arbeitsrahmen kann als „Gesamtuntersuchung“ bezeichnet werden. Ein Aufgabenfeld innerhalb dieses Arbeitsrahmens ist die Analyse des vorliegenden „Salzsystems“.

Mit dem Begriff „Salzsystem“ ist zunächst der Umstand angedeutet, daß zwischen den Salzen und den denkmalspezifischen Klimaverhältnissen (einer möglichen Feuchtebelastung, bestimmten Temperaturverhältnissen usw.) Beziehungen bestehen. Es sind also die Wechselwirkungen von Salzen und Klima, Feuchte und den Baumaterialien am Denkmal mit der Bezeichnung „System“ angesprochen. Im engeren Sinne bezeichnet der Begriff aber v.a. die Art und die Konzentrationsverhältnisse der Ionen (oder der Salzphasen), die im Gefüge eines Denkmals vorliegen. Betrachtet wird hierbei also das oft komplexe und dynamische System eines Salzgemisches, in welchem kontinuierlich Phasenumwandlungen durch Kristallisation und Lösen, durch Hydratbildung und Dehydratation stattfinden. Eine genaue Untersuchung von Systemen unterschiedlicher Salzmischungen ist nur auf der Basis der qualitativen Analyse der Einzelionen -und der Ionenkonzentrationen möglich, was eine rein qualitative, phasenanalytische Untersuchung natürlich nicht leisten kann.

Der Ausgangspunkt der Salzphasenanalyse (wie natürlich auch jeder anderen analytischen Arbeit) ist die Formulierung klarer Ausgangsfragestellungen.²² Diese ergeben sich aus der geschilderten Voruntersuchung am Bauwerk und der Archivrecherche (Befundsicherung). Die gewissenhafte Dokumentation der Erscheinungsform von Salzausblühungen an einem Denkmal kann zudem wichtige Informationen über die Wachstumsbedingungen liefern, d.h. Hinweise über die Feuchteverhältnisse und sonstige klimatische Bedingungen im Kristallisations-

²¹ Eine sehr gute Darstellung dieses Teils der Salzanalyse liefert: Bläuer-Böhm [1995], a.a.O., S. 87 ff.

²² Zu den Themen „Untersuchungsplanung und Ausgangsfragestellung“ vergleiche M. Steiger et al., [1998] a.a.O., S.64 ff.

bereich eines Salzes am Objekt geben. Über die Zusammenhänge zwischen Salzhabitus und lokaler Feuchtesituation liegen gesicherte Erkenntnisse vor.²³

Die Entnahme (mutmaßlich) salzbelasteter Materialproben an einem Denkmal kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Das Ausgangsmaterial, an welches konkrete Fragestellungen geknüpft sind, liegt vor dem Beginn der Laboranalyse in unterschiedlichster Form vor, beispielsweise als:

- Ausblühprobe
- Wäßrige Lösung (bei der Entnahme von Tröpfchen hygroskopischer Salze, die in situ gelöst vorliegen oder bei der Salzentnahme über den wäßrigen Auszug durch Benetzen der Oberfläche mit destilliertem Wasser)
- Salzhaltige Mörtel-/Putz-/Bohrmehl-/Oberflächenproben
- Salzbelastetes Kompressenmaterial

Für die Durchführung der Analyse einzelner Salzphasen in der nachfolgend dargestellten Verfahrensweise genügen sehr geringe Mengen an Probematerial (deutlich unter einem Gramm Gewicht).

Man kann annehmen, daß salzhaltige Objektproben zumeist Mischungen unbekannter Salzphasen darstellen werden und das sich Verunreinigungen (Staub, Ruß, Insekten o.ä.) im Probematerial befinden. Verständlicherweise wird die Analyse schwieriger, je größer die Anzahl unterschiedlicher Salzphasen ist, die es zu bestimmen gilt. Diesbezüglich sind Proben von am Denkmal kristallisierten Salzen vorteilhaft, da in der Regel eine starke Verunreinigung mit anderen Substanzen auszuschließen ist und häufig nur eine geringe Zahl unterschiedlicher Salzarten vorliegt.

Nützlich und oftmals auch notwendig ist es, die Analyse von Salzkristallen zweigleisig anzugehen. Neben die direkte Analyse einzelner Kristalle des Ausgangsmaterials tritt die Präparation von Probesubstanz und die Erstellung von wäßrigen Auszügen im Labor. In den meisten Fällen wird dieses Vorgehen eine Identifikation der wesentlichen Bestandteile des Untersuchungsmaterials erlauben.

Materialproben von Oberflächen, Verkrustungen, Bohrmehlproben etc., in denen eine bestimmte Salzbelastung gemutmaßt wird, stellen besondere Anforderungen an die Analyse, insbesondere, wenn in der Materialprobe diverse Salzphasen vorliegen. Bei inhomogen beschaffenem Ausgangsmaterial ist es erforderlich, daß geringe Mengen von des Ausgangsmaterials abgetrennt werden, um diese Substanz dann durch das (eventuell mehrmalige) Erstellen von wäßrigen Auszügen und von Ethanolaustrühen unterschiedlich bearbeiten, präparieren und analysieren zu können. Die Implikationen einer Veränderung des Ausgangsmaterials durch einen Lösungsvorgang werden bei der Darstellung der einzelnen Untersuchungsschritte diskutiert.

²³ Siehe: Andreas Arnold und Konrad Zehnder [1991], a.a.O., S.112 ff.

Auf der folgenden Seite ist in Form eines Schemas ein sinnvoller Ablauf der Untersuchungen wiedergegeben. Vermittelt werden soll hiermit ein strukturierter Gesamtüberblick des Untersuchungsverfahrens. Allerdings ist der Ablauf der Analyse nicht als stringente Abfolge von Einzeluntersuchungen zu verstehen (etwa im Sinne der Mörteluntersuchung nach Wisser/Knöfel, in welcher die chronologische Einhaltung der Einzeluntersuchungen zwingend notwendig ist).²⁴ Einige Fragestellungen, wie z.B. die Klärung der Anzahl im Probematerial vorliegender Salzarten und der Hauptkomponente, taucht im Schema an unterschiedlicher Stelle auf. Dies entspricht dem Sachverhalt, daß diese Fragestellung häufig erst nach und nach im Verlauf der Untersuchung zu beantworten sein wird und nicht an einem determinierten Untersuchungsschritt klärbar ist. Vielmehr gilt es, sich das Probematerial sukzessive zu erschließen, Erkenntnisse, die man im fünften oder sechsten Untersuchungsschritt gemacht hat mit anfänglichen Beobachtungen abzugleichen, um auf diese Weise eine Charakterisierung des Probematerials insgesamt zu erzielen, den relevanten Untersuchungsgegenstand (z.B. die Hauptmaterialkomponente) zu erkennen, und schließlich zu identifizieren. Mit dieser Herangehensweise unterscheidet sich das Analyseverfahren in einem wichtigen Punkt von den Vorschlägen, die Arnold und Bläuer-Böhm gemacht haben. Es ist nicht das Ziel, nur nach dem Ausschlußprinzip vorzugehen, also rein im Sinne eines K.O.-Verfahrens die Identifikation anzugehen, sondern auf der breiten Basis aller Beobachtungen die Salzbestimmung vorzunehmen.

Eine der großen Anforderungen bei der mikroskopischen Analyse besteht prinzipiell darin, nicht „auf die falsche Fährte“ zu geraten, bei der Fülle von Eindrücken den Überblick zu verlieren, und womöglich irrelevante Nebenbestandteile einer Probe zu bestimmen. Auch um dies zu vermeiden, ist das nachstehende Schema ausgearbeitet und mit zentralen Fragestellungen versehen worden.

In der Gesamtheit umfaßt das Analyseverfahren acht Einzeluntersuchungen, und zwar sowohl einfache Tests zur Überprüfung chemischer Eigenschaften, wie auch die mikroskopischen Untersuchungen. Zur Identifikation eines Salzes sind bestimmte Untersuchungskriterien von größerer Relevanz und Aussagewert, als andere. Von zentraler Bedeutung ist hierbei die polarisationsmikroskopische Analyse, d.h. die Zuweisung von ↗Brechungsindizes, ↗Doppelbrechung und die Charakterisierung des ↗Auslöschungsverhaltens. Zur eigentlichen Bestimmung ist schließlich die Auswertung aller erarbeiteten Informationen notwendig, was durch die Nutzung der ↗Arbeitsdatenbank zielgerichtet und schnell durchführbar ist.

²⁴ Stefan Wisser und Dietbert Knöfel, „Untersuchungen an historischen Putz- und Mauerwerken“, in: Bautenschutz und Bausanierung, 1987, Teil 1, S.124 und Bautenschutz und Bausanierung, 1988, Teil 2, S.164 ff.

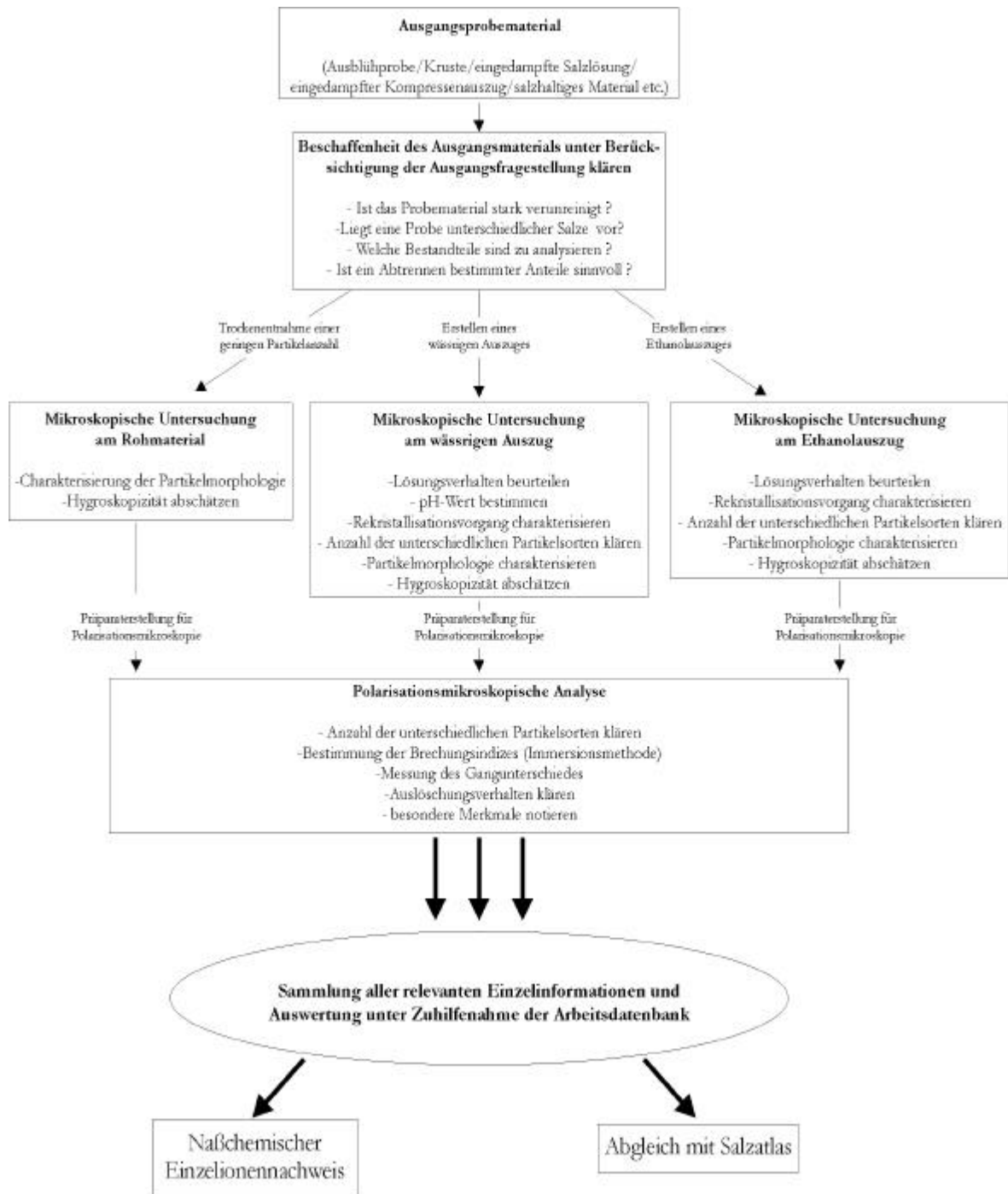


Abbildung 1 – Schematische Darstellung der Inhalte und des Ablaufes der Untersuchung zur qualitativen Salzbestimmung.

2.1 Darstellung der Untersuchungsmethoden

-Beschreibung von Zielsetzung und Grundlagen der Untersuchungen
sowie methodische Hinweise zur Durchführung der einzelnen Untersuchungsschritte-

a) Untersuchung der Partikelmorphologie

Zielsetzung: Bestimmung von Formmerkmalen

Grundlagen:

Es besteht grundsätzlich ein Zusammenhang zwischen der äußeren Erscheinungsform eines Kristalls und seinen inneren Bauprinzipien. Die äußere Kristallform ist im Grunde der sichtbare Ausdruck des stoffspezifischen Kristallgitters. Über das Erfassen von Formmerkmalen, bzw. über die Bestimmung von sogenannten Winkelkonstanten kann bei ideal gewachsenen Kristallen die Identifikation eines Kristalls erfolgen – früher eine gängige Vorgehensweise im Bereich der Kristallografie, die in der praktischen Ausführung allerdings breite kristallografische Kenntnisse und einigen apparativen Aufwand voraussetzt.²⁵

Bei der überwiegenden Mehrzahl der an Bauwerken auftretenden Salzen beeinflusst eine Vielzahl schwerlich erfaßbarer Größen die Bildung und das Wachstum und bestimmt somit die Erscheinungsform eines Salzes oder Salzgemisches. Ideal ausgebildete Kristalle liegen selten vor.

Nichtsdestotrotz sind Informationen über das Erscheinungsbild von Salzausblühungen am Denkmal und über die Morphologie einzelner Partikel des Probematerials hilfreich für die Identifikation.

Methodische Hinweise zur Durchführung der Untersuchung:

Das Dokumentieren von Formmerkmalen sollte sich sinnvollerweise auf relevante Phänomene beschränken und muß in einer definierten Terminologie erfolgen. Um die Fülle mikroskopisch erzielbarer Beobachtungen zu kanalisieren, und auf ein relevantes Mindestmaß zu beschränken, erweist sich die Anwendung von "Checklisten" als hilfreich. Im Anhang der vorliegenden Arbeit ist auf S.136 eine derartige Checkliste beigefügt (auch als Datei „Checkliste Salzmorphologie“ auf Disk der Diplomarbeit vorhanden).

In gleicher Weise wäre eine Checkliste bei der Dokumentation von Salzausblühungen bereits am Denkmal zu verwenden. Für eine derartige Dokumentation von Salzen in situ wurde von

²⁵ Die mikroskopische Analyse der äußeren Form zur Kristallidentifikation basiert wesentlich auf der "Gesetzmäßigkeit der Winkelkonstanz". Dieses Gesetz besagt, daß aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen Kristalle zwar in verzerrten, nicht der Idealgeometrie entsprechenden Form erscheinen können, die Winkel zwischen einzelnen Flächen jedoch stets konstant bleiben.

unterschiedlichen Autoren eine klare Nomenklatur erarbeitet, auf die zurückgegriffen werden kann.²⁶

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Das Erscheinungsbild, in welchem Salzausblühungen an einem Denkmal oder auch Salzphasen nach der Rekristallisation im Labor auftraten, kann aus den oben angeführten Gründen kaum als direktes Bestimmungsmerkmal von Salzen dienen. Tatsächlich ist die Formvielfalt, in welcher ein und dieselbe Salzart auftreten kann verblüffend und bei der Analyse oftmals verwirrend. Im Einzelfall sind besondere Formmerkmale für die Identifikation einer Salzphase allerdings durchaus relevant (z.B. bei Gips, Epsomit, Halit u.a.m., siehe Teil 2, Materialsammlung). Für die überwiegende Anzahl an Salzen können zwei Kriterien angegeben werden, die bei der Identifikation hilfreich sind. Das erste Kriterium ist die Partikelgröße. Da das Größtenwachstum eines Salzes mit der Wasserlöslichkeit in Verbindung steht (vgl. die Erläuterungen beim Untersuchungsschritt c) „Erstellung des wäßrigen Auszuges“), erscheinen bestimmte Salzarten stets kleinteilig (wie Calcit, siehe Materialsammlung). Andere Salze bilden große Körper aus. Eine zweite Möglichkeit zur groben Klassifizierung gründet sich auf der Eigenschaft bestimmter Salze bei der Rekristallisation tendenziell nadelig auszukristallisieren (z.B. Thermonatrit, siehe Materialsammlung). Andere Salze erscheinen demgegenüber vorzugsweise in Form von Kristallen, die in alle Raumrichtungen vergleichbare Längen aufweisen (wie z.B. Kaliumnitrat, siehe Materialsammlung) und als „äquidimensional“ bezeichnet werden.

Eine zentrale Bedeutung nimmt die Analyse der Morphologie bei der Unterscheidung qualitativ verschiedener Salzkristalle im Falle vorliegender Salzmischungen ein. Treten also diverse Salzarten in einer Probe auf, so läßt sich die Anzahl der Sorten manchmal bereits auf der Basis morphologischer Charakteristika abschätzen. In diesem Zusammenhang ist auf den Nutzen der Erstellung eines wäßrigen Auszuges, bzw. eines Ethanol auszuges zu verweisen. In beiden Fällen werden im Zuge der Rekristallisation Kristalle neu ausgeformt, häufig in idealerer Form, und sie werden damit von anderen Kristallen rein formal deutlicher unterscheidbar.

b) Überprüfung der Wechselwirkungen zwischen Luftfeuchte und Probematerial

Zielsetzung: Abschätzung des Sorptionsvermögens, der Löslichkeit und der Gleichgewichtsfeuchte bzw. des Deliqueszenzpunktes von Salzen

Grundlagen:

Bekanntlich existieren unterschiedliche Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Luftfeuchte (also Wasser in Dampfform) und (porösen) Feststoffen hinsichtlich der Aufnahme und der Abgabe von Feuchte. Bei allen porösen Materialien läßt sich eine bestimmte Sorption von Feuchte feststellen. Die hierbei wirkenden, unterschiedlichen Mechanismen können an dieser Stelle nicht erschöpfend behandelt werden, da eine Erläuterung der physikalischen und

²⁶ Siehe: Christiane Bläuer-Böhm [1995], a.a.O., S. 86 ff.

chemische Grundlagen sehr weit führen würde.²⁷ In Bezug auf Salze ist ein fallweise stark ausgeprägtes Sorptionsvermögen (also die Fähigkeit, Wasserdampf aus der Umgebungsluft vergleichsweise stark aufzunehmen) herauszustellen. Außerdem liegt die Eigenschaft vor, daß Salze in Lösung gehen, also in ihre Ionenbestandteile zerfallen, sobald der sogenannte Deliqueszenzpunkt, bzw. die Gleichgewichtsfeuchte überschritten wird. Salze besitzen des weiteren stark variierende Wasserlöslichkeiten, ein Umstand, der von großem analytischen Nutzen sein kann. Alle diese Eigenschaften liegen in der chemischen Natur von Salzen begründet, worauf im Detail nicht eingegangen sei. Einige bereits in der Einführung der Diplomarbeit genannte Schlüsselbegriffe, die an dieser Stelle von Relevanz sind, sollen jedoch nachstehend definiert werden:

Zum Begriff der Hygroskopizität:

Die ausgeprägte Eigenschaft von Salzen Feuchte aus der Umgebungsluft anzulagern, in den Kristallverbund einzubauen (Hydratstufen zu bilden) und/oder in Lösung zu gehen, wird häufig allgemein als „hygroskopisches Verhalten“ bezeichnet. Unter dem Begriff der „Hygroskopizität“ werden somit allerdings diverse Wechselwirkungsprozesse von Feuchte und einem Salz wenig differenziert gebündelt. Die hygroskopische Feuchteaufnahme von Salzen ist als Prozeß zu begreifen und umfaßt die oben aufgeführten drei Mechanismen (die Feuchte-sorption, je nach Salzart eine Hydratbildung und das „In-Lösung-gehen“). Ein spezifisches Maß für die Hygroskopizität eines Stoffes ist die sogenannte relative Gleichgewichtsfeuchte, also die Luftfeuchte, die sich in einem geschlossenen System über einer gesättigten wäßrigen Lösung des entsprechenden Stoffes nach einer bestimmten Zeit konstant einstellt.²⁸ Hierbei besteht eine Abhängigkeit zur Temperatur und ein deutlicher Fremdioneneinfluß.

Ein weiterer Schlüsselbegriff, der neben der „Gleichgewichtsfeuchte“ existiert und in der Diplomarbeit bereits verwendet wurde, ist der sogenannte „Deliqueszenzpunkt“ eines Salzes. Diese Bezeichnung betont den Umstand, daß ein nicht gelöstes Salz (oder ein Salzgemisch) bei einer bestimmten Umgebungsfeuchte „zerfließt“ und in Lösung geht. Die relativen Luftfeuchte [r.F. %], bei welcher der Deliqueszenzpunkt eines Salzes erreicht wird, wird dem Zahlenwert der Gleichgewichtsfeuchte desselben Salzes ungefähr entsprechen (sofern gleiche Temperaturverhältnisse vorliegen).²⁹ Diesbezüglich ist also der Aussagegehalt der beiden Begriffe gleichzusetzen, die Ausgangssituation der Salze und die Betrachtungsweise sind jedoch unterschiedlich, weswegen die Bezeichnungen nicht austauschbar sind.

Eine weitere Größe, die bei der Betrachtung der Hygroskopizität mit einzubeziehen ist, ist die sogenannte Sorptionsfeuchte. Bestimmt werden kann die Sorptionsfeuchte, indem eine defi-

²⁷ Weitere Erläuterungen finden sich bei: Hans-Jürgen Schwarz, „Schäden durch Salze“, Vorlesungsskript der Lehrveranstaltung an der Fachhochschule Hildesheim, Holzminde, Göttingen, Kap. 1, 1996.

²⁸ In einer wäßrigen Salzlösung werden die Salzionen von Wassermolekülen, d.h. Solvathüllen umgeben. Die kinetische Energie der Wassermoleküle wird auf diese Weise vermindert. Als Folge treten die bekannten Phänomene der Gefrierpunktniedrigung, bzw. der Siedepunkterhöhung wäßriger Salzlösungen auf. Gleichbedeutend ist dies mit einer Verminderung des Dampfdruckes oberhalb der Salzlösung, wodurch bei Messung der sich einstellenden Gleichgewichtsfeuchte in einem geschlossenen System Werte < 100% zu ermitteln sind.

²⁹ Eine genaue Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde nicht vorgenommen.

nierte Menge eines (getrockneten) Salzes in ein Konstantklima mit festgelegter Temperatur und einer bestimmten Luftfeuchte eingebracht wird. In verschiedenen Zeitabständen mißt man die Zunahme der Masse bis sich Gewichtskonstanz einstellt. Sowohl die Geschwindigkeit der Massezunahme, wie auch die Gewichtszunahme bis zur Konstanz charakterisieren die Hygroskopizität eines Salzes.

Zusammengefaßt läßt sich sagen: Je niedriger der Wert der relativen Gleichgewichtsfeuchte und des Deliqueszenzpunktes und je ausgeprägter das Sorptionsverhalten ist, desto "hygroskopischer" wäre ein Salz oder ein Salzgemisch anzusprechen.

Die "Hygroskopizität von Salzen" wird häufig in falscher Weise unmittelbar aus der Wasserlöslichkeit eines Salzes, entsprechend der Formel: "Je löslicher ein Salz, desto hygroskopischer" abgeleitet. Eine hohe Löslichkeit einer Salzphase in Wasser ist aber nicht immer gleichbedeutend mit starker Hygroskopizität (oder niedriger Gleichgewichtsfeuchte) und vice versa, wieweil viele hygroskopische Salze auch eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen.³⁰

Methodische Hinweise zur Durchführung der Untersuchung:

Durch einfaches Behauchen einer Salzprobe und der mikroskopischen Beobachtung ist es möglich, das Vermögen der Feuchtesorption, die Wasserlöslichkeit und den Deliqueszenzpunkt in erster Näherung abzuschätzen. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der im Labor vorhandenen Luftfeuchtwerte. Je nach Stärke der Löslichkeit und der Höhe des Deliqueszenzpunktes werden Salze unter dem Einfluß des Wasserdampfes ganz, teilweise oder gar nicht in Lösung gehen. Auch die beobachtbare Geschwindigkeit des Lösungsprozesses kann relevante Informationen liefern. Ob, wann und wie rasch es zu einer Rekristallisation von Salzen aus der erzeugten Lösung kommt, ist von den Umgebungsbedingungen (relative Feuchte und Temperatur der Raumluft) und wie beim Auflösen vom Deliqueszenzpunkt des in Lösung befindlichen Salzes abhängig.

Davon ausgehend, daß nach dem geringen Feuchteeintrag (durch Behauchen) eine stark konzentrierte, bzw. gesättigte Salzlösung vorliegt, kann über das Feuchteabgabe- und Rekristallisationsverhalten (in Kenntnis des Raumklimas) eine Abschätzung der Gleichgewichtsfeuchte von Salzen vorgenommen werden. Erfolgt also nach der Auflösung des Probematerials eine rasche Wasserabgabe und Rekristallisation, dann liegt die Gleichgewichtsfeuchte eines Salzes (oder Salzgemisches) oberhalb der im Raum herrschenden relativen Feuchte (die Probe wäre wenig hygroskopisch). Analog ist eine umgekehrte Verhaltensweise zu deuten.

³⁰ Als Beispiel seien Epsomit und Halit angeführt. Löslichkeiten: Epsomit 710 g/l (20°C) mit einer Gleichgewichtsfeuchte 90,1%(20°C). r.F.; Halit 358 g/l (20°C), Gleichgewichtsfeuchte 75,0% (20°C). Epsomit besitzt also eine deutlich höhere Löslichkeit, ist aber weniger hygroskopisch als Halit.

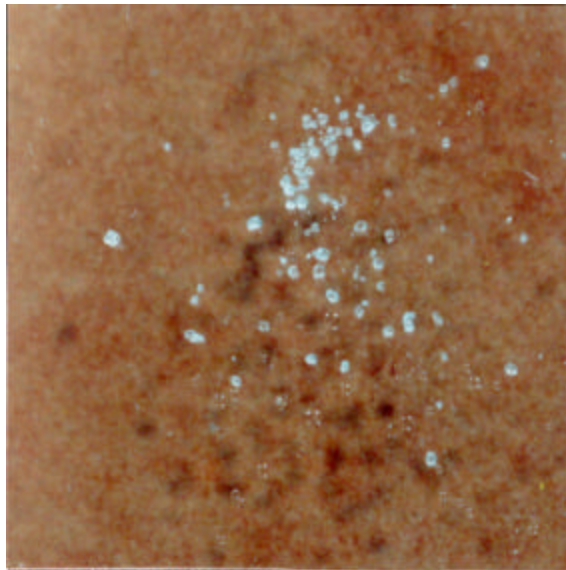


Abbildung 2 – Abschätzung der Hygroskopizität einer Salzprobe. Auf dem Deckglas liegt ein Gemisch unterschiedlich hygroskopischer Salzphasen vor. Nach Feuchteeintrag rekristallisiert die erste Phase (hier Kaliumnitrat), wohingegen die zweite Phase (Calciumnitrat) in kleinen Lösungströpfchen vorliegt.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Sowohl das Lösungsverhalten bei geringem Feuchteeintrag z.B. durch Behauchen, wie auch die Beurteilung der Gleichgewichtsfeuchte sind empirische Methoden und haben lediglich orientierenden Charakter. Eine Unterscheidung von kaum- und gering löslichen Salzen einerseits (Löslichkeit $< 10\text{g/l}$) und gut löslichen Salzen (Löslichkeit $> 100\text{g/l}$) auf der anderen Seite ist trotzdem möglich. Gleiches gilt für Salze mit niedriger Gleichgewichtsfeuchte ($< 50\%$) und hohen Werten der Gleichgewichtsfeuchte ($> 75\%$). In der späteren Interpretation der Beobachtungen ist allerdings der Einflußfaktor der Fremdionen auf die Löslichkeit und die Gleichgewichtsfeuchte zu berücksichtigen.

c) Erstellung eines wäßrigen Auszuges

Zielsetzung: Bewertung des Lösungsverhaltens, Klären morphologischer Eigenschaften, Trennung unterschiedlicher Salzphasen.

Grundlagen:

Der Lösungsvorgang von Salzen in Wasser ist ein komplexer Prozeß, der an dieser Stelle nur kurz skizziert sei und wird als Hydratation oder auch als Hydrolyse bezeichnet.³¹ Beim Vorgang der Hydratation zerfällt ein aus Ionen aufgebauter Salzkristall, nachdem stark polare Wassermoleküle an Einzelionen des Kristalls andocken, diese herauslösen und mit einer Solvathülle

³¹ Die Begriffe "Hydratation, Hydratbildung und Hydrolyse" finden häufig verwirrende Anwendung. Hydratation und Hydrolyse bezeichnen in Bezug auf Salze den oben beschriebenen Lösungsprozeß (Anlagerung von Wassermolekülen, Herauslösen von Ionen aus dem Gitterverbund). Klar abzugrenzen ist die "Hydratbildung", also der Einbau von Wassermolekülen in ein Kristallgitter.

umgeben.³² Eine die Ionen umschließende Solvathülle (vergleichbar einem Wassermantel) ermöglicht ihnen eine freie Beweglichkeit im Lösungsmittel. Die Einzelionen liegen in der Lösung somit frei verteilt vor.

Der Begriff „Löslichkeit“ ist definiert als die Konzentration eines Stoffes, die in einem Lösungsmittel gemessen werden kann, wenn die Lösung gesättigt ist, mithin Bodenkörper der entsprechenden Substanz vorliegt und ein Gleichgewicht besteht. Stoffliche Faktoren (wie die spezifische Gitterenthalpie³³ einer Verbindung und die Polarität des Lösungsmittels) bestimmen hierbei die Stärke der Löslichkeit.³⁴ Zudem beeinflusst die Größe „Temperatur“ und die Aktivität anderer beteiligter Komponenten (der Fremdioneneinfluß) die Wasserlöslichkeit von Salzen.

Für viele Salze erhöht sich die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur.³⁵ Eine Ausnahme bildet z.B. Gips (vgl. Materialsammlung, Gips).

Es lassen sich zwei einfache Faustregeln zur Löslichkeit von Reinsalzen und zum Einfluß von Fremdionen auf die Wasserlöslichkeit formulieren.

- a) Salze der Hauptgruppenelemente besitzen eine sehr geringe Löslichkeit ($<0,1\text{g/l}$), wenn alle an der Verbindung beteiligten Ionen doppelte Ladungswerte aufweisen ($\text{Ca}^{+2}\text{CO}_3^{-2}$; $\text{Mg}^{+2}\text{CO}_3^{-2}$; etc.). Bei anderen Ladungsverhältnissen liegt eine deutlich höhere Löslichkeit vor. Ausnahme bilden Fluoride.
- b) Wann immer Salzgemische vorliegen, erfolgt eine Beeinflussung der Löslichkeit. Es gilt, daß sich beim Vorliegen gleicher Ionen (NaCl und Na_2CO_3) die Löslichkeiten vermindern (sog. Eigenioneneffekt) und im Falle ungleicher Ionen (NaCl und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) die Löslichkeit erhöht (Fremdioneneffekt, Zahlenbeispiele finden sich in der Materialsammlung bei der Darstellung von Gips).³⁶

³² Die Veränderung der energetischen Zustände, die jeden Schritt des Lösungsvorganges begleitet und sich in der Bilanz beispielsweise als Temperaturerhöhung oder Temperaturverminderung eines Lösungsgemisches niederschlägt, wird hier nicht betrachtet. Weiterführende Informationen finden sich bei: Hans-Jürgen Schwarz [1996], a.a.O., Kap.1.

³³ Die Gitterenthalpie entspricht dem Energiebetrag, welcher vonnöten ist, um ein Mol eines Salzes in (weit voneinander entfernt vorliegende) Ionen zu zerlegen. Zahlenangaben hierzu finden sich bei: Hans-Jürgen Schwarz [1996], ebenda.

³⁴ Die großen Löslichkeitsunterschiede der (im Rahmen der Diplomarbeit) relevanten Salze können vereinfacht mit unterschiedlichen Anziehungskräften im Kristallgitter der einzelnen Salze erklärt werden, welche es bei der Auflösung zu überwinden gilt.

³⁵ Genaugenommen wird die temperaturbedingte Löslichkeitsveränderung in ihrer Größe und der Richtung durch das Vorzeichen und die Größe der Lösungsenthalpie im Sättigungszustand bestimmt. Ferner steht die Löslichkeit einer Substanz in Abhängigkeit zur Teilchengröße, was zur Folge haben kann, daß eine Lösung nur für bestimmte Partikelgrößen ein und derselben Substanz gesättigt ist. Es gilt: Die Löslichkeit von Partikel steigt mit abnehmender Größe.

³⁶ Bei dieser Regel sind strenggenommen weitere Faktoren zu berücksichtigen (z.B. die genauen Konzentrationsverhältnisse), sie ist als Orientierung zu verstehen.

Eine Klassifizierung der Salze entsprechend ihres beobachtbaren Lösungsverhaltens kann wie folgt vorgenommen werden:³⁷

kaum wasserlöslich	gering wasserlöslich	gut wasserlöslich	extrem wasserlöslich
< 1g/l	1-10 g/l	10-1000 g/l	>1000g/l
Dolomit	Gips	Arcanit	Ammonsalpeter
Magnesit	Syngenit	Calciumacetat	Bischofit
Calcit	Nesquehonit	Epsomit	Nitrocalcit
Fluorit		Halit	
		Mirabilit	

Tabelle 1 - Klassifizierung einiger Salze nach ihrer Wasserlöslichkeit (weitere Angaben ↗Arbeitsdatenbank).

Der Zusammenschluß in Lösung befindlicher Ionen und der Ausfall rekristallisierender Salze findet statt, wenn Ionen mit geeignetem Energiegehalt, in entsprechender Anzahl und räumlicher Anordnung aufeinandertreffen, in der Regel, wenn eine Lösungsübersättigung eintritt. Dieser Moment ist allerdings nicht mit dem Zahlenwert der Löslichkeit einer Salzphase oder eines Salzgemisches deckungsgleich, so daß vor dem Beginn der Rekristallisation eine wäßrige Salzlösung bereits stark übersättigt sein kann.

Der Ablauf der Rekristallisation erfolgt in mehreren Schritten. Im ersten Stadium werden vereinzelte Kristallkeime in Zonen hoher Ionenkonzentration (häufig im Randbereich eines Lösungstropfens) ausgeschieden. Durch die vorzugsweise Anlagerung weiterer Ionen an bereits bestehende Keime überwiegt das Wachstum von Kristallen im zweiten Stadium der Rekristallisation, während die Ausbildung neuer Keime (relativ gesehen) abnimmt.³⁸

Zwischen der Löslichkeit eines Salzes, der Keimbildungshäufigkeit und der Kristallgröße existiert die folgende Beziehung: Bei Salzen mit starker Löslichkeit ist der Energieaufwand für die Keimbildung sehr hoch, wodurch das Wachstum einmal gebildeter Keime zu größeren Kristallen begünstigt wird (z.B. Natrit) Umgekehrt entstehen bei geringer Löslichkeit eines Salzes vielzählige und kleine Kristalle (z.B. Gips).³⁹

Hinsichtlich des Habitus, der Größe und Form ausgebildeter Kristalle sind die Wachstumsbedingungen von größter Bedeutung. Eine langsame Rekristallisation unter allseitiger und gleichmäßiger Zufuhr von Ionen aus der Lösung und das Fernhalten von Fremdstoffen fördert das Entstehen gut ausgebildeter Kristalle.

Zwischen dem Zeitpunkt der Rekristallisation und der Löslichkeit einer Salzphase besteht ein Zusammenhang, welcher bei der Begutachtung von Salzgemischen von besonderer Bedeutung ist. Die Größe der Löslichkeit einer Salzphase bestimmt maßgeblich den Zeitpunkt der Rekristallisation, was bei Salzgemischen gut beobachtet werden kann. Vereinfacht ist

³⁷ Wissenschaftlich korrekt ist es, die Löslichkeiten in molaren Konzentrationen anzugeben. Die Einteilung von Substanzen nach ihrer Löslichkeit wird anders vorgenommen: Leicht lösliche Stoffe (Konzentration >1 molar; mäßig lösliche Stoffe, Konz. 0,1-1 molar; schwer lösliche Stoffe, Konz. < 0,1 molar). Nach: Jander, Blasius [1994].

³⁸ Die Ursache hierfür liegt in dem für die Keimbildung notwendigen hohen Energieaufwand, wohingegen das Kristallwachstum energetisch günstiger ist.

³⁹ Siehe hierzu: Jander, Blasius [1994], a.a.O., S.46ff.

formulierbar: Je schwerlöslicher ein Salz, desto eher der Kristallausfall, relativ gesehen zu möglichen Mischungspartnern. Diesem Umstand folgend, rekristallisieren Salze mit deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten zu verschiedenen Zeitpunkten und zugleich in verschiedenen Zonen auf einem Objektträger. Die Folge ist im Idealfall eine Fraktionierung der Salze.

Methodische Hinweise zur Durchführung der Untersuchung:

Zwei unterschiedliche Methoden der Erstellung wäßriger Auszüge haben sich bewährt. Die Beschaffenheit des zu untersuchenden Probematerials bestimmt hierbei die Wahl der Methode. In Abb.3 sind die beiden Arbeitsvorschläge wiedergegeben.

1. Wäßriger Auszug auf Objektträger. Versetzt man eine geringe Menge Probematerial auf dem Objektträger mit einem Mikrotropfen destilliertem Wasser, so besteht die Möglichkeit das Lösungsverhalten der Partikel unter dem Mikroskop zu beobachten. Deutlich wird, ob Partikel gar nicht, geringfügig oder gut in Lösung gehen. Falls gewünscht kann aus einer bestimmten Zone Lösung abpipettiert, auf einen anderen Träger positioniert und ein möglicher Kristallausfall begutachtet werden.
Ob schlecht lösliches Probematerial allerdings geringfügig oder überhaupt nicht aufgelöst wurde, ist häufig nicht im Lösevorgang erkennbar, sondern erst bei der Rekristallisation⁴⁰
2. Wäßriger Auszug in Glaszylinder. Um von Beginn an kaum wasserlösliche Bestandteile (Quarz, Calcit) oder Verunreinigungen abzutrennen und ausschließlich lösliche Salze zu analysieren, kann Probematerial in einem kleinen Glaszylinder mit Aqua_{dest.} versetzt werden.



Nach einer bestimmten Zeit haben sich die kaum löslichen Anteile oder Verunreinigungen abgesetzt, und es kann bequem klare Flüssigkeit abpipettiert und weiter untersucht werden.

Abbildung 3 – Wäßriger Auszug auf einem Objektträger und in einem Glaszylinder.

⁴⁰ Dies ist z.B. bei Gips der Fall. Gips wird so geringfügig gelöst, daß keine wahrnehmbare Veränderung der Partikelgröße beim Lösungsvorgang eintritt. Erst im Verlauf der Rekristallisation wird deutlich, daß Gips in Lösung gegangen ist, da sich neue Gipskristalle ausbilden.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Der analytische Wert der Beobachtungen, die bei der Arbeit mit wäßrigen Auszügen machbar sind, ist hoch. Analog zu Analyseschritt b) "Überprüfung der Wechselwirkung zwischen Luftfeuchte und Probematerial" werden Informationen zum Lösungsverhalten und zu Löslichkeiten erzielt und darüber hinaus präzisierbar. Eine Unterscheidung von kaum löslichen, gering löslichen und gut löslichen Stoffen gemäß der angegebenen Klassifizierung ist mittels mikroskopischer Begutachtung und etwas Seherfahrung definitiv möglich.

Für die Untersuchung der Formmerkmale einzelner Kristalle ist die Arbeit mit wäßrigem Auszug sehr hilfreich. In vielen Fällen werden klare Merkmale bezüglich der Kristallform erst nach vollständiger Auflösung und langsamer Rekrystallisation augenfällig.

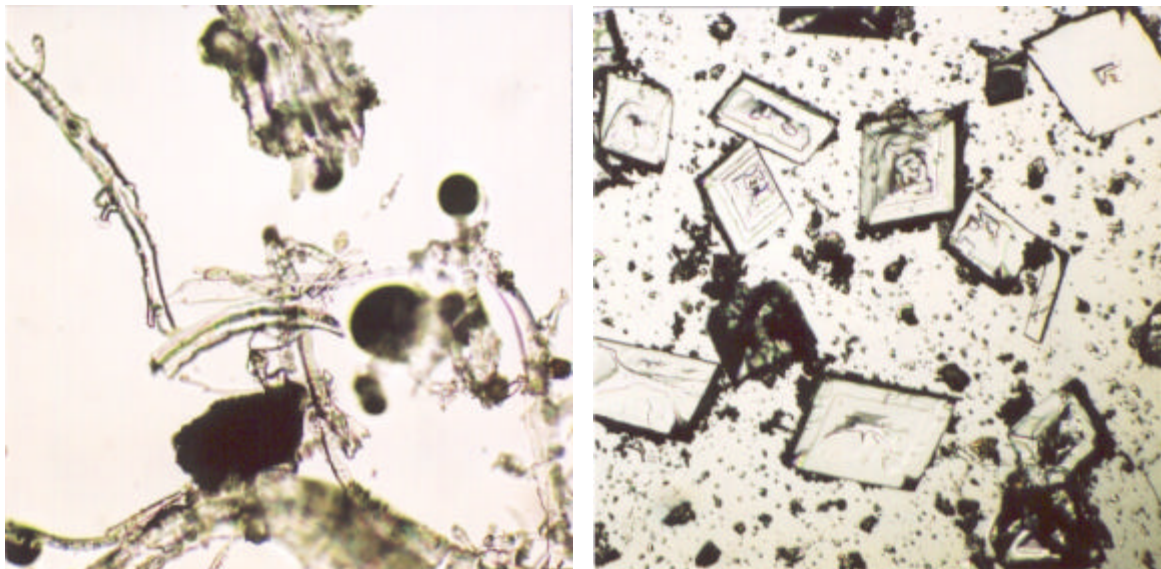


Abbildung 4a und 4b – Ausgangsprobematerial (links) in Form gekrümmter Kristallnadeln und Salzkristalle, die nach der Rekrystallisation in klarer Morphologie erscheinen. Bei der Salzphase handelt es sich um Natriumnitrat. Die Bildunterkante in 4a entspricht ca. 2mm, in 4b ca. 0,5 mm.

Große Bedeutung ist der Möglichkeit beizumessen, durch das Erstellen eines wäßrigen Auszuges unterschiedliche Partikelsorten ihrer Löslichkeit gemäß auf dem Objektträger separieren zu können. Das oftmals anfänglich verwirrende Bild des Gesamtpräparates kann sich auf diesem Wege klären. Ein weiterer anzuführender Aspekt ist die Möglichkeit, durch ein- oder mehrmaliges Rekrystallisieren in nur geringer Konzentration vorliegende Salze aufdecken zu können, da sich das Erscheinungsbild (d.h. die Kristallgröße, die Verteilung auf dem Objektträger) stets (allerdings kaum steuerbar) verändert.⁴¹

⁴¹ In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf verwiesen, daß bei der Röntgendiffraktometrie Bestandteile, die anteilig mit weniger als 1% vorliegen, in der Regel nicht erfaßbar sind. Im vorgeschlagenen Analysegang hingegen kann prinzipiell jeder gut ausgeformte Kristall analysiert werden.

Nach der Auflösung eines Salzgemisches mit nicht bekannten Ionen, die in unbekanntem Konzentrationsverhältnis im Labor vorliegen, können nach der Rekristallisation unter nicht objektspezifischen Kristallisationsverhältnissen (was Temperatur Konzentration Wasser - Salze betrifft) natürlich Salzphasen gebildet werden, welche im Probematerial gar nicht vorliegen und auch am Objekt nicht existieren. Jedes Ergebnis, welches durch die Untersuchung von wäßrigen Auszügen erhalten wird, ist aus diesem Grunde mit den Resultaten abzugleichen, die am Ausgangsprobematerial erzielt wurden.⁴²

d) Erstellung eines Ethanolauszuges

Zielsetzung: Klären des Lösungsverhaltens, Präzisieren der Löslichkeiten und Separieren unterschiedlicher Salzphasen.

Grundlagen:

Wasserfreier Ethanol (Ethanol absolut) besitzt Löslichkeitsparameter und Lösungseigenschaften, die es nahelegen, Ethanol als Lösungsmittel für Salze einzusetzen.⁴³ Die Löslichkeiten der Salze in Ethanol sind allerdings weitaus niedriger, als bei der Verwendung von Wasser und liegen nur im Ausnahmefall bei über 100g/l.⁴⁴ Eine Klassifizierung ergibt sich wie folgt:

kaum ethanollöslich	gering ethanollöslich	gut ethanollöslich
< 0,1g/l	0,1-10 g/l	>10 g/l
z.B. Thenardit Thermonatrit	z.B. Nitronatrit Nitrokalit	z.B. Epsomit Nitrocalcit

Tabelle 2 – Ethanollöslichkeiten verschiedener Salzphasen (weitere Angaben ↗ Arbeitsdatenbank).

Methodische Hinweise zur Durchführung der Untersuchung:

Die Arbeit mit Ethanolaustrüngen kann in Analogie zur Arbeit mit wäßrigen Auszügen vorgenommen werden. Das Auflösungsverhalten von Salzen oder Salzgemischen ist auf einem Objektträger unter dem Mikroskop zu prüfen. Sollen ethanollösliche Bestandteile von anderen Partikeln abgetrennt werden, kann in der oben geschilderten Weise ein Glaszylinder verwendet

⁴² Anzuführen ist in diesem Kontext natürlich, daß Lösungsvorgänge in wäßrigem Milieu auch am Objekt durchlaufen werden können, wobei Umkristallisationen stattfinden und/oder neue Salzphasen entstehen, welche denen womöglich entsprechen, die man bei dem oben beschriebenen Vorgehen erhält. Insofern erweitert man theoretisch durch das wäßrige Lösen und Rekristallisieren des Probematerials die Kenntnis darüber, welche Salzphasen in situ auf Basis der vorhandenen Ionen entstehen können. Das Vermögen von Salzen, sich im Zuge von Lösungsvorgängen (bzw. bei der Veränderung von Umgebungsfeuchte und Temperaturwerte) neu zu strukturieren, stellt ein grundsätzliches Problem bei der Interpretation dar. Kein Analyseergebnis kann mithin ohne eingehende Kenntnis der Verhältnisse am Objekt auf selbiges automatisch übertragen werden.

⁴³ Dies gilt auch für andere Alkohole, insbesondere für Methanol und Glycerin, deren Löslichkeitsparameter ("trockene Polarität" und "nasse Polarität") im (ferneren) Bereich des Wassers angesiedelt sind. Siehe hierzu: G. Torraca, "Lösungsmittel in der Restaurierung", 2. Auflage, Wien 1986, S.84.

⁴⁴ Deutlich erhöht werden die Löslichkeiten natürlich, wenn ein Ethanol-Wasser-Gemisch zum Einsatz kommt.

werden. Bei der Arbeit mit Ethanolaustrügen ist zu beachten, daß (je nach Salzart) deutlich längere Lösungszeiten veranschlagt werden müssen, um rekristallisierendes Material zu erhalten.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Mit der Hilfe des Ethanolaustrüges wird es möglich, in speziellen Fällen das Lösungsverhalten eines Salzes zu präzisieren, bzw. zwischen unterschiedlichen Salzen zu differenzieren. So können beispielsweise die gut wasserlöslichen Salze Thermonatrit (330g/l) und Nitrokalit (315g/l) aufgrund ihrer ungleich anderen Ethanollöslichkeiten voneinander unterschieden werden (Thermonatrit löst sich mit 0,047 g/l, Nitrokalit mit 3,15g/l in wasserfreiem Ethanol).

Es sei nochmals betont, daß die Bewertung der Lösungseigenschaften eines Salzes Beobachtungen sowohl beim Auflösen, wie auch beim Rekristallisieren erforderlich macht. Die meisten Salze zeigen nach Versetzen mit Ethanol zunächst keinerlei Auflösungserscheinungen. Gleichwohl gehen Ionen in Lösung, was erst bei der Rekristallisation unter dem Mikroskop anhand der Neubildung von Kristallen gesehen werden kann.

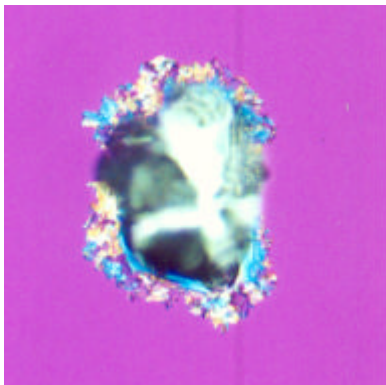


Abbildung 5 – Bildung kleinteiliger Kristalle nach der Rekristallisation aus einer Ethanollösung. Die rekristallisierten Teilchen sind an die Kanten des Mutterkristalls angelagert. Bei der Salzphase handelt es sich um Natriumnitrat. Die untere Bildkante entspricht ca. 0,5 mm.

Bei Mischpräparaten ermöglicht die Verwendung von Ethanol in bestimmten Fällen ein Separieren und Fraktionieren von Salzarten auf dem Objektträger (vgl. Fallbeispiel 1, S. 57 ff).

e) Bestimmung des pH-Wertes

Grundlagen:

Je nach Salzart können bei der Hydrolyse Ionen entstehen, die das Konzentrationsverhältnis von Hydroniumionen und Hydroxidionen der wäßrigen Lösung und damit den pH-Wert beeinflussen.

Methodische Hinweise zur Durchführung der Untersuchung:

Zur pH-Wertbestimmung ist es ausreichend, geringste Flüssigkeitsmengen des erstellten wäßrigen Auszuges auf ein Indikatorpapier aufzutragen, und (möglicherweise im Auflichtmikroskop) zu bewerten.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Die Bestimmung des pH-Wertes ermöglicht eine Klassifizierung der Salze in solche, die in wäßriger Lösung sauer, neutral oder basisch reagieren. Beispiele sind in Tab. 3 angeführt.

wäßrige Lösung sauer	wäßrige Lösung neutral	wäßrige Lösung basisch
Ammonsalpeter	Halit	Trona
	Gips	Pottasche
	Epsomit	Nahcolit

Tabelle 3 – Auflistung einiger Salzphasen entsprechend ihrem Verhalten in wäßriger Lösung in puncto pH-Wert (weitere orientierende Angaben zu den pH-Werten finden sich in der ↗Arbeitsdatenbank).

Der pH-Wert ist stets eine konzentrationsabhängige Meßgröße, weswegen die Zuweisung eines definierten Zahlenwertes für den pH-Wert eines spezifischen Salzes nicht sinnvoll ist und lediglich die oben dargestellte Einteilung vorgeschlagen wird.

f) Bestimmung der Brechungsindizes

Der zentrale Untersuchungsschritt des ausgearbeiteten Analyseanges zur qualitativen Salzbestimmung ist die Ermittlung der Brechungsindizes in Verbindung mit der Analyse der Interferenzfarben einzelner Partikel und Partikelsorten einer Materialprobe. Um die Vorgehensweise bei der Brechungsindexbestimmung verständlich zu machen, müssen grundlegende Begrifflichkeiten und Zusammenhänge hierzu erläutert werden.⁴⁵

Grundlagen zum Phänomen der Lichtbrechung und zum Begriff der optischen Dichte:

Die Wechselwirkung von Licht und Materie, speziell der Einfall von Lichtstrahlen auf feste, flüssige und gasförmige Stoffe ist bekanntlich von unterschiedlichen Phänomenen begleitet. Zu den auftretenden Erscheinungen zählen im wesentlichen die Reflexion, die Absorption, die Transmission und die Brechung von Lichtstrahlen. Als wahrnehmbare Phänomene seien beispielhaft das Auftreten von Farbphänomenen (als wahrnehmbare Farbigkeit, Fluoreszenz etc.) und der scheinbare Knick eines geraden Stabes genannt, welcher sichtbar ist, wenn dieser zur Hälfte in ein Wasserglas eingetaucht wird (Resultat von Lichtbrechung).

Wann immer ein Lichtstrahl zwei Medien (feste, flüssige oder gasförmige Materie) mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften durchläuft, kommt es zu einer Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtstrahles. An der Grenzfläche beider Medien tritt unter bestimmten Bedingungen zusätzlich eine Veränderung der Ausbreitungsrichtung des Strahles auf. Beide Phänomene stehen mit der sogenannten "optische Dichte" einer Substanz in Verbindung. In optisch dichteren Medien bewegt Licht sich langsamer, als in optisch dünneren.

⁴⁵ Weitere Informationen können, sofern nicht anders angegeben, den sehr guten Darstellungen von Stefan Wülfert und vor allem Clyde W. Mason, „Handbook of Chemical Microscopy“, 4. Auflage, New York 1983 entnommen werden.

Die schnellste Bewegung von Lichtstrahlen, die allgemein als die Lichtgeschwindigkeit c (mit ca. 300.000 km/sec) bezeichnet ist, wird im Vakuum erreicht. In Gasgemischen, wie Luft, liegt eine dem Vakuum vergleichbare Geschwindigkeit vor, Flüssigkeiten und Feststoffe hingegen sind optisch dichter und die Geschwindigkeit verringert sich entsprechend. Die optische Dichte ist materialspezifisch und somit stoffkonstant. Formuliert werden kann die optische Dichte, indem die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum in Beziehung gesetzt wird zur Geschwindigkeit des Lichtes in einem betrachteten Medium. Mithin gilt:

$$\frac{\text{Lichtgeschwindigkeit [c] Vakuum}}{\text{Lichtgeschwindigkeit [c] Material}} = \text{Optische Dichte[n] Material}$$

Gleichung 1 – Herleitung der materialspezifischen optischen Dichte.

Definition des Brechungsindex:

Die oben angeführte Richtungsveränderung eines Lichtstrahles, die sich beim Eintritt (mit einer determinierten Winkelneigung) in ein neues Medium vollzieht, wird als Lichtbrechung bezeichnet. Folgende Fälle sind hierbei zu betrachten:

1. Beim Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Material findet eine Brechung der Lichtstrahlen in Richtung hin zur Flächennormale statt.⁴⁶
2. Beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Material findet eine Brechung von Strahlen in Richtung weg von der Flächennormale statt.

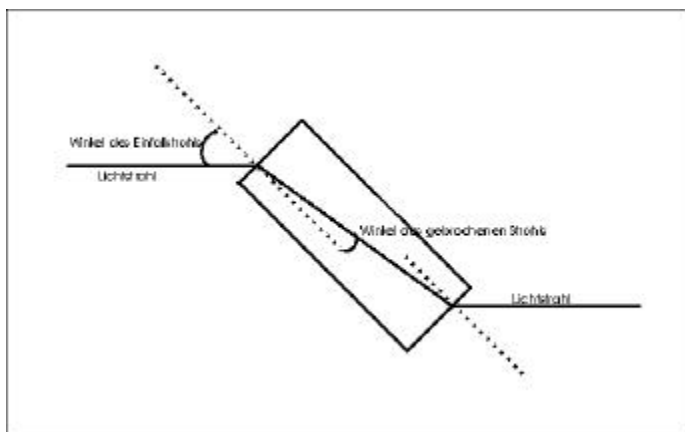


Abbildung 6 – Mögliche Richtungsveränderungen beim Durchlaufen unterschiedlicher optischer Medien. Ein von links einfallender Lichtstrahl durchläuft das Medium Luft, wird beim Eintritt in ein optisch dichteres Medium zur Normale hin gebrochen, setzt seinen Weg durch das Medium fort und erfährt beim Austritt eine Brechung weg von der Flächennormale. Aus der Beziehung der dabei entstehenden Winkel wird der Brechungsindex eines Stoffes abgeleitet.

⁴⁶ "Flächennormale" oder "Normale" wird eine Gerade bezeichnet, welche senkrecht als Lot auf einer Fläche steht, vgl. die obige Zeichnung.

Die auftretenden Winkel zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und der Flächennormale sowie der Winkel zwischen dem gebrochenen Lichtstrahl und der Flächennormale stehen in Beziehung zueinander. Verändert sich der Einfallswinkel, dann findet auch eine Veränderung des neu gebildeten Winkels des gebrochenen Strahles statt. Im Ausdruck des Brechungsindex eines Stoffes wird diese Beziehung wiedergegeben. Zur Formulierung des Brechungsindex eines Stoffes wählt man als Referenzmedium Luft mit einem per Definition festgelegten Brechungsindex $n=1$. Für den Brechungsindex einer betrachteten Substanz, in welche der Lichtstrahl hinein gebrochen wird gilt dann die einfache Beziehung:

$$\frac{\sin(\text{Einfallswinkel})}{\sin(\text{gebrochener Winkel})} = n$$

Gleichung 2 – Herleitung des Brechungsindex [n].

Zusammengefaßt ist also zu sagen, daß sich die materialspezifische, dimensionslose Zahl des Brechungsindex n aus der geschilderten Winkelbeziehung errechnet und im Prinzip den Faktor angibt, um welchen sich die Lichtgeschwindigkeit nach dem Eintritt in ein zweites Medium verändert. Entsprechend dieser Aussage bewegt sich beispielsweise ein Lichtstrahl in Glas (mit einem Index von etwa 1,5) ca. 1,5-mal langsamer als in Luft (siehe Abbildung 6).

Bei der Betrachtung des Brechungsindex von Stoffen ist (neben zwei weiteren Einflußgrößen⁴⁷) der besondere Fall der Totalreflexion anzuführen, welcher beim Übergang aus optisch dichteren in optisch dünnere Medien auftreten kann. Der oben gegebenen Gesetzmäßigkeit folgend, findet beim Übergang optisch dicht zu optisch dünn eine Brechung des Lichtstrahles in Richtung weg von der Flächennormale statt. Aufgrund der Beziehung zwischen dem Einfallswinkel und dem Winkel des gebrochenen Strahles vergrößert sich letzterer, je flacher der Lichtstrahl einfällt. In Abhängigkeit von der Kombination der optischen Dichten der vorliegenden Medien wird bei einem bestimmten Einfallswinkel der maximal mögliche Winkel des gebrochenen Strahles (90°) überschritten und es kommt zur Totalreflexion. Bezeichnet wird der Einfallswinkel, ab welchem Totalreflexion eintritt, als "kritischer Winkel". Für den Übergang eines Lichtstrahles Glas/Luft ist der kritische Winkel mit 42° anzugeben.⁴⁸

⁴⁷ Relevant ist die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex. Der Brechungsindex eines Stoffes verändert sich mit variierender Wellenlänge. In der Regel werden kürzere Wellenlängen stärker gebrochen, als längere. Aus diesem Grund muß die Angabe des Brechungsindex neben der Temperatur auch auf eine spezifische Wellenlänge bezogen werden. Häufig bezieht sich die Angabe auf monochromatisches Licht der Natrium D-Linie mit $\lambda_D=589,0$ nm. Die Brechung von Lichtstrahlen mit unterschiedlichen Wellenlängenanteilen führt zur sogenannten Dispersion, da unterschiedliche Wellenlängen in demselben Material unterschiedlich stark gebrochen werden. Siehe hierzu: Stefan Wulfert, a.a.O., S.13ff.

⁴⁸ Vergleiche den Fall der Totalreflexion bei der Betrachtung der Becke-Linie, S.35 Fall (b).

Hinsichtlich der Betrachtung der möglichen Richtungsveränderungen von Lichtstrahlen beim Durchlaufen verschiedener Medien ist schließlich der Fall eines exakt senkrechten Lichteinfalles anzuführen. Ein beobachtbarer Richtungswechsel findet in diesem Fall nicht statt, natürlich kommt es jedoch zur Beeinflussung der Ausbreitungsgeschwindigkeit.

Kristallaufbau und Kristallklassifizierung nach polarisationsoptischen Eigenschaften:

Alle kristallinen Körper sind durch ihren regelmäßigen, inneren Aufbau gekennzeichnet. Die einzelnen Bausteine (Ionen, Atome) eines Kristalls belegen in einem dreidimensionalen Kristallgitter stets definierte Plätze mit definierten Abständen zueinander. Ersetzt man die Einzelbausteine gedanklich durch ihren Mittelpunkt, so läßt sich das Modell eines Raumgitters visualisieren, in welchem eine bestimmte Grundordnung vorliegt. Spezifisch für diese Grundordnung sind Symmetrieelemente aus denen sich drei sogenannte kristallografische Achsen ableiten lassen. Diese drei Achsen stehen in einem bestimmten Winkel aufeinander und die erwähnten Gitterbausteine eines Kristalls sind in periodischen Abständen entlang der Achsen angeordnet.⁴⁹ Wichtig ist der auf diesem Modell basierende Begriff der "Elementarzelle". Diese ist definiert als "die minimale Anzahl an Bausteinen, die notwendig ist, um den Aufbau des Kristalls im Rahmen der kristallografischen Achsen eindeutig zu definieren".⁵⁰

Alle kristallinen Verbindungen werden unterschiedlichen Kristallsystemen zugeordnet. Die Seitenlängen der oben definierten „Elementarzelle“, welche einem Kristall zugewiesen werden kann und die Winkel, welche die kristallografischen Achsen beschreiben, bestimmen die Zugehörigkeit eines Kristalls zu einer der sieben definierbaren Kristallsysteme. Die kristallinen Verbindungen der anorganischen Salze, zählen demgemäß zu einem der unten angeführten Kristallsysteme:

Kristallsystem	Kubisch	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
optische Merkmale	isotrop	anisotrop optisch einachsrig	anisotrop optisch einachsrig	anisotrop optisch einachsrig	anisotrop optisch zweiachsrig	anisotrop optisch zweiachsrig	anisotrop optisch zweiachsrig
Salzbeispiel	Halit	Weddelit	Calcit	Bassanit	Epsomit	Gips	-

Tabelle 4 – Auflistung der sieben Kristallsysteme.

Mit der Ausnahme der Kristalle des hochsymmetrischen kubischen Systems weisen die Kristalle der übrigen Systeme physikalisch anisotrope Eigenschaften auf. Anisotropie bezeichnet hierbei die Veränderung von Eigenschaften (wie z.B. der Wärmeleitfähigkeit, einer Farberscheinung, aber auch der optischen Dichte) in Abhängigkeit von der Richtung. Diese Richtungsabhängigkeit hängt wiederum mit der inneren Geometrie zusammen, also dem richtungsabhängig variierenden Bauplan.

⁴⁹ Anschauliche und detaillierte Erläuterungen hierzu finden sich bei: H. Hartshorne und A. Stuart [1964], a.a.O., S.1-20.

⁵⁰ Stefan Wülfert [1999], a.a.O., S.102 ff.

Doppelbrechung:

Alle anisotropen Kristalle besitzen eine weitere wichtige Eigenschaft. Sie können auf sie einfallende Lichtwellen, die linear polarisiert sind, in zwei Lichtwellen dergestalt umpolarisieren, daß diese senkrecht zueinander stehen.⁵¹ Mit der Umpolarisation geht die Aufspaltung eines einfallenden Lichtstrahles in zwei neue Komponenten einher, die dann entlang von zwei feststehenden Hauptschwingungsebenen den Kristall durchlaufen. Die Ausrichtung dieser Hauptschwingungsebenen zueinander beträgt stets 90°. Bezeichnet werden diese Hauptschwingungsebenen auch als Durchlaßrichtungen.

Jeder anisotrop aufgebaute Kristall weist in jeder denkbaren Betrachtungsrichtung also zwei Hauptschwingungsebenen auf, in welche die entstandenen Komponenten eines linear polarisierter Lichtstrahles "eingelenkt" werden. In diesen beiden Durchlaßrichtungen eines Kristalls liegt nun (gemäß der Anisotropie) eine spezifische optische Dichte vor, so daß die umpolarisierten Lichtkomponenten mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit den Kristall durchlaufen. Eine Schwingungsrichtung kann gewissermaßen als "schnell", die andere als "langsam" betrachtet werden. Es resultieren hieraus mehrere optische Effekte, die analytisch von größter Bedeutung sind (↗ Dunkel- und Hellstellung, ↗ Reliefwechsel, ↗ Interferenzfarben). Aufgrund der geschilderten Verhaltensweisen von linear polarisierten Lichtstrahlen bei der Durchdringung anisotroper Kristalle, werden letztere mit der Bezeichnung "doppelbrechend" belegt. Das Phänomen wird Doppelbrechung genannt.

Brechungsindizes doppelbrechender Kristalle:

Da in den beiden Hauptschwingungsebenen unterschiedliche optische Dichten vorliegen, kommt es außer zu einer unterschiedlichen Geschwindigkeitsbeeinflussung logischerweise auch zu einer unterschiedlichen Lichtbrechung. Statt einem Brechungsindex können (im Gegensatz zu den isotropen Kristallen des kubischen Systems) bei anisotropen Kristallen somit in (fast) jeder Lage des Kristalls auf dem Objektträger zwei Brechungsindizes mit variierenden Werten wahrgenommen werden.⁵²

Wenn ein doppelbrechender Kristall im Polarisationsmikroskop bei eingeschwenktem Polarisator in linear polarisiertem Licht begutachtet wird, kommt es zur geschilderten umpolarisierenden Komponentenerlegung und der "Einlenkung" in die zwei Durchlaßebenen des Kristalls. Diese zwei Durchlaßebenen finden sich in jeder Lage des Kristalls. Wird der Kristall mit einer seiner beiden Durchlaßebenen nun exakt in die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes gedreht, dann tritt der besondere Fall ein, daß weder eine Veränderung der Schwingungsrichtung (also Umpolarisation) noch eine Doppelbrechung stattfindet. Der Einfallstrahl passiert den Kristall (ohne doppelzubrechen) entlang der entsprechenden Hauptschwingungsebene und es wirkt der entsprechende (erste) Brechungsindex. Bei der Rotation des Kristalls

⁵¹ Linear polarisierte Lichtwellen weisen eine einheitliche Schwingungsrichtung im Raum auf.

⁵² Es ist in diesem Zusammenhang zu präzisieren, das mit "Lage des Kristalls" die flächenbezogene Situierung des Partikels gemeint ist, also welche Partikelfläche sich oben, unten etc. befindet. Mit der Bezeichnung "Kristallorientierung" sei die rotationsbezogene Stellung eines Kristalls auf dem Drehtisch des Mikroskops (also eine Veränderung um die senkrechte Drehachse) angesprochen.

um 90° kommt der zweite Brechungsindex zur Wirkung, da die zweite Hauptschwingungsebene des Kristalls mit der Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes deckungsgleich ist. Die Kristallorientierung, in welcher die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes mit einer der Durchlaßebenen des Kristalls übereinstimmt, wird „Normalstellung“ oder auch „Dunkelstellung“ genannt.⁵³ In der Drehpositionen eines Kristalls, in welcher es zur maximalen Doppelbrechung kommt, spricht man von der Hellstellung, welche stets in einem Drehwinkel von 45° zur Normalstellung anzutreffen ist.

Die Gruppe der anisotropen, doppelbrechenden Kristalle muß infolge weiterer polarisationsoptischer Eigenschaften in zwei Gruppen untergliedert werden. Die erste Gruppe ist die der optisch einachsigen (uniaxialen) Kristalle. In die zweite Gruppe fallen die optisch zweiachsigen (biaxialen) Kristalle (vgl. Tab.4).

Zu den optisch einachsigen Kristallen zählen alle Kristalle der Systeme „tetragonal, trigonal und hexagonal“. Im Sinne der oberen Erläuterungen weisen uniaxiale Kristalle zwei Brechungsindizes auf, die mit n_o („ordinary-ray“) und n_e („extraordinary-ray“) bezeichnet werden. Unabhängig von der Lage eines Kristalls auf einem Objektträger ist der Zahlenwert des n_o -Brechungsindex eines uniaxialen Kristalls beim Drehen in eine Normalstellung stets wirksam und analysierbar. Im Regelfall wirkt anstelle des n_e -Wertes (als zweite unpolarisierte Komponente des Einfallstrahles) in der zweiten Normalstellung allerdings ein Index n_e' , welcher zwischen dem stets beobachtbaren n_o -Brechungsindex und dem n_e -Brechungsindex uniaxialer Kristalle liegt.⁵⁴

Alle optisch biaxialen Kristalle werden den Kristallsystemen „orthorhombisch, monoklin und triklin“ zugeordnet. Wie erwähnt liegen bei diesen Kristallsystemen zwei optische Achsen vor. Prinzipiell werden zur Charakterisierung des optischen Verhaltens der Kristalle dieser Systeme deshalb drei Brechungsindizes als Hauptwerte der Doppelbrechung angegeben, die man mit den Kürzeln n_x , n_y und n_z bezeichnet.⁵⁵ Tatsächlich wirksam und beobachtbar jedoch sind in jeder Lage eines biaxialen Kristalls natürlich nur die zwei Komponenten, die sich nach der Doppelbrechung des linear polarisierten Lichtes einstellen und in den Normalstellungen

⁵³ Bezeichnend für die Dunkelstellung eines Kristalls ist dessen Auslöschung, d.h. dessen Verschwinden sofern mit im 90° -Winkel gekreuzten Polarisationsfiltern gearbeitet wird. Der Effekt ist folgender: Das vom Polarisator linear polarisierte Licht durchdringt den (in Normalstellung befindlichen) Kristall ohne unpolarisiert zu werden. Denen darüber eingeschwenkten Analysator können diese Strahlen jedoch nicht passieren, da der Analysator alle Strahlung abblockt, die nicht seiner Durchlaßrichtung entspricht, denn diese Durchlaßrichtung liegt um einen Drehwinkel von genau 90° zur Schwingungsrichtung der Strahlen vor. Da kein Licht in den Zwischentubus gelangt, bleibt der Kristall dunkel, löscht also aus.

⁵⁴ Dies gilt genaugenommen nicht für jede Richtung, aus welcher ein einfallender Lichtstrahl kommt, bzw. jede Lage eines Kristalls auf dem Objektträger. Tatsächlich existiert der Spezialfall, daß einachsige anisotrope Kristalle keine Doppelbrechung, sondern isotropes Verhalten aufweisen. Die Betrachtungsrichtung (oder Einfallrichtung), in welcher keine Anisotropie vorliegt ist deckungsgleich mit der sogenannten optischen Kristallachse (nicht zu verwechseln mit den „Kristallografischen Achsen“) bei uniaxialen Kristallen. Ein beobachtbares isotropes Verhalten bei anisotropen Kristallen tritt nur im extremen Ausnahmefall ein, in der Regel sind die Kristalle so vorliegend, daß die Doppelbrechung wirksam ist.

⁵⁵ Weitere Erläuterungen hierzu und zum Modell der sogenannten „Indikatrix“ von Kristallen finden sich bei: A. Stuart und N.H. Hartshorne [1964], a.a.O., 101 ff.

erscheinen. Die Zahlenwerte der detektierbaren Brechungsindizes liegen zwischen n_x und n_y , wobei laut Definition stets gilt: $n_x < n_y$.

Bezüglich der in der Literatur angegebenen Zahlenangaben der Brechungsindizes eines Kristalls ist herauszustellen, daß hierbei stets die maximal möglichen Indizes bezeichnet sind. Der Zahlenwert der oben erläuterten Doppelbrechung ergibt sich direkt aus der Differenz von Maximalwert und Minimalwert der Brechungsindizes eines Kristalls.

Die Tatsache, daß bei uniaxialen Kristallen statt des n_E - Wertes im Regelfall ein abweichender n_E' - Wert vorliegt und bei biaxialen Kristallen Brechungsindizes auftreten, die zwischen den ausgewiesenen n_x und n_a -Werten liegen, bedeutet praktisch, daß je nach Lage eines Kristalls auf dem Objektträger in den Normalstellungen unterschiedliche Brechungsindizes vorliegen (mit Ausnahme des n_O -Brechungsindex uniaxialer Kristalle). Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sei ein Beispiel genannt:

- Calcit (uniaxial) werden die Brechungsindizes $n_O = 1.658$ und $n_E = 1.486$ zugeordnet. Die Doppelbrechung ist mit $\Delta = 0.172$ anzugeben. Der Index 1.658 ist in einer der beiden Normalstellungen, unabhängig von der Lage des Kristalls immer nachzuweisen. Zugleich wirkt z.B. ein zweiter Index n_E' mit 1.5. Wird der Kristall zu einer Seite umgekippt, mag neben $n_O = 1.658$ in der zweiten Normalstellung nun n_E' mit 1.55 festzustellen sein. Auch die Werte der Doppelbrechung variieren entsprechend, da mit $n\Delta = 0.172$ ebenfalls der Maximalwert gekennzeichnet ist.⁵⁶

Die Abschätzung von Brechungsindizes bei Kristallen auf dem Wege der Immersionsmethode:

Das Prinzip der Immersionsmethode basiert auf dem Vergleich des bekannten Brechungsindex eines Immersionsmittels mit den unbekanntem Brechungsindizes eines zu identifizierenden Salzkristalls. Ein weiterer Aspekt der Immersionsmethode ist die Verwendung mehrerer Immersionsmedien, die unterschiedliche n_D -Werte aufweisen. Die im Rahmen der Diplomarbeit auf ausgewählte Salzphasen abgestimmte Immersionsmethode ermöglicht in diesem Sinne, Brechungsindizes von Salzen durch die Nutzung bestimmter Einbettungsmedien indirekt zu bestimmen.

Die eigentliche Messung und Zuweisung der Brechungsindizes eines Salzes erfolgt auf der Basis der Beobachtung und Deutung von vier am Polarisationsmikroskop auftretenden Phänomenen:

⁵⁶ Die Konsequenzen dieses Sachverhaltes für die Indexbestimmung eines Kristalls werden weiter unten diskutiert.

1. Relief

Je größer der Unterschied der Brechungsindizes zweier verschiedener Medien, desto höher ist der Lichtanteil des einfallenden Strahles, der an der Medium 1-Medium 2-Grenze reflektiert wird.⁵⁷ Betrachtet man (von oben) einen (von unten) durchstrahlten Partikel, der immigriert vorliegt, so zeichnen sich auf Grund von Reflexion deutliche Partikelgrenzen ab, vor allem dann, wenn eine große Differenz der Brechungsindizes Partikel und Medium vorliegt. Dieses Phänomen wird als Reliefbildung bezeichnet. Die Qualität des Reliefs eines Partikels wird der Ausprägung entsprechend als „kleines Relief“ (Differenz ca. 0.00-0.04), „mittleres Relief“ (Differenz ca. 0.04-0.12) und „starkes Relief“ (Differenz >0.12) charakterisiert.⁵⁸

2. Reliefwechsel

Doppelbrechende Kristalle weisen in jeder Betrachtungsrichtung zwei unterschiedliche Brechungsindizes auf, die beim Drehen des Kristalls auf dem Rotationstisch des Polarisationsmikroskopes in die Normalstellung erfassbar werden. Da bei der Rotation somit stets zwei unterschiedliche Indizes nacheinander durchlaufen werden, ändert sich die Differenz zwischen dem Brechungsindex des Einbettmittels und denen des Kristalls mit der Folge eines sichtbaren Reliefwechsels.

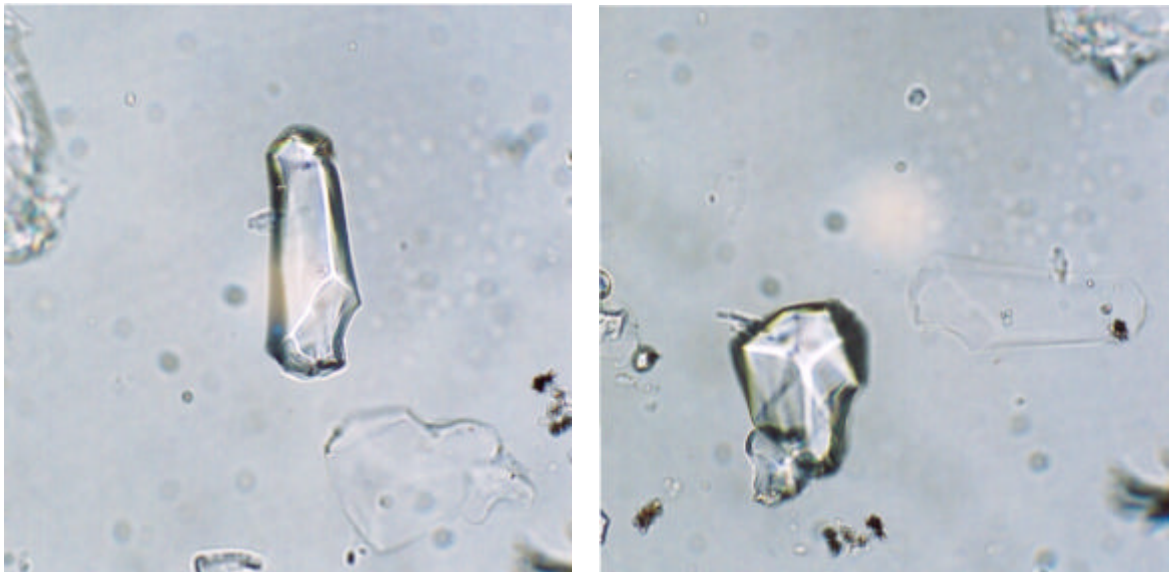


Abbildung 7a und 7b - Bildbeispiel Reliefwechsel. Je nach Drehposition der immigrierten Salzkristalle und nach wirksamen Brechungsindex weisen sie ein hohes Relief auf, oder sie verschwinden nahezu im Immersionsmittel. Die unteren Bildkanten entsprechen ca. 0,5 mm.

⁵⁷ Detailliertere Angaben zum Phänomen der Reflexion finden sich bei: Franz Bader und Friedrich Dorn, „Physik-Mittelstufe“, Hannover 1980, S. 208 ff.

⁵⁸ Diese Einteilung leistet Stefan Wulfert [1999], a.a.O., S. 314.

Bezüglich des Reliefs ist also zusammenzufassen:

- Die Ausprägung des Reliefs eines Kristalls kennzeichnet die Differenz der Brechungsindizes zwischen Immersionsmittel auf der einen Seite und dem Index, bzw. den Indizes eines Kristalls auf der anderen Seite.
- Ein ausgeprägter Wechsel im Relief eines Kristalls bei der Drehung des Rotationstisches (in polarisiertem Licht) kennzeichnet eine Differenz der beiden Brechungsindizes eines doppelbrechenden Kristalls (also die Doppelbrechung).

3. Becke-Linie

Auf dem Wege des sogenannten “Becke-Linien-Test” kann bestimmt werden, ob die Brechungsindizes eines Partikels über oder unter dem bekannten Index eines bestimmten Immersionsmedium liegen. Als “Beckesche Lichtlinie” wird der auffällig helle Lichtsaum bezeichnet, der sich bei korrekt eingestellter ↗Köhler’schen Beleuchtung nach dem Schließen der Aperturblende des Mikroskops entlang des Umrisses eines fokussierten Partikels ergibt. Dieser helle Lichtsaum tritt zusätzlich zum Relief auf.



Abbildung 8 - Beckesche Lichtlinie an längliche Kaliumnitratkristallen. Die untere Bildkante entspricht ca. 0,5 mm.

Die naturwissenschaftliche Erklärung zur Bildung der Becke-Linie basiert auf den bereits erläuterten Gesetzmäßigkeiten der Lichtbrechung. Davon ausgehend, daß immernierte Partikel im Regelfall keine vertikalen, sondern abgeschrägte Kanten aufweisen, können die nachstehenden Fallbeispiele die Bildung der Becke-Linie veranschaulichen:

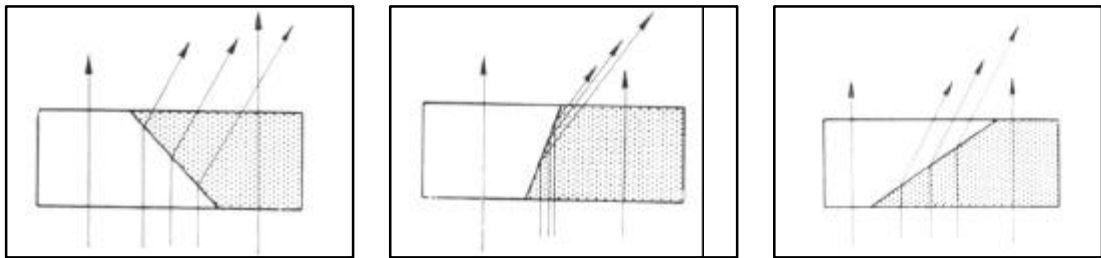


Abbildung 9 – Schematische Darstellung der Bildung der Becke-Linie. Parallele einfallende Lichtstrahlen durchdringen ein Präparat von unten. Ein Partikel mit höherem Brechungsindex als das ihn umgebene Medium ist grau schraffiert.

1. Fall (a)

Im Fall a überlagert der höher brechende Partikel das Immersionsmedium. Dem Gesetz der Lichtbrechung folgeleidend, werden die Lichtstrahlen im optisch dichteren Medium zur Normalen hin (also nach innen) gebrochen, was zu einer Aufhellung im Randbereich des Partikels führt.

2. Fall (b)

Aufgrund der fast senkrechten Partikelkante, die in diesem Fall vom Immersionsmedium überlappt wird, ist für die einfallenden Lichtstrahlen der kritische Winkel und somit die Bedingung der Totalreflexion erfüllt (vgl. S.28). Als Folge kommt es im Sinne der Skizze zur Bündelung von Lichtstrahlen im Partikelrandbereich.

3. Fall (c)

Die flache Neigung im Fall (c) erfüllt die Bedingungen zur Totalreflexion nicht. Beim Übergang paralleler Lichtstrahlen von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium erfolgt eine Brechung von der Flächennormale weg, was wiederum zu einer Bündelung von Lichtstrahlen im Randbereich führt.

Den obigen Erläuterungen ist hinzuzufügen, das eine Bündelung von Lichtstrahlen mit gleichem Effekt (der Ausbildung der Lichtlinie) natürlich auch eintritt, wenn die optische Dichte des Immersionsmedium größer ist, als die des Partikels. Das entschiedene Phänomen, welches die Aussage zuläßt, ob die Partikelindizes über dem des Immersionsmittels liegen oder ob sie niedriger sind, ist die Wanderung der Beckeschen Lichtlinie beim Defokussieren durch die kleinstmögliche Erhöhung der Distanz zwischen Objekt und Objektiv. Die Bewegung der Lichtlinie erfolgt stets in Richtung des höher brechenden Medium. Die Ursache dieses Verhaltens ist links verdeutlicht.

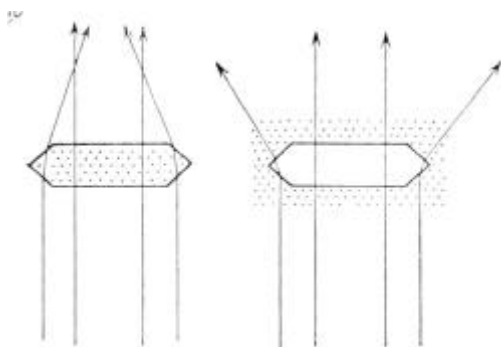


Abbildung 10 – In den Fällen (a- links) und (b) ist jeweils ein Partikel in abstrahierter, linsenförmiger Ausbildung im Schnitt wiedergegeben. Grau schraffiert ist das optisch dichtere Material. Im Partikelrandbereich kommt es zur Bildung einer hellen Lichtlinie. Sobald der Abstand zwischen Objekt und Objektiv erhöht wird, findet eine

Bewegung der Lichtlinie in genau die Richtung statt, in welche die ursprünglich parallelen Lichtstrahlen umorientiert (gebrochen) werden. Bei Fall (a), welcher den drei Beispielen in Abb. 9 entspricht, wandert die Lichtlinie ins Partikelinnere. Nach außen bewegt sich die Linie im Falle (b).

Das Verfahren zur vergleichenden Indexbestimmung ermöglicht eine Differenzierung von Indexunterschieden bis minimal ca. 0.001 Einheiten, es ist also prinzipiell eine sehr sensible Untersuchungsmethode mit einer Genauigkeit von ± 0.001 .

4. Schroeder van der Kolk-Schatten

Eine weitere Verfahrensweise zur vergleichenden Indexbestimmung immersierter Partikel ist die Anwendung des sogenannten "Schroeder van der Kolk'sche Kriterium". Anstelle der parallelen und nicht beeinflussten Lichtführung im Mikroskoptubus beim Becke-Linien-Test, wird zur Erzeugung des "Schroeder van der Kolk-Schattens" die Lichtführung manipuliert. Eine einseitig abgeschwächte Lichtführung, welche die Partikel in schrägem Einfallswinkel durchdringt, kann herbeigeführt werden, wenn man seitlich zwischen Objektiv und Okular ein Hindernis einschiebt.

Aus beiden Manipulationen resultiert der Effekt einer deutlichen, am Partikel einseitig auftretenden Schattenbildung immer dann, wenn eine Differenz der Brechungsindizes von Partikel und Medium vorliegt. Entscheidend ist hierbei, daß sich der Schattenwurf im Falle eines höheren Brechungsindex des Partikels nur auf einer Partikelhälfte niederschlägt und vice versa. Es gilt: Ist der Brechungsindex des Partikels größer, als der des Einbettmedium, so liegt der entstandene Schatten auf der Partikelseite, von welcher das Hindernis in den Strahlengang eingebracht wurde.

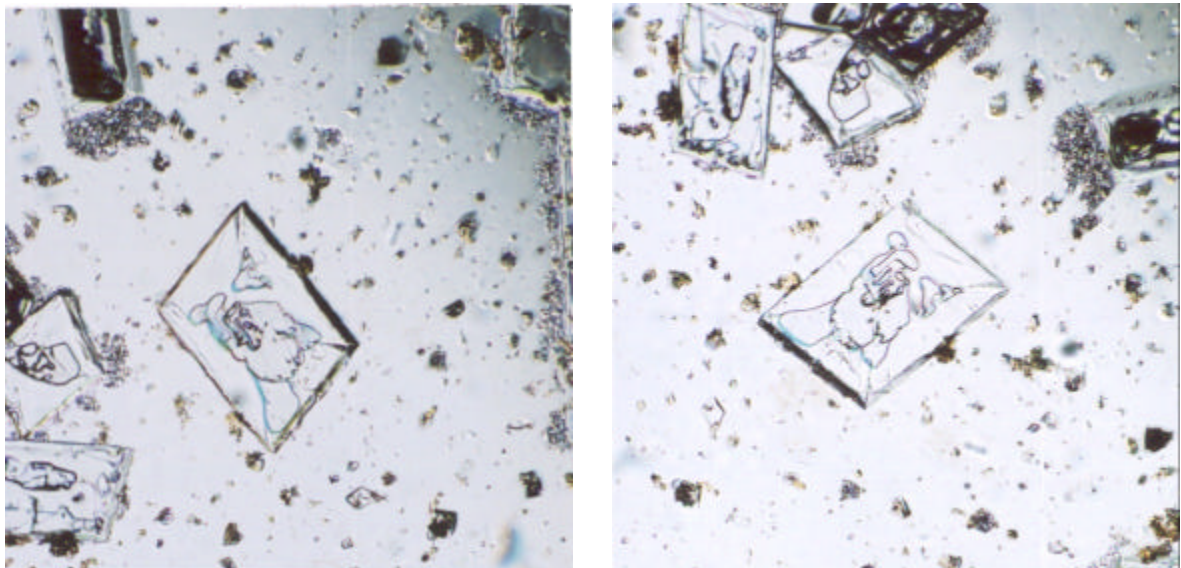


Abbildung 11a und 11b – Bildbeispiel für sich abzeichnenden Schroeder-van der Kolk-Schatten an Nitroalkalitrkristallen. Der einfallende Schatten kommt jeweils von oben rechts. In Fall a) erscheint die dem Schatten zugewandte Seite dunkel, in Fall b) ist es die gegenüberliegende Seite.

Die naturwissenschaftliche Erklärung für das Phänomen einer einseitigen Schattenbildung im Falle der beschriebenen Manipulation der Beleuchtung am Mikroskop fußt wiederum auf den Gesetzmäßigkeiten der Lichtbrechung und der Totalreflexion.⁵⁹

Auswahl von Immersionsmedien zur Bestimmung der Brechungsindizes:

Die Zuweisung des Brechungsindex isotroper, bzw. der Brechungsindizes anisotroper Salze erfolgt, wie erläutert, indirekt durch den Vergleich mit dem bekannten Index eines bestimmten Immersionsmittels. Mit Hilfe der aufgezeigten Methoden (Becke-Linien-Test und Schroeder van der Kolk-Kriterium) ist es möglich, die Indizes einer zu untersuchenden Substanz als (im Vergleich zum Immersionsmittel) höher- oder tieferbrechend zu bestimmen. Für den Fall, daß sich der Brechungswert eines Immersionsmittels mit einem Partikelindex deckt, tritt beim Einschwenken des Partikels in die Normalstellung kein Relief auf. Ist der Partikel zudem transparent (wie die meisten Salze), so verschwinden die Konturen gänzlich und der Partikel ist kaum mehr zu erkennen.

Die Differenz der Brechungsindizes des Partikels zum Index des Immersionsmittels kann über die Stärke des Reliefs und (mit viel Seherfahrung) auch über die Schnelligkeit der Bewegung der Becke-Linie beim geringfügigem Defokussieren lediglich grob beurteilt werden. Für eine genauere Bestimmung ist es möglich, nacheinander Immersionsmittel mit jeweils unterschiedlichem Index zu nutzen, in welche stets Kleinstmengen einer Materialprobe immigriert werden. Erweisen sich beispielsweise beide Indizes eines Kristalls x , eingebettet in Zeiss-Standard Immersionsöl mit einem Brechungsindex $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1.518$ als tieferbrechend, so sind in einem zweiten Untersuchungsschritt die Kristallindizes in einem Immersionsmittel mit niedrigerem Index zu überprüfen, z.B. mittels wasserfreiem Glyzerin mit $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1.49$. Liegen nun beide Kristallindizes über dem des Glyzerins, dann muß der doppelbrechende Kristall Brechungsindizes aufweisen, die zwischen 1.49 und 1.518 liegen. Es ist einleuchtend, daß man sich auf diese Weise den Kristallindizes annähert, und mit jedem Zuweisungsschritt aus einer größeren Ausgangsmenge existierender Salzphasen einige Salze ausgegrenzt werden können. Für die Arbeit mit der Immersionsmethode müssen unterschiedliche Immersionsmittel mit einer Reihe von Brechungsindizes verfügbar sein. Bei der Salzanalyse haben die Immersionsmittel folgende prinzipielle Anforderungen zu erfüllen:

- Für die Salzanalyse ist es notwendig, den Brechungsindex eines Medium mit einer Genauigkeit von ± 0.05 zu kennen und zu gewährleisten.
- Aus der Genauigkeitsanforderung resultiert, daß hygroskopische Immersionsmedien (wie z.B. Glycerin) oder Medienmischungen mit unterschiedlich flüchtigen Anteilen nur verwendet werden können, wenn eine Kontrolle des Brechungsindex mittels Refraktometer möglich ist.
- Die Immersionsmittel dürfen die Salzphasen möglichst gar nicht- und wenn, dann nur in geringstem Maße anlösen. Somit scheidet alle wasserhaltigen Medien aus.

⁵⁹ Auf Schemazeichnungen wird an dieser Stelle verzichtet, Darstellungen, die im Prinzip der Abbildung 6 gleichen finden sich bei: Clyde W. Mason, a.a.O., S. 313ff.

- Die Immersionsmittel müssen transparent und untoxisch sein und dürfen nicht mit Salzen reagieren.
- Sofern Lösungsmittel als Immersionsmittel verwendet werden, dürfen sie sich nicht zu schnell verflüchtigen (die Verdunstungszahl sollte > 10 sein, der Dampfdruck < 100 hPa betragen).

Brechungsindex [n_D 20°C]	Immersionsmedium (flüchtig)	Immersionsmedium (nicht flüchtig)	Bemerkungen
1.32	Methanol		Bezug: Merck, Okt. 2000 Löst bestimmte Salze.
1.35	Aceton		Bezug: Merck, Okt. 2000 Für mikroskopische Zwecke etwas zu leicht flüchtig.
1.36	Ethanol (absolut)		Bezug: Roth 1999; Index mit Refraktometer gemessen Löst bestimmte Salze
1.38	Propanol		Bezug: Roth 1999; Index mit Refraktometer gemessen
1.388	n-Heptan		Bezug: Merck, Okt. 2000
1.399	n-Butanol		Bezug: Roth 1999; Index mit Refraktometer gemessen
1,41	n-Amylalkohol		Bezug: Merck, Okt. 2000
1.428	Petroleum		Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen
1.446	Chloroform		Bezug: Merck, Okt. 2000
1.45	Kerosin		Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen
1.455		Glyzerin	Bezug: Roth 1999; Index mit Refraktometer gemessen Löst bestimmte Salze
1.46		Walnußöl	Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen
1.465		Rizinusöl	Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen
1.47	Terpentinöl		Doppelt rektifiziert, Index mit Refraktometer gemessen
1.474		Glyzerin (wasserfrei)	Bezug: Merck, Okt. 2000
1.491	Toluol		Bezug: Merck, Okt. 2000
1.505	o-Xylol		Bezug: Merck, Okt. 2000
1.513	Iodoethan	-	Bezug: Merck, Okt. 2000 Für mikroskopische Zwecke etwas zu leicht flüchtig.
1.516-1.518	-	Standard-Immersionsöl Zeiss	-
1.53	-	Nelkenöl	Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen
1.55	-	Anisöl	Apothekenprodukt, Index mit Refraktometer gemessen

Tabelle 5 – Liste verfügbarer Einschlußmedien für die Immersionsmethode.

Praktische Hinweise zum Vorgehen bei der Bestimmung der Brechungsindizes von Salzkristallen:

Eine wichtige technische Voraussetzung zur Indexbestimmung ist in erster Linie die korrekte Einstellung der Beleuchtungsverhältnisse am Mikroskop, d.h. die Einstellung der Köhlerschen

Beleuchtung. Die schematische Darstellung in Abb. 12 verdeutlicht den Ablauf der Bestimmung der Brechungsindizes von Salzkristallen.

Ausgangspunkt ist das Vorliegen eines nutzbaren Präparates nach erfolgter Präparation des Probenmaterials. Die wesentlichen Anforderungen an das Präparat, die vor dem Beginn der polarisationsmikroskopischen Analyse erfüllt sein müssen, sind in dem ersten großen Kasten im Ablaufschema formuliert. Bei der Immersion des Untersuchungsmaterials ist darauf zu achten, daß es nicht zu Lufteinschlüssen kommt. Das Deckglas sollte aus diesem Grunde vorsichtig von einer Seite beginnend auf die immigrierten Kristalle gelegt werden (es ist logisch, daß bei rekristallisiertem Material keine Feuchttropfen mehr vorhanden sein dürfen). Anschließend wird die beschriebene Untersuchung dem unteren Ablaufschema entsprechend durchgeführt.

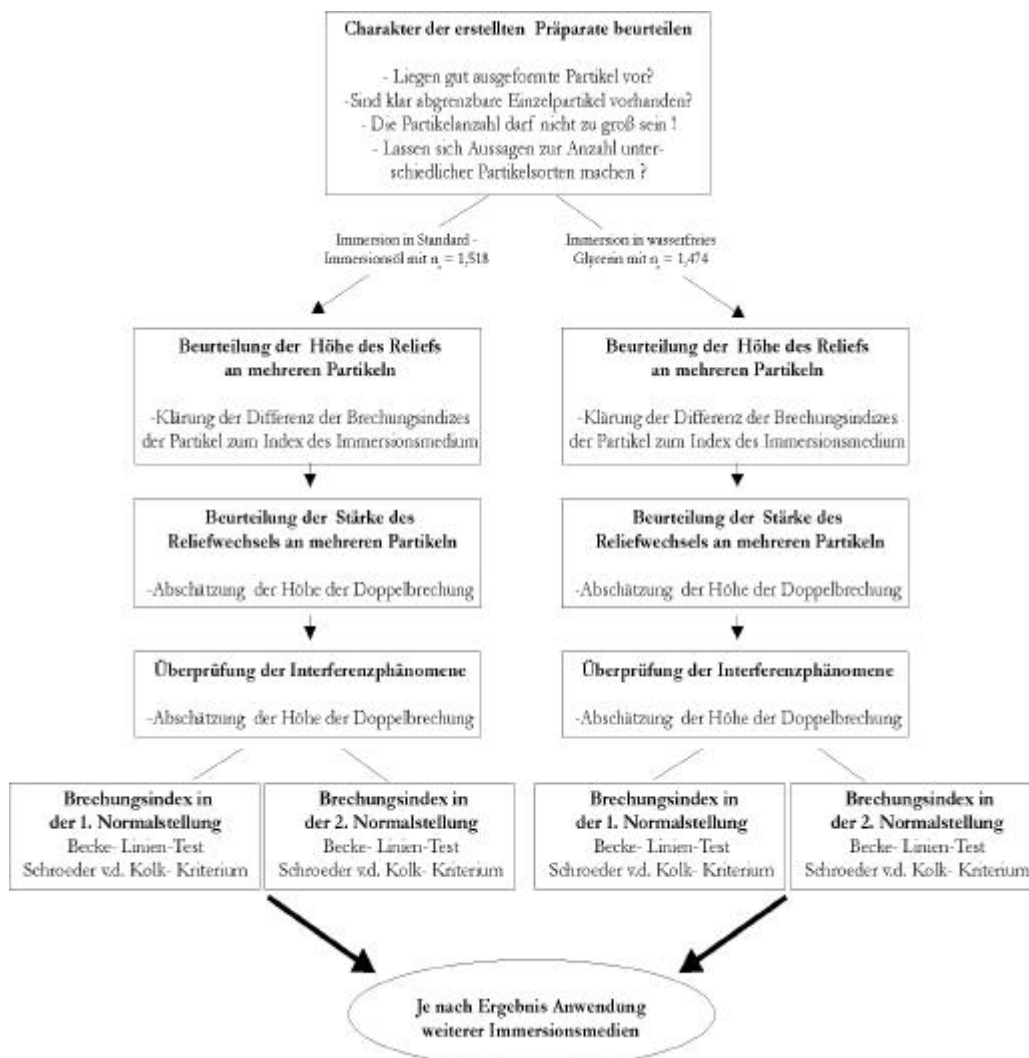


Abbildung 12 – Ablaufschema der Messung der Brechungsindizes.

Bei der Auflistung verwendbarer Immersionsmedien in Tab.5 sind in zwei Spalten flüchtige Lösungsmittel und nicht flüchtige Öle separat aufgeführt. Der Vorteil der Verwendung rückstandlos flüchtiger Lösungsmittel bei der Anwendung der Immersionsmethode liegt darin, daß es an einem Präparat, im Prinzip sogar an ausgewählten Einzelpartikeln möglich ist, nacheinander verschiedene Medien einzusetzen. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß je nach Flüchtigkeit des Lösemittels rasches Arbeiten erforderlich ist.

Zur Bestimmung der Brechungsindizes werden die zwei dargestellten Methoden angewendet. In der Kombination ergänzen sich der Becke-Linien-Test und die Überprüfung des Schroeder van der Kolk Schatten sehr sinnvoll. Für die sichere Ausführung der Tests bei Salzkristallen gilt:

- Die Partikel müssen isoliert und allseitig vom Immersionsmedium umschlossen vorliegen.
- Die Partikel sollten für den Becke-Linien-Test eine bestimmte Größe und eine Dicke von 2-100µm aufweisen. Sofern diese Bedingungen nicht erfüllt sind, kann mit der Überprüfung des Schroeder van der Kolk Schattens eine Zuweisung vorgenommen werden.
- Beim Becke-Linien-Test ist die Aperturblende zu schließen, und man verwendet mittlere Vergrößerungen (max. 40x-Objektiv). Bei der Überprüfung des Schroeder van der Kolk Schattens wird die Aperturblende etwas geöffnet. Kleine bis mittlere Vergrößerungen sind anwendbar.
- Der Becke-Linien-Test erweist sich als besonders deutlich, wenn die Differenz der Brechungsindizes im Bereich 0.05-0.1 Einheiten liegt. Indexunterschiede, die geringer als 0.05 Einheiten betragen, können mittels Überprüfung des Schroeder van der Kolk Schattens geklärt werden (z.B. beim Gipsnachweis).
- Wann immer eine sogenannte „falsche Becke-Linie“ auftritt, oder sich zwei in der Intensität vergleichbare Becke-Linien zeigen, ist die Bestimmung anhand des Schroeder van der Kolk Schattens durchzuführen.⁶⁰
- Das Defokussieren beim Becke-Linien-Test muß langsam und mit kleinstmöglichem Hub erfolgen.

Der Literatur sind zwei Merksätze zu entnehmen, die eine Bestimmung erleichtern mögen:

Durch Erhöhen des Abstandes zwischen Objekt und Objektiv wandert die **h**elle Beckesche Lichtlinie in das **h**öher brechende Medium (sog. **hhh**-Regel).

Liegt der Schroeder van der **K**olk-Schatten auf der **g**egenüberliegenden Seite des in den Zwischentubus eingeführten Hindernisses, dann ist der Partikelindex **k**leiner, als der Medienindex (sog. **kgk**-Regel).

⁶⁰ Unter der falschen Becke-Linie ist ein weiterer Lichtsaum zu verstehen, welcher bei einer bestimmten Kristallgeometrie gebildet werden kann. Häufig bewegt sich diese Linie beim Defokussieren in genau die gegenläufige Richtung, wie andere Lichtlinien.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Bei der Bestimmung der Brechungsindizes anisotroper Kristalle ist man mit einem grundlegenden Problem konfrontiert. Ein Kristall wird stets in einer determinierten Lage auf dem Objektträger durchstrahlt und betrachtet. In dieser Lage weist er zwei Brechungsindizes und eine bestimmte Doppelbrechung auf, die in der Regel nicht den Maximalwerten der Brechungsindizes und der Doppelbrechung entsprechen und zudem nur in der einen Lage anzutreffen sind, in welcher der Kristall ausgerichtet ist. Andere Kristalle derselben Partikelsorten (mit gleichen maximalen Brechungsindizes und gleicher Doppelbrechung) werden, was der Regelfall ist, anders ausgerichtet sein und somit andere Werte aufweisen. Bis auf den n_o - Brechungsindex uniaxialer Kristalle hat man es also mit variierenden Indizes zu tun, die den für die Zuweisung wichtigen Hauptwerten nicht gleichen. Um diese Problematik angehen zu können, ist es zunächst wichtig sich vor Augen zu führen, daß zwar variierende, gleichwohl nur innerhalb einer bestimmten Spanne wechselnde Werte bei jeder Salzphase auftreten können. Demgemäß wird ein Gipskristall mit den Indizes $n_x=1.521$; $n_y=1.523$, $n_z=1.530$ kaum die extremen Hauptwerte $n_x=1.521$ und $n_z=1.530$ zeigen, vielmehr wird man stets Brechungsindizes antreffen, die irgendwo dazwischen liegen. Entscheidend ist aber, daß kein Brechungsindex meßbar ist, der kleiner als $n_x=1.521$ und größer als $n_z=1.530$ ist und niemals eine Doppelbrechung größer als 0.009 auftritt. Das Gleiche gilt natürlich auch für stark doppelbrechende Kristalle, wie z. B. Kaliumnitrat mit $n_x=1.335$; $n_y=1.505$; $n_z=1.506$, wo die mögliche Wertespanne von $n_x=1.335$ und $n_z=1.506$ begrenzt wird, d.h. Kaliumnitratkristalle können niemals einen Brechungsindex aufweisen, welcher über 1.506 liegt.

Aus dieser Überlegung ergibt sich folgerichtig, daß zunächst im Sinne des Ausschlußprinzips vorgegangen werden muß. Praktisch bedeutet dies, daß beide Brechungsindizes möglichst vieler gut ausgebildeter Kristalle eines Präparates bei der Indexmessung mit dem ersten Immersionsmittel mit $n_D = 1.518$ begutachtet werden und sich für jeden einzelnen Partikel stets die drei Möglichkeiten ergeben:

- Beide Indizes liegen unter 1.518
- Beide Indizes liegen über 1.518
- Ein Index liegt unter, ein Index über 1.518.

Es ist naheliegend, daß man zur Zwecke Identifikation eines Salzes eine bestimmte Ausgangsmenge von unterschiedlichen Salzphasen (in der Diplomarbeit wurden 44 berücksichtigt) in analoger Weise in drei Gruppen untergliedert und somit für den einzelnen Kristall bereits eine Vielzahl von Salzarten ausschließen, bzw. die Anzahl möglicher Salzphasen eingrenzen kann. Faktisch ergibt die Einteilung der zugrundeliegenden Ausgangsmenge von 44 Salzen drei Gruppen mit:

- 31 in Frage kommende Salze für den Fall, daß beide Indizes unter 1.518 liegen
- 22 in Frage kommende Salze für den Fall, daß beide Indizes über 1.518 liegen

- 16 in Frage kommende Salze für den Fall, daß ein Brechungsindex über und ein Index unter 1.518 ist.⁶¹

Der Aussagewert des Verfahrens liegt somit zum einen darin, daß eine eindeutige Klassifizierung eines Einzelkristalls in bestimmte Gruppen möglich ist. Zudem erhält man Informationen zur Anzahl der unterschiedlichen, vorliegenden Kristallsorten des Probematerials. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß eine einzige Partikelsorte in zwei Gruppen auftritt, beispielsweise Trona mit den Indizes $n_x=1.412$; $n_y=1.492$; $n_z=1.540$. Liegen nun mehrere Salze in einer Probe vor, die, wie Trona in unterschiedlichen Gruppen auftreten, würde die Interpretationsmöglichkeiten schnell sehr gering werden. Zu bedenken ist allerdings, daß der dargestellte Untersuchungsschritt keinesfalls isoliert, sondern vielmehr eingebettet in den gesamten Methodensatz anzuwenden ist, und insbesondere mit der Analyse der Interferenzfarben zur Bestimmung der Doppelbrechung in Verbindung steht, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

g) Analyse der Interferenzfarben zur Bestimmung der Doppelbrechung:

Nach der Bestimmung der Brechungsindizes von Salzkristallen und der Bewertung der Intensität eines auftretenden Reliefwechsels bei der Rotation des Mikroskoptisches kann bereits auf das Maß der Doppelbrechung geschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit, die vorliegende Doppelbrechung eines Kristalls zahlenmäßig zu verifizieren, besteht in der Auswertung von Interferenzfarben.

Erläuterungen zur Entstehung von Interferenzphänomenen im Polarisationsmikroskop:

Die Darstellung des allgemein bekannten Phänomes der "Interferenzfarberscheinung" soll der Deutlichkeit halber in zwei Schritten erfolgen. Zunächst sei die Ursache und das Resultat von Interferenz am Beispiel der Strahlung einer Wellenlänge erläutert.

Interferenz basiert auf der Verstärkung oder der Abschwächung der Amplitude (d.h. der Intensität) einer Lichtwelle als Folge einer Überlagerung (zeit-) versetzter Ausgangslichtwellen. Die nachstehenden Abbildungen verdeutlichen diesen Vorgang. Es zeigt sich, daß nur Wellen mit gleicher Wellenlänge im Sinne der Interferenz wechselwirken können und es, je nach der Größe der Phasenverschiebung, zu einer erhöhten Amplitude (also verstärkter Intensität) oder einer Verminderung derselben kommt.

⁶¹ Vergleiche S. 60

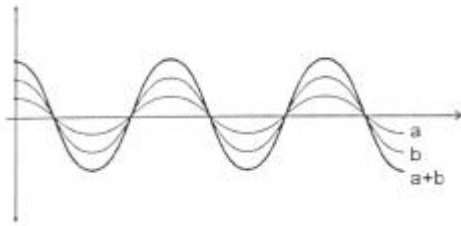


Abbildung 13 – Bildbeispiel für verstärkende (konstruktive) Interferenz.

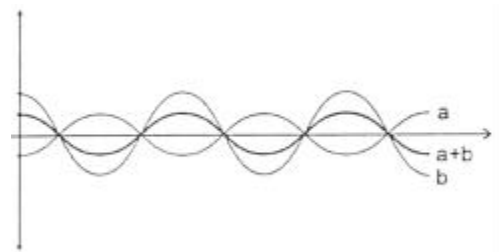


Abbildung 14 – Bildbeispiel für destruktive Interferenz.

Damit überhaupt Interferenzphänomene entstehen, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. So können Interferenzfarben nur zwischen Wellen auftreten, die der gleichen Lichtquelle entstammen und in einem einheitlichen Wellenzug emittiert werden (d.h. räumliche und zeitliche Kohärenz aufweisen). Beim Polarisationsmikroskop ist diese Bedingung erfüllt.

Desweiteren muß eine einheitliche Schwingungsrichtung im Raum vorliegen. Dies wird im Polarisationsmikroskop zunächst am Polarisator (der unterhalb einer Kristallprobe situiert ist) geleistet, welcher die einfallende Lichtstrahlung in eine Schwingungsrichtung unpolarisiert. Zur bezeichneten Phasenverschiebung kommt es im doppelbrechenden Kristall (sofern er sich nicht in einer der Normalstellungen befindet). Jede Lichtwelle des einfallenden, linear polarisierten Lichtstrahles wird im Kristall in unterschiedliche Komponenten zerlegt. Diese durchlaufen den Kristall (senkrecht zueinander schwingend) entsprechend der verschiedenen optischen Dichten unterschiedlich schnell. Im sogenannten Analysator (oberhalb des doppelbrechenden Probekristalls) kommt es dann zur Rekombination der senkrecht- und phasenverschoben schwingenden Lichtwellen, d.h. die Lichtwellen werden wieder in eine gemeinsame Schwingungsebene gebracht. Die Phasenverschiebung der nunmehr in einheitlicher Raumrichtung schwingenden Lichtwellen führt zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, wie in Abb.13 und Abb.14 dargestellt.

Wann immer nun Lichtstrahlung, die dem Spektrum des Tageslichtes entspricht (also diverse Wellenlängenanteile aufweist), einen Kristall (einer einheitlichen Dicke) mit beliebiger Doppelbrechung durchläuft und durch die geschilderte Anwendung von Polarisationsfiltern zur Interferenz gelangt, werden spezifische Wellenlängenanteile der Ausgangsspektrums infolge destruktiver Interferenz abgeschwächt, andere Anteile durch konstruktive Interferenz verstärkt. Als Resultat wird eine ganz bestimmte Farbigkeit erzeugt. Es entstehen die beobachtbaren Interferenzfarben und unter Umständen eine ganz bestimmte Farbigkeit oder Farbsequenz, die aus dem Ausgangslicht (Tageslichtspektrum) generiert wurde.⁶²

⁶² Vereinbarungsgemäß sind Polarisationsmikroskope mit Beleuchtungsapparaturen ausgestattet, die Strahlung im Spektrum des Tageslichtes erzeugen.

Zur Beziehung von Interferenzfarben, Gangunterschied, Kristalldicke und Doppelbrechung:

In den Interferenzfarben, die am Polarisationsmikroskop erzeugt werden können, ist aufgrund der dargestellten Zusammenhänge die Doppelbrechung einer kristallinen Substanz codiert. Zur Darstellung der Beziehung von Interferenzfarbigkeit und Doppelbrechung muß der Begriff des Gangunterschiedes eingeführt und eine entscheidende Einflußgröße, die Partikeldicke, berücksichtigt werden.

Die Phasenverschiebung zweier Lichtwellen zueinander, die nach der Rekombination konstruktiv oder destruktiv interferieren, wird im sogenannten Gangunterschied [Π] ausgedrückt.⁶³ Initiert wird die Phasenverschiebung durch die unterschiedlichen optischen Dichten, die in den beiden Hauptschwingungsebenen eines anisotropen Kristalls vorliegen. Die Größe des Gangunterschiedes hängt nun davon ab, wie lange die Wellen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten einen Kristall durchlaufen. Je länger der Geschwindigkeitsunterschied wirksam ist, d.h. je dicker ein Kristall ist, desto stärker driften die Wellenphasen auseinander und desto größer wird der Gangunterschied. Hieraus ergibt sich die Abhängigkeit des Gangunterschiedes zur Kristalldicke und der Doppelbrechung, was in der nachstehenden Formel zum Ausdruck kommt:

Gangunterschied= Π , Partikeldicke= d ,
Brechungsindizes n_1 und n_2
(Doppelbrechung).

$$\Pi = d \cdot (n_1 - n_2)$$

Gleichung 3 – Beziehung des Gangunterschiedes zur Dicke und zur Doppelbrechung eines Kristalls.

Liegt ein Kristall mit uneinheitlicher Dicke vor (man stelle sich einen Keil mit gleichmäßiger Steigung vor), dann variiert analog zur Dicke der wirksame Gangunterschied und damit die Interferenzfarbigkeit - es ergibt sich eine bestimmte Sequenz von Spektralfarben.⁶⁴ Diese Farbsequenz ist in der sogenannten Michel-Lévy-Karte wiedergegeben (siehe Seite 137). Weist ein Kristall also nach Doppelbrechung und Interferenz eine bestimmte Interferenzfarbe- oder Farbsequenz auf, so kann diese in der Michel- Lévy-Karte exakt nachvollzogen werden. In der Farbkarte ist jedem Farbwert der zugehörige Gangunterschied zugeordnet. Auf diese Weise ist es möglich, den sichtbaren Eindruck der Interferenzphänomene auf den Zahlenwert des wirksamen Gangunterschiedes zu übertragen. Durch die Einbeziehung der (zu messenden) Partikeldicke ist die Beziehungskette "Interferenzfarbe-Gangunterschied-Partikeldicke-Doppelbrechung" geschlossen.

Hinweise zur Dickenbestimmung eines Kristalls:

Die bei der Analyse der Interferenzfarben wichtige Größe, die Kristalldicke, läßt sich am Mikroskop mit einer Genauigkeit bestimmen, die im Rahmen des ausgearbeiteten Analyseanges zur Salzphasenbestimmung ausreicht (ca. $\pm 5\mu\text{m}$). Das Meßprinzip basiert auf der Möglichkeit,

⁶³ Das Zeichen Π ist die griechische Majuskel von π (Pi).

⁶⁴ Diese Farbsequenz bezeichnet man als Newton-Serie.

einen Partikel auf dem Objektträger sowohl auf seinen höchsten Punkt fokussieren zu können, wie auch die Objektträgerebene, worauf das Teilchen ruht, scharf einzustellen. Dabei verändert man den Hub durch Drehen des Feintriebes am Mikroskop. Die Hubdifferenz ist am skalierten Feintrieb abzulesen.

Sofern der Mikroskophersteller keine Angaben zur Größe des Hubs angibt, die einem Teilstrich der Skalierung entspricht, muß der Feintrieb kalibriert werden. Man plaziert hierfür ein Objekt mit definierter Dicke auf einen Objektträger (z.B. ein Deckgläschen, dessen Stärke zumeist 170µm mißt), fokussiert Ober- und Unterkante und bezieht die bekannte Dicke auf die Anzahl der Teilstriche, um die der Hub verändert wurde.

Zu berücksichtigen ist bei dem Verfahren der Dickenbestimmung von Kristallen die scheinbare Verminderung der Dicke von Körpern, die Eintritt, wenn diese in ein Medium immerniert sind, und sich darüber Luft befindet.⁶⁵ Luft weist einen niedrigeren Brechungsindex auf, als das Immersionsmedium. Gemäß den Brechungsgesetzen werden Lichtstrahlen dergestalt gebrochen, daß ein Partikel weniger dick erscheint, als er tatsächlich ist, und beim Fokussieren würde ein falscher Zahlenwert erhalten. Die Korrektur gestaltet sich simpel, da der gemessene Zahlenwert lediglich mit dem Brechungsindex des Immersionsmittels zu multiplizieren ist.

Beispiel:

Um die dargestellten Zusammenhänge bei der Messung der Doppelbrechung zu veranschaulichen, sei die Vorgehensweise an einem Beispiel aufgezeigt:

Der in Abbildung 15a wiedergegebene Salzkristall befindet sich bei gekreuzten Polarisatoren in Hellstellung.

- Die gut ablesbare Farbabfolge des Kristalls ist auf der Michel-Lévy Karte (siehe Farbkarte im Anhang) nachzuvollziehen. Der Farbkarte entsprechend zeigt sich zunächst Weiß, dann Hellgelb, Rot, Magenta, Violett und schließlich Blau bis Grünblau. Diesem höchsten Farbwert (Grünblau) ist ein Gangunterschied von ca. 700 nm zuzuordnen.
- Die Messung der Dicke des (in diesem Fall rekristallisierten) Partikels ergab am höchsten Punkt (wo das Grünblau auftritt) einen Hub von lediglich 3 Teilstrichen am Feintrieb des Mikroskops. Ein Teilstrich entspricht laut Hersteller genau 1µm. Dieser Wert ist mit dem Brechungsindex des Immersionsmedium (Standard-Immersionöl mit $n_D=1.516$) zu multiplizieren, er ergibt sich eine Partikeldicke an der bestimmten Stelle von 4,548 µm.
- Trägt man (unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Einheiten von Gangunterschied und Partikeldicke) die Beobachtungswerte in die Formel 3 ein, welche die Beziehung Gangunterschied- Dicke- Doppelbrechung ausdrückt, so erhält man (nach mehreren Umformulierungen) für die Doppelbrechung:

⁶⁵ Sofern man nicht mit einem Immersionsobjektiv (100 HI) arbeitet, ist zwischen dem Deckglas und der Frontlinse des Objektivs Luft.

$$\begin{aligned} 700 \text{ nm} &= 4,548 \mu\text{m} \cdot (n_1 - n_2) \\ 700 \text{ nm} &= 4548 \text{ nm} \cdot (n_1 - n_2) \\ \mathbf{(n_1 - n_2) &= 0.153} \end{aligned}$$

Zu einem vergleichbaren Ergebnis gelangt man, wenn anstelle der Formel die Hilfslinien der Farbkarte benutzt wird (Auswahl des Zahlenwertes für den Gangunterschied d auf der Abszisse, Anführen der ermittelten Partikeldicke entlang der Ordinate, aufsteigend der Diagonale folgen, die den entstehenden Schnittpunkt durchläuft, bis zum Ende derselben, wo ein Zahlenwert für die Doppelbrechung ablesbar wird).

Kompensatoren:

Wie der Michel-Lévy-Farbkarte abzulesen ist, treten alle Farbwerte von Gelb bis Grün wiederkehrend (in leicht abgeschwächter Farbintensität) auf. Dergestalt erscheint das erste Mal ein (dunkles) Rot bei einem Gangunterschied von 550 nm, etwas blasser kommt Rot bei 1100 nm wieder vor und tritt schließlich bei 1650 nm auf. Der erste Rotton bei 550 nm Gangunterschied wird mit Rot der 1. Ordnung oder Rot 1 benannt. Analog bezeichnet man den Farbwert bei 1100 nm Rot 2 usw. Die korrekte Zuweisung des Rottones, der sich in der Interferenzsequenz eines Salzkristalls zeigt, kann schwierig sein, wenn keine klare und gut ausgebildete Farbabfolge besteht. Desweiteren erscheinen im Bereich von ca. 30 bis 300 nm Gangunterschied kaum voneinander differenzierbare grauweiße Interferenzfarben. Der Gangunterschied ist mithin nicht präzise bestimmbar. Eine Vielzahl gering doppelbrechender Kristalle liegen in Streupräparaten oder als rekristallisiertes Material mit einer geringen Partikeldicke vor, so daß sie genau in diesem Interferenzfarbenbereich liegen (z.B. Gips).

Sowohl die korrekte Identifikation der Ordnung eines Farbwertes, wie auch eine präzisere Beurteilung des Gangunterschiedes im Bereich 30-300 nm kann durch die Zuhilfenahme eines sogenannten Rot 1 Kompensators geleistet werden.

In seiner Beschaffenheit entspricht eine Rot-1 Kompensator einem doppelbrechenden Kristall, welcher zwei senkrecht zueinander stehende Hauptschwingungsebenen, bzw. zwei unterschiedliche optische Dichten besitzt. Wie bei anderen anisotropen Kristallen wäre die optisch dichtere Schwingungsrichtung (höherer Brechungsindex) als "langsame"- die optisch dünnere Schwingungsrichtung (niedriger Brechungsindex) als "schnelle" Durchlaßebene zu bezeichnen. Als besondere Eigenschaft ist der Rot 1-Kompensator in seiner Dicke so konstruiert, daß ein wirksamer Gangunterschied von 550 nm besteht und bei Durchdringen von Tageslicht als Interferenzfarbe Rot 1 erzeugt wird.

Gilt es, eine der oben ausgeführten Fragestellungen zu klären, so wird der Kompensator in das Mikroskop (in der Regel zwischen Objekt und Analysator) eingeführt. Die Orientierung der Kompensator ist dabei so gewählt, daß er exakt um 45° zu Polarisator und/oder Analysator gedreht ist, seine Durchlaßrichtungen mithin genau senkrecht über denen eines Kristalls liegen, der in Hellstellung ausgerichtet ist.

Der zu analysierende Kristall liegt zwischen gekreuzten Polarisatoren und wird aus einer beliebigen

gen Normalstellung um 45° in eine der beiden Hellstellungen gedreht, wobei sich dessen maximale Interferenz einstellt. Die Laufzeit von zwei Komponenten eines Ausgangslichtstrahles, die diese Anordnung durchlaufen, verlängert sich. Für den effektiven Gangunterschied können in der Summe nun zwei Möglichkeiten mit unterschiedlichem, optischen Resultaten eintreten:

- a) Die "schnelle" Durchlaßebene eines zu untersuchenden Kristalls deckt sich mit der "schnellen" Durchlaßebene des Kompensators (zugleich befinden sich natürlich auch beide langsame Durchlaßrichtungen genau übereinander). Als Folge davon verschiebt sich das Verhältnis von schnell- und langsam schwingenden Komponenten zugunsten eines größeren netto- Gangunterschiedes.⁶⁶ Der Betrag der Erhöhung entspricht 550 nm. Alle erkennbaren Farbwerte werden also um genau eine Ordnung (550 nm) verschoben, was in Abbildung 15 b verdeutlicht ist. Diese Stellung entspricht der Additionsstellung.
- b) Die "schnelle" Durchlaßebene des Kristalls deckt sich mit der "langsamen" Durchlaßebene des Kompensators. In diesem Fall resultiert ein verminderter Gangunterschied aus der Überlagerung der Kristalle. Als optisches Phänomen verschieben sich die Interferenzfarben in die entgegengesetzte Richtung auf der Michel-Lévy Farbkarte (siehe Abbildung 16 a und b). Diese Stellung wird als Subtraktionsstellung bezeichnet.

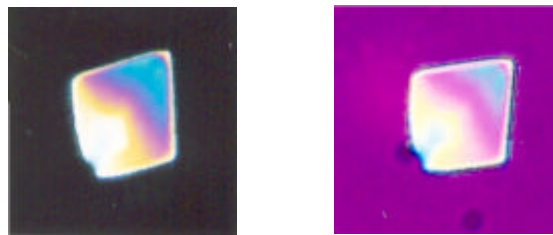


Abbildung 15a und 15b - Bildbeispiel Additionsstellung. Nitronatriit. Die untere Bildkante entspricht ca. 0,5mm.



Abbildung 16a und 16b - Bildbeispiel Subtraktionsstellung. Nitronatriit. Die untere Bildkante entspricht ca. 0,5mm.

Wendet man die geschilderten Verhaltensweisen zur Überprüfung der Ordnung eines Interferenztones an, z.B. Grün der zweiten Ordnung mit ca. 700 nm Gangunterschied, so klärt sich

⁶⁶ Man kann sich zur Verbildlichung das folgende Modell vorstellen: Nach erfolgter Doppelbrechung benötigt die erste Lichtkomponente eines Ausgangsstrahles zwei Sekunden Zeit, entlang der langsamen Schwingungsrichtung einen Kristall zu durchlaufen, die zweite Lichtkomponente entlang der schnellen Ebene wandert eine Sekunde. Die Laufdifferenz (Doppelbrechung) wäre im Betrag eine Sekunde oder z.B. 100nm. Verlängert man nun beide Strecken der Durchlaßebenen durch Überlagerung mit einem weiteren Kristall, dann wird in Fall a die erste Lichtkomponente nunmehr vier Sekunden wandern, die zweite Komponente zwei. Es ergibt sich eine Laufdifferenz von zwei Sekunden, was einem erhöhten Gangunterschied von 200nm entspräche.

durch Addition der Gangunterschiede (es entstünde Grün der dritten Ordnung mit ca. 1250 nm Gangunterschied), bzw. Subtraktion (es ergäbe sich Grau mit ca. 150 nm Gangunterschied) die genaue Lage der Ausgangsfarbe.

Analog kann man die präzise Zuweisung des Gangunterschiedes bei grauer Interferenzfarbe vornehmen, wobei das negative Vorzeichen, welches sich in der Subtraktionsstellung ergibt, weglassen wird.⁶⁷

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Die Größe der Doppelbrechung resultiert aus den Werten der Brechungsindizes eines Kristalles. Da diese von der Lage eines Kristalles (im Rahmen der beiden Maximalwerte) abhängen, wird in der Regel nicht die maximale Doppelbrechung ermittelbar sein, sondern ein geringerer Wert. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß die Zahlenangaben der gemessenen Doppelbrechung eines bestimmten Kristalls grundsätzlich als Mindestwert anzusehen sind.

Als Meßgenauigkeit der Dickenbestimmung ist ein Zahlenwert $\pm 5\mu\text{m}$ realistisch, woraus für den Zahlenwert der Doppelbrechung eine bestimmte Unschärfe resultiert, die bei niedrig doppelbrechenden Kristallen (bis $\Delta n \approx 0.050$) in etwa 0.015 Einheiten beträgt, bei höher doppelbrechenden Kristallen ($\Delta n > 0.050$) zunehmend steigt (bis ca. 0.040 Einheiten bei $\Delta n > 0.010$).⁶⁸

Für jeden berechneten Wert der Doppelbrechung eines Kristalls muß diese Unschärfe entsprechend berücksichtigt werden. Ergibt sich also bei der Untersuchung eines Kristalls eine Doppelbrechung von $\Delta n = 0.050$, so stellt dies den Mindestwert dar, welcher unter Einbeziehung der Meßgenauigkeit auf den Mindestwert $\Delta n = 0.035$ zu korrigieren wäre. Bei einem hoch doppelbrechenden Partikel, wie z.B. Natriumnitrat müßte man bei einer gemessenen Doppelbrechung von 0.120 einen Mindestwert von 0.080 kalkulieren.

Neben der exakten Messung der Doppelbrechung, liefert bereits eine generelle Abschätzung der Höhe von Interferenzfarben bei Streupräparaten gute Hinweise auf das Vorliegen stark- oder gering doppelbrechender Kristalle, so daß es bei vielen Präparaten ausreichen mag, lediglich zu notieren, ob Partikel hohe Interferenzfarben aufweisen oder nur grau-weißlich erscheinen.

h) Auslöschungsverhalten

Zielsetzung: Bestimmung der Auslöschungsstellung eines Kristalls als Zuweisungsmöglichkeit des Kristallsystems

Grundlagen:

⁶⁷ Logischerweise existiert kein negativer Gangunterschied, deshalb werden stets positive Beträge bestimmt.

⁶⁸ Ablesbar sind diese Werte in der Michel-Lévy-Karte, siehe Anhang, S.137

Die im vorherigen Abschnitt erläuterte Normal- oder Dunkelstellung eines Partikels ist gleichzusetzen mit seiner Auslöschungsstellung. Dreht man einen unter gekreuzten Polarisatoren befindlichen, anisotropen Kristall langsam in seine Normalstellung, dann verdunkelt sich der Kristall in zunehmendem Maße, bis er verschwindet. Die Art und Weise, wie die Auslöschung eintritt, ob ein Kristall gänzlich oder nur teilweise verschwindet und wie die Stellungsbeziehungen zwischen den Durchlaßebenen eines Kristalls zu sichtbaren Spaltflächen oder der äußeren Form sind, ist Überprüfungsgegenstand bei der Bewertung des Auslöschungsverhaltens.

Bezüglich der Analyse von Salzen sind v.a. die letztgenannten Stellungsbeziehungen relevant, da aus ihnen ein Hinweis auf die Zugehörigkeit eines Kristalls zu einer Gruppe von Kristallsystemen, sprich eine Unterscheidung zwischen optisch einachsigen und optisch zweiachsigen Kristallen häufig möglich ist.

Prinzipiell können drei unterschiedliche Auslöschungsstellungen auftreten. Die im Mikroskop durch das sogenannte Fadenkreuz eingelassenen Linien, die in Nord- Süd- Richtung und in Ost- West- Richtung verlaufen, dienen dabei als Referenzlinie, auf welche die Auslöschungsachse eines Kristalls bezogen wird.⁶⁹

- Parallele Auslöschungsstellung (siehe Abb. 17a)

Ein Kristall weist parallele Auslöschung auf, wenn bei maximaler Dunkelstellung zwischen den äußeren Begrenzungslinien des Kristalls und der Vertikalen, bzw. der Horizontalen des Fadenkreuzes Parallelität vorliegt.

- Symmetrische Auslöschungsstellung

Symmetrisch wird die Auslöschungsstellung eines Kristalls bezeichnet, wenn zwischen der Auslöschungsachse eines Kristalls und seiner äußeren Form eine symmetrische Beziehung, d.h. gleiche Drehwinkel zu ermitteln sind.

- Schiefe Auslöschungsstellung

Liegt eine schiefe Auslöschung vor, so lassen sich weder parallele noch symmetrische Beziehungen zwischen der Auslöschungsachse des Kristalls und dem Fadenkreuz messen.

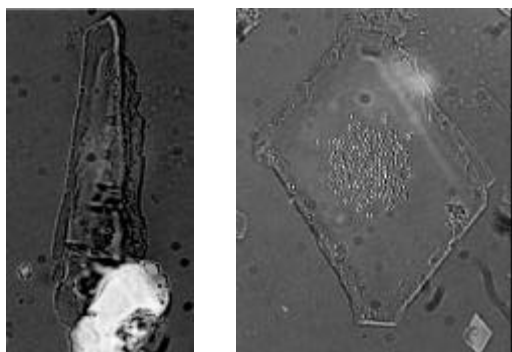


Abbildung 17a (links) und 17b –Darstellung paralleler und symmetrischer Auslöschung, wie sie an gut ausgeformten Kristallen ablesbar ist (hier Magnesiumsulfat).

⁶⁹ Die Auslöschungsachse ist eine Gerade, die senkrecht oder waagrecht durch einen Kristall zu projizieren ist, wenn dieser sich in seiner maximalen Auslöschungsstellung befindet.

Der Vergleich zwischen der Auslöschungachse eines anisotropen Kristalls und seiner geometrischen Form gibt Auskunft über die inneren geometrischen Verhältnisse, d.h. über den Bauplan des Kristalls. In diesem Sinne löschen optisch einachsige Kristalle des Kristallsysteme „tetragonal, hexagonal und trigonal“ stets parallel oder symmetrisch und niemals schief aus. Da die inneren Symmetrieverhältnisse optisch zweiachsiger Kristalle komplizierter sind, kommen bei den Kristallsystemen „orthorhombisch und monoklin“ alle drei Auslöschungsstellungen vor, lediglich „trikline“ Kristalle weisen ausschließlich schiefe Auslöschung auf.

Methodik:

Paralleles Auslöschungsverhalten eines Kristalls ist leicht zu erkennen. Die Unterscheidung von symmetrischer oder aber schiefer Auslöschung erfolgt durch Winkelmessung. Hierzu wird ein Kristall in maximale Auslöschungsposition gebracht und am Drehtisch des Mikroskops der vorliegende Winkelgrad abgelesen. Man dreht anschließend den Kristall in die Position, in welcher eine der Kristallkanten mit dem Fadenkreuz übereinstimmt, notiert den Drehwinkel und führt den Kristall zurück in die Ausgangsstellung. In gleicher Weise verfährt man ein zweites Mal, wobei der Kristall in die entgegengesetzte Richtung gedreht wird. Stimmen die Zahlenwerte der Drehwinkel überein, dann liegt symmetrische Auslöschung vor. Ist dies nicht der Fall, dann löscht der Kristall schief aus.

Angaben zu Genauigkeit und Relevanz der Untersuchung:

Grundlegend für die Beurteilung des Auslöschungsverhalten ist das Vorhandensein gut ausgeformter Einzelkristalle mit klaren Umrißlinien und einer bestimmten Flächigkeit. Symmetrische und schiefe Auslöschung können kaum an feinen Kristallnadeln nachgewiesen werden. Dies stellt in vielen Fällen eine Einschränkung dar. Als zusätzliches Kriterium zur Überprüfung der Zuweisung einer Kristallart, die auf Basis der geschilderten Untersuchungen vorgenommen wurde, ist die Klärung des Auslöschungsverhalten gleichwohl hilfreich.

2.2 Übersicht der für die Untersuchung relevanten Salzphasen

In der unteren Tabelle sind alle Salze wiedergegeben die einerseits als bisher nachgewiesene, bauschädliche Salze gelten und andererseits Salzverbindungen, die als charakteristische Bindemittel in der Regel an Denkmälern anzutreffen sind wie Calcit.

Salz mineralogisch	Chemisch	Lansfordit	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ammonsalpeter	NH_4NO_3	Magnesit	MgCO_3
Arcanit	K_2SO_4	Magnesiumformiat	$\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bassanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nahcolit	NaHCO_3
Bloedit	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Natrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Boussingaultit	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nesquehonit	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Calcit	CaCO_3	Nitrocalcit	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Calciumacetat	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Nitrokalit	KNO_3
Calciumformiat	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	Nitromagnesit	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Darapskit	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Nitronatrit	NaNO_3
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Pikromerit	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Pottasche	K_2CO_3
Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Sylvin	KCl
Flourit	CaF_2	Syngenit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tachyhydrit	$\text{CaMg}_2\text{C}_{16} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Glaserit	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Thaumasit	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Görgeyit	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Thenardit	Na_2SO_4
Halit	NaCl	Thermonatrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hexahydrit	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hydromagnesit	$\text{Mg}_5[\text{OH}(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Weddelit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kalicinit	KHCO_3	Whewellit	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		

Tabelle 6 – Auflistung der Salzphasen, die in der vorliegenden Diplomarbeit als Ausgangsmenge für die Analyse unbekannter Salze zugrunde gelegt wird.

3. Arbeitsdatenbank -Aufbau und Nutzung-

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß im Verlauf des Analysevorganges auf Informationen über die Eigenschaften unterschiedlicher Salze zurückgriffen werden muß. Um dies effizient zu ermöglichen, wurde eine Datenbank angelegt. Erstellt ist die Datenbank mit Hilfe der Anwendung Microsoft Access 97[®]. Für die Nutzung bestehen die folgenden Systemvoraussetzungen:

- Computersystem: PC mit mind. 486er Prozessor und Windows 95[®] als Betriebssystem und mindestens 12 MB Arbeitsspeicher.

Eine umfassende Einführung in die Anwendung „Access 97“ kann nicht Inhalt der Diplomarbeit sein.⁷⁰ Vielmehr beschränken sich die nachstehenden Erläuterungen auf die Informationen, die zur Nutzung der Datenbank notwendig sind, und es wird vorausgesetzt, daß im Umgang mit Access Grundkenntnisse im Bereich der Themen „Tabellen erstellen und Daten erfassen“ und „Erstellung von Abfragen“ bestehen.⁷¹ Zum besseren Verständnis der Ausführungen über den Aufbau und die Nutzung der Datenbank ist es sinnvoll, die Datenbankdatei zu laden, und das nachzuvollziehen, was im Folgenden besprochen wird.

Die „Arbeitsdatenbank Salze“ ist im Aufbau einfach und entspricht einer Tabelle. Startet man das Programm, so erscheint der Access- Arbeitsbildschirm, und man kann die Datei mit der Bezeichnung „Arbeitsdatenbank Salze“ vom Datenträger laden und öffnen. Ist die Datei geöffnet, so zeigt sich das Arbeitsfenster der Datenbank mit zwei relevanten Menüpunkten in der Menüleiste:

1. Tabellen
2. Abfragen

Unter dem Menüpunkt „Tabellen“ ist als sogenannte „Mastertabelle“ eine tabellarische Auflistung von derzeit 44 Salzen zu finden. Zwei Salze sind in der unteren Tabelle beispielhaft mit den entsprechenden Daten und Informationen aufgeführt:

Salzphase	Chemisch	Stoffklasse Anion	Index n	Index n _O	Index n _E	Index n _X	Index n _Y	Index n _Z	Doppel- brechung [Δn]	Auslöschung
Calcit	CaCO ₃	Carbonat		1.658	1.486				0.172	Paral./sym.
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Sulfat				1.521	1.523	1.530	0.009	Paral./sym./schief

Salzphase	pH-	Hygros-	Gleichge-	Lösungsver-	Löslichkeit	Lösungsver-	Löslichkeit	Sonstiges
-----------	-----	---------	-----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-----------

⁷⁰ Als eine gute Einführung in die Benutzung der Anwendung von Access 97 kann die Publikation „Access 97“ empfohlen werden, die 1999 in 5. Auflage vom Regionalen Rechenzentrum für Niedersachsen der Universität Hannover herausgegeben wurde.

⁷¹ Die Kapitel 1 und 6 der empfohlenen Publikation „Access 97“, a.a.O.

	Wert	kopizität	wichts- feuchte	halten Wasser	in in Wasser [g/l]	halten in Ethanol	in Ethanol [g/l]	
Calcit	7	-	-	Kaum	0,014 (0°C)	-	-	
Gips	7	-	-	Gering	2,41 (20°C)	Kaum	0,022 (41%ig, 25°C)	

Tabelle 7 – Auflistung einiger Salzphasen, in der Struktur, wie sie in der Arbeitsdatenbank enthalten sind.

Bis auf visuelle Informationen (die in der Materialsammlung enthalten sind) wurden die für die Salzidentifikation relevanten Daten und Angaben in der Datenbank aufgenommen. Der Zugriff und die Auswahl bestimmter Salze aus der Mastertabelle erfolgt über sogenannte Abfragen. Im Prinzip besteht die Datenbank lediglich aus diesen beiden Komponenten, d.h. aus der Mastertabelle und aus den Abfragemöglichkeiten.

Die Ergebnisse, die bei der Salzuntersuchung ermittelten werden konnten, nutzt man bei der Arbeit mit der Datenbank, um eine Abfrage zu formulieren. Ziel der Formulierung einer Abfrage ist es, sich alle die Salzphasen aus der Mastertabelle angeben zu lassen, deren Merkmale den Resultaten der Untersuchung entsprechen. Entscheidend ist hierbei natürlich die korrekte Formulierung einer Abfrage.

Bevor die Nutzung der Datenbank im Zuge einer Salzuntersuchung eingehender besprochen wird, seien noch einige Erläuterungen zur Art der Daten an sich gemacht, die in der Datenbank enthalten sind. Wie dem oberen Beispiel in Tab.7 (oder direkt aus der Mastertabelle) zu entnehmen ist, beinhaltet die Datenbank Informationen in Form von Texten und Zahlenwerten. Es existieren also Textfelder und numerische Felder. Die Definition einiger Tabellenfelder als „numerisch“ und anderer Felder als „Textfeld“ hat eine wichtige Konsequenz für die Möglichkeit, Abfragen formulieren zu können, worauf weiter unten eingegangen wird.

Die ersten drei Spalten der Mastertabelle bestehen aus Textfeldern. In die Datenbank ist an erster Stelle die mineralogische Salzbezeichnung eingetragen, es folgt dann die chemische Formel. Spalte drei enthält Angaben zur chemischen Stoffklasse des Salzes mit der Bezeichnung des jeweiligen Anions.⁷² In die Spalten vier bis zehn sind die Zahlenwerte der Brechungsindizes und der maximalen Doppelbrechung eingetragen. In diesen Spalten sind die Daten der Kriterien enthalten, die für die Identifikation einer Salzphase von größter Relevanz sind. Bei der Nutzung der Datenbank als Hilfe zur Identifikation eines Salzes sollte man die Felder der Brechungsindizes und der Doppelbrechung zuerst ausfüllen (vgl. hierzu das Fallbeispiel 1). In Spalte elf folgt dann das Textfeld für die Auslöschung, das numerische Feld für den pH-Wert, und es schließen sich die weiteren Spalten an, die in Tab.6 dargestellt sind.

Anwendung der Datenbank:

Für das Fenster „Abfragen“ des Datenbankprogramms bestehen zwei verschiedene Ansichten, die sogenannte „Entwurfsansicht“ und die „Tabellenansicht“. Die Formulierung einer Abfrage erfolgt in der Entwurfsansicht im unteren Entwurfsbereich. Dieser Bereich gleicht im Aufbau einer Tabelle, in welche die einzelnen Kriterien einer Abfrage (d.h. die Ergebnisse der

⁷² Mit der Angabe der Anionen wird dem Umstand Rechnung getragen, daß bei der Nutzung naßchemischer Schnelltests (Test-Kits) häufig Anionen bestimmt werden. Ermittelt man bei einer Salzuntersuchung Anionen, so kann man sich mittels der entsprechenden Abfrage z.B. alle Chloride anzeigen lassen.

Salzuntersuchung) einzutragen sind. Das Resultat einer Abfrage, sprich die Auswahl von Salzphasen, die bestimmte Merkmale aufweisen, wird nach Geben des Befehles „Ausführen“ in der Tabellenansicht angezeigt.⁷³

Um die Arbeitsdatenbank effektiv für die Salzidentifizierung nutzen zu können, müssen die Untersuchungsergebnisse, die auf dem Wege der Messung erzielt wurden (Brechungsindizes, Doppelbrechung, pH-Wert) und die beobachteten (bzw. abgeschätzten) Ergebnisse (Auslöschungseigenschaften, Hygroskopizität, Löslichkeit) in korrekter Weise in eine Abfrage übertragen und in einer Syntax formuliert werden, mit welcher das Programm arbeiten kann.

Das wichtigste Kriterium bei der Untersuchung und Identifikation von Salzkristallen ist, wie gesagt, die Bestimmung der Brechungsindizes und der Doppelbrechung. Sinnvollerweise beginnt man deshalb bei der Formulierung der Abfragen und der Salzzuweisung mit diesen beiden Merkmalen. Wie oben erwähnt sind die Tabellenfelder der Brechungsindizes und der Doppelbrechung als numerische Felder definiert. Auf diese Weise ist es möglich, bei der Formulierung einer Abfrage den Operator „größer als Wert 1 oder kleiner als Wert 1“. Die vorgeschriebene Syntax für die Eingabe sind die mathematischen Zeichen „<“ oder „>“.

Die Eingabe der Vergleichsoperatoren entspricht den Informationen, die man bei der Messung der Brechungsindizes und der Doppelbrechung erhalten hat.⁷⁴ Am anschaulichsten ist dies anhand eines Eingabebeispiels zu verdeutlichen:

- Eingabebeispiel 1: Ein unbekannter Salzkristall weist in beiden Normalstellungen einen Brechungsindex unter 1.518 auf und erscheint mit einer berechneten Doppelbrechung von $\Delta=0.1$. Aus der Ausgangsgruppe der Salze sollen also alle Salzphasen angezeigt werden, die zwei Brechungsindizes zeigen können, die unter 1.518 liegen und deren Doppelbrechung mindestens $\Delta=0.1$ beträgt. Ob es sich um einen optisch einachsigen oder um einen optisch zweiachsigen Kristall handelt, ist nicht klar.
Da bei optisch einachsigen Kristallen der n_o - Index stets auftritt, kommen aus der Gruppe der einachsigen Kristalle nur die in Frage, die einen Brechungsindex n_o aufweisen, welcher kleiner 1.518 ist. In den Entwurfsbereich der Abfrage wird in der Spalte n_o entsprechend „< 1.518“ eingetragen.
Für die Brechungsindizes der optisch zweiachsigen Kristalle gilt laut Definition: $n_x < n_y < n_z$.⁷⁵ Die Beobachtung am Mikroskop „beide Indizes < 1.518“ bedeutet, daß der kleinste Index eines optisch zweiachsigen Kristalls n_x nicht „> 1.518“ sein kann. Alle anderen Indizes variieren ja (je nach Betrachtungsrichtung auf den Kristall), so daß durchaus die Möglichkeit bestünde, daß z.B. „ $n_z < 1.518$ “ erscheint, tatsächlich aber darüber liegt. Für den Ein-

⁷³ Siehe hierzu die Publikation „Access 97- Einführung“, a.a.O., Kapitel 16, S. 59-61.

⁷⁴ Bei der Messung der Brechungsindizes erzielt man ja in der Regel die Information, daß der Salzkristall einer Normalstellung entweder höher- oder tieferbrechend ist, als das Immersionsmedium, welches einen definierten Index besitzt. Bei der Messung der Doppelbrechung ist unter Einbeziehung der Meßgenauigkeit stets von einem Mindestwert auszugehen (vergleiche S.44 ff).

⁷⁵ Siehe S.32.

trag in den Entwurfsbereich der Abfrage bedeutet dies, daß man „ $n_x < 1.518$ “ einzutragen hat.⁷⁶

Im nächsten Schritt wird in beide Zeilen des Entwurfbereiches in die Spalte mit dem Kriterium der Doppelbrechung „ > 0.1 “ eingetragen. Man erhält nach der Formulierung und dem Ausführen der Abfrage zehn Salzphasen als Ergebnis, die auf der Basis der gemessenen Daten noch in Frage kommen.⁷⁷

Die korrekte Übertragung der Beobachtungen, die man bei der Bestimmung der Brechungsindizes macht, ist von großer Wichtigkeit. Der Deutlichkeit halber seien die drei Formulierungen unten angegeben, die man für den Aufbau der Abfragen benötigt und die nach der Untersuchung der Brechungsindizes ausgeführt werden müssen.

Wie bereits gezeigt wurde, sind für jeden Kristall in puncto Brechungsindex prinzipiell drei Beobachtungen machbar:

1. Beide Indizes liegen unter dem Index des Medium.
2. Beide Indizes liegen über dem Index des Medium.
3. Ein Index des Kristalls liegt über, ein Index unter dem des Medium.

Diese drei Beobachtungsmöglichkeiten sind in folgender Weise in den Entwurfsbereich der Abfrage zu übertragen:

1. Spalte: $n_o < 1.518$; Spalte: $n_x < 1.518$ (in zwei unterschiedliche Zeilen einzutragen)
2. Spalte: $n_o > 1.518$; Spalte: $n_z > 1.518$ (in zwei unterschiedliche Zeilen einzutragen)
3. Spalte: $n_o < 1.518$, Spalte: $n_E > 1.518$ (in die erste Zeile)
Spalte: $n_o > 1.518$, Spalte: $n_E < 1.518$ (in die zweite Zeile)
Spalte: $n_x < 1.518$, Spalte: $n_z > 1.518$ (in die dritte Zeile).

Eine Abfrage kann nach der Formulierung und der Ausführung mit nur zwei Kriterien (wie z.B. dem Brechungsindex und der Doppelbrechung) präzisiert werden, indem man weitere Angaben einträgt:

- Eingabebeispiel 2: Zusätzlich zur Formulierung der Kriterien „Brechungsindex und Doppelbrechung“ soll das Untersuchungsergebnis der pH- Wertmessung mit in die Abfrageformulierung einfließen. Zeigte sich z.B. ein pH-Wert > 7 , dann wird (zusätzlich zu den Angaben in Eingabebeispiel 1) in das numerische Felde der Spalte pH-Wert „ > 7 “ eingetragen. Man erhält als Resultat eine Liste mit sechs Salzen.
Angenommen, man hat während der Untersuchung darüber hinaus ein stark hygroskopisches Verhalten beobachten können, so wäre in der Spalte „Hygroskopizität“ in

⁷⁶ Wichtig ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Eingabe mehrerer Kriterien in eine Zeile des Entwurfbereiches automatisch eine „Und-Verknüpfung“ darstellt. Der Eintrag in zwei Zeilen hingegen verknüpft zwei Spalten mit einer „Oder-Funktion“. Da keine Salzphase existiert, die einen Index n_E und einen Index n_z besitzt, müssen die oben genannten Eingaben für die Brechungsindizes in zwei unterschiedliche Zeilen erfolgen. Siehe:

⁷⁷ Diese etwas abstrakte Darstellung kann möglicherweise klarer nachvollzogen werden, indem man die Abfrage mit der Bezeichnung „Eingabebeispiel 1“, die auf dem Datenträger mit der „Arbeitsdatenbank Salz“ enthalten ist, betrachtet.

das entsprechende Textfeld das Adjektiv „stark“ einzutragen. Als einzige Möglichkeit bleibt „Pottasche“, welches demgemäß angezeigt wird.

Arbeit man im Sinne der Immersionsmethode und bettet sukzessive Salzkristalle in Immersionsmedien mit unterschiedlichem Brechungsindex ein, so gilt:

Die Ausgangsmenge an Salzen (Menge a) > der Menge nach dem ersten Immersionstest (Menge b) > der Menge nach dem ersten Immersionstest (Menge c).

Diese Eingrenzung ist Sinn und Ziel der Immersionsmethode. Will man hierbei die Arbeitsdatenbank zu Hilfe nehmen, so ist zu berücksichtigen, daß die zu formulierenden Abfragen nur im ersten Schritt auf die Ausgangsmenge der 44 bauschädlichen Salze der Mastertabelle zu beziehen sind. Im zweiten Schritt (bei der Verwendung eines zweiten Immersionsmittels) ist die Menge noch zu berücksichtigender Salze bereits eingeschränkt. Aus diesem Grunde muß die Abfrage logischerweise auf die Gruppe von Salzen bezogen werden, die sich als Resultat der ersten Abfrage ergeben haben.⁷⁸

Es wurde eingangs erwähnt, daß die Datenbank als Arbeit- bzw. Auswahlhilfe gedacht ist. In diesem Sinne sind die Resultate, die man mittels Abfragen erzielen kann, natürlich lediglich als Vorschläge zu verstehen, die stets einer Interpretation und der Kontrolle bedürfen.

⁷⁸ Zur praktischen Durchführung dieser Schritte in der Access-Anwendung siehe Publikation „Access 97-Einführung“, a.a.O., Kapitel 6, S. 60.

4. Fallbeispiele

-Salzbestimmung in einem Gebäude in Hannover-

Mit dem Ziel der Bestimmung der materialschädigender Salze wurden von einem ca. 80 Jahre alten Mehrfamilienhaus in Hannover mehrere Proben entnommen. In der Grundkonstruktion besteht das Gebäude aus einem Ziegelmauerwerk. Die Ziegel sind in Kalkmörtel gesetzt und im Innenbereich mit einem Kalkputz versehen. Im Treppenhaus befindet sich der in Abb. 18 dokumentierte Wasserschaden. Wie in der Fotografie zu erkennen ist, weist der Dispersionsfarbanstrich Verluste auf, und es ist zu massiven Ausblühungen von Salzen gekommen, welche die Farbschicht vom Träger gedrückt haben.

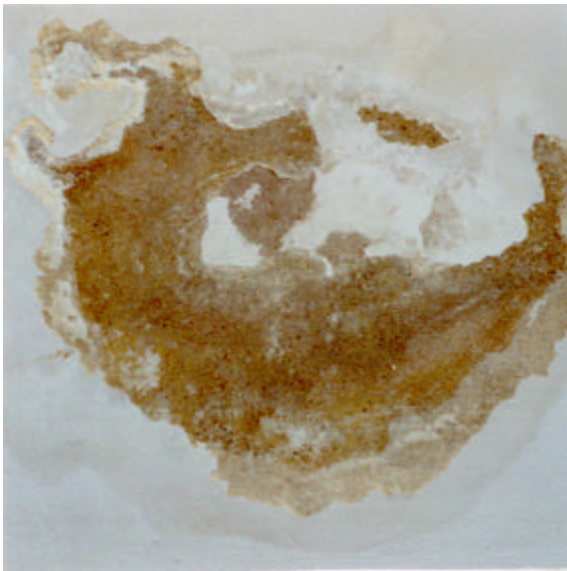
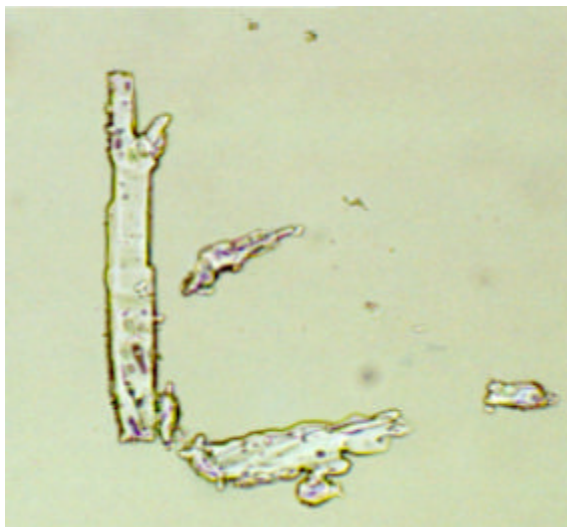


Abbildung 18 - Übersicht der Schadstelle.



Abbildung 19 - Detailaufnahme



Im Detail betrachtet, stellt sich die Salzausblühung als poröse Kruste kompakt verwachsener Einzelkristalle dar. Die Umgebungszone der Schadstelle ist feucht. Die einzelnen Partikel sind äquidimensional und in der Form inhomogen ausgebildet. Vereinzelt treten elongierte Kristalle, wie links wiedergegeben, auf.

Abbildung 20 - Elongierter Einzelkristall in Standard-Immersionöl mit $n_D=1.518$ immigiert.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2mm

Bei der Überprüfung der Wechselwirkung des Probematerials mit erhöhter Luftfeuchte zeigte sich kein hygroskopisches Verhalten. Einzelkristalle sind beim Behauchen weder unmittelbar in Lösung gegangen, noch wiesen sie ein beobachtbar starkes Vermögen der Feuchtesorption auf. Die Wasserlöslichkeit der wesentlichen Bestandteile des Materials ist als gut einzustufen, nach kurzer Zeit lösten sich einzelne Kristalle vollständig in destilliertem Wasser auf. Der pH-Wert der wässrigen Lösung ist neutral 7.

Auffällig stellte sich das Bild des rekristallisierten Materials dar. Zunächst ist es zu einem Ausfall kleinteiliger Kristallnadeln und nadeliger Aggregate im Randbereich der Lösung gekommen, was unten deutlich wird. Mit zunehmender Rekristallisation entwickelte sich ein in sich verwachsenes Kristallgeflecht, welches die zuvor gebildeten Einzelkristalle überlagert. Isoliert vorliegende Einzelkristalle wurden von dem zweiten Material nicht gebildet, vielmehr zeigte sich nach abgeschlossener Kristallisation ein erhöhter, ringförmiger Kristallsaum auf dem Objektträger.

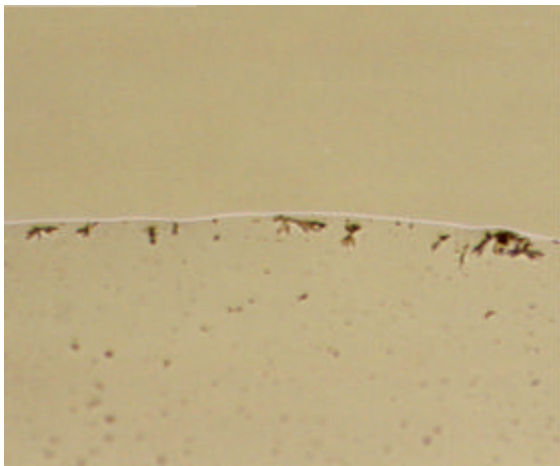


Abbildung 21 – Wässriger Auszug, Beginn der Rekristallisation der Kristallnadeln

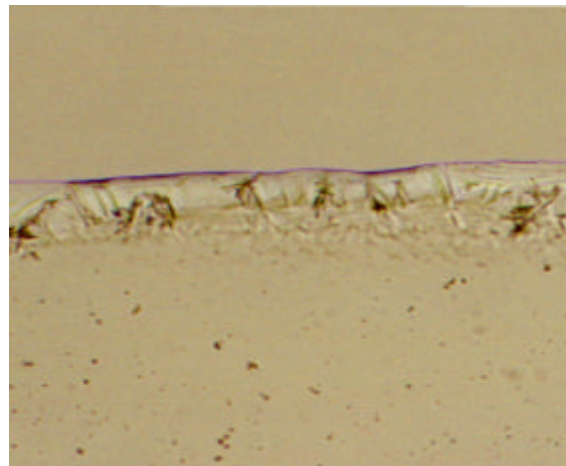


Abbildung 22 – Wässriger Auszug, Zustand bei Beginn der Rekristallisation der zweiten kristallinen Substanz.



Abbildung 23 – Zustand nach abgeschlossener Rekristallisation. Die unteren Bildkanten der Abbildungen 21-23 entsprechen ca. 0,5 mm.

Zu Beginn der polarisationsmikroskopischen Analyse erfolgte die Bestimmung der Brechungsindizes unterschiedlicher Einzelkristalle des nicht rekristallisierten Ausgangsmaterials, welches eingangs in Standard- Immersionsöl mit $n_D=1.518$ eingebettet wurde. Am Beispiel des elongierten Kristalls aus Abb. 20 seien die optischen Phänomene, welche eine Abschätzung der Brechungsindizes zulassen, aufgezeigt:

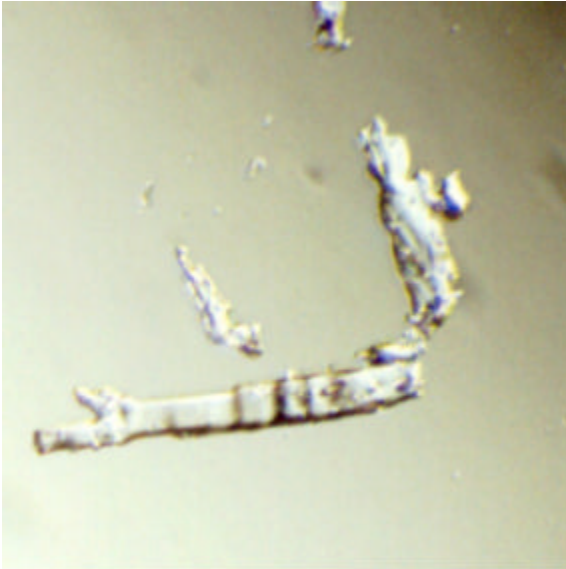


Abbildung 24 – Partikel in erster Normalstellung.



Abbildung 25 - Partikel in zweiter Normalstellung.

Die Überprüfung des Schroeder van der Kolk-Kriterium, weisen den Kristall als im Vergleich

zum Immersionsmedium klar tiefer brechend aus. Das Relief ist hoch, ein Wechsel des Reliefs ist beim Überführen des Kristalls von der ersten in die zweite Normalstellung nicht ablesbar.

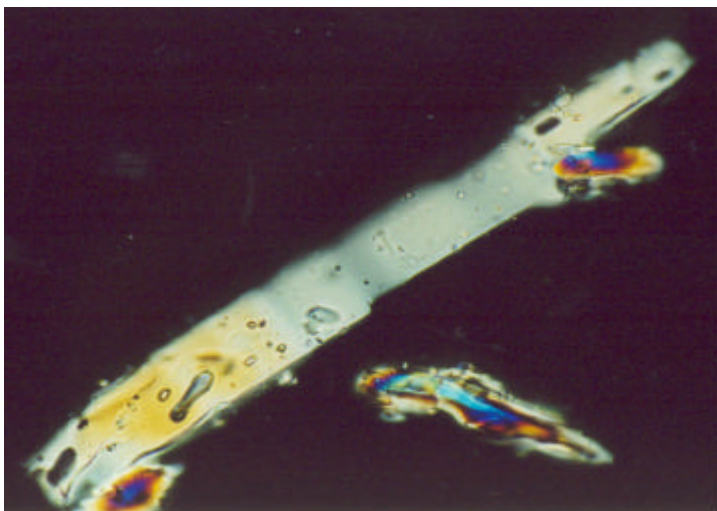


Abbildung 26 – Partikel in Hellstellung, gekreuzte Polarisatoren, Darstellung der Interferenzfarbigkeit. Die Bildunterkante entspricht 0,5 mm.

In der oberen Abbildung 26 wird deutlich, daß der längliche Partikel niedrige Interferenzfarben bis etwa zum Farbton „Strohgelb“ der ersten Ordnung aufweist, was einem Gangunterschied von maximal 330 nm entspricht.

Die Bestimmung der Partikeldicke auf dem Wege des Fokussierens auf die zunächst untere und anschließend obere Kristallebene ergab ca. 7 Teilstriche am Feintrieb des Mikroskops, was einem Hub von ca. 7µm entspricht. Dieser Wert ist mit dem Brechungsindex des Immersionsmittels zu multiplizieren, woraus eine tatsächliche Partikeldicke (in der Zone der hohen Doppelbrechung) von ca. 10,6µm resultiert. Gemäß der Formel $\Delta n = d \cdot (n_1 - n_2)$ zur Berechnung der Doppelbrechung ergibt sich:

$$330 \text{ nm} = 10,6 \mu\text{m} (\Delta n)$$

$$\Delta n = 0.031$$

Als Meßgenauigkeit eines doppelbrechenden Kristalls in diesem Bereich muß eine Schwankung von ± 0.015 einkalkuliert werden, so daß beim vorliegenden Partikel eine Doppelbrechung von mindestens 0.016 und maximal 0.045 besteht.



Abbildung 27 – Dickenbestimmung eines Kristalls, unterer Fokussierpunkt.



Abbildung 28 - Dickenbestimmung eines Kristalls, oberer Fokussierpunkt.

Faßt man die ermittelten Daten zu einer Vorauswertung unter Nutzung der Arbeitsdatenbank zusammen, so lassen sich die in Frage kommenden Salze auf eine Gruppe von 9 Salzen einschränken:

Salz minera- logisch	Indizes			Doppel- brechung [Δn]	Aus- lösung	pH- Wert	Hygrosko- pizität	Gleichge- wichts- Feuchte	Lösungsver- halten in Wasser	Sonstiges
	n _x	n _y	n _z							
Arcanit K ₂ SO ₄	1.494	1.495	1.497	0.003	paral/sym	7,00	gering	97 [r.F.%]	gut wasserlöslich	

Bloedit $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.483	1.486	1.487	0.003	paral/sym/ schief	7,00	gering			
Boussing- Aultit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.472	1.473	1.479	0.007	paral/sym/ schief	7,00	gering			
Epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.433	1.455	1.461	0.028	paral/sym	7,00	gering	90,1 [r.F.%]	gut wasserlöslich	
Glaserit $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	$n_E =$ 1.487 1.491	$n_O =$ 1.492 1.499		0.005 - 0.008	paral/sym	7,00				
Hexahydrit $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.426	1.453	1.456	0.030	paral/sym/ schief	7,00	gering		gut wasserlöslich	
Mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.394 - 1.396	1.396 - 1.410	1.398 - 1.419	0.004- 0.023	paral/sym/ schief	7,00	gering	93,6 [r.F.%]	gut wasserlöslich	anormale Interferenz- farben
Pikromerit $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.461	1.463	1.476	0.015	paral/sym/ schief	7,00	gering			
Thenardit Na_2SO_4	1.468	1.473	1.483	0.015	paral/sym	7,00	gering	81,7 [r.F.%]	gut wasserlöslich	

Tabelle 8 – Auflistung möglicher Salzphasen. Zugrunde gelegt sind die am Probematerial ermittelten chemischen und polarisationsoptischen Eigenschaften.

Mirabilit kann ausgeschlossen werden, da keine charakteristischen, auffälligen Interferenzfarben zu beobachten gewesen sind. Im weiteren Analysegang wurde zunächst Terpentinöl als Immersionsmittel mit einem Brechungsindex $n_D = 1.47$ verwendet. Beide analysierbaren Brechungsindizes diverser Kristalle eines neu erstellten Präparates erwiesen sich als tieferbrechend. Bei der Immersion in Kerosin, welches auf einen Brechungsindex von $n_D = 1.45$ eingestellt war, ergab sich ein deutlich tiefer brechender Index und ein Index mit einem Wert ≥ 1.45 , was in den unteren Abbildungen aufgezeigt ist.

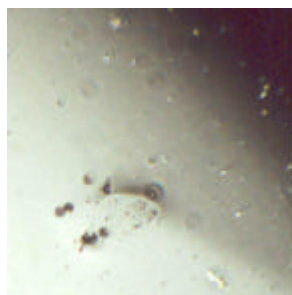


Abbildung 29 – Partikel in erster Normalstellung, in welcher ein Brechungsindex mit einem Wert unter 1.45 nachzuweisen ist.

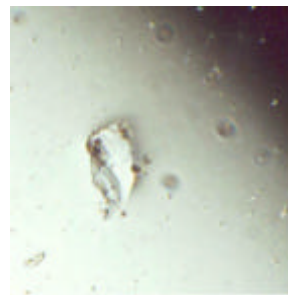


Abbildung 30 – Partikel in zweiter Normalstellung. Das Relief ist nahezu verschwunden, der Schroeder van der Kolk-Schatten zeichnet sich eher auf der gegenüber liegenden Partikelhälfte als in Abb. 29 ab, was einen Brechungsindex ≥ 1.45 belegt.

Mit der Zuweisung der Brechungsindizes $n_1 < 1.45$ und $n_2 \geq 1.45$ kann unter Hinzuziehung der bereits geklärten Eigenschaften die Hauptkomponente des Probematerials als Hexahydrat oder als Epsomit festgelegt werden.

Um die zweite Partikelsorte der Probe zu bestimmen, wurde ein weiteres Präparat erstellt. Erst im rekristallisierten Präparat lag diese zweite Partikelsorte klar sichtbar und im Randbereich isoliert vor, war allerdings von in sich verwachsenen Magnesiumsulfatkristallen überdeckt. Zum Trennen der Substanzen konnte wasserfreies Ethanol verwendet werden. Nach mehrmaligem Auftrag mit Ethanol sind die Kristallsorten separiert. Die Kristallnadeln können nach der Trennung auf einen neuen Objektträger überführt und bestimmt werden.

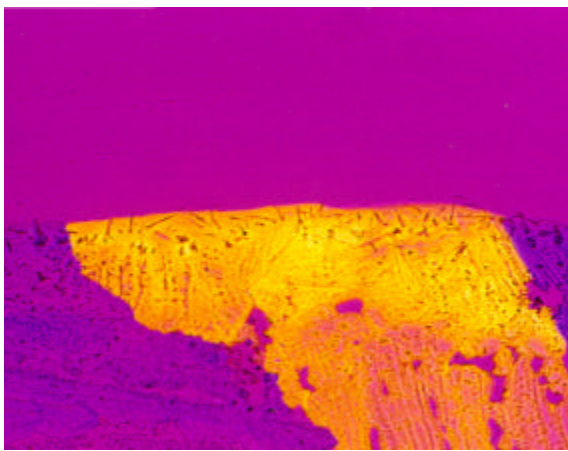


Abbildung 31 – Ausgangszustand nach der Rekristallisation. Im Randbereich liegen nadelige Kristalle vor, die von Magnesiumsulfat überdeckt werden.

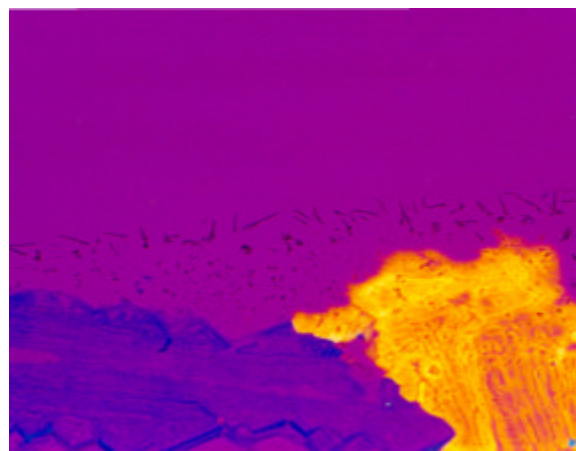


Abbildung 32 – Durch Ethanolzusatz werden die Substanzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ethanol-löslichkeit voneinander separiert.

Die eigentliche Analyse der Kristalle wurde unter der Verwendung von zwei Immersionsmedien vorgenommen. Eindeutig nachzuweisen ist Gips als zweite Partikelsorte des Präparates. Zur Überprüfung der erhaltenen Analyseergebnisse wurde im Labor des Niedersächsischen Landesamtes für Denkmalpflege ein Teil des Probematerials untersucht. Die mit mittels Photospektrometer gemessenen Ionenanteile der Salzprobe können miteinander korreliert werden, und es lassen sich als Hauptbestandteile eindeutig Magnesiumsulfat und Gips ermitteln.

Datum	01.11.2000	Natrium [%]	0,07
Probennummer	Nils/Treppenhaus	Sulfat [%]	41,82
Labornummer	11	Chlorid [%]	0,04
Einwaage [g]	0,149	Nitrat [%]	0,08
Lösungsvolumen [ml]	100	Calcium [%]	1,91
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	957	Magnesium [%]	7,76
Kalium [%]	0,19	Salz gesamt [%]	51,87

Abbildung 33 – Analyseergebnisse der Salzionenbestimmung mittels Photospektrometer.

-Salzuntersuchung in der St. Lorenzkirche in Schöningen-

Im Rahmen der Diplomarbeit von Barbara Hentschel wurden umfangreiche Maßnahmen zur Sicherung des Befundes im östlichen Apsisbereich der mittelalterlichen St. Lorenzkirche in Schöningen (Ostniedersachsen) durchgeführt. Teil der Untersuchung war hierbei die Betrachtung der dort vorliegenden Salzproblematik.⁷⁹

Die Wandmalereien in Schöningen, welche die Apsis und das Chorquadratum zieren, wurden ab 1904 vom braunschweiger Hofdekormaler Adolf Quensen und Mitarbeitern seiner Werkstatt ausgeführt. Inhaltlich hat man in der St. Lorenzkirche ein komplexes, religiöses Bildprogramm mit figürlichen Darstellungen realisiert, welches mit dekorativen Ornamentfriesen, Stuckapplikationen und einer insgesamt aufwendigen Farbigkeit umgesetzt wurde, so daß mit dem Werk ein sehr wertvolles Malereiensamble überliefert ist. Die Malerei wurde in einer Leimfarbentechnik erstellt.



Abbildung 34 – Übersichtsdarstellung der Malerei des Chors. Blick nach Nordost. Aufnahmedatum: Juni 2000. Deutlich zu erkennen sind die großflächigen Fehlstellen von Verputz und Malschicht in der Kalotte

⁷⁹ Barbara Hentschel, „Die Wandmalereien von Adolf Quensen im Chor der St. Lorenzkirche in Schöningen-Entwicklung eines Konzepts zur Konservierung/Restaurierung“, Diplomarbeit an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen, WS 2000/2001.

Bereits in den 1970er Jahren fanden in Schöningen Eingriffe zur Konservierung in die Bildwerke statt. Dachschäden, statische Probleme und Zementverpressungen als Maßnahme zur statischen Bausicherung setzten als Folgeerscheinung Schadensprozesse in Gang, die zu massiven Verlusten historischen Substanz führten. Die Betrachtung der Schadensdynamik auf der Basis historischer Fotos mit dem Jetztzustand belegen, daß zwischen ca. 1970 bis ca. 1990 um ein Vielfaches mehr Schäden aufgetreten sind, als im Zeitraum 1905- ca. 1970. Auch gegenwärtig muß ein progressiver Zerfall konstatiert werden.⁸⁰

Berachtet man erfaßbaren Schadensphänomene in der Apsis, so wird schon bei oberflächlicher Begutachtung der Situation offensichtlich, daß bauschädliche Salze als wesentlicher Schadensfaktor in Frage kommen. Die einzelnen Schadensbilder stellen sich vielfältig dar. Im Sockelbereich der Apsis treten ausgeblühte Salze als lockerer Flaum zumeist in der Kontaktzone eines neuzeitlichen Verputzes und dem historischen Verputzmörtel auf. In Abb. 35 ist eine Schadstelle wiedergegeben, in deren Bereich nadelige Salzkristalle vorliegen, die ein Abplatzen der oberen Putzschicht verursacht haben.

In Form eines weißen, dichten und melhigen Überzuges erscheinen Salze an der Apsisostseite an einer Säule, die, wie in Abb. 36 dargestellt, von Rissen durchsetzt ist und deren Farbfassung stark reduziert erscheint.

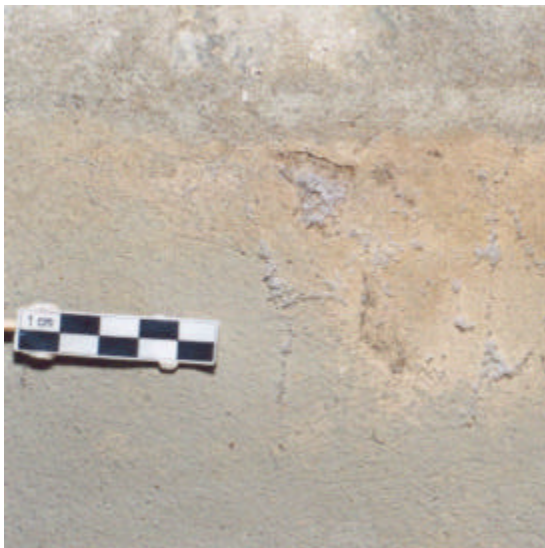


Abbildung 35 – Ausausblühungen im unteren Apsisbereich. Probeentnahmestelle: PS-A.



Abbildung 36 – Salzbelag auf einer Säule. Probeentnahmestelle: PS-

⁸⁰ Vgl. Hentschel [2001], Diplomarbeit, a.a.O.

Ab einer Höhe von etwa 2m tritt in der Apsis der St. Lorenzkirche die massive Schädigung der figürlichen Malerei auf. Voneinander getrennte, teils aufgebrochene Salzpusteln haben bestimmte Malereibereiche durchsetzt und die Oberflächen zerstört, was in Abb. 37 lesbar wird. Zugleich hat sich hier eine Vielzahl von eng aneinander stehenden, kleinteiligen Salzpusteln gebildet. Die Malschicht ist stark reduziert, und bereichsweise sind die Salze zu einer rauhen Kruste verwachsen.

Im Apsisgewölbe schließlich findet sich ein weiteres, auffälliges Schadensphänomen. Die mit Blattmetall belegten Stuckapplikationen sind mit Pusteln übersät. Im Detail betrachtet ist erkennbar, daß die Ausblühungen die Metallfolie durchdrungen haben und mehrere Millimeter über Niveau stehen Abb. 38.



Abbildung 37 – Schadensphänomen einer Salzkrustenbildung



Abbildung 38 Aufgebrochene Salzpustel im oberen Bereich der Apsis. Probenummer PS-K.

Um die Herkunft der Salze zu klären, und um für die Ursachen der dargestellten Schadensphänomene Erklärungen erarbeiten zu können, waren notwendigerweise zunächst die Salzarten zu bestimmen, die an den einzelnen Verwitterungsstellen als Hauptkomponente vorlagen. Eine orientierende Untersuchung der Salzverteilung ist bei der Befundsicherung im Rahmen der Diplomarbeit von Barbara Hentschel erfolgt.⁸¹ Zur qualitativen Analyse wurden 11 Objektproben im vorgestellte Verfahren untersucht. Um die erzielten Analyseergebnisse zu verifizieren, sind anschließend Bestimmungen auf dem Wege der Röntgendiffraktometrie durchgeführt worden. Die Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

In der Sockelzone der Apsis (Entnahmestelle in Abb. 35) ließ sich auf mikroskopisch/ chemischem Wege Natriumnitrat nachweisen. Die röntgenografische Überprüfung bestätigte

⁸¹ Durchgeführt wurde eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Maleroberflächen mit dem Ziel, die Feuchte-Salz-Verteilung übersichtsmäßig zu erfassen, siehe hierzu: Hentschel [2001], Diplomarbeit, a.a.O.

dieses Ergebnis.⁸² An der Säule im nordöstlichen Apsisbereich (Probestelle PS-B Abb. 36) konnten mittels Polarisationsmikroskopie Glaserit und/oder Arcanit bestimmt werden. Eine Unterscheidung dieser beiden Sulfate (Glaserit= $K_3Na(SO_4)_2$, Arcanit= K_2SO_4) voneinander ist hierbei mikroskopisch schwerlich möglich, da deren optische Werte zu dicht beieinander liegen. Bei der Röntgendiffraktometrie wurde lediglich Glaserit festgestellt.⁸³ Neben diesem Sulfat ließen sich in einer weiteren Ausblühprobe an der Säule Nitrokalit (also Kaliumnitrat) und Syngenit $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ mikroskopisch feststellen. Auch diese Ergebnisse wurden bei der röntgenografischen Untersuchung bestätigt, wobei Syngenit megenmäßig äußerst gering erscheint und in der Spektrendarstellung der Röntgendiffraktometrie einen Peak mit geringer Intensität ausbildet.⁸⁴

Faßt man die Analyseergebnisse, die an Proben aus dem unteren Apsisbereich gemacht werden konnten zusammen, dann kann für die Herkunft der „Bodensalze“ (die Nitrate) eine Bodenauslaugung in Verbindung mit aufsteigender Feuchte im Sockelbereich angenommen werden. Als Quelle der K^+ und der Na^+ - Ionen kommt zudem der neuzeitliche Verputz in Betracht, welcher in den 1970er Jahren im Sockel angebracht wurde, und es ist die Zementverpressung zu nennen. Im Bereich der Säule wäre das Material der Säulenummantelung genauer zu untersuchen um zu klären, inwieweit Ionen, die bauschädliche Salze bilden, der äußeren Säulenhülle entstammen könnten. Wenngleich Natriumsulfat als Salzphase nicht direkt nachgewiesen wurde, ist die Bildung des besonders verwitterungsaktiven Thenardit durch Umkristallisation der vorliegenden Salzen denkbar. Für eine restauratorische Intervention beutet dies, daß kein Wassereintrag erfolgen darf, da es zu einer Mobilisierung und womöglich einer Thenarditbildung käme. Diese Überlegungen seien nur beispielhaft angeführt, um darauf hinzuweisen, welche Schlußfolgerungen aus einer qualitativen Salzphasenbestimmung resultieren. Der im Kontext der vorliegenden Arbeit wichtigere Aspekt ist die Betrachtung der Zuverlässigkeit der polarisationsmikroskopischen Analysemethode an sich, und es zeigt sich, daß im unteren Malereibereich in Schöningen eine gute Übereinstimmung mit den röntgenografischen Ergebnissen besteht.

Auf mikroskopischem Wege wurde im oberen Apsisbereich in allen Proben als Hauptkomponente eindeutig Gips detektiert – das gleiche Resultat ergaben die röntgenografischen Kontrolluntersuchungen.⁸⁵ Den beschriebenen, unterschiedlichen Schadensbildern ab einer Höhe von ca. 2 m in der Apsis, d. h. sowohl der flächig auftretenden Pustelbildung, als auch der Schädigung der Stuckapplikationen liegt überall Gips zugrunde. Ein Hauptproblem der Malerei in Schöningen stellt aus konservatorischer Sicht die massive Vergipsung dar. Gerade der Gipsnachweis ist auf polarisationsmikroskopischem Wege wenig aufwendig und sehr zuverlässig.⁸⁶ Aus diesem Grunde bietet die vorgeschlagene Untersuchungsmethodik die Möglichkeit, im Anschluß an eine Behandlung vergipster Malereizonen die Qualität der restauratorischen Intervention zu überprüfen, wobei natürlich positiv herauszustellen ist, daß

⁸² Siehe die Röntgenspektren im Anhang als Beleg.

⁸³ Siehe die Röntgenspektren im Anhang als Beleg.

⁸⁴ Siehe die Röntgenspektren im Anhang als Beleg.

⁸⁵ Siehe die Röntgenspektren im Anhang als Beleg.

⁸⁶ Siehe Materialsammlung, Dossier: Gips.

wie erwähnt nur sehr geringe Probemengen vonnöten sind, um eine mikroskopische Untersuchung durchzuführen.

Angegeben sei an dieser Stelle, daß der Zeitaufwand für die Durchführung der Analyse mit ca. 3 Stunden pro Probe natürlich deutlich über dem Zeitmaß liegt, welches bei der Röntgenbeugung veranschlagt werden kann.

5. Diskussion der Effektivität des Analyseverfahrens

-Leistungen und Grenzen-

Das dargestellte Untersuchungsverfahren ist auf die Bestimmung von Salzphasen beschränkt. Es besteht weder die Aufgabenstellung noch ist es Ziel, Mischsysteme präzise zu analysieren, wenn-gleich es natürlich im dargestellten Verfahren möglich ist, verschiedene Salzphasen zu bestimmen, die zusammen in einer Probe auftreten, und man somit auch Informationen über die qualitative Zusammensetzung eines Salzgemenges erhält. Gleichwohl sind exakte quantitative Daten bei der mikroskopisch- chemischen Untersuchung nicht zu erzielen.

Geht man davon aus, daß faktisch immer Salzmischungen im Gefüge eines Denkmals anzutreffen sind, und daß die entscheidenden Eigenschaften, die das Schadenspotential der Salze charakterisieren (Löslichkeit, Deliqueszenzpunkt) in Mischungen von den Eigenschaften der Einzelsalze abweichen, so wäre generell kritisch zu fragen, ob Phasenanalysen überhaupt von Nutzen sind. In vielen Fällen wird es tatsächlich sinnvoll sein, Salzionen und die quantitativen Verhältnisse, sprich das System salzbildender Ionen zu untersuchen. Mittels theoretischer Berechnungsmodelle besteht hierbei die Möglichkeit, das Kristallisationsverhalten von Salzen in objektspezifischen Salzgemischen zu bewerten, und somit sehr wichtige Aussagen darüber zu liefern, welche Salzphase unter welchen Bedingungen aus einer vorliegenden Lösung kristallisiert, was aus restauratorischer Sicht von hoher praktischer Relevanz sein kann.⁸⁷

Die Analyse von Salzphasen ist dennoch in vielen Fällen berechtigt und sinnvoll. Im Sinne einer orientierenden Untersuchung durchgeführt, wird der Restaurator auf dem Wege der Salzphasenbestimmung überhaupt erst in die Lage versetzt, eine Beurteilung der „Salzsituation“ an einem Denkmal vorzunehmen. Gelangt man im Einzelfall zu dem Ergebnis, daß weitere Analysen durchzuführen seien, so ist man durch die Kenntnis vorliegender Salzphasen in der Lage, gezielt Probematerial für weitere Untersuchungen zu entnehmen (in der Regel ist die

⁸⁷ Siehe M. Steiger [1994], „Crystallization Properties of Mixed Salt Systems Containing Chloride and Nitrate“. EC Workshop: Research on the Conservation of Brick Masonry Monuments. Oktober 1994.
M. Steiger und W. Dannecker [1995], „Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen“, in: R. Sneath (Hrsg.): Jahresberichte Steinerfall-Steinkonservierung 1993, Berlin 1996. Steiger et al. [1998], a.a.O., S.81 ff. Zur praktischen Bedeutung der Berechnung des Deliqueszenzpunktes salzbildender Ionen in einem Salzgemisch siehe: Ina Pratesi, „Die spätmittelalterliche Weltgerichtsdarstellung an der Chornordwand der St. Gallus-Kirche in Lemwerder-Altenesch“, Fachhochschule Hildesheim/Holzminde Göttingen, Diplomarbeit WS 1999/2000, S.18-20.

Untersuchung von Ionen nicht zerstörungsfrei machbar, da Bohrkern gezogen werden müssen, was die Forderung nach gezielten Beprobungen unterstreicht), und präzise Fragestellungen zu formulieren.

In der Einleitung wurde bereits auf „Spezialfälle“, wie die Gipsbildung oder das Vorliegen von Formiaten und Oxalaten hingewiesen. Hier liefert die Phasenanalyse die notwendigen Informationen, die der Restaurator benötigt, um ein Behandlungskonzept zu entwickeln. Korreliert man die Resultate einer Kartierung mit den Erkenntnissen einer Salzphasenuntersuchung unter Berücksichtigung der klimatischen Verhältnisse, so können weitere, wichtige Informationen zur Ursache und zur Dynamik von Schadensprozessen erhalten werden. Zusammengenommen ist somit festzuhalten, daß die gezielte Nutzung der Möglichkeiten, welche die unterschiedlichen Analyseverfahren bieten, von entscheidender Bedeutung ist.

Betrachtet man das Leistungsvermögen des vorgeschlagenen Verfahrens eingehender, so kann aufgezeigt werden, daß die Anwendung in den meisten Fällen zur eindeutigen Zuweisung einer Salzphase führt, sofern die Einzeluntersuchungen, d. h. die Schritte a-h, korrekt durchgeführt wurden und klare Ergebnisse erbracht haben. Im Folgenden seien Salzphasen angegeben, die nicht eindeutig bestimmbar sind und wo nur der Nachweis von Einzelionen auf mikrochemischem Wege oder röntgenografische Methoden eine Identifikation ermöglichen.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde eine Gruppe von 44 Salzen zu Grunde gelegt. Alle Einzelsalze dieser Gruppe besitzen charakteristische Eigenschaften und Merkmale, die eine Erkennung ermöglichen. Hierzu zählen die Brechungsindizes, die Doppelbrechung, das Auslöschungsverhalten, der pH-Wert, die Hygroskopizität und das Lösungsverhalten in Wasser bzw. in Ethanol. Eine Liste mit Angaben zu diesen Eigenschaften der Salze ist dem Anhang beigefügt, bzw. in der ↗Datenbank enthalten.

Bei der Analyse eines unbekanntes Salzes werden die oben aufgeführten Kriterien überprüft und dabei Informationen erarbeitet, die mit den Werten in der Arbeitsdatenbank abzugleichen sind. Sinnvoll ist es natürlich zudem, weitere Informationen, die in der ↗Materialsammlung zu ausgewählten Salzphasen vorliegen, als Referenzangaben zu nutzen, um die Analyseergebnisse zu verifizieren.

Der niedrigste Brechungsindex, welcher in der Gruppe der ausgewählten Salze auftritt, liegt bei $n_D = 1.335$, der höchste Index beträgt $n_D = 1.719$. Die Werte der Doppelbrechung der 41 anisotropen Salze der Gruppe rangieren in der Spanne 0.003 (Arcanit) mit der geringsten Doppelbrechung und 0.251 bei Nitronatrit als extrem stark doppelbrechendes Salz.⁸⁸ Auf der Grundlage dieser beiden Untersuchungskriterien, d. h. einer orientierenden Zuweisung der zwei Brechungsindizes eines Salzes und einer Bestimmung der Doppelbrechung ist es bereits möglich, eine weitreichende Differenzierung der Ausgangsmenge vorzunehmen.

⁸⁸ Die Identifizierung der isotropen Salze gestaltet sich einfach. Da sie keine Doppelbrechung aufweisen, sind sie bei der Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren nicht erkennbar.

Wie in der Darstellung des 6. Untersuchungsschrittes erläutert wurde, kann jeder zu identifizierende Einzelkristall durch die Abschätzung seiner Brechungsindizes einer bestimmten Gruppe zugewiesen werden. Verwendet man als Immersionsmedium Standard-Immersionöl mit $n_D=1.518$, dann ergeben sich, wie aufgezeigt, drei Gruppen mit der Anzahl:

1. 31 Salzphasen (davon 29 anisotrop), die zwei beobachtbare Indizes aufweisen können, welche unter $n_D=1.518$ liegen.
2. 16 Salzphasen, wo ein beobachtbarer Index über und ein Index unter $n_D=1.518$ liegen kann.
3. 22 Salzphasen (davon 21 anisotrop), die zwei beobachtbare Indizes aufweisen können, welche über $n_D=1.518$ liegen.

Wird das Unterscheidungskriterium der Doppelbrechung hinzugezogen, so lassen sich die Salze gliedern in: Niedrig doppelbrechende Salze (bis Δ ca. 0.03); deutlich doppelbrechende Salze (Δ ca. 0.03-0.1) und stark doppelbrechende Salze ($\Delta > 0.1$). Man gelangt auf diese Weise zu einer weiteren Unterteilung, was die nachstehende Abbildung verdeutlicht.⁸⁹

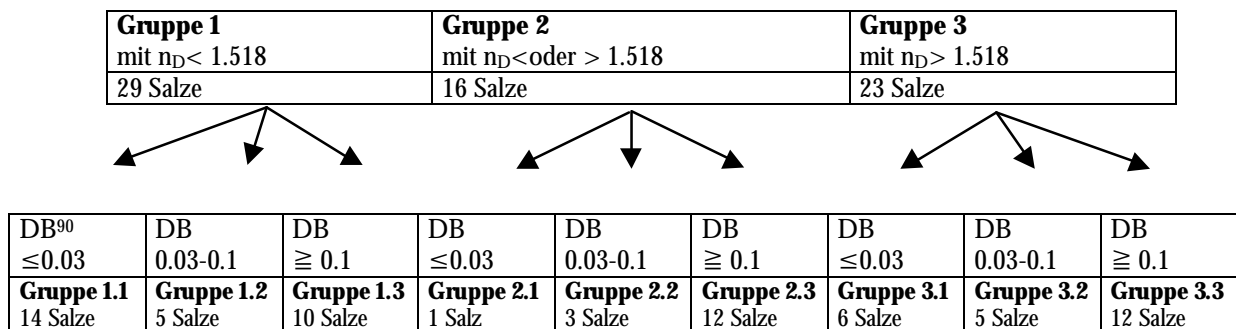


Abbildung 39 – Klassifizierung der Salzphasen entsprechend ihrer Brechungsindizes und der Doppelbrechung.

Bezieht man nun alle weiteren Merkmale in die Analyseauswertung mit ein, die man bei der Untersuchung des Probematerials hat erarbeiten können, so ergibt sich Möglichkeit, wie anhand der Salze der Gruppe 2.3 dargestellt, fortzufahren:

Salzphase	Wasserlöslichkeit	Auslöschung	pH-Wert	Sonstiges
Dolomit	Kaum wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	7	Kaum ethanollöslich
Magnesit	Kaum wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	7	Kaum ethanollöslich
Calcit	Kaum wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	7	Kaum ethanollöslich
Whewellit	Kaum wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	7	Kaum ethanollöslich
Nesquehonit	Gering wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	>7	
Nitronatrium	Gut wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	7	Gering ethanollöslich

⁸⁹ Da bei allen Salzen die Möglichkeit berücksichtigt ist, daß ihre sichtbaren Indizes variieren, treten einige in mehreren Gruppen auf, weswegen sich in Abbildung 39 eine Gesamtsumme von 68 Salzen ergibt.

⁹⁰ DB=Doppelbrechung.

Thermonatrit	Gut wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	>>7	
Trona	Gut wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	>7	
Nahcolit	Gut wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	>7	Gering ethanollöslich
Kalicinit	Gut wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	>7	
Pottasche	Extrem wasserlöslich	Parallel/symmetrisch/schief	>7	Stark hygroskopisch
Ammonsalpeter	Extrem wasserlöslich	Parallel/symmetrisch	<7	Gut ethanollöslich

Tabelle 9 – Salzphasen der Gruppe 2.3 und weitere Unterscheidungsmerkmale.

Eine sichere Unterscheidung der kaum, bzw. gering wasserlöslichen Salze (die ersten fünf in Tabelle 6) von den gut und extrem wasserlöslichen Salzen stellt kein Problem dar. Ebenso ist mit dem pH-Wert ein sicheres Unterscheidungsmerkmal vorhanden, so daß es in den Folgeschritten die Salzphasen, Thermonatrit, Trona, Nahcolit, Kalicinit einerseits, auf der anderen Seite Dolomit, Calcit und Magnesit voneinander abzugrenzen gilt.

Bei der Schemadarstellung zur Messung der Brechungsindizes ist neben der Immersion eines Präparates mit Standard Immersionsöl eine zweite Analysereihe aufgeführt, in welcher mit Glycerin als Immersionsmittel mit $n_D=1.474$ gearbeitet wird. Der Einsatz eines weiteren Immersionsmittels bietet an dieser Stelle das entscheidende Hilfsmittel, um bei der Identifikation der vier bauschädlichen Salze Thermonatrit, Trona, Nahcolit und Kalicinit weiter fortfahren zu können. Anstelle von Glycerin würde man Nelkenöl mit $n_D=1.53$ (vgl. die Liste mit der Auswahl von Immersionsmitteln auf S. 38) zur Erstellung eines zweiten Präparates aus dem Rohprobenmaterial oder dem wäßrigen Auszug benutzen. Die Brechungsindizes werden an möglichst vielen Salzkristallen des Präparates überprüft. Lassen sich an Partikeln Brechungsindizes detektieren, die über 1.53 liegen, so kommen lediglich die Salze Nahcolit, Kalicinit oder Trona in Betracht, da Thermonatrit keinen Index aufweist, der über 1.53 liegt. Durch die extrem hohe Doppelbrechung und die im Vergleich niedrigere Alkalität wären Nahcolit und Kalicinit weiterhin von Thermonatrit abgrenzbar. Zwischen den beiden Salzphasen, Thermonatrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und Trona $\text{Na}_3\text{H}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ können die nachstehenden Unterscheidungsmerkmale angeführt werden:

Salzphase	pH-Wert	Auslöschung	Doppelbrechung	Sonstiges
Trona	Ca.10	Parallel/symmetrisch/schief	$\Delta=0.105$	Ein Index über 1.53 möglich
Thermonatrit	Ca.12	Parallel/symmetrisch	$\Delta=0.128$	Beide Indizes stets unter 1.53
Nahcolit	Ca.8	Parallel/symmetrisch/schief	$\Delta=0.206$	Ein Index in der Regel über 1.53
Kalicinit	Ca.8	Parallel/symmetrisch/schief	$\Delta=0.193$	Ein Index in der Regel über 1.53

Tabelle 10 – Auswahl von Salzen nach Untersuchung mittels der Immersionsmethode.

Eine Abgrenzung der Salze Trona und Thermonatrit von Nahcolit und Kalicinit ist bei genauer Betrachtung der Brechungsindizes und des pH-Wertes sicherlich möglich. Eine Unterscheidung der beiden Hydrogencarbonate (Nahcolit= NaHCO_3 und Kalicinit= KHCO_3) voneinander ist nur mikrochemisch möglich. Eine Abgrenzung von Trona zu Thermonatrit kann vorgenommen werden, da zwei Unterscheidungsmerkmale vorliegen (Auslöschungsverhalten und Brechungsindex).

Für alle in Abbildung 39 aufgeführten Gruppen ist in analoger Weise der Bestimmungsgang unter der Nutzung weiterer Immersionsmittel durchzuführen. Salzphasen, die in der geschilderten Weise eventuell schwierig zu identifizieren, bzw. von einem anderen Salz abzugrenzen sind, werden in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Salzphasen	Chemisch	Bemerkungen
Nahcolit Kalicinit	NaHCO ₃ KHCO ₃	Die beiden Salze sind nur mikrochemisch voneinander unterscheidbar – Test auf Kaliumionen und auf Natriumionen.
Glaserit Arcanit	K ₃ Na(SO ₄) ₂ K ₂ SO ₄	Die beiden Salze sind nur mikrochemisch voneinander unterscheidbar – Test auf Kaliumionen und auf Natriumionen.
Dolomit Magnesit Calcit	CaMg(CO ₃) ₂ MgCO ₃ CaCO ₃	Da die Kristalle häufig sehr kleinteilig sind, ist es schwierig, klare Beobachtungen der Erkennungsmerkmale zu machen, Calcit ist aufgrund seines niedrigen n _E -Wertes gleichwohl von Dolomit und Magnesit abzugrenzen. Letztere sind voneinander nur mikrochemisch unterscheidbar.
Hexahydrat Epsomit	MgSO ₄ · 6H ₂ O MgSO ₄ · 7H ₂ O	Nur röntgenografisch voneinander unterscheidbar, sie liegen zumeist auch am Objekt parallel nebeneinander vor.
Trona Thermonatrit	Na ₃ H(CO ₃) ₂ · 2H ₂ O Na ₂ CO ₃ · 2H ₂ O	s.o.
Thenardit Pikromerit	Na ₂ SO ₄ K ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Thenardit bildet bei Wasserzugabe Mirabilit, welches aufgrund seiner anormalen Interferenzfarben eindeutig zu bestimmen ist.
Nitromagnesit Nitrokalit	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O KNO ₃	Nitromagnesit hat einen deutlich niedrigeren Deliqueszenzpunkt als Nitrokalit; Nitrokalit löscht nicht schief aus
Bassanit Görgeyit	CaSO ₄ · 0,5H ₂ O K ₂ Ca ₅ (SO ₄) ₆ · 6H ₂ O	Bassanit bildet sich bei Wasserzufuhr zu Gips um und weist keine schiefe Auslöschung auf
Kieserit- Darapskit	MgSO ₄ Na ₃ (SO ₄)(NO ₃) · H ₂ O	Darapskit weist im Gegensatz zu Kieserit keine schiefe Auslöschung auf; Kieserit bildet sich bei Feuchtezufuhr in Hexahydrat oder Epsomit um und wäre in der hohen Hydratstufe dann von Darapskit klar unterscheidbar. An einem Objekt vorliegendes Kieserit kann jedoch nicht direkt auf mikroskopischem / mikrochemischem Wege identifiziert werden.

Tabelle 11 – Auflistung von Salzphasen, deren Identifikation ohne mikrochemische Ionenbestimmung nicht möglich ist, bzw. besondere Nachweismethoden (röntgenografische Untersuchungen) anzubringen sind.

Im dargelegten Analyseverfahren, d.h. ohne den Einsatz mikrochemischer Untersuchungen effektiv nicht zu differenzieren sind: Nahcolit von Kalicinit, Hexahydrat von Epsomit, Dolomit von Magnesit sowie Glaserit und Arcanit.

Probematerial mit Salzgemischen:

Wie in der Einführung des Analyseanges bereits angegeben wurde, sind Materialproben häufig Gemische verschiedener Salze und nur in Ausnahmefällen wird man Reinsalzproben zu analysieren haben. Zugleich ist allerdings davon auszugehen, daß bestimmte Salze in einer Probe den überwiegenden Bestandteil ausmachen und daneben Verunreinigungen und Fremdstoffe in deutlich geringerem Maße vorhanden sind. Wann immer sich mehrere Salzsorten in einer Materialprobe befinden, ist es wichtig, die Anzahl verschiedener Sorten zu

klären. Anschließend wird es häufig notwendig sein, eine Trennung vorzunehmen, um einzelne Salzarten gezielt zu analysieren.

Die Abschätzung, ob und wie viele unterschiedliche Salzarten in einem Präparat vorliegen, beginnt man sinnvollerweise unter dem Polarisationsmikroskop durch die Begutachtung der Partikelmorphologie (↗ Checkliste Kristallmorphologie) und der Betrachtung der Interferenzfarben. Auf diese Weise verschafft man sich einen ersten Überblick über die Materialprobe, was eminent wichtig ist, damit man sich nicht in die Analyse von Nebenbestandteilen verstrickt.

Wenngleich stark doppelbrechende Partikel rein theoretisch so ausgerichtet sein können, daß eine deutlich geringe Doppelbrechung erscheint, als die, welche mit dem Maximalwert angegeben ist, werden mehrere Partikel eines stark doppelbrechenden Salzes stets eindeutig unterscheidbar von niedrig doppelbrechenden Salzen sein. Führt man diese Untersuchung an einem Probematerial durch, welches mit einem flüchtigen Immersionsmittel immmergiert wurde (z.B. Xylol), so besteht anschließend die Option, ganz gezielt Einzelkristalle mit der Präpariernadel zu entfernen, auf einen neuen Objektträger zu übertragen, und zu analysieren.

Aufschluß darüber, ob unterschiedliche Salzarten vorliegen, erhält man möglicherweise auch schon bei der Überprüfung der Deliqueszenzfeuchte, beim Test der Wasser- und Ethanollöslichkeit, was ja bereits ausführlich dargestellt wurde. In vielen Fällen wird es nützlich sein, zunächst einmal alle schwerlöslichen Salze und Verunreinigungen von gut löslichen Salzen zu separieren. Liegen nach einer solchen Trennung unterschiedliche Salzarten nur gering- oder nur stark doppelbrechende Salze vor, dann kann mittels Einsatz flüchtiger Immersionsmittel an ein und demselben Präparat die Zuweisung der Brechungsindizes vorgenommen werden. Mit etwas Übung gelingt es, die einzelnen Kristalle zwischen Objektträger und Deckglas mehrmals zu immmergieren, ohne daß sie aus dem Blickfeld verschwinden. Bei rekristallisiertem Material liegen Partikel zudem häufig wie „fest gewachsen“ am Objektträger vor, wodurch sie gut fixiert und untersuchbar sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Instrumentarium, welches das vorgeschlagene Untersuchungsverfahren zur Salzphasenbestimmung insgesamt bietet, ausreicht, um auch bei komplexeren Mischungen die wesentlichen Bestandteile einer Probe erkennen, trennen und identifizieren zu können.

Teil 2

6. Materialsammlung ausgewählter Salze -Einführung-

In Teil 2 der Diplomarbeit wird eine Materialsammlung dargestellt, die lexikalische Informationen über grundlegende Eigenschaften bestimmter Reinsalze beinhaltet und mit einer Art „Salzatlas“ kombiniert. Für jede dieser Salzphasen wurde ein mehrseitiges Dossier angelegt, wobei sich zu Beginn der Dossiers stets Angaben zur Namensgebung, zu gebräuchlichen Synonymen sowie zu natürlichen Vorkommen, Abbaubereichen, technischer Nutzung und weitere allgemeine Informationen finden.

Die denkmalpflegerische Relevanz des Themenkreises „bauschädliche Salze“ wird in den sich daran anschließenden Abschnitten der Dossiers betont, welche mit „Angaben zu Herkunft und Bildung an Denkmälern“ beginnen, die natürlich nur auf Entstehungsmöglichkeiten hinweisen und im Einzelfall nicht automatisch Gültigkeit besitzen.

In der Materialsammlung wird der Versuch unternommen, die bearbeiteten Salze hinsichtlich ihres spezifischen Schadenspotentials und ihrer spezifischen Verwitterungsmechanismen zu charakterisieren. Wenngleich in der Praxis häufig komplexe Salzsysteme vorliegen, bei denen sich die Mechanismen und Verhaltensweisen massiv vom „Einzelsalz in Laborbetrachtung“ unterscheiden, wurde der Ansatz, vom Einzelsalz auszugehen, gewählt, um eine strukturierte Darstellung im Sinne eines Nachschlagewerkes zu ermöglichen. Nachfolgend sei kurz erläutert, welche Merkmale und Charakteristika der einzelnen Salze in die Zusammenstellung aufgenommen wurden und auf welchen Grundüberlegungen dies basiert.

In der Einführung zur Diplomarbeit wurde bereits auf die drei wichtigsten Schadensmechanismen von Salzen hingewiesen. Hier ist zunächst die mechanische Beanspruchung des Materialgefüges durch Volumenexpansion im Zuge von Kristallisations- und Hydratationsprozessen zu nennen. Aus diesem Grunde wird in der Materialsammlung zu Beginn das Lösungsverhalten der ausgewählten Salze in Wasser betrachtet.

- Betrachtung der Wasserlöslichkeit und den Abhängigkeiten von Temperatur- und Fremdionenkonzentration:

Die Schadenswirkung von Salzen steht, wie erwähnt, immer mit Feuchte in Verbindung. Die Wasserlöslichkeit ist somit ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung des Schadenspotentials und bezeichnet darüber hinaus ein wichtiges Merkmal zur Identifikation. Überschaut man die Gruppe der bauschädlichen Salze insgesamt, so zeigt sich, daß stark variierende Löslichkeiten in Größenordnungen von ca. 0,01 g/l bis deutlich über 1000 g/l vorliegen.

Die Löslichkeit eines Reinsalzes wird von zwei Größen maßgeblich beeinflusst – von der Temperatur und von Fremdionen. Legt man als an Baudenkmalen auftretende maximale Temperaturdifferenz etwa 30° Kelvin im Bereich -5°C bis 25°C zugrunde, dann weisen bestimmte Salze innerhalb dieser Temperaturspanne Löslichkeitsunterschiede von mehreren hundert Gramm pro Liter (z.B. Kaliumnitrat) auf, bei anderen Salzen hingegen ist die Löslichkeit nur geringfügig von der Temperatur abhängig (z.B. Halit). Für die Bewertung des

Schadenspotentials eines Salzes resultiert hieraus ein wichtiger Gesichtspunkt. Betrachtet man den Mechanismus der Kristallisation eines Salzes aus einer gesättigten Lösung, dann ist durchaus denkbar, daß an einem Denkmal gelöst vorliegende Salze bei Temperaturabfall auskristallisieren, da die Lösung übersättigt wird. Je stärker also die temperaturabhängige Veränderung der Löslichkeit eines Salzes, desto größer ist die potentielle Gefährdung bei Temperaturschwankungen durch eine Kristallisation. Um diesen Aspekt zu verdeutlichen, ist in der Sammlung unter den Punkt „Lösungsverhalten“ ein Diagramm wiedergegeben, welches die Löslichkeit des jeweiligen Reinsalzes (und einiger anderer Reinsalze zu Vergleichszwecken) als Funktion der Temperatur grafisch darstellt.

In analoger Weise wird der Einfluß bestimmter Fremdionen auf die Löslichkeit des entsprechenden Salzes in Wasser aufgezeigt, wobei die Betrachtung auf Halit (d.h. Natrium- und Chloridionen) beschränkt bleibt; eine Salzphase, die im norddeutschen Raum, insbesondere in Küstennähe häufig anzutreffen ist. Da sich das in Teil 1 vorgestellte Untersuchungsverfahren auf die Bestimmung von Salzphasen beschränkt, werden bei der Darstellung des Fremdioneneinflusses im zweiten Teil der Diplomarbeit lediglich orientierende Angaben zu Mischsystemen gemacht. Es ist nicht Inhalt der Arbeit, dynamische Salzsysteme zu analysieren, und es kann ebensowenig eine gründliche Diskussion solcher Systeme erfolgen.⁹¹ Ziel ist es vielmehr, einen Anhaltspunkt zum Einfluß bestimmter Ionen auf die Veränderungen der Löslichkeit und der Gleichgewichtsfeuchte, bzw. des Deliqueszenzpunktes zu geben.

Der eigentliche Schadensmechanismus, welcher mit Lösungs- und Kristallisationsvorgängen eines Salzes in Verbindung steht, läßt sich im sogenannten linearen Wachstumsdruck oder Kristallisationsdruck quantifizieren. Der Zahlenwert liefert eine Information über den Druck, welcher von einem sich linear ausbreitenden Kristall unter bestimmten Bedingungen ausgeübt werden kann, wenn dieser aus einer wäßrigen Lösung kristallisiert. Hierbei übt die Größe der vorliegenden Übersättigung einen entscheidenden Einfluß aus.⁹² Die Werte sind berechnete und keine gemessenen Größen und gehen auf die Untersuchungen von Correns und Steinborn [1939] zurück. Angaben zum linearen Wachstumsdruck der Einzelsalze sind in die Sammlung aufgenommen.⁹³

Neben dem Lösungsverhalten von Salzen in Wasser, welches in flüssiger Form vorliegt, sind die Vorgänge zu betrachten, die zwischen Salzen und Wasser in Dampfform ablaufen können. Bekanntermaßen können Salze aufgrund ihres besonderen hygroskopischen Verhaltens Lösungs- und Kristallisationsprozesse auch in Abwesenheit von Wasser in flüssiger Form durchlaufen. Hieraus resultiert (neben den oben genannten Schadensmechanismen) ein starker

⁹¹ Darstellungen mit sogenannten „Jänecke-Projektionen“ finden sich u.a. bei: Steiger et al. [1998], a.a.O, S.69 ff.

⁹² Weitere Informationen zur Berechnung des linearen Wachstumsdruckes finden sich bei: E.M.Winkler [1975], „Stone Properties, Durability in Man's Environment“, Applied Mineralogy, Wien 1975.
Eine umfangreiche Darstellung der Vorgänge der Lösungssättigung, Übersättigung und dem Zeitpunkt der Kristallisation liefern auch: Stark /Stürmer [1993].

⁹³ Bei Betrachtung der Zahlenwerte kann zur Orientierung von einer Zugfestigkeit von Sandsteinen mit 3-10 N/mm² ausgegangen werden. Bei Kalkverputzen auf liegen die Werte deutlich darunter.

Einfluß auf den Feuchtehaushalt eines Baustoffes und eine Veränderung der „normalen“ (nicht salzbelasteten) hygri-schen Dilatation mit der Folge einer möglichen Materialschädigung.⁹⁴ Unter diesen Gesichtspunkten erfolgt eine Darstellung der hygroskopischen Eigenschaften der ausgewählten Salzphasen.

- Hygroskopizität, Gleichgewichtsfeuchte, Deliqueszenzpunkte, Temperatur- und Fremdioneneinfluß und Sorptionsverhalten:

Der Begriff der Hygroskopizität umfaßt, wie bereits ausführlich bei der Darstellung des Analyseverfahrens geschildert, diverse Wechselwirkungprozesse, die zwischen Salzen und Wasser in Dampf-form bestehen. Charakterisieren läßt sich Hygroskopizität eines Salzes durch die Betrachtung der Gleichgewichtsfeuchte bzw. des Deliqueszenzpunktes und des Sorptionsvermögens. Informationen zum Temperatureinfluß auf diese Größen der Salze werden in der Materialsammlung geliefert.

Mit der Sorptionsfeuchte wird ganz allgemein das Vermögen eines porösen Materials beschrieben, Wasser in gasförmiger Form aufzunehmen. Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens wird ein getrocknetes Material in ein Klima mit definierter Luftfeuchte und konstanter Temperatur eingebracht und die Feuchtaufnahme durch Wiegen bis zur Gewichtskonstanz gemessen. In gleicher Weise kann auch über das Sorptionsvermögen von Reinsalzen eine Aussage zum hygroskopischen Verhalten einiger Salze erbracht werden. Eine definierte Menge eines getrockneten Reinsalzes oder eines Salzgemisches wird zur Bestimmung der Feuchtesorption in ein Konstantklima eingebracht und die Gewichtszunahme (also Wasseraufnahme) bis zur Konstanz gewogen. Zu unterscheiden sind bei der Bewertung des Sorptionsverhaltens der Salze jene Phasen, die keine Hydratwasserstufen bilden und jene, die Kristallwasser in ihre Struktur integrieren.

Bei bestimmten Salzen ist eine deutliche Sorption von Umgebungsfeuchte bereits unter Klimabedingungen nachweisbar, bei denen die Gleichgewichtsfeuchte des Salzes noch nicht erreicht ist. Als Beispiel kann Kaliumnitrat angeführt werden, ein Salz, welches keine Hydratwasserstufen bildet und bei Luftfeuchten unter 90% r.F. erwiesenermaßen Wasser adsorbiert, obwohl der Deliqueszenzpunkt mit ca. 94% r.F. anzugeben ist (vgl. Sammlung, Nitrokalit). Liegen Salzgemische vor, so verstärkt sich zumeist das Sorptionsverhalten, d.h. bei vergleichsweise niedrigen relativen Feuchten, die den Deliqueszenzpunkt nicht überschreiten, ist eine Feuchtaufnahme bereits meßbar.⁹⁵ Bei Salzphasen, die ein auffälliges Sorptionsverhalten besitzen, sind die dazugehörigen Angaben in die Materialsammlung aufgenommen.

- Hydratationsverhalten

Die nur bei spezifischen Salzen beobachtbare Hydratbildung steht mit einem differenziert zu bewertenden Schadensmechanismus in Zusammenhang, der auf einer Volumenzunahme bei Kristallwassereinkbau und dem sogenannten Hydratationsdruck basiert. Zur Beurteilung der

⁹⁴ Siehe hierzu die Untersuchungen von Snethlage und Wendler [1998], a.a.O., S.181 ff.

⁹⁵ Siehe hierzu: R. Vogt, L. Goretzki [1993], a.a.O., Anhang Tab. 1.3-1.5.

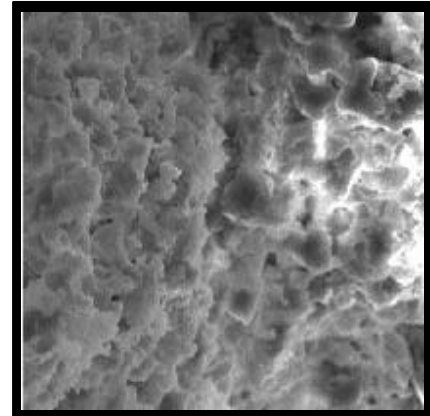
Verwitterungsaktivität und des Schadenspotentials ist die Betrachtung der Hydratationsvorgänge ein wichtiges Kriterium. Aus diesem Grunde wird im Salzatlas das System Salz – Wasser mit den Kristallwasserstufen, die von einem bestimmten Salz bekannt sind, dargestellt. Die Zahlenwerte der Hydratationsdrücke sind berechnete Daten.

Der zweite Teil der Dossiers der Materialsammlung behandelt den Bereich der Salzidentifikation. Es werden optische Daten und Merkmale zur Identifikation herausgestellt und praktische Arbeitshinweise gegeben, die bei der Analyse (im Sinne des ausgearbeiteten Analyse-ganges) eine Hilfestellung bieten mögen. In den kurzen Abschnitt „Verwechslungsmöglichkeiten“ werden Salze aufgeführt, die verwechselbar sein könnten, da ihrer optischen Eigenschaften denen anderer Salze nahekommen. In den meisten Fällen existieren jedoch klare Unterscheidungsmerkmale, die entsprechend angegeben werden.

Den Abschluß eines jeden Dossiers bildet der eigentliche „Salztas“. In zumeist mikroskopischen Aufnahmen sind morphologische und polarisationsoptische Charakteristika des jeweiligen Salzes wiedergegeben und kommentiert. Die Fotografien können als Referenzbilder zur Identifikationen unbekannter Salzphasen beitragen.

Calcit

- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Calcit.
- *Chemisch:* Calciumcarbonat.
- *Trivialname:* Kalkspat auch: Reichtit, Kanonenspat, Doppelspat.
- *Englisch:* Calcium carbonate.
- *Formel:* CaCO_3 .
- *Hydratformen:* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.



- **Abbildung 40** - REM-Aufnahme von Calcitkristallen. Deutlich wird die blättchenartige Struktur von Calcit. Die untere Bildkante entspricht ca. $50\mu\text{m}$.

Allgemeine Angaben zu Calcit:

In Form natürlicher Minerale tritt Calciumcarbonat als Calcit und Aragonit auf. Außer diesen beiden Modifikationen existiert Vaterit als instabile Modifikation, welche in Körperknochen nachweisbar ist, sich unter normalen Bedingungen allerdings in Aragonit und Calcit umwandelt.

Ein sehr reines Vorkommen von Calciumcarbonat stellt Kalkspat dar. Calciumcarbonat als Bindemittel für Mörtel und in maltechnischer Verwendung kann organischen oder anorganischen Ursprunges sein. Die besondere Eigenschaft von Kalkspat, die starke Doppelbrechung, wurde bereits im 17. Jh entdeckt und von C. Huygens naturwissenschaftlich erklärt.

Lösungsverhalten:

Calcit ist in reinem Wasser kaum löslich. Der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit ist gering. Enthält Wasser allerdings CO_2 , dann erhöht sich die Löslichkeit deutlich.

18°C	25°C
0,015g/l	0,014 g/l

Tabelle 12 – Löslichkeit von Calcit in Abhängigkeit zur Temperatur [Angaben nach H. J. Schwarz 1996 und Stark/Stürmer 1993].

Das System $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$:

Beide bekannte Hydratstufen von Calciumcarbonat existieren nur unter besonderen Verhältnissen und dehydrieren unter Normalbedingungen an der Luft.

Identifikation von Calcit

- *Molgewicht:* 100,09 g/mol
- *Dichte:* 2,7g/cm³
- *Brechungsindizes:* **n_O=1,658** **n_E=1,486**.
- *Maximale Doppelbrechung:* **Δ=0,172**.

Laboruntersuchung:

Calcit ist nur geringfügig in reinem Wasser zu lösen, so daß keine Rekristallisation initiiert werden kann.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

Calcitkristalle, die Kalkmörtel, Verputz oder Malschicht entstammen, sind in der Regel außerordentlich kleinteilig, so daß morphologische Eigenschaften lichtmikroskopisch selten klar erfaßbar sind (Abb. 41). Vielmehr zeigt sich Calcit in Materialproben als eine Art Matrix feiner, rundlich wirkender Partikel, in welcher nur selten gut ausgebildete, tafelige Rhomboeder vorliegen, welche für Calcit charakteristisch sind. Entstammen Calcitkristalle eines Probenmaterials anderen Herkunftsquellen, wie Kalkspat, Kreiden, Muscheln etc., dann können deutlich größere, äquidimensionale Partikel auftreten (Abb. 42). Stark elongierte Teilchen, Latten oder Nadeln sowie Kristallaggregate erscheinen nicht.

Die sehr hohe Doppelbrechung führt selbst bei kleinen Partikeln zu deutlichen Interferenzphänomenen (Abb. 43). Auffällig ist zudem der starke Reliefwechsel, besonders deutlich bei der Verwendung eines Immersionsmedium, welches einen Brechungsindex nahe dem des n_O – Wertes von 1,658 besitzt. Da Calcit optisch einachsigt ist, zeigt sich unabhängig von der Orientierung und der Betrachtungsrichtung auf einen Einzelpartikel in einer der beiden Normalstellungen stets ein fester Brechungsindexwert, der mit n_D = 1,658 wirksam ist.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Calcit ist eindeutig zuzuweisen, wenn die nachstehenden Merkmale erfaßt sind:

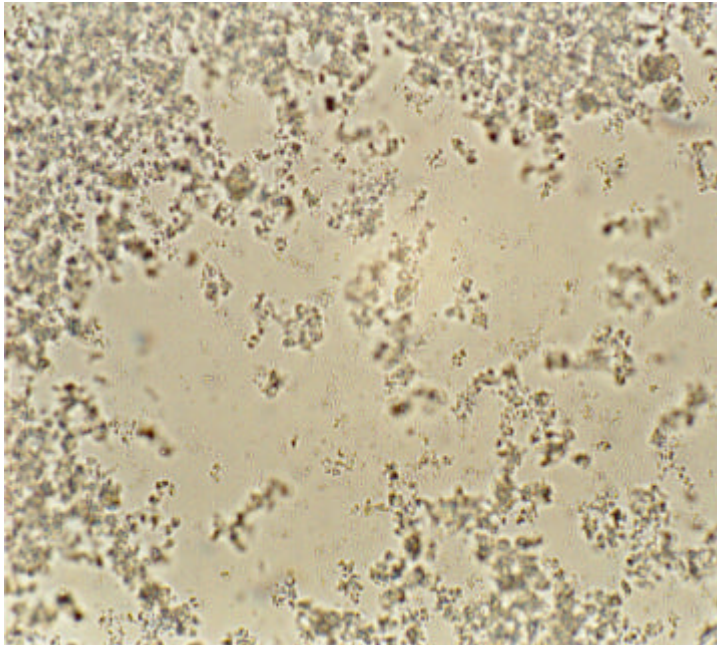
- Calcit ist in Wasser kaum löslich
- Säureempfindlichkeit
- sehr starke Doppelbrechung
- hohes Relief in den meisten Immersionsmedien

- bei der Verwendung eines Einbettmedium mit einem Brechungsindex von 1,662 zeigt sich ein starker Reliefwechsel, wobei ein Kristall in der Normalstellung nahezu verschwindet, in welcher der n_o -Brechungsindex wirksam ist
 - es ist nur parallele und symmetrische Auslöschung beobachtbar

Salzphasen, die calcitähnliche chemische und optische Eigenschaften aufweisen, sind nachstehend aufgelistet:

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale zu Calcit
Dolomit; $MgCa(CO_3)_2$	Beide Indizes über 1.5
Magnesit; $MgCO_3$	Beide Indizes über 1.5, n_o - Index mit 1.7-1.719 deutlich höher, als bei Calcit.

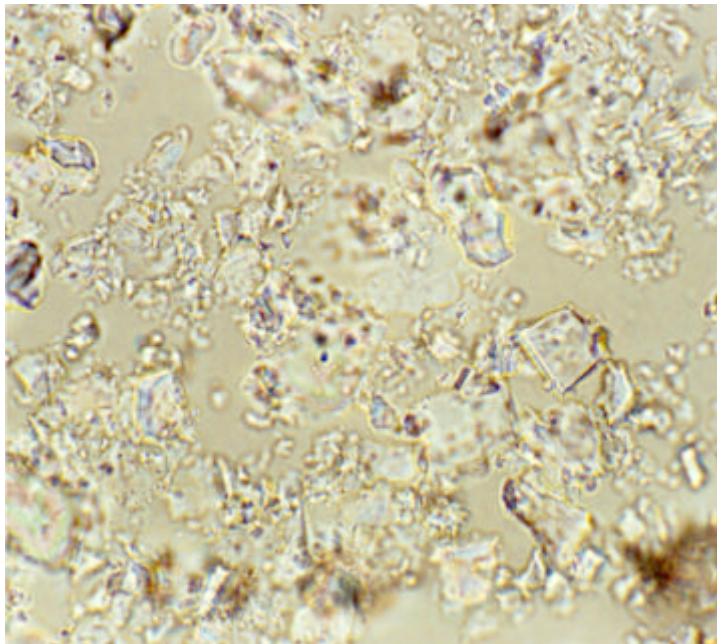
Bildatlas- Calcit



In der Fotografie ist die typische Erscheinungsform von Calcitkristallen wiedergegeben, wie sie sich häufig in Probematerial aus Kalkputz, Schlämmen etc. darstellt. Die einzelnen Kristalle sind sehr kleinteilig und nur mit hohen Vergrößerungen mikroskopisch analysierbar.

Abbildung 41 – Rohprobematerial.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

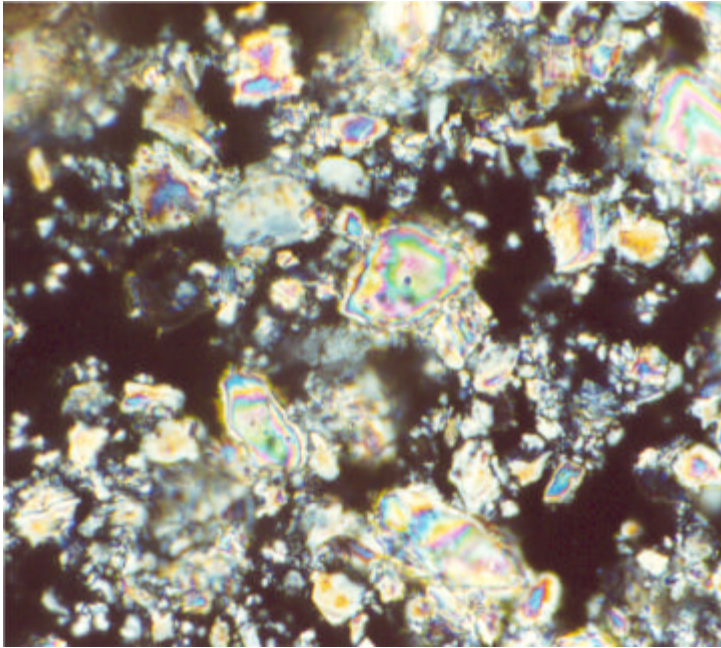


Im Gegensatz zur oberen Abbildung erscheinen Calcitkristalle eines natürlichen Kalkspatpräparates deutlich größer.

Abbildung 42 – Probematerial aus natürlichem Kalkspat.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

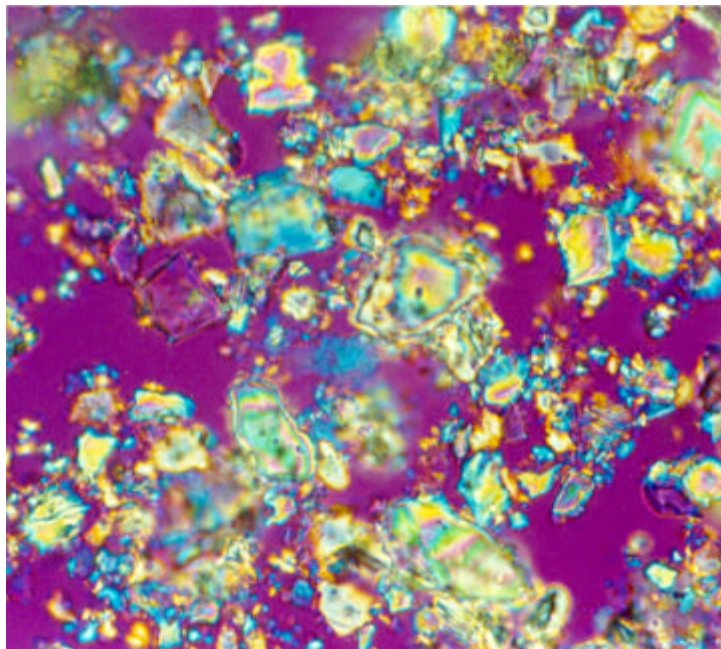
Bildatlas- Calcit



Darstellung der lebhaften Interferenzphänomene der stark doppelbrechenden Calcitkristalle.

Abbildung 43 – Probematerial aus natürlichem Kalkspat. Wie Abbildung 42.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

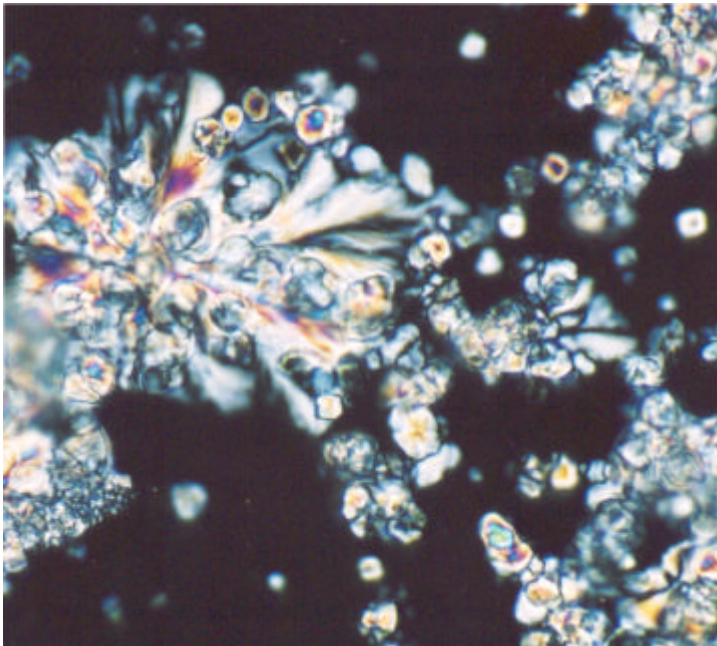


Darstellung der symmetrischen Auslöschungsstellung des mittleren, rhomboederförmigen Partikels.

Abbildung 44 – Probematerial aus Kalkspat. Wie Abbildung 42.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot-1 Kompensator. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Bildatlas- Calcit



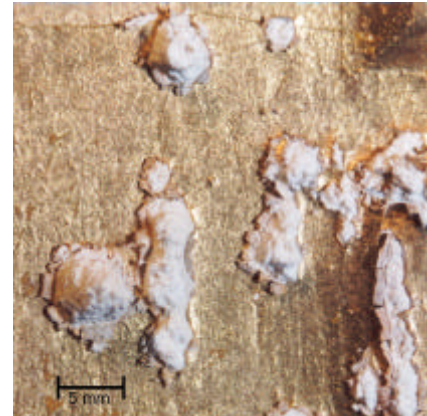
Darstellung der lebhaften Interferenzphänomene kleinteiliger Calcitkristalle, die einem mittelalterlichen Kalkputz entstammen.

Abbildung 45 – Probematerial aus einem mittelalterlichen Kalkputz.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

Gips

- *Mineralogische Salzbezeichnungen:* Gips, Selenit.
- *Chemisch:* Calciumsulfatdihydrat.
- *Trivialname:* Leichtspat, Marienglas, Fraueneis, Alabaster.
- *Englisch:* Calciumsulfate.
- *Formel:* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- *Hydratformen:* Anhydrit (CaSO_4), Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$).



- **Abbildung 46** –Gipsausblühungen, vergoldete Stuckapplikationen pustelartig durchstoßend. Apsis der St. Lorenzkirche in Schöningen / Ostniedersachsen.

Allgemeine Angaben zu Gips:

Als eines der weltweit am meisten verbreiteten Minerale entsteht Gips beim Ausfall aus wäßrigen Lösungen bei Temperaturen unter ca. 40°C. Liegen erhöhte Temperaturen (> 60°C) einer Lösung vor, so wird direkt Anhydrit gebildet. In Form von Gesteinen sind beide Calciumsulfatformen häufig anzutreffen. Natürliche Vorkommen des Halbhydrates existieren nicht. Gips findet sich als Vorkommen in Salzlagerstätten und in Salzwüsten, wo durch den Einschluß von Quarzpartikeln bei der Formierung des Kristalls häufig sogenannte Wüstenrosen entstehen. In Salzlagerstätten bilden Gips und Anhydrit zuweilen einen "Salzhut" aus, d.h. eine mächtige Materialschicht, die sich über anderen Salzvorkommen eines natürlichen Lagers befindet. Künstlich hergestellter Gips entsteht u.a. im Zuge der Entschwefelung von Rauchgasen in Kraftwerken, in denen fossile Brennstoffe verwertet werden.

Angaben zu Herkunft und Bildung von Gips an Baudenkmalen:

Die hohe Schadensrelevanz von Gips für Denkmale aus mineralischer Bausubstanz steht wesentlich in Zusammenhang mit der Umwandlungsreaktion Kalk → Gips. Unter der Einwirkung von SO_x -haltiger Luft in Verbindung mit Feuchte können auf diese Weise wichtige Materialkomponenten von Bauwerken (Kalkmörtel, Verputz, calcitische Gesteine etc.) zu Gips entsprechend dem Chemismus: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ umgewandelt werden.

Gips stellt darüberhinaus einen wichtigen Baustoff für die Erstellung von Mörtel und Verputze dar und kann bereits als Gestein und somit originäres Baumaterial Eingang in das Gefüge eines Denkmals gefunden haben. Ähnliches gilt für Anhydrit.

Angaben zum Schadenspotential und zur Verwitterungsaktivität von Gips:

Lösungsverhalten:

Gips zählt zur Gruppe der “gering” (vgl. Teil 1, S.21) wasserlöslichen Salze und kann somit als wenig mobil bezeichnet werden. Allerdings ist der Fremdioneneinfluß auf die Gipslöslichkeit vergleichsweise groß. So wird die Löslichkeit von Gips durch Halit je nach Konzentrationsverhältnis bis um den Faktor vier erhöht.

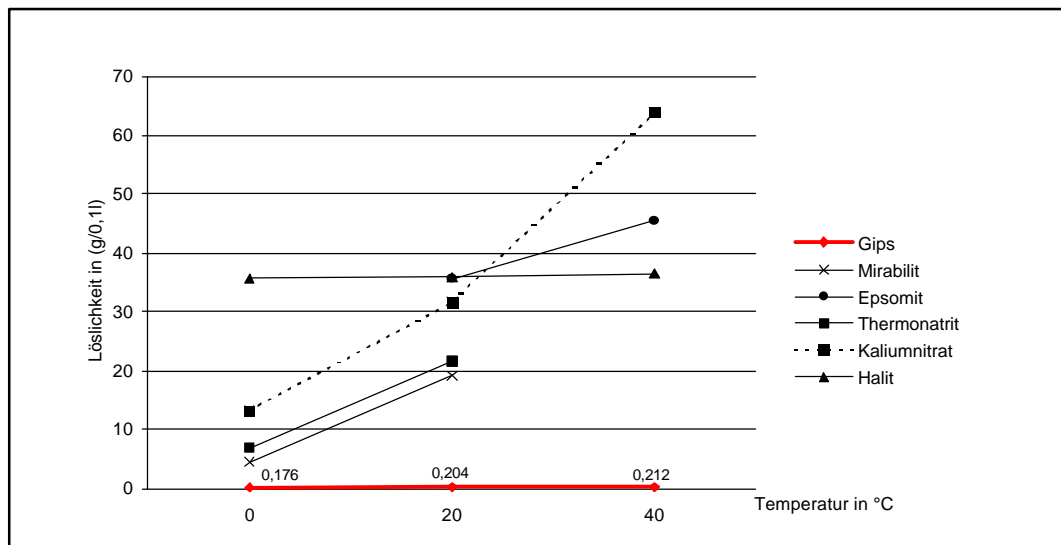


Diagramm 1 – Darstellung der temperaturabhängigen Veränderung der Löslichkeit von Gips im Vergleich mit anderen Salzphasen [Angaben nach Stark/Stürmer 1993].

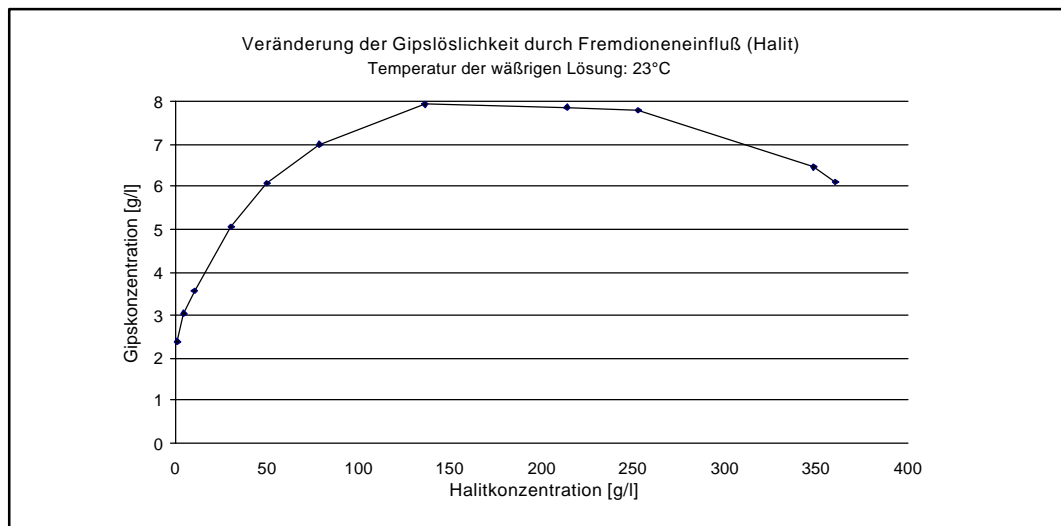


Diagramm 2 – Dargestellt ist die Veränderung der Löslichkeit von Gips in Wasser unter Anwesenheit von Halit. Liegt Halit in einer Konzentration von ca. 140 g/l in wässriger Lösung vor, so lösen sich hierin etwa 8 g Gips [Angaben nach J.D’Ans, 1933].

Hygroskopizität:

Gips besitzt als Reinsalz keinen definierten und durch die relative Feuchte beeinflussten Deliqueszenzpunkt. Bei Überschreiten von 90 % r.F. kann es in Gegenwart von Halit allerdings (durch die Feuchtesorption von Halit) zum Auflösen von Gipskristallen kommen; ein Absinken der Feuchtwerte auf ca. 75 % r.F. bewirkt die Rekristallisation des Gipses [Angaben nach H.J.Schwarz, 1996].

Kristallisationsdruck:

Bei der Kristallisation aus wässriger Lösung, die eine Übersättigung im Verhältnis 2:1 aufweist, läßt sich für Gips ein linearer Wachstumsdruck von 28,2-33,4 N/mm² im Temperaturbereich 0-50°C angeben. Im Vergleich mit anderen bauschädlichen Salzen liegen diese Werte im mittleren Bereich einer berechneten Werteskala, die insgesamt von 7,2 bis 65,4 N/mm² reicht [nach Winkler, 1975].

Hydratationsverhalten:

Das System CaSO₄ – H₂O:

Calciumsulfat kann in drei unterschiedlichen Hydratstufen auftreten, dem oben bezeichneten, kristallwasserlosen Anhydrit, einem Halbhydrat, welches unter Normalbedingungen die instabilste Form darstellt, und Gips. Anhydrit existiert in verschiedenen Modifikationen, wodurch je nach Abhängigkeit der Modifikation des vorliegenden Anhydrit unterschiedliche chemische Eigenschaften (z.B. variierende Löslichkeit in Wasser) feststellbar sind. Das gleiche gilt auch für die Modifikationen des Halbhydrates.

Als Wert für die Übergangstemperatur (in wässriger Lösung) kann der Bereich 40°C-66°C angegeben werden.⁹⁶ Unter normalen Klimabedingungen an Denkmälern entsteht somit beim Ausfall von Calciumsulfat aus einer wässrigen Lösung in erster Linie Gips. Liegen die Temperatur einer Lösung höher als 40°C-60°C, bildet sich v.a. Anhydrit. Parallel hierzu kommt es zur Bildung des Halbhydrates, welches zwar metastabil ist, beim Ausfall aber zunächst in großer Menge auftritt und dann in eine der stabileren Hydratstufen umgebildet wird.

Bei der Erhitzung des Doppelhydrates (als Feststoff in Abwesenheit von wässrigem Lösungsmittel) kommt es bei einer Temperatur ab etwa 50°C zum Austreiben von Kristallwasser, und es entsteht das Halbhydrat. Die vollständige Überführung zum Halbhydrat findet erst bei Temperaturen von ca. 100°C statt. Wird das Doppelhydrat längere Zeit auf 500-600°C erhitzt, liegt völlig entwässertes Calciumsulfat vor. Bei Temperaturen über 1000°C erfolgt die Zersetzung in Calciumoxid und SO₃.

⁹⁶ R. J. Meyer et al.; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Systemnummer 28 [Calcium], Teil B, Lieferung 3, S.711.

Hydratationsdruck:

An einem Objekt vorliegender Gips kann das im Molekül enthaltene Kristallwasser nur bei Temperaturen ab ca. 50 °C abgeben, wird also in der Regel nicht dehydrieren. Umgekehrt ist die Einlagerung von Kristallwasser bei Vorliegen von Anhydrit oder Halbhydrat an einem Denkmal aber durchaus möglich. Beide Vorgänge sind mit Volumenveränderungen (von 31,9% beim Übergang Halbhydrat-Gips) und dem Entstehen von Hydratationsdrücken verbunden [Zahlenwerte nach Sperling/Cooke, 1980]. Für den Fall des Überganges Halbhydrat-Gips (Stichwort Gipstreiben) kann bei einer Temperatur im Bereich 0-20°C und einer r.F. von ca. 80% ein Hydratationsdruck von 114 –160 N/mm² angegeben werden, was extrem hohe Werte darstellt [nach Stark/Stürmer 1993].

Umwandlungsreaktion:

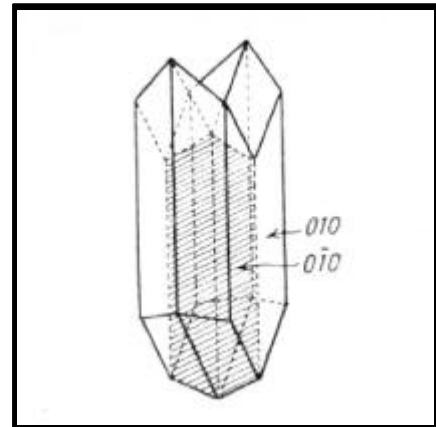
Wie erläutert hängt der substanzgefährdende Charakter von Gips v.a. mit der Umwandlungsreaktion Calcit-Gips zusammen. Aus Calcit gebildete Gipsmoleküle besitzen ein Volumen, welches das der ursprünglichen Calcitmoleküle um etwa 100% übersteigt. In diesem Zusammenhang ist als relevanter Schadensfaktor die Veränderung der Wasserlöslichkeit zu nennen. Calcit ist mit einer Wasserlöslichkeit von ca. 0,014g/l (20°C) schwerer löslich als Gips, so daß nach Umwandlung zu Gips ein deutlich wasserempfindlicheres System vorliegt.

Hingewiesen sei auf die Untersuchungen von Snethlage und Wendler [1998], die den Einfluß von Gips auf die hygrischen Längenänderungen eines bestimmten Sandsteinmaterials analysiert haben und die beobachtete Schadensbildung in erster Linie auf das veränderte Quellverhalten durch den Gipseinfluß erklären.⁹⁷

⁹⁷ R. Snethlage, E. Wendler, „Steinzerfall und Steinkonservierung-neueste Ergebnisse der Münchner Forschungen“, Münchner Geol. Hefte, München 1998, S. 177-201.

Identifikation von Gips

- *Molgewicht:* 172,17 g/mol
- *Molvolumen:* 74 cm³/mol
- *Dichte:* 1,67g/cm³
- *Brechungsindizes von Gips:* $n_x=1.521$ $n_y=1.523$ $n_z=1.530$
- *Doppelbrechung:* $\Delta=0.009$
- *Kristallklasse:* Monoklin



- **Abbildung 47** - Idealisierte Darstellung einer häufig beobachtbaren Zwillingsbildung von Gipskristallen.⁹⁸

Laboruntersuchung:

Gips ist gering wasserlöslich, so daß gipshaltiges Probematerial beim Versetzen mit Aqua_{dest.} nur geringfügig in Lösung geht. Wird gipshaltiges Probematerial in Lösung gebracht, entstehen bei vorsichtigem Einengen des Lösungsmitteltropfens im Zuge der Rekristallisation zunächst Einzelnadeln und zunehmend nadelige Gipsaggregate im Bereich des Saumes der Lösung. (alternativ kann Probematerial mit Salzsäure versetzt werden, was ebenfalls zur Bildung von Kristallnadeln führt). Im Vergleich zu anderen Salzen, die ebenfalls nadelig rekristallisieren können wie z.B. Natriumcarbonat, weisen Gipsnadeln eine deutlich geringere Länge auf.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

Außer dem typischen, nadeligen Habitus von Gipskristallen (v.a. von rekristallisiertem Material) treten unterschiedliche morphologische Charakteristika auf, die bei der Identifikation von Gips hilfreich sind. Gipspartikel (in Rohprobematerial) zeigen sich häufig in Form von gerundeten Splittern und tafeligen Rhomboedern, an denen deutliche, innere Spaltflächen ablesbar sind. Darüber hinaus ist das Auftreten von Zwillingsformen sowohl bei lattigen Partikeln wie auch Tafeln und Plättchen typisch für Gips.

Die Zuweisung der Brechungsindizes erfolgen entsprechend der Immersionsmethode unter Verwendung von Medien mit den Indizes $n_D=1,518$ und $n_D=1,53$, wobei aufgrund der zumeist

⁹⁸ Abbildung aus: N.H. Hartshorne, A. Stuart [1963], a.a.O., S.43.

sehr kleinteiligen Partikel die Überprüfung des Schroeder van der Kolk- Schatten aussagekräftiger und sicherer ist, als der Becke-Linien Test.

Gipskristalle gehören zur Klasse der monoklinen Kristalle zeigen also je nach Ausrichtung des Einzelpartikels unter dem Mikroskop zum einen sowohl parallele, bzw. symmetrische Auslöschung, weisen v.a. jedoch eine charakteristische schiefe Achsenstellung in der Auslöschungsposition auf. An gut ausgebildeten Kristallrhomben ist diese schiefe Auslöschung zumeist klar meßbar.

Von allen Calciumsulfaten ist Gips am geringsten doppelbrechend und erscheint bei gekreuzten Polarisatoren mit sehr niedrigen Interferenzfarben, die (natürlich in Abhängigkeit der vorliegenden Partikeldicke) im Bereich grau bis gelblich weiß der ersten Ordnung liegen.

Verwechslungsmöglichkeiten:

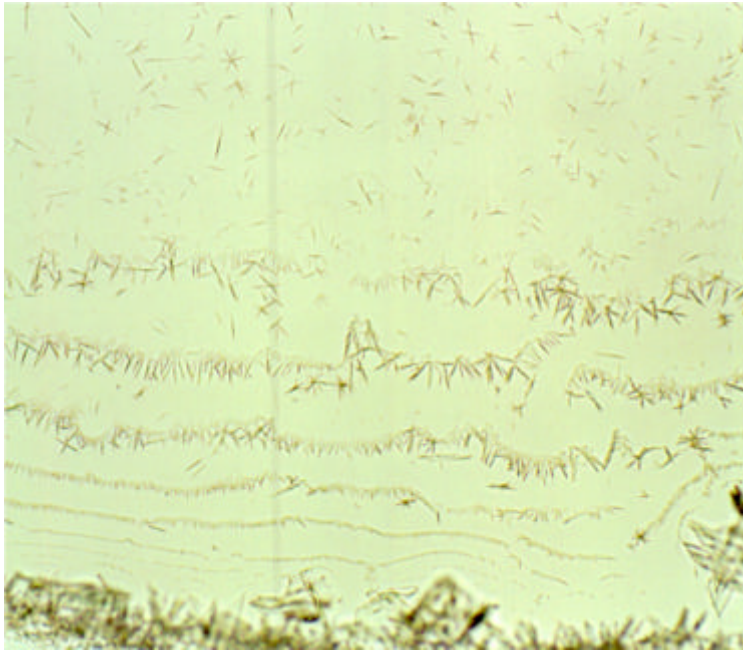
Gips ist im dargestellten Analyseverfahren eindeutig zuweisbar, sofern die folgenden Untersuchungskriterien eindeutig geklärt sind:

- geringe Wasserlöslichkeit
- charakteristisch nadelige Morphologie bei rekristallisierten Partikeln
- alle beobachtbaren Indizes besitzen einen n_D –Wert zwischen 1,518 und 1,530
- Gipskristalle besitzen eine geringe Doppelbrechung und niedrige Interferenzfarben
- Gipskristalle weisen eine schiefe Auslöschung auf

Salzphasen, die gipsähnliche chemische und optische Eigenschaften aufweisen, sind nachstehend aufgelistet:

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale zu Gips
Syngenit; $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	alle beobachtbaren Indizes < 1,518
Tachyhydrit; $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	zumeist ein beobachtbarer Index <1,518/nur parallele und symmetrische Auslöschung
Hydromagnesit; $Mg_5[OH(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O$	ein Index zumeist >1,53

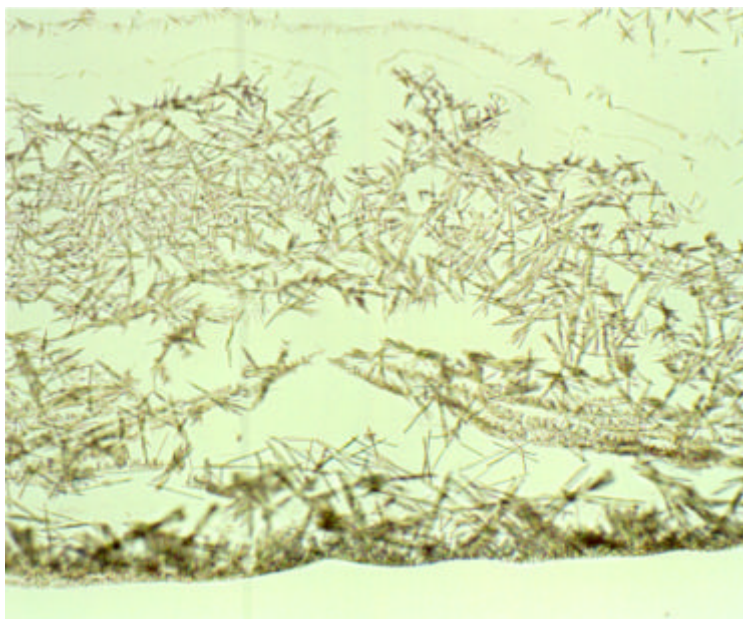
Bildatlas-Gips



Dargestellt ist die charakteristische Ausbildung nadeliger Gipskristalle während der Rekristallisation von überwiegend gipshaltigem Probematerial.

Abbildung 48 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

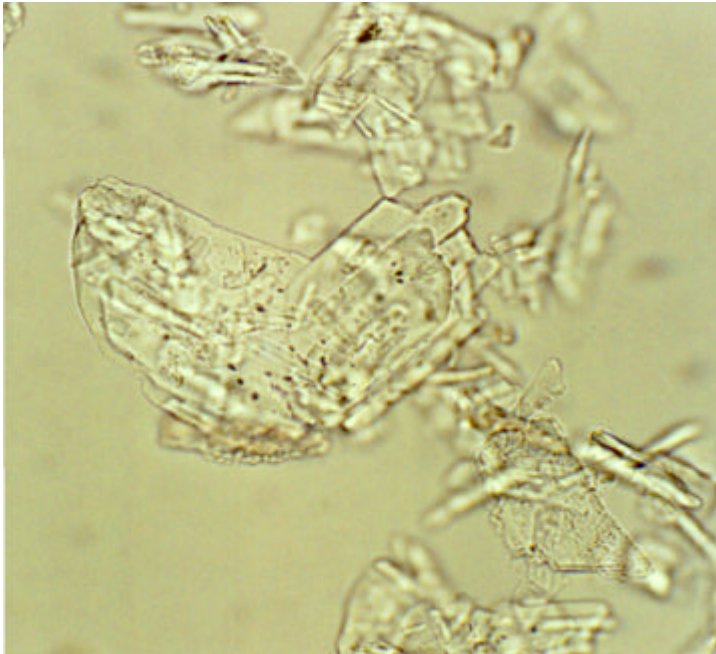


Präparat wie oben, fortgeschrittener Zustand der Rekristallisation.

Abbildung 49 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, abgeschattet, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

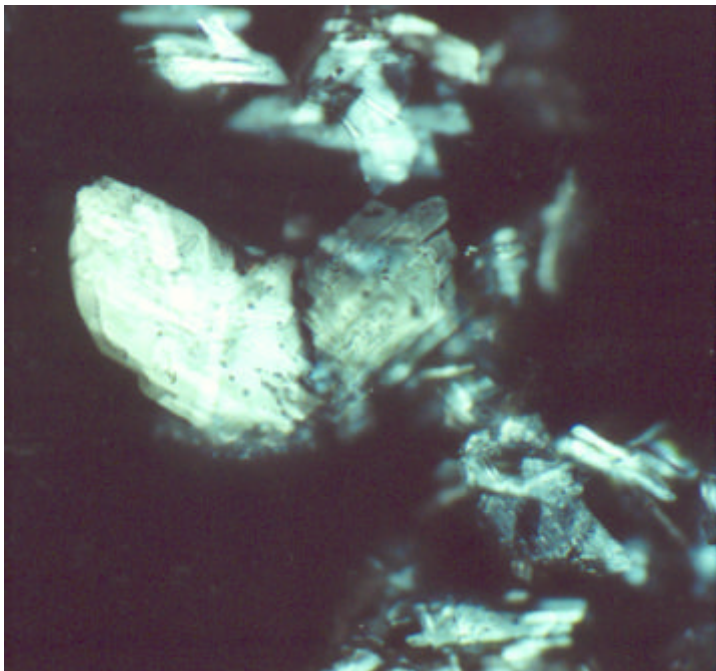
Bildatlas-Gips



Äquidimensionale Gipspartikel. Darstellung der für Gipskristalle charakteristischen Zwillingsform in der Bildmitte, wie es bei Rohprobematerial auftreten kann. Das Material ist in Standard-Immersionsöl ($n_D=1.518$) eingebettet.

Abbildung 50– Proberohmaterial.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

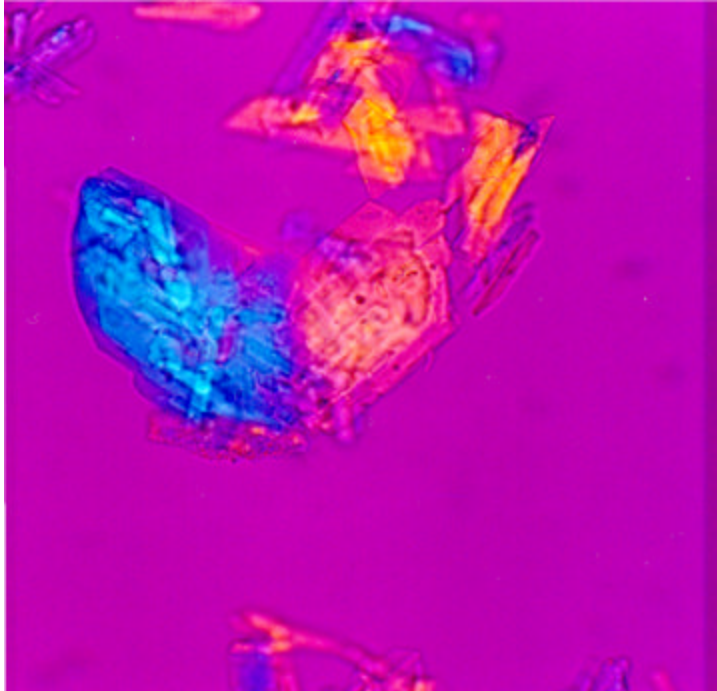


Darstellung der Interferenzphänomene und der niedrigen Doppelbrechung des gleichen Probereiches. Eine exaktere Abschätzung der Art des Grauwertes zur Bestimmung des Gangunterschiedes mittels der Michel-Levy Farbkarte wird durch die Verwendung des Rot 1 Kompensators möglich.

Abbildung 51 – Proberohmaterial Wie Abbildung 50.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

Bildatlas-Gips



Gleiche Bildsituation wie in den Abbildungen 50 und 51. Durch die Verwendung des Rot 1-Kompensators kann korrekte Zuordnung der Interferenz-farben zu einer Farbordnung der Michel-Levy-Karte verifiziert werden.

Abbildung 52 – Proberohmaterial Wie Abbildung 50

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.



Rhomboedischer Einzelpartikel in schiefer Auslöschungsstellung.

Abbildung 53 – Rohprobematerial Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm

Halit

- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Halit.
 - *Chemisch:* Natriumchlorid.
 - *Trivialnamen:* Kochsalz, Steinsalz.
 - *Englisch:* Sodium chloride.
 - *Formel:* NaCl.
 - *Hydratformen:* NaCl·2H₂O.
-

Allgemeine Angaben zu Halit:

Das gemeinhin als Speise- oder Streusalz verwendete Natriumchlorid wird auf dem Wege des bergmännischen Abbaus, der Gewinnung aus Meerwasser, aus Salzseen oder nutzbar gemacht. Der Gehalt an Natriumchlorid in Meerwasser liegt bei etwa 2,7 M. %.

Angaben zu Herkunft und Bildung von Halit an Baudenkmalen:

Durch den Eintrag von Materialien, die lösliche Natriumverbindungen enthalten, kann im mineralischen System eines Baudenkmalen Natriumchlorid als Ausblühsalze entstehen. Anzuführen ist der hohe Gehalt von Natriumionen in Zementen. Der Eintrag von Natrium- und Chloridionen kann ferner durch belastetes Grund- und Oberflächenwasser erfolgen. Eine Fülle von Reinigungsmaterialien (wie Salzsäure, Abbeizprodukte) und v.a. früher verwendeten Restaurierungsmaterialien (wie Wasserglas) können Natrium- und Chloridionen in Baudenkmalen eintragen. Häufige Quelle für Halit ist ferner Streusalz, welches überwiegend aus Natriumchlorid besteht, und salzhaltiges Meerwasser bei Objekten in Küstennähe.

Angaben zum Schadenspotential und zur Verwitterungsaktivität von Halit:

Lösungsverhalten:

Das in Norddeutschland häufig auftretende Halit zählt mit einer Löslichkeit von 358 g/l (20°C) zur Gruppe der leichtlöslichen und somit leicht mobilisierbaren Salzen. Die Löslichkeit verändert sich bei variierender Temperatur im Bereich 10-30°C vergleichsweise wenig.

10°C	20°C	40°C
356,5g/l	358,8g/l	364,2g/l

Tabelle 13 – Löslichkeit von Halit in Abhängigkeit zur Temperatur [nach Stark/Stürmer 1993 und J. D’Ans, 1933]

Hygroskopizität:

Die Gleichgewichtsfeuchte von Halit liegt mit einem Werte von ca. 75% in einem Bereich, der bei nordeuropäischen Klimaverhältnissen häufig durchlaufen wird. Temperaturschwankungen

beeinflussen den Deliqueszenzpunkt von Halit wenig, was unten im Vergleich mit Kaliumnitrat und Natrit veranschaulicht wird.

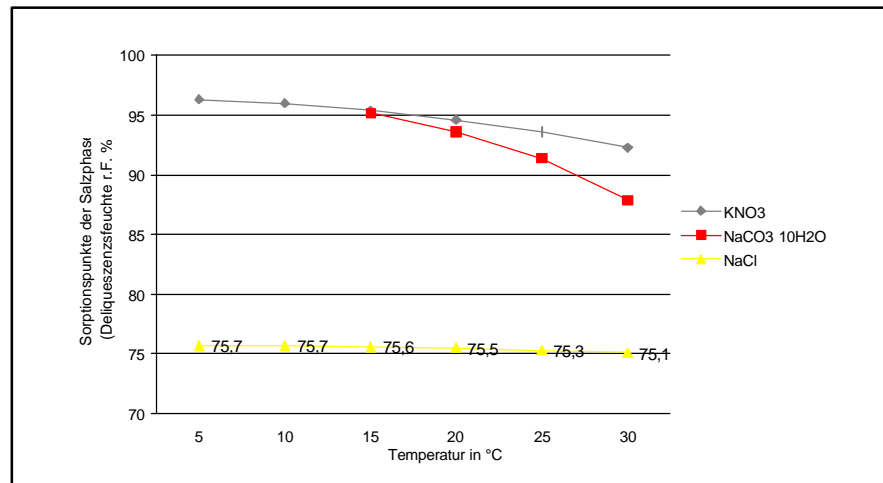


Diagramm 3 – Einfluß der Temperatur auf den Deliqueszenzpunkt von Halit. [nach J. D’Ans 1933].

Feuchtesorption:

Theoretischen Berechnungen zufolge kann 1g NaCl 4,3g Feuchtigkeit aufnehmen. Nachstehend ist die Feuchtesorption bei variierenden relativen Feuchten wiedergegeben:

Lagerungsfeuchte Salzphase	Feuchtesorption in M.% nach 56 Tagen Lagerung bei:		
	87% r.F.	81% r.F.	79% r.F.
NaCl	153	22	7

Tabelle 14- Sorptionsverhalten von Natriumchlorid [alle Angaben nach Vogt/Goretzki 1993].

Kristallisationsdruck:

Bei der Kristallisation aus wässriger Lösung läßt sich für Halit ein Kristallisationsdruck von 55,4-65,4 N/mm² angeben (zum Vergleich die berechneten Angaben der Werteskala anderer bauschädlichen Salze: 7,2-65,4 N/mm²).⁹⁹ Im Vergleich zu anderen Salzphasen ist der Kristallisationsdruck extrem hoch [nach Winkler, 1975].

Hydratationsverhalten:

Unter normalen Bedingungen existiert nur die hydratwasserfreie Form des Salzes. Lediglich beim Ausfall aus einer gesättigten, wässrigen Natriumchloridlösung und einer Temperatur von unter 0,15 °C bildet sich als Bodensatz das Dihydrat [Gmelin].

⁹⁹ Zu berücksichtigen sind hierbei die vorliegenden Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse, so daß die Zahlenwerte nur einen Hinweis auf ein reelles Schadenspotential in puncto Kristallisationsdruck des Salzes geben können.

Identifikation von Halit

- *Molgewicht:* 58,44 g/mol
 - *Molvolumen:* 28 cm³/mol
 - *Dichte:* 2,16 g/cm³
 - Natriumchlorid zählt wie Kaliumchlorid zu den wenigen bauschädlichen Salzen des kubischen Kristallsystems. Der Kristall zeigt aufgrund seines isotropen inneren Aufbaus keine Eigenschaften der Doppelbrechung.
 - *Brechungsindex von Halit:* **n_D=1,544**
 - *Kristallklasse:* Kubisch.
-

Laboruntersuchung:

Natriumchloridkristalle sind mit großer Zuverlässigkeit anhand morphologischer Merkmale zu identifizieren. Einzelpartikel sind zumeist in Rechteck- oder in Würfelform ausgebildet und weisen somit deutlich rechte Winkel im Kristallbau auf.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

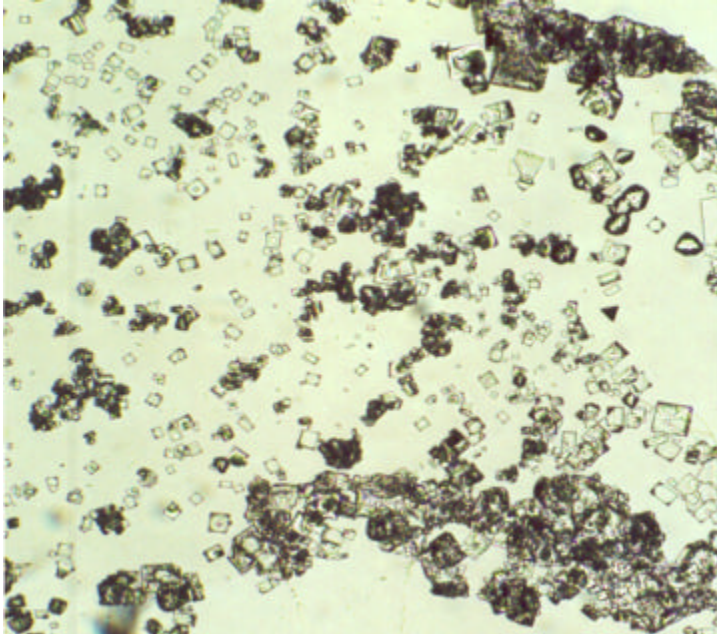
Die Zuweisung des Brechungsindex erfolgt entsprechend der Immersionsmethode in Standard-Immersionsöl mit einem Brechungsindex $n_D = 1,518$. Halitkristalle weisen in jeder möglichen Stellung die gleiche optische Dichte auf, wodurch es bei der Durchstrahlung von linear polarisiertem Licht zu keiner Geschwindigkeitsveränderung und Umorientierung der Lichtwellen kommt. Bei der Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren sind die Kristalle somit nicht erkennbar, sie verbleiben (richtungsunabhängig) ausgelöscht.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Die Gruppe der isotropen bauschädlichen Salze beschränkt sich auf Halit, Sylvin und Fluorit, alle diese Phasen können problemlos voneinander unterschieden werden.

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale zu Thenardit
Sylvin, KCl	Brechungsindex unter 1,518.
Fluorit, CaF ₂	Brechungsindex unter 1,518, kaum wasserlöslich.

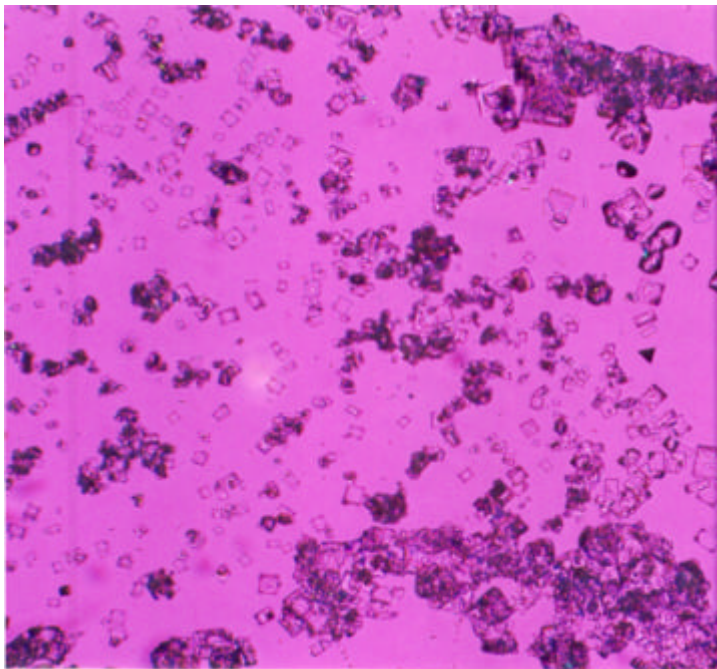
Bildatlas-Halit



In der Abbildung ist die für Halit charakteristische kubische Morphologie wiedergegeben. Die meisten Partikel weisen innere rechte Winkel auf.

Abbildung 54 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.



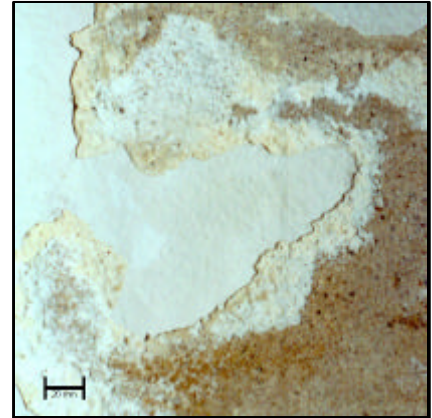
Gleiche Bildsituation wie in Abbildung 54. Verwendung des Rot-1 Kompensators zur Darstellung der Isotropie der Kristalle.

Abbildung 55 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot-1 Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Epsomit

- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Epsomit.
- *Chemisch:* Magnesiumsulfatheptahydrat.
- *Trivialnamen:* Bittersalz, Gletschersalz, Reichardt.
- *Englisch:* Magnesium sulfate.
- *Formel:* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- *Hydratformen:* Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Pentahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Epsomit und Magnesium 12-Hydrat.



- **Abbildung 56 -**
Epsomitbildung, welche die Farbfassung von einem mineralischen Träger abdrückt.
Hannover, Treppenhaus eines Altbaus.

Allgemeine Angaben zu Epsomit:

Als natürliches Mineral wurde Epsomit im Jahr 1695 erstmalig aus den Mineralwässern des Ortes Epsom (bei London) gewonnen, woher die mineralogische Namensgebung rührt. Ebenso wie Kieserit (Magnesiumsulfatmonohydrat) treten Einzelkristalle in der Natur selten auf. Beide Magnesiumsalze wie auch weitere Hydratstufen werden in alpinen Lagerstätten abgebaut und erscheinen zusammen mit Sylvit und Steinsalz in Norddeutschland und in den Abraumsalzen des Staßfurter Gebietes (bei Magdeburg).

Angaben zu Herkunft und Bildung von Epsomit an Baudenkmalen:

Die Bildung von Magnesiumsulfaten an Denkmalen setzt das Vorhandensein löslicher Magnesiumverbindungen, bzw. von Magnesiumionen voraus. An historischen Bauten können unterschiedliche Materialien Verwendung finden, in denen Magnesiumverbindungen enthalten sind. Einige Beispiele seien nachfolgend aufgeführt:

- Verwendung von Kalk mit dolomitischem Anteil:

Dolomit ist ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Wird dolomithaltiger Kalk gebrannt, gelöscht und als Mörtelmischung verwendet, liegt nach dem Prozeß der Carbonatisierung sowohl CaCO_3 wie auch $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vor.¹⁰⁰ Die Wasserlöslichkeit von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ liegt mit ca. 1,76 g/l deutlich über den Löslichkeiten von Calcit (0,014 g/l) und Dolomit (0,078 g/l). Durch Feuchteinwirkung gelöste Magnesiumionen können mit entsprechenden Anionen

¹⁰⁰ Beispielsweise in Form von Nesquehonit, also mit drei Kristallwassermolekülen in der Form $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

verschiedene Magnesiumsalze bilden. Die Bildung von Magnesiumsulfat kann forciert erfolgen, wenn in Verbindung mit dolomithaltigem Verputz Stuckgips oder Gipsputz am Objekt verwendet wurde und somit Sulfat im Überschuß vorliegt.¹⁰¹

- Verwendung von Magnesiabinder:

Magnesiabinder besteht im wesentlichen aus MgO und MgCl₂ oder Magnesiumsulfat. Das ausreagierte und verfestigte Bindemittel kann stark hygroskopische Magnesiumsalze enthalten, welche zu Magnesiumsulfat umgebildet werden können.

- Verwendung von Zement:

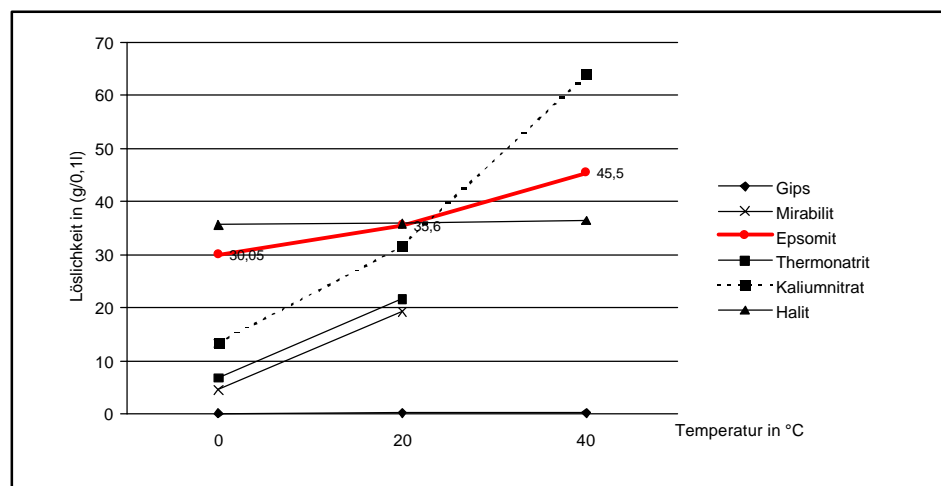
Nach DIN 1164 ist in Zementen ein Höchstgehalt an MgO von 5 M.% zugelassen. Außer der Möglichkeit bei zeitverzögert verlaufendem Ablösen durch sogenanntes „Magnesiatreiben“ Schäden zu verursachen, können theoretisch Magnesiumionen freigesetzt werden und zur Bildung von Magnesiumsulfat führen.

Als weitere Quelle einer möglichen Magnesiumsulfatbildung ist Streusalz anzuführen, welches oft einen geringen Anteil des leichtlöslichen MgCl₂ enthält. Weiterhin kann eine Magnesiumzufuhr durch stete Bodenauslaugung bei aufsteigender Feuchte erfolgen.

Angaben zum Schadenspotential und zur Verwitterungsaktivität von Epsomit:

Lösungsverhalten:

Alle oben beschriebenen Magnesiumsulfathydratformen zählen mit einer Löslichkeit von deutlich über 100 g/l (bei 20°C) zur Gruppe der leichtlöslichen Salze. Damit ist im Prinzip eine große Mobilität des Salzes und eine häufige Verschiebung der Anreicherungszone im Materialgefüge verbunden. Mit dem Temperatureinfluß auf die Löslichkeit kann die Gefahr eines Ausfallens gelöster Salze bei raschem Temperaturabfall verbunden sein.



¹⁰¹ Als Fallbeispiel sei auf die Problematik im Stiegenhaus der Universität Wien verwiesen, wo Magnesiumsulfate massive Schäden verursachen. Siehe: Hubert Paschinger, „Salzprobleme bei Objekten aus dolomitischem Kalk. Magnesiumsalze“; in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Bd.78, München 1996, S.67 ff.

Diagramm 4 – Darstellung der temperaturabhängigen Veränderung der Löslichkeit von Epsomit im Vergleich mit anderen Salzphasen [nach Stark/Stürmer 1993].

Hygroskopizität:

Die geringe Hygroskopizität des Reinsalzes Epsomit, die in dem hohen Wert der Gleichgewichtsfeuchte im Bereich 88-90 % r.F. deutlich wird, kann nicht isoliert betrachtet werden. In Mischsystemen, d.h. unter dem Einfluß von Fremdionen, liegt der Sorptionspunkt tiefer (siehe Tab.15). Die Möglichkeit der hygroskopischen Feuchteaufnahme mit den damit verbundenen Problematiken ist trotz des hohen Deliqueszenzpunktes durchaus gegeben.

10°C	20°C	25°C	30°C
86,9% r.F.	90,1% r.F.	88,3% r.F.	88,0% r.F.

Tabelle 15 - Deliqueszenzpunkte in Abhängigkeit zur Temperatur[nach Arnold/Zehnder 1991].

RF %	Ca(NO ₃) ₂	KNO ₃
MgSO ₄ xH ₂ O	67 (21°C)	78(21°C)

Tabelle 16 - Gleichgewichtsfeuchte im Salzgemisch (Mischungsverhältnis: Gesättigte Lsg. A/ gesättigte Lsg. B =1:1) [nach Vogt/Goretzki 1993].

Feuchtesorption:

Lagerungsfeuchte Salzphase	Feuchtesorption in M.% nach 56 Tagen Lagerung bei:				
	87% r.F.	81% r.F.	70% r.F.	61% r.F.	50 %r.F.
MgSO ₄	76	75	70	71	27
MgSO ₄ +NaCl (1:1 molare Mischung)	240	146	75	50	20

Tabelle 17- Sorptionsverhalten von Magnesiumsulfat [nach Vogt/Goretzki 1993].

Kristallisationsdruck:

Aufgrund der leichten Löslichkeit des Salzes treten bei entsprechenden Feuchteverhältnissen Lösungs- und Rekristallisationsvorgänge ein. Der dabei (theoretisch berechenbare) Kristallisationsdruck liegt bei Epsomit zwischen 10,5-12,5 N/mm² und bei Hexahydrat zwischen 11,8-14,1 N/mm². Im Vergleich mit anderen bauschädlichen Salzen liegen diese Werte somit im unteren Drittel einer berechneten Werteskala, die insgesamt von 7,2 bis 65,4 N/mm² reicht [nach Winkler 1975]

Hydratationsverhalten:

Das System MgSO₄ – H₂O:

Als stabile Verbindungen sind die oben aufgelisteten sechs Hydratstufen des Magnesiumsulfates belegt. Mit der Ausnahme des Magnesiumsulfat-12-Hydrates wurden alle oben aufge-

fürten Kristallwasserstufen des Magnesiumsulfates an Baudenkmalen nachgewiesen, wobei im wesentlichen jedoch nur Epsomit, Hexahydrat, Pentahydrat und Kieserit auftreten.¹⁰²

Epsomit stellt bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchte im Bereich von 50%-90% die beständigste Hydratwasserstufe dar. Sinkt die relative Feuchte bei Raumtemperatur deutlich unter 50%, dann kommt es zu Kristallwasserverlust und der Bildung niedrigerer Hydratstufen. Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ist als Reinsalz theoretisch nur im Temperaturbereich zwischen ca. 48°C und 67,5 °C stabil. Pentahydrat wird in der Literatur als an der Luft metastabil, bzw. instabil bezeichnet, trotzdem ist die Existenz dieser beiden Salzphasen an Bauwerken röntgenografisch nachgewiesen. Das Austreiben des Hydratwassers bis zum Erhalt von Kieserit kann bei erhöhten Temperaturen stattfinden.¹⁰³

Hydratationsdruck:

Die Möglichkeit der Veränderung des Kristallwassergehaltes von Magnesiumsulfaten an Bauwerken ist erwiesen, und es ist anzunehmen, daß Wechsel im Bereich der Kristallwasserstufen Pentahydrat, Hexahydrat und Epsomit (in Abhängigkeit von klimatischen Veränderungen) in situ durchlaufen werden.¹⁰⁴ Der Einbau eines Wassermoleküles in das Kristallgitter des Hexahydrat und der Umbildung zu Epsomit ist mit einer Volumenzunahme von rund 10% verbunden. Der daraus resultierende Hydratationsdruck kann bei einer Temperatur von 0-20°C und einer r.F. von ca. 70% mit Werten zwischen 6,8 –9,7 N/mm² angegeben werden. Für die Umwandlung von Kieserit zu Hexahydrat ist eine Volumenzunahme von ca. 140% anzugeben [nach Stark/Stürmer 1993].

Umkristallisation:

Als Beispiel für das Schädigungspotential, das, die bereits mit der Bildung von Epsomit verbunden ist, sei ein Fall dargestellt: Liegt Magnesiumcarbonat (als Magnesit) im Materialgefüge eines Denkmals vor, so kann durch die Einwirkung von Schwefelsäure Epsomit entstehen. Mit dieser Umwandlung ist eine Volumenzunahme von über 400% verbunden [nach Stark/Stürmer 1993].

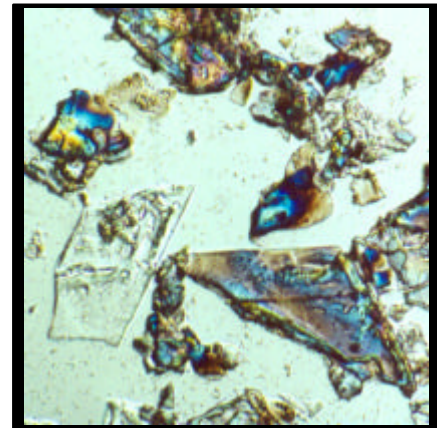
¹⁰² Jochen Stark und Sylvia Stürmer, a.a.O., S.12. $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kann nur bei sehr speziellen Umgebungsbedingungen aus einer gesättigten wäßrigen Lösung ausgefällt werden und geht in der Regel bei Temperaturen von über 0°C in Epsomit oder Hexahydrat über.

¹⁰³ Exakte Temperaturangaben konnten der eingesehenen Fachliteratur nicht entnommen werden, die Angaben sind teils sehr widersprüchlich. Bei der Betrachtung der einzelnen Hydratstufen und der Feuchte- bzw. Temperaturangaben der Übergänge ist zu berücksichtigen, daß sich in Anwesenheit von Fremdsalzen die Verhältnisse verändern können.

¹⁰⁴ Siehe: Hubert Paschinger [1988], a.a.O., S. 68.

Identifikation von Epsomit

- *Molgewicht:* 246,48 g/mol.
- *Molvolumen:* 146,6 cm³/mol.
- *Dichte:* 1,67g/cm³.
- *Brechungsindizes:* $n_x=1,433$ $n_y=1,455$ $n_z=1,461$
- *Maximale Doppelbrechung:* $\Delta=0,028$
- *Kristallklasse:* Orthorhombisch.



- **Abbildung 58 -**
Epsomitkristalle unter leicht gekreuzten Polarisatoren. Die äquidimensionalen Einzelpartikel wurden durch Ethanolzusatz erhalten.

Kristallisiertes Magnesiumsulfat, welches an einem Objekt vorliegt, kann in unterschiedlichen Morphologien erscheinen, wobei bestimmte Erscheinungsformen vorzugsweise auftreten. Bei einem im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit untersuchten Objekt stellte sich die Ausbildung eines Gemisches von Epsomit und Hexahydrat in situ als lockere Kruste einer opaken, grauweißlichen Substanz dar. In Form "körniger Krusten" ist Epsomit in der Klosterkirche St. Johann in Müstair belegt, Magnesiumsulfatausblühungen in Form von Salz-Whiskern wurden in der St. Georgskirche in der Steiermark in Österreich nachgewiesen.¹⁰⁵

Laboruntersuchung:

Behauchen einer überwiegend magnesiumsulfathaltigen Ausblühung bewirkt keine makroskopisch beobachtbaren Veränderungen. Charakteristisch hingegen ist das gute Lösungsverhalten in Wasser, ein pH-Wert um 7 und die Ausbildung eines mit bloßem Auge erkennbaren, ringförmigen und leicht erhabenen Saumes bzw. einer transparenten Schicht, die nach dem Verdampfen des wässrigen Lösemittels verbleibt.

¹⁰⁵ Siehe: Arnold, Zehnder, Küng, Emmenegger, „Wandmalerei, Salze und Raumklima in der Klosterkirche von Müstair“ in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Bd. 78, München 1996, S. 153ff. Zudem: J. Weber, „Salt-Included Deterioration of Romanesque Wall Paintings in the Church of St.Georgen, Styria, Austria“, in: Salzsäden an Wandmalereien [...], S.97 ff.

Im Labor sind die Ergebnisse der Objekttests unter Zuhilfenahme des Mikroskops zu überprüfen. Die Betrachtung einerseits des Rohproblemmaterials, wie auch des rekristallisierten Salzes zeigt:

Magnesiumsulfatkristalle treten im Problemmaterial in sehr unspezifischen Erscheinungsformen auf. Versuche, gut ausgebildete Magnesiumsulfat-Einzelkristalle auf dem Wege der Rekristallisation aus wäßriger Lösung zu erstellen, erweisen sich als sehr schwierig, da eine starke Verwachsungstendenz besteht. So bildet sich in der Regel der erwähnte auffällige, ringförmige Saum von flach ineinander verwachsenen Kristallen, wenn eine überwiegend magnesiumsulfathaltige Lösung vorsichtig eingedampft wird. Epsomit zeigt eine geringe Löslichkeit in wasserfreiem Ethanol und in Glycerin, was unter dem Mikroskop gut zu beobachten ist.

Die Tendenz von Magnesiumsulfat, beim Rekristallisieren aus wäßriger Lösung kaum äquidimensionale oder elongierte Einzelkristalle auszubilden, erschwert die Erstellung guter Präparate für die weitergehende polarisationsmikroskopische Untersuchung beträchtlich. Die geringe Ethanollöslichkeit ermöglicht es allerdings, durch sehr dosierte, eventuell mehrfache Zugabe auf das rekristallisierte Material Einzelpartikel zu isolieren. Sowohl am Ausgangsmaterial, wie auch am rekristallisierten Präparat ist die weiterfolgende Untersuchung am Polarisationsmikroskop durchzuführen.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

Die Zuweisung der Brechungsindizes von Epsomit erfolgt entsprechend der Immersionsmethode (sukzessive mittels der Einbettmedien $n_D=1,518$; $n_D=1,47$; $n_D=1,46$). Bei der Verwendung eines Immersionsmediums mit Brechungsindex $n_D=1,45$ ist bei vielen Einzelpartikeln ein geringer, jedoch klarer Wechsel im Relief bei der Rotation erkennbar. Da Epsomit zur Klasse der orthorhombischen Kristalle zählt, tritt keine schiefe, sondern stets parallele und symmetrische Auslöschung auf. Neben Epsomit bildet sich zumeist auch Hexahydrat, welches monoklin ist und nahezu identische Brechungsindizes wie Epsomit aufweist. Zwischen diesen beiden Hydratformen des Magnesiumsulfates ist eine Unterscheidung nur über die Zuweisung der Kristallklasse möglich. Aufgrund des geringen Gangunterschiedes zeigen Epsomitkristalle in der Regel nur niedrige Interferenzfarben im Bereich der ersten Ordnung.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Epsomit/Hexahydrat sind zuzuweisen, sofern die unteren Untersuchungskriterien eindeutig geklärt sind:

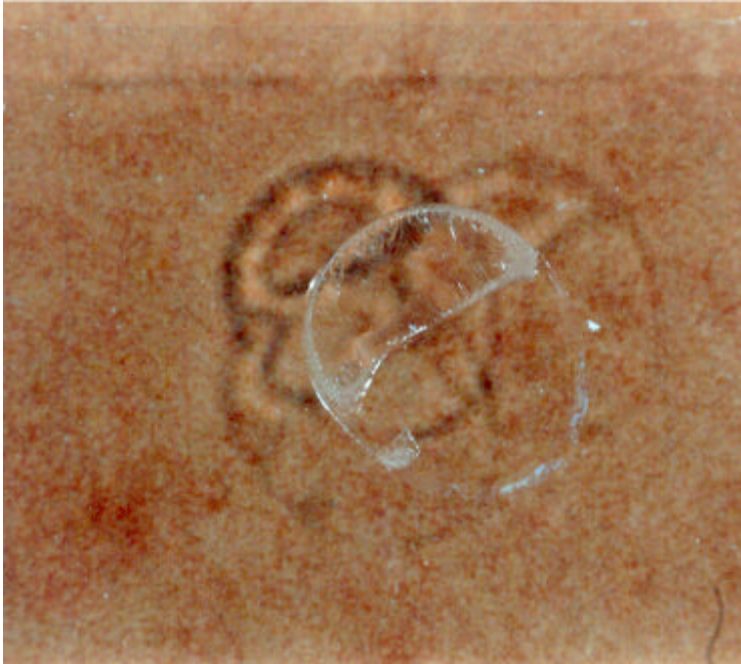
- gute Wasserlöslichkeit
- charakteristisches Erscheinungsbild bei der Rekristallisation
- geringe Doppelbrechung

Betrachtung von Mischsystemen:

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde der Einfluß von Fremdionen auf die Kristallisationseigenschaften von Epsomit in den Mischsystemen $Mg^{2+}-Ca^{2+}-SO_4^{2-}$ (also Gips und Epsomit) und $Mg^{2+}-SO_4^{2-}-Na^+-Cl^-$ (Epsomit und Halit) untersucht. Eine erkennbare Veränderung des Lösungsverhaltens von Epsomit im wäßrigen Milieu unter Fremdioneneinfluß konnte

ebensowenig beobachtet werden wie morphologische Veränderungen bei der Rekristallisation. Die charakteristische Tendenz von Epsomit, in Form eines flächigen Belages stark verwachsener Kristalle zu rekristallisieren, hat unter dem Einfluß der betrachteten Fremdionen Bestand.

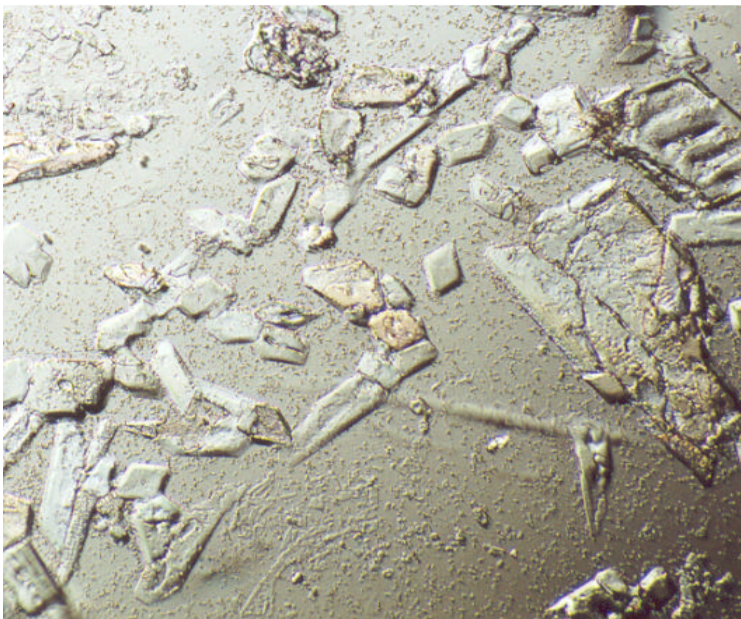
Bildatlas-Epsomit



Dargestellt ist die charakteristische Bildung eines erhöhten Saumes nach der Rekrystallisation von überwiegend magnesium-sulfathaltigem Probematerial.

Abbildung 59 – Rekrystallisiertes Probematerial.

Auflicht. Die Bildunterkante entspricht ca. 20 mm.

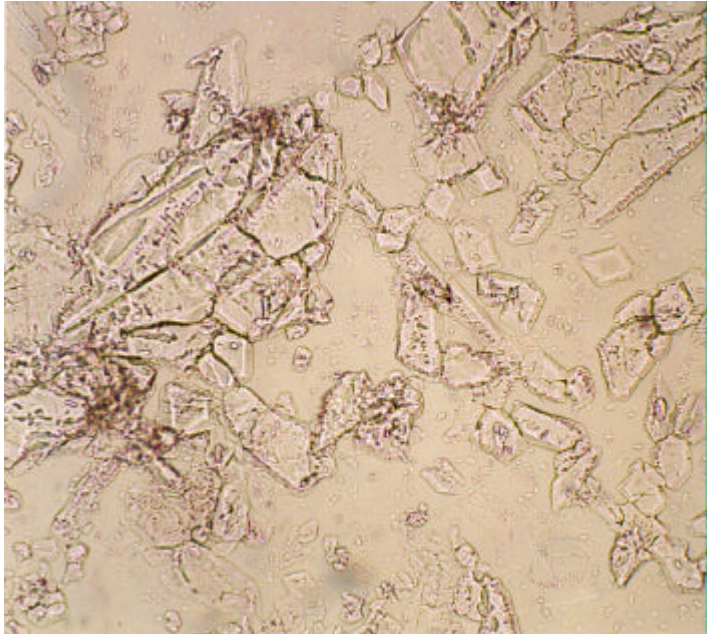


Äquidimensionale Partikel, wie sie nach beeinflusster Rekrystallisation (Separieren der Kristallverwachsungen durch dosierten Ethanolzusatz) erhalten werden können. Die Partikel sind in Ethanol mit einem n_D -Wert=1,36 immigiert, wodurch sich bei manipulierter Lichtführung das erkennbar hohe Relief ergibt.

Abbildung 60 – Rekrystallisiertes Probematerial. Mischpräparat Epsomit/Hexahydrat.

Durchlicht, abgeschattet, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

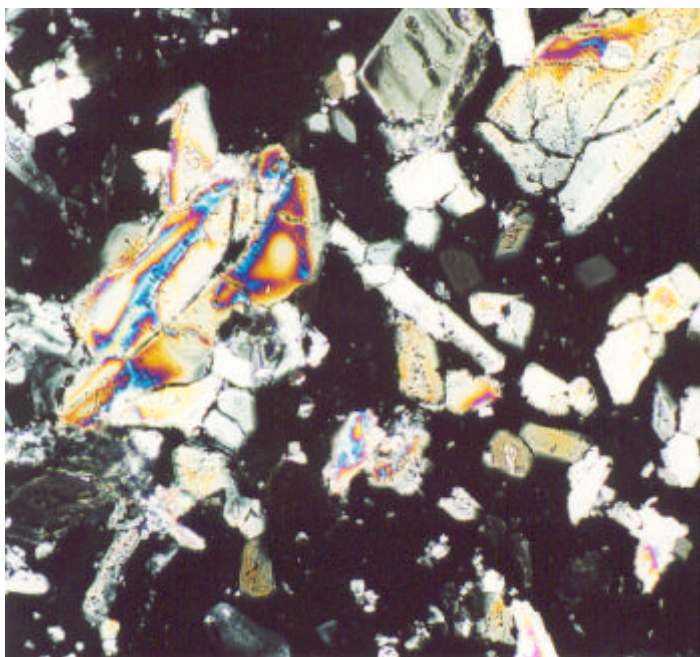
Bildatlas-Epsomit



Äquidimensionale Partikel.
Das Material ist in Standard-
Immersionsöl immigiert.

Abbildung 61 – Rekristallisiertes
Mischpräparat Epsomit/ Hexahydrat.
Präparat wie in Abbildung 60.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

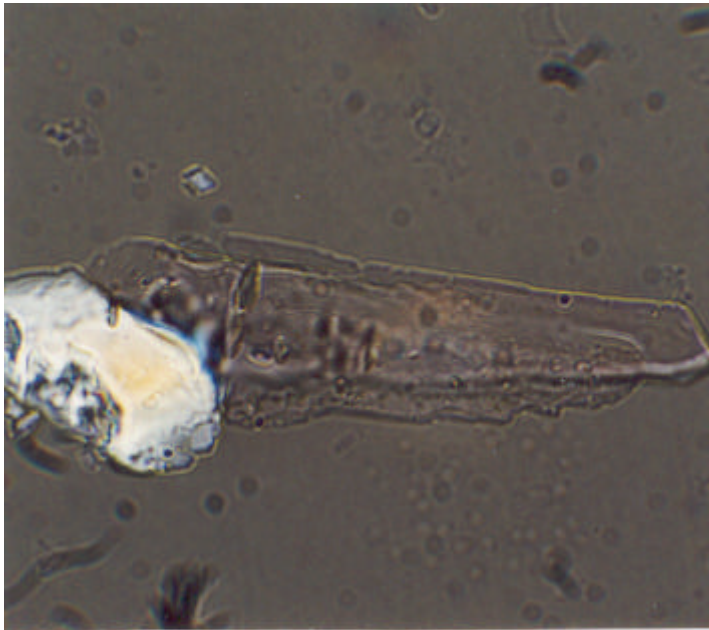


Darstellung der Interferenzphänomene
und der niedrigen Doppelbrechung.

Abbildung 62 – Rekristallisiertes
Mischpräparat Epsomit/ Hexahydrat. Wie
Abbildung 60.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

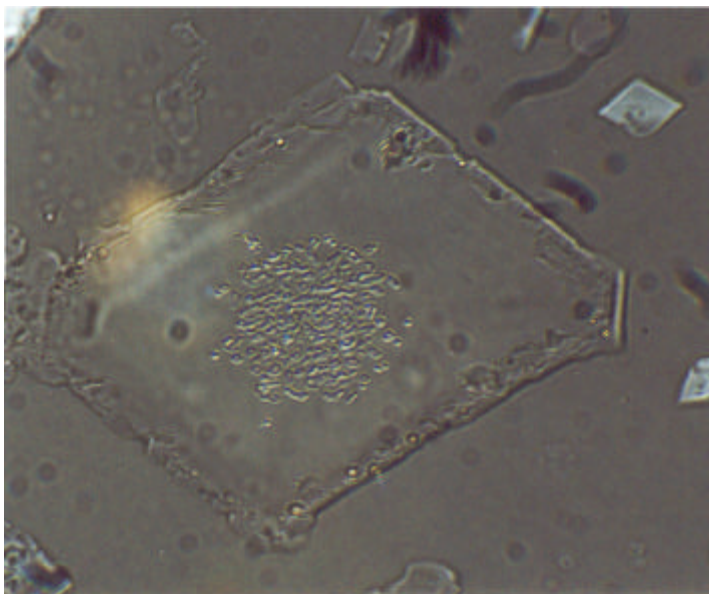
Bildatlas-Epsomit



Elongierter Einzelpartikel in paralleler Auslöschungsstellung.

Abbildung 63– Rekristallisiertes Mischpräparat Epsomit/ Hexahydrat. Einzelpartikel aus Präparat in Abbildung 60.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

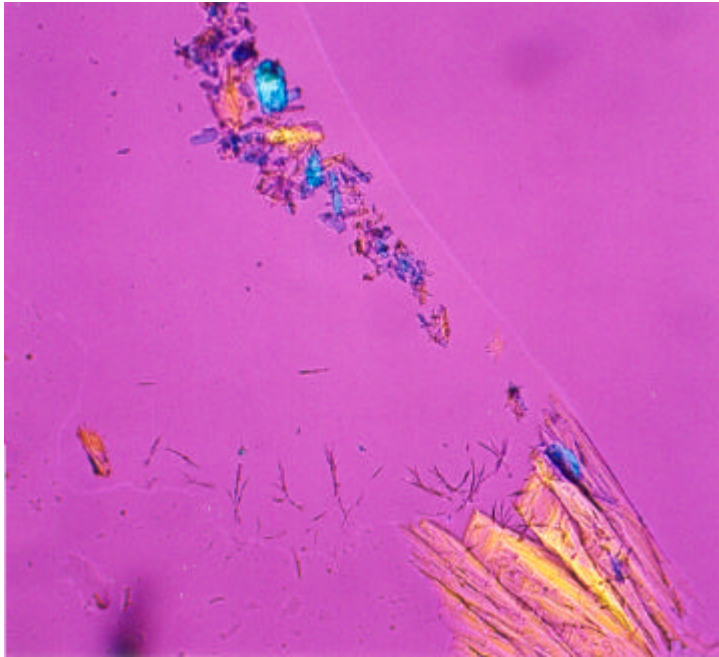


Einzelpartikel in symmetrischer Auslöschungsstellung.

Abbildung 64 – Rekristallisiertes Mischpräparat Epsomit/ Hexahydrat. Detail aus Präparat in Abbildung 60.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

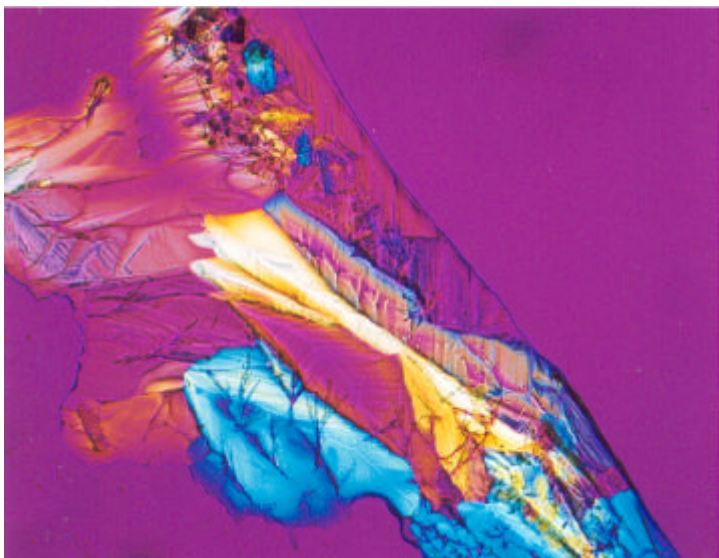
Bildatlas-Epsomit



Im oberen Bildbereich sind nicht in Lösung gegangene Gipspartikel zu erkennen. Rekrystallisierte Gipsnadeln befinden sich im unteren Bilddrittel. Rechts darunter das stark verwachsenene, rekrystallisierte Magnesiumsulfat, welches später als Gips ausfällt und als Kristallschicht die anderen Partikel überwächst, was in der unteren Abbildung deutlich wird.

Abbildung 65 – Rekrystallisiertes Mischsystem Epsomit/ Hexahydrat/Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.



Zustand nach abgeschlossener Rekrystallisation.

Abbildung 66 – Rekrystallisiertes Mischsystem Epsomit/ Hexahydrat/Gips. Präparat wie in Abbildung 65.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Nitrokalit

- *Mineralog. Salzbezeichnung:* Nitrokalit
- *Chemisch:* Kaliumnitrat
- *Trivialnamen:* Kalisalpete, Kehrsalpete, Konversionssalpete.
- *Englisch:* Potassium nitrate
- *Formel:* KNO_3
- *Hydratstufen:* -

Allgemeine Angaben zu Nitrokalit:

In Form einer natürlichen Ablagerung kann Kaliumnitrat überall dort entstehen, wo (beispielsweise im Zuge der Verwesung organischer Materie) Stickstoffverbindungen synthetisiert werden und in ausreichender Menge Kaliumionen vorliegen. Großen Mengen nitrifizierbarer Bestandteile und Stickstoffverbindungen sind bekanntermaßen in Dung und Harn von Lebewesen enthalten.

Kalisalze waren bis in das 19. Jh. ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Schieß- und Sprengstoffen und wurden natürlichen Lagern entnommen (Kalilagerstätten enthalten neben diversen Kalirohsalzen maximal etwa 10% KNO_3), oder aber durch Umwandlung von Natriumnitrat mittels Kaliumchlorid gewonnen. Derzeit existieren unterschiedliche Verfahren großtechnischer Herstellung des Salzes durch die Umsetzung von Kalirohsalzen mit Salpetersäure. Anwendung findet Kaliumnitrat gegenwärtig in der Landwirtschaft als Düngemittel.

Angaben zu Herkunft und Bildung von Nitrokalit an Baudenkmalen:

Als wesentliche Eintragsquellen für Kaliumionen kommt belastetes Grundwasser und der Eintrag aus NO_x -belasteter Luft durch Immission in Betracht. Zudem können Bau- und Restaurierungsmaterialien lösliche Kaliumverbindungen enthalten. Erwähnt seien Kaliwaserglas, Kalilauge (als Reinigungsmittel), Zemente.

Nitrate können aus biogenen Quellen stammen und über kapillaren Feuchtetransport in das Materialgefüge gelangen. Als wichtige, mögliche Nitratquelle ist mikrobielle Aktivität durch Nitrifikanten anzuführen.

Angaben zum Schadenspotential und zur Verwitterungsaktivität von Nitrokalit:

Lösungsverhalten:

Kaliumnitrat besitzt eine gute Wasserlöslichkeit und zählt somit zur Gruppe der mobilen Salze, was mit häufigen Veränderungen der Anreicherungszone am Objekt verbunden sein kann. Der Temperatureinfluss auf die Wasserlöslichkeit ist hoch, was am steilen Kurvenverlauf in

Diagramm 5 abzulesen ist. Verbunden ist hiermit die Gefahr einer Lösungsübersättigung bei raschem Temperaturabfall und einer Kristallisation des Salzes.

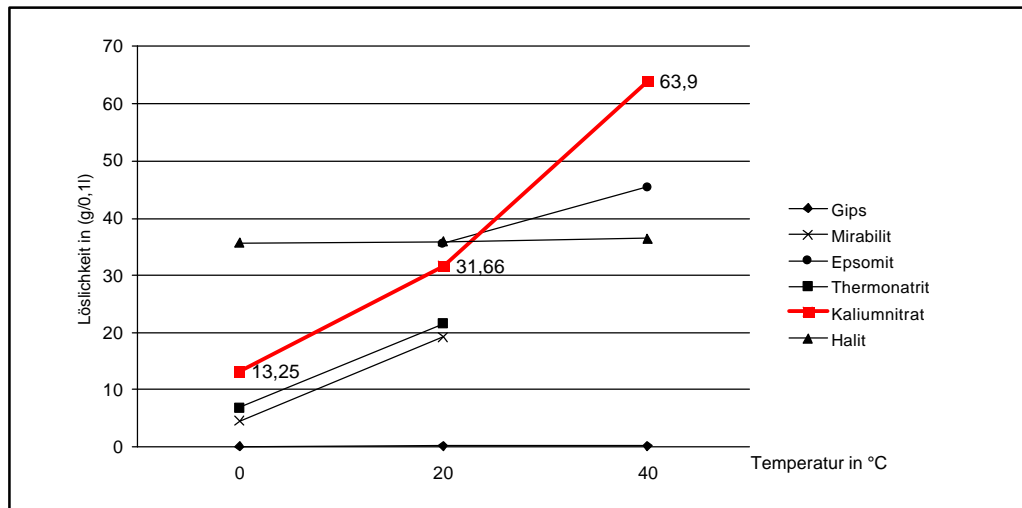


Diagramm 5 - Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Wasserlöslichkeit von Kaliumnitrat im Vergleich mit anderen bauschädlichen Salzen [nach Stark/Stürmer 1993].

Hygroskopizität:

Die Gleichgewichtsfeuchte von Kaliumnitrat liegt im unten angegebenen Temperaturbereich stets über 90% r.F. und ist vergleichsweise linear. Sie wird unter dem Einfluß von Fremdionen allerdings deutlich nach unten verschoben.

0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
96,3 %r.F.	96,3 %r.F.	96 %r.F.	95,4 %r.F.	94,6 %r.F.	93,6 %r.F.	92,3 %r.F.

Tabelle 18 – Gleichgewichtsfeuchte von Kaliumnitrat in Temperaturabhängigkeit [nach Arnold/Zehnder 1991].

RF %	MgSO ₄	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	NaCl
KNO ₃	78 (21°C)	51 (21°C)	81 (21°C)	67 (21°C)

Tabelle 19 - Gleichgewichtsfeuchte im Salzgemisch (Mischungsverhältnis:Gesättigte Lsg.A/ gesättigte Lsg.B =1:1) [nach Vogt/Goretzki].

Feuchtesorption:

Lagerungsfeuchte / Salzphase	Feuchtsorption in M.% nach 56 Tagen Lagerung bei:		
	87% r.F.	81% r.F.	79% r.F.
KNO ₃	6	0	0
KNO ₃ +NaCl (1:1 molare Mischung)	221	130	70

Tabelle 20 - Sorptionsverhalten von Kaliumnitrat [nach Vogt/Goretzki 1993].

Identifikation von Kaliumnitrat

- *Molgewicht:* 101,11
- *Dichte:* 2,1g/cm³
- *Brechungsindizes:* $n_x=1,335$ $n_y=1,505$ $n_z=1,506$
- *Maximale Doppelbrechung:* $\Delta=0,171$.
- *Kristallklasse:* Orthorhombisch.

Laboruntersuchung:

Bei langsamer Rekristallisation eines überwiegend aus Kaliumnitrat bestehenden Präparates werden tafelig-flache, rhombenförmige Kristalle und lattige oder stäbchenförmige Partikel ausgefällt. Insbesondere zu Beginn der Rekristallisation von Kaliumnitrat aus wässrigen Lösungen wie auch aus Lösungen mit geringem Fremdionenanteil läßt sich eine charakteristische Bildung rhombenförmiger Kristalle beobachten, die am Lösungstropfenrand entstehen. Unter starkem Einfluß von Fremdionen (bei hoher Fremdionenkonzentration im Ausgangsmaterial) können die oben beschriebenen morphologischen Charakteristika nahezu wegfallen, und es treten unspezifische Kristallformen des Kaliumnitrates auf.

Der pH-Wert von überwiegend kaliumnitratthaltigen Präparaten liegt im neutralen Bereich, die Hygroskopizität ist gering.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

Die Zuweisung der Brechungsindizes von Kaliumnitrat erfolgt entsprechend der Immersionsmethode, wobei die Einbettung in Standard Immersionsöl mit dem Index $n_D=1,518$ bereits alle notwendigen Beobachtungen ermöglicht. Aufgrund der hohen maximalen Doppelbrechung zeigt Kaliumnitrat lebhafte Interferenzfarben. Zur korrekten Zuweisung der höchsten Interferenzfarbe empfiehlt es sich, den Rot 1-Kompensator zu benutzen.

Die Auslöschung ist parallel oder symmetrisch. Im Regelfall tritt beim Einschwenken in die Normalstellung an elongierten Kristallen eine gut beobachtbare parallele Auslöschung auf. Symmetrische Auslöschung kann an rhombenförmigen Partikeln beobachtet werden (siehe Abbildungen 68-69).

Die Abbildungen 73-74 veranschaulichen einen Spezialfall im Auslöschungsverhalten an elongierten Kristallen. Was zunächst als eine schiefe Auslöschung gedeutet werden kann, erweist sich bei detaillierter Betrachtung der Einzelkristalle und der Klärung der tatsächlich vorliegenden Symmetrieebenen als parallele und symmetrische Auslöschung.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Kaliumnitrat ist eindeutig identifizierbar. Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Nitrate weisen Brechungsindizes auf, die denen des Kaliumnitrats ähneln, gleichwohl existieren klare Unterscheidungsmerkmale.

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale zu Kaliumnitrat
Nitromagnesit, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Schiefe Auslöschung/ hygroskopisch
Nitrocalcit, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Deutlich niedrigere Doppelbrechung/schiefe Auslöschung/hygroskopisch

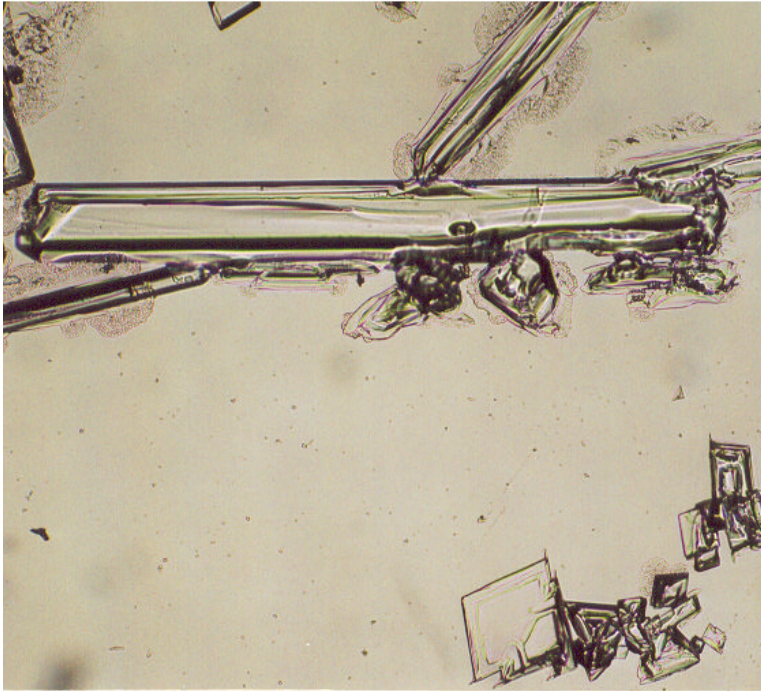
Betrachtung von Mischsystemen:

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde der Einfluß von Fremdionen auf das Rekrystallisationsverhalten von Kaliumnitrat in den Mischsystemen $K^+ - NO_3^{2-} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$ (Gips und Kaliumnitrat) und $K^+ - NO_3^{2-} - Na^+ - Cl$ (Kaliumnitrat und Halit) empirisch untersucht.

Im Mischsystem $K^+ - NO_3^{2-} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$ werden aufgrund des hohen Fremdionenanteils stark verwachsene KNO_3 -Kristalle ausgebildet. Die Tendenz, in großteiligen und länglich geformten Partikeln zu kristallisieren, bleibt beim Kaliumnitrat bestehen, was in Abbildung 6 abzulesen ist. Verfolgt man den Prozeß der Rekrystallisation, so ist die zeitlich frühere Bildung von Gipskristallen klar nachzuvollziehen. Im vorliegenden, komplexen Mischsystem werden neben Kaliumnitrat und Gips als Hauptkomponenten noch andere Salzphasen wie Kaliumsulfat und Kalium-Calcium-Doppelsalze gebildet (Calciumnitrat konnte nicht festgestellt werden). Der Nachweis aller Salzphasen, die in diesem Mischsystem entstehen können, ist mit einigem Aufwand bei der Trennung und Präparation verbunden. Hilfreich ist es, sich bei der Präparation und der Trennung die Unterschiede der Wasser- und Ethanollöslichkeiten der Salze zunutze zu machen (↗Arbeitsdatenbank).

Bei der Betrachtung des zweiten Mischsystems ($K^+ - NO_3^{2-} - Na^+ - Cl$) zeigt sich, daß der Ausfall von gut ausgebildeten KNO_3 -Einzelkristallen kurz vor der Bildung isotroper Halitkristalle einsetzt. Dies entspricht den geringfügigen Löslichkeitsunterschieden der beiden Salze. Als Produkte war es möglich Kaliumnitrat und Halit nachzuweisen, Weitere Erläuterungen finden sich bei den Bildbeispielen (siehe Abbildungen 71-74).

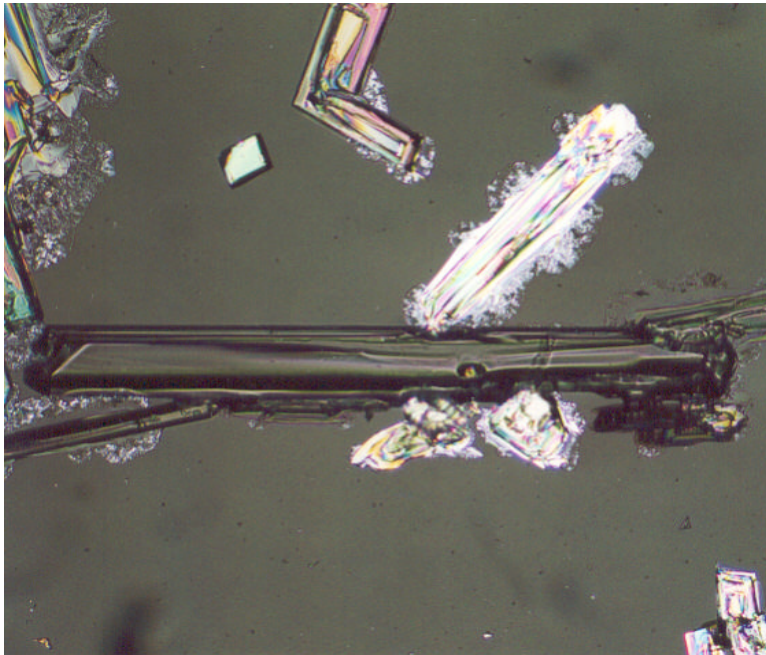
Bildatlas-Kaliumnitrat



Die abgebildete Mikroskopaufnahme verdeutlicht die charakteristische Morphologie rekristallisierter Kaliumnitratpartikel. Es kommt zur Ausbildung lattiger und rhombenförmiger Einzelkristalle.

Abbildung 67 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

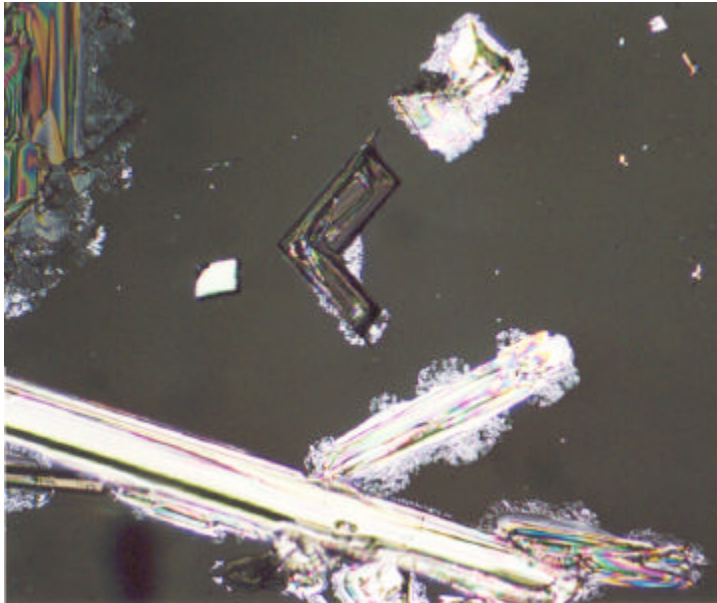


In der nebenstehenden Abbildung sind die lebhaften Interferenzfarben kleinerer Kaliumnitratkristalle dokumentiert. Der große Partikel in der Bildmitte befindet sich in paralleler Auslöschungsstellung.

Abbildung 68 – Rekristallisiertes Reinsalz. Präparat wie in Abbildung 67.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Bildatlas-Kaliumnitrat



Dokumentiert ist die symmetrische Auslöschungssachse des zweiteiligen Partikels in der Bildmitte.

Abbildung 69 – Rekristallisiertes Reinsalz. Präparat wie in Abbildung 67

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

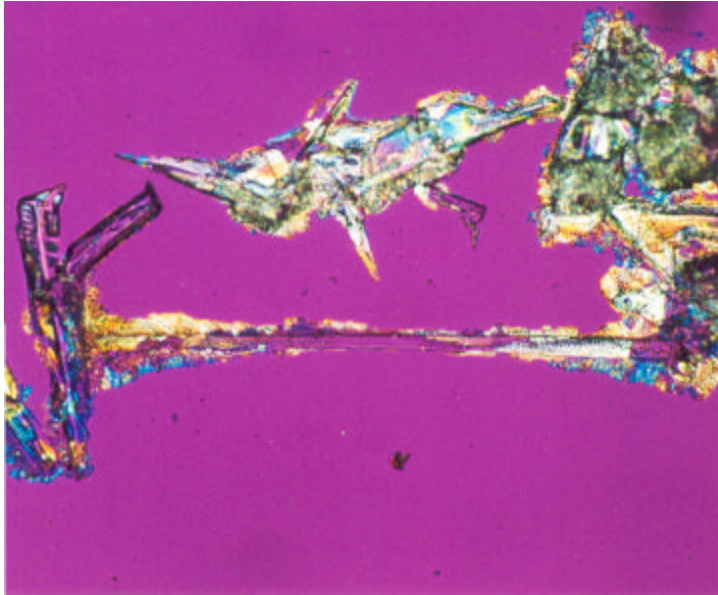


Darstellung der Interferenzphänomene.

Abbildung 70 – Rekristallisiertes Reinsalz. Präparat wie in Abbildung 67.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

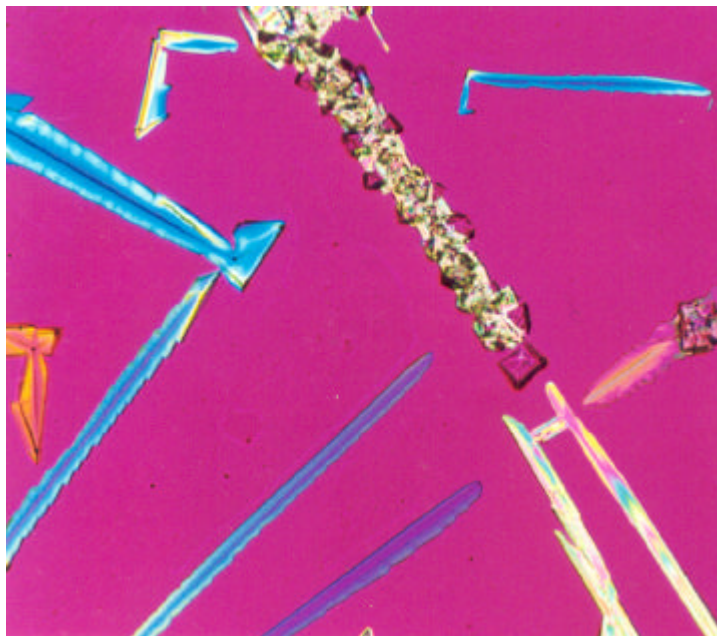
Bildatlas-Kaliumnitrat



In der Abbildung ist der Einfluß von Fremdionen und die Morphologie der sich neu formierenden Kristallisationsprodukte des komplexen Salzgemisches (mit vier unterschiedlichen Ionen) veranschaulicht.

Abbildung 71 – Rekristallisiertes Mischpräparat Kaliumnitrat/Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

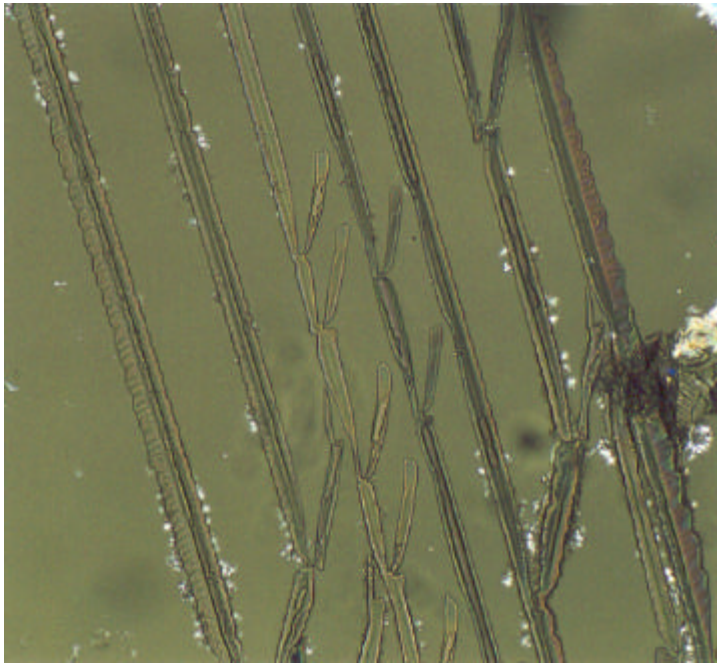


Verdeutlicht wird der Fremdioneneinfluß im Mischsystem Kaliumnitrat-Natriumchlorid, die in etwa gleich großer Ausgangskonzentration vermengt wurden. Ähnlich wie im oberen Mischsystem zeigt sich eine starke Beeinflussung im Wachstum der abgebildeten anisotropen Endprodukte. Als isotrope Kristalle mit teils charakteristisch kubischem Habitus ist Natriumchlorid ausgefallen. (Kaliumchlorid hat sich nicht gebildet). Die länglichen, anisotropen Kristalle sind überwiegend als Kaliumnitrat. Im vorliegenden Fall weisen sie einen unspezifisch „zackenförmigen“ Umriss auf.

Abbildung 72 – Rekristallisiertes Mischpräparat Kaliumnitrat/Halit.

Durchlicht, leicht gekreuzte Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

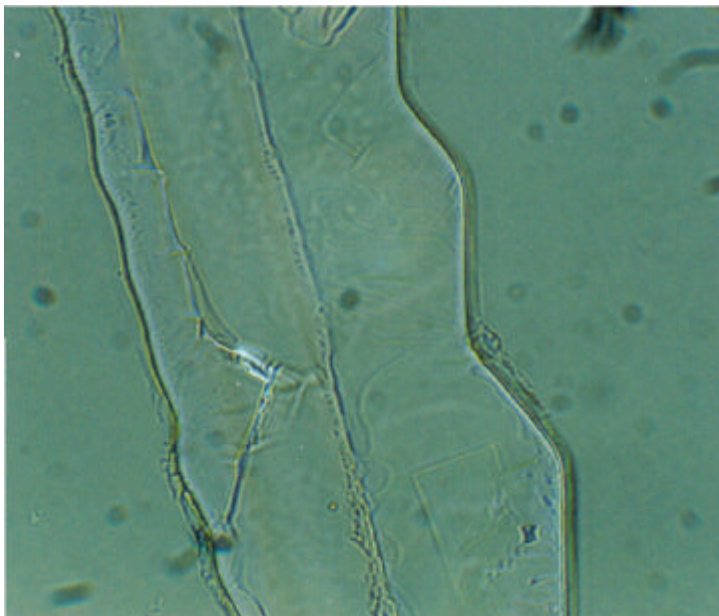
Bildatlas-Kaliumnitrat



In der mikroskopischen Aufnahme ist die Auslöschungsstellung länglich verwachsener Kaliumnitratkristalle des Mischsystems mit Halit wiedergegeben. Aufgrund der Zugehörigkeit von Kaliumnitrat zur orthorhombischen Kristallklasse tritt stets parallele oder symmetrische Auslöschung auf. Die zunächst schief anmutende Auslöschungsachse erweist sich erst bei genauer Betrachtung als parallele Auslöschung

Abbildung 73– Rekristallisiertes Mischpräparat Kaliumnitrat/Halit. Präparat wie in Abbildung 72.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.



Bei der Betrachtung mit höherer Vergrößerung zeigt sich, daß in der Auslöschungsstellung äußere Kristallflächen senkrecht (und damit parallel zum Fadenkreuz) stehen, also parallele Auslöschung vorliegt.

Abbildung 74 – Rekristallisiertes Mischpräparat Kaliumnitrat/Halit.. Detail aus Abbildung 73.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

Thermonatrit/Natrit

- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Thermonatrit.
- *Chemisch:* Natriumcarbonathydrat, Natriummonohydrat.
- *Englisch:* Sodium carbonate.
- *Formel:* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- *Hydratstufen:* Natrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); Natriumcarbonatseptahydrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); Thermonatrit; Natriumcarbonat.
- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Natrit
- *Chemisch:* Natriumcarbonatdecahydrat
- *Trivialname:* Teilweise als „Soda“ bezeichnet
- *Formel:* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Allgemeine Angaben zu Thermonatrit und Natrit:

Natürliche Vorkommen von Natriumcarbonaten finden sich in festen Salzablagerungen, in Salzseen (sogenannten Natron-Seen wie dem Magadi - See in Ostafrika oder dem Owens Lake in Kalifornien). Weiterhin existieren alkalische Quellen mit variierendem Gehalt an natürlichem Natriumcarbonat. Zur Gewinnung sind unterschiedliche technische Verfahren entwickelt worden, in denen durch Lösungs-, Reinigungs- und Eindampfprozesse reines Natriumcarbonat erzeugt werden kann.

Angaben zu Herkunft und Bildung von Thermonatrit und Natrit an Baudenkmalen:

Durch den Eintrag von Materialien, die lösliche Natriumverbindungen enthalten, können im mineralischen System eines Baudenkmalen Natriumcarbonate als Ausblühsalze entstehen. Einen hohen Gehalt an Natriumionen weisen Zemente auf, in denen nach DIN-Vorgaben bis zu 0,5% lösliche Alkalien enthalten sein dürfen. Rein rechnerisch kann 1 Gramm Na_2O ca. 4,6 Gramm Natriumcarbonatdecahydrat bilden. Enthält beispielsweise ein Portlandzement lediglich 0,1% Na_2O , so können etwa 0,45 kg Natriumcarbonate pro 100 kg Zement entstehen¹⁰⁶.

Eine Fülle von Reinigungsmaterialien und v.a. früher verwendete Restaurierungsprodukte (wie Wasserglas) können Natriumionen in Baudenkmalen eintragen. Als weitere Quellen sind Grundwasser und Oberflächenwasser anzuführen, die Na^+ -Ionen enthalten können. Streusalz besteht zu großem Teil aus leicht löslichem Natriumchlorid. In Küstennähe ist NaCl -haltiges Meerwasser als Natriumquelle zu berücksichtigen.

¹⁰⁶ Angaben nach Andreas Arnold und Konrad Zehnder [1991], a.a.O., S. 118 ff.

Angaben zum Schadenspotential und zur Verwitterungsaktivität von Thermo- natrit und Natrit:

Lösungsverhalten:

Die drei an Bauwerken nachgewiesenen Natriumcarbonate besitzen eine hohe Wasserlöslichkeit, wodurch prinzipiell eine große Mobilität der Salze verbunden ist. Herauszuheben ist die große Temperaturabhängigkeit der Lösungseigenschaften bei Thermo- und Natrit. Die starke temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Natriumcarbonate kann zur Folge haben, daß in Wasser gelöstes Natrit bei Abfall der Umgebungstemperatur durch Übersättigung der Lösung ausfällt, auch wenn die Feuchteverhältnisse konstant bleiben.

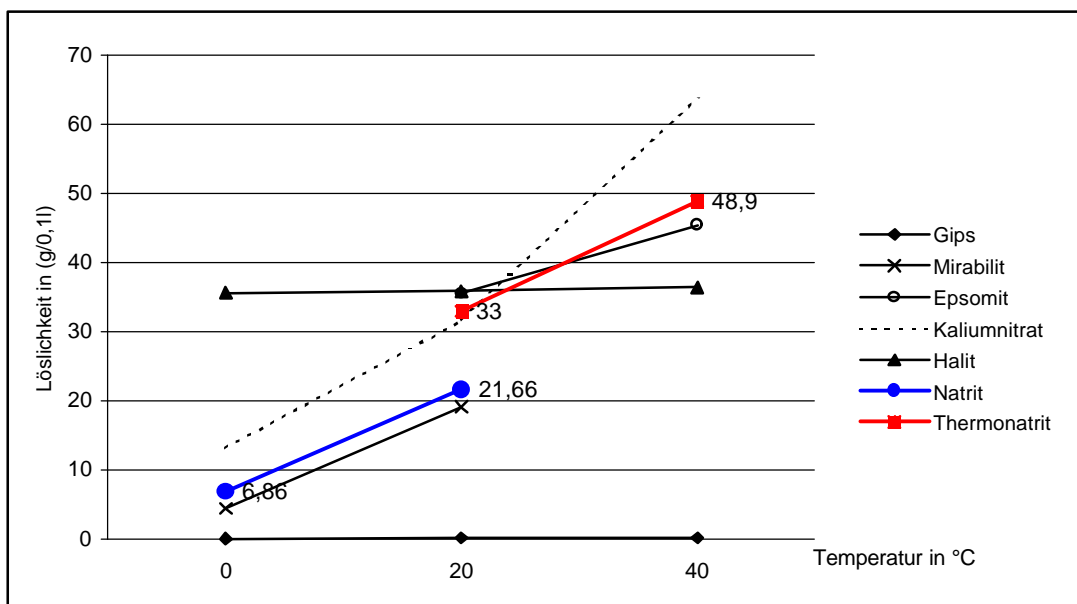


Diagramm 6 – Darstellung der temperaturabhängigen Veränderung der Löslichkeit von Thermo- und Natrit im Vergleich mit anderen Salzphasen (Löslichkeitsangaben nach Schwarz und Stark/Stürmer 1993).

Hygroskopizität:

Die Abschätzung der Hygroskopizität von in situ vorliegenden Natriumcarbonaten ist schwierig, da die Lage des Sorptionspunktes und des Sättigungswertes unter dem Einfluß von lokalen Begebenheiten (Fremdionen, vorliegende Hydratstufen, Temperaturverhältnisse) sehr stark variiert. Nachstehend finden sich Angaben der Deliqueszenzfeuchte von Thermo- und Natrit in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur:

35°C
71,0% r.F.

Tabelle 23 - Deliqueszenzfeuchte von Thermo- und Natrit [nach H.J. Schwarz 1996].

15°C	20°C	25°C	30°C
96,5% r.F.	97,9% r.F.	88,2% r.F.	83,2% r.F.

Tabelle 24 – Deliqueszenzfeuchte von Natrit [nach Arnold/Zehnder, 1991]

Kristallisationsdruck:

Bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung läßt sich für Thermonatrit ein Kristallisationsdruck von 28,0-33,3 N/mm², für Natrit 7,8-9,2 N/mm² angeben (zum Vergleich die berechneten Angaben der Werteskala anderer bauschädlichen Salze: 7,2-65,4 N/mm²) [nach Winkler 1975].

Hydratationsverhalten:

Das System Na₂CO₃ und H₂O:

Bei der Betrachtung des Systems Na₂CO₃ und H₂O sind drei stabile Hydratwasserstufen zu unterscheiden, die an Bauwerken nachgewiesen wurden und zwar ein 10-Hydrat (Natriumcarbonatdekahydrat), ein 7-Hydrat (Natriumcarbonatheptahydrat) und das 1-Hydrat (Natriumcarbonatmonohydrat). Die unterschiedlichen Natriumcarbonat-Hydrate sind herstellbar, indem eine Ausscheidung des Produktes aus einer übersättigten, wäßrigen Lösung bei bestimmten Temperaturen initiiert wird. So entsteht das Natriumcarbonatdekahydrat, wenn der Kristallausfall bei einer Temperatur von unter 32°C stattfindet, der Ausfall bei einer Temperatur zwischen 32°C und 35,4°C führt zur Bildung von Natriumcarbonatheptahydrat, eine Lösungstemperatur von über 35,4°C führt zum Entstehen des Monohydrates, also Thermonatrit. Diese Temperaturwerte werden als Übergangstemperatur bezeichnet.

Wasserfreies Natriumcarbonat kann durch Trocknung der bezeichneten Hydratstufen bei ca. 98°C erhalten werden, geht bei Raumtemperatur und normalen Luftfeuchteverhältnissen allerdings rasch in Thermonatrit und/oder andere Hydratstufen über. Das im engen Temperaturbereich zwischen 32 °C und 35,4°C aus übersättigter Lösung herstellbare Heptahydrat ist, gleich der wasserfreien Form, in üblichen klimatischen Verhältnissen vergleichsweise instabil und in der Regel ein Übergangsprodukt beim Wechsel des stabileren Thermonatrit zu Natrit oder umgekehrt.

Hydratationsdruck:

Zur Gruppe der verwitterungsaktiven Salze werden Natrit und Thermonatrit aufgrund der Eigenschaft gezählt, einen häufigen Umbau ihrer Kristallstruktur durch Veränderungen des Kristallwassergehaltes zu durchlaufen. Erklärung findet dies in den niedrigen Hydratations- bzw. Übergangstemperaturen, die, wie oben angegeben, im Bereich um 35°C liegen. Der Übergang von Thermonatrit zu Natrit und damit verbunden der Einbau von 9 Wassermolekülen in das Kristallgitter ist mit einer Volumenzunahme von rund 260% verbunden. Der Hydratationsdruck, der beim Übergang von Thermonatrit zum Natriumcarbonatheptahydrat (bei einer Temperatur von 0-20°C und einer r.F. von ca. 80%) aufgebaut wird, kann mit Zahlenwerten zwischen 28,4 –63,7 N/mm² angegeben werden [nach Stark/Stürmer 1993].

Identifikation von Thermonatrit und Natrit

Thermonatrit	Natrit
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Molgewicht:</i> 124,00 g/mol • <i>Molvolumen:</i> 55 cm³/mol • <i>Dichte:</i> 2,26g/cm³ • <i>Brechungsindizes von Thermonatrit:</i> $n_x=1.420$ $n_y=1.509$ $n_z=1.525$ • <i>Doppelbrechung:</i> $\Delta=0.105$ • <i>Kristallklasse:</i> Orthorhombisch. • <i>pH-Wert:</i> In wäßriger Lösung alkalisch - ca. 12. 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Molgewicht:</i> 286,14 g/mol • <i>Molvolumen:</i> 199 cm³/mol • <i>Dichte:</i> 1,469 g/cm³ • <i>Brechungsindizes von Natrit:</i> $n_x=1.405$ $n_y=1.425$ $n_z=1.440$ • <i>Doppelbrechung:</i> $\Delta=0,35$ • <i>Kristallklasse:</i> Monoklin. • <i>pH-Wert:</i> In wäßriger Lösung alkalisch - ca. 12.

Die Identifikation von Thermonatrit und Natrit kann vor Ort durch einfache Lösungsversuche und die pH-Wertmessung beginnen:

Nach Bläuer Böhm ist Natrit das einzige bisher bekannte Ausblühsalz, welches mit einem pH-Wert deutlich über 8 sowohl alkalisch ist als auch die Eigenschaft aufweist, sich bei leichter Erwärmung im eigenen Kristallwasser zu lösen.¹⁰⁷ Analog weist am Objekt vorliegendes Thermonatrit einen deutlich im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert auf. Das Lösungsverhalten in Wasser ist gut. In wasserfreiem Ethanol ist Thermonatrit nicht löslich.

Laboruntersuchung:

Laboruntersuchungen. Durch mikroskopische Beobachtungen des Lösungsverhaltens sind die gute Wasserlöslichkeit und Ethanolunlöslichkeit zu überprüfen. Thermonatrit und Natrit besitzen eine deutliche Tendenz zur Ausbildung nadeliger und/oder dendritischer Kristallformen bei der Rekristallisation. Sofern Gips im Probematerial vorliegt, kommt es zum raschen Ausfall von Calciumcarbonat, was sich in Form eines weißlichen Niederschlages darstellt.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

In Abhängigkeit von den vorliegenden Luftfeuchte- und Temperaturbedingungen verändern Kristalle des Ausgangsprobematerials und des rekristallisierten Präparates ihren Kristallwassergehalt. An trockener Luft (mit r.F. < ca. 60%) wird nach kurzer Zeit vorwiegend Thermonatrit vorliegen.

Die Zuweisung der Brechungsindizes von Thermonatrit erfolgt entsprechend der Immersionsmethode. Einzelpartikel, die in Standard-Immersionsöl mit einem Brechungsindex $n_D = 1,518$ eingebettet werden, zeigen bei der Rotation in polarisiertem Durchlicht einen starken Wechsel

¹⁰⁷ Bläuer Böhm [1995], a.a.O., S. 86 ff.

im Relief. Aufgrund der hohen Doppelbrechung weisen Thermonatrikristalle lebhaftere Interferenzfarben auf. Hierin liegt ein klares Unterscheidungsmerkmal zu Natrit, welches eine deutlich geringere maximale Doppelbrechung besitzt.

Thermonatrit wird in das System der orthorhombischen Kristalle eingeordnet. Damit verbunden ist das Auftreten paralleler und/oder symmetrischer Auslöschung. Voluminösere Kristallnadeln löschen in der Regel vollständig aus. Die Auslöschung tritt „scharf“ ein.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Thermonatrit ist eindeutig zuweisbar, wenn folgende Untersuchungskriterien geklärt sind:

- hoher pH-Wert
- gute Wasserlöslichkeit
- charakteristischer Habitus
- alle Brechungsindizes unter $n_D=1,53$
- hohe Doppelbrechung
- parallele/symmetrische Auslöschung

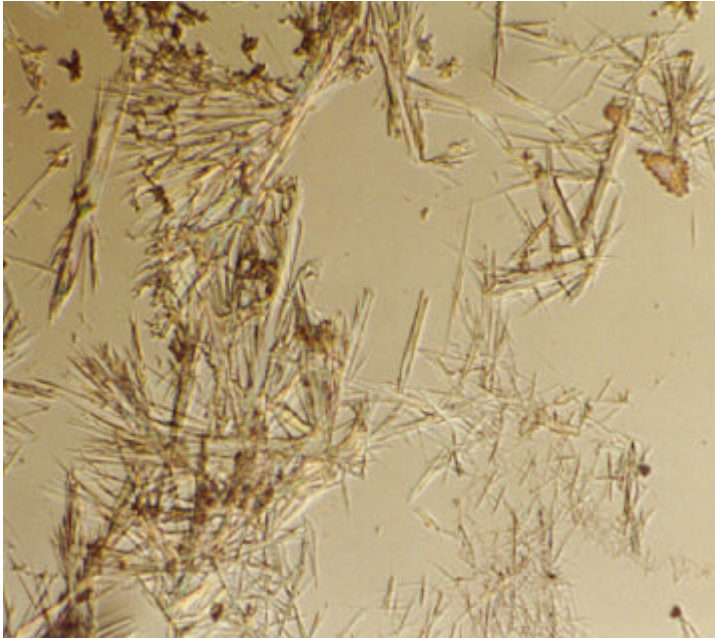
Salzphasen, die teils gleiche Eigenschaften aufweisen und möglicherweise zu verwechseln wären, sind:

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale
Nesquehonit, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$;	(schwer wasserlöslich/ schiefe Auslöschung)
Lansfordit, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$	(schwer wasserlöslich/ schiefe Auslöschung/niedrige Doppelbrechung)
Trona, $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	(zumeist ein beobachtbarer Index $> 1,53$ /schiefe Auslöschung)
Pottasche, K_2CO_3	(zumeist ein beobachtbarer Index $> 1,53$ /schiefe Auslöschung/stark hygroskopisch)

Mischsysteme:

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Wirkung von Fremdionen auf das Erscheinungsbild von Thermonatrikristallen in den Mischsystemen $Na^+ - CO_3^{2-} - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$ (Gips und Thermonatrit) und $Na^+ - CO_3^{2-} - Cl^-$ (Thermonatrit und Halit) untersucht. Der Einfluß von Fremdionen im Mischsystem mit Natriumchlorid und Gips führt bei der Rekristallisation zu nadelig verwachsenen Thermonatritgebilden und dendritenartigen Aggregaten. Nähere Erläuterungen zu den Kristallen, die sich im Gemisch bilden, finden sich bei den Abbildungen 80-83.

Bildatlas-Thermonatrit



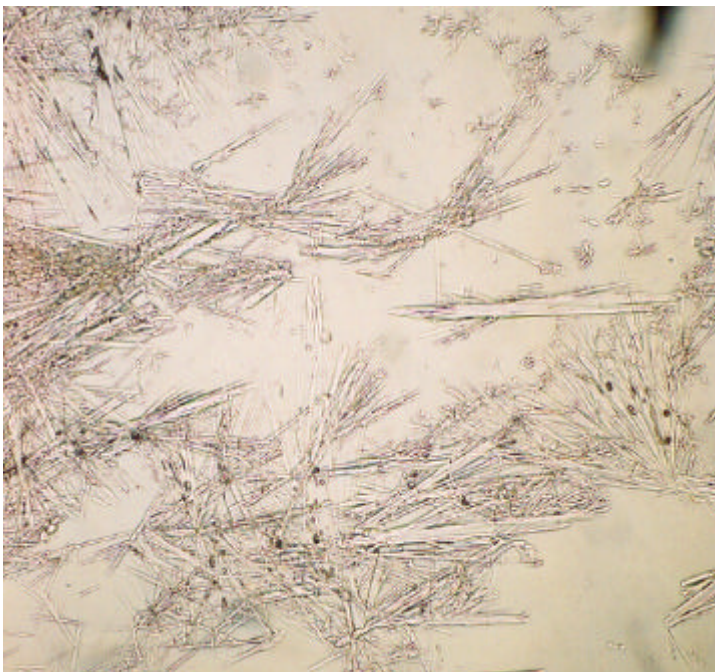
Die Abbildung verdeutlicht die morphologischen Charakteristika des Reinsalzes Thermonatrit nach langsamer Rekristallisation. Es zeigen sich Einzelnadeln und übereinandergeschichtete Nadeln in der Form sphäritischer Aggregate. Das Material ist in Ethanol immmergiert, was zur erkennbar hohen Reliefbildung führt.

Abbildung 75 – Rekristallisiertes

Probematerial, Reinsalz Thermonatrit

Durchlicht, abgeschattet, linear polarisiert.

Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.



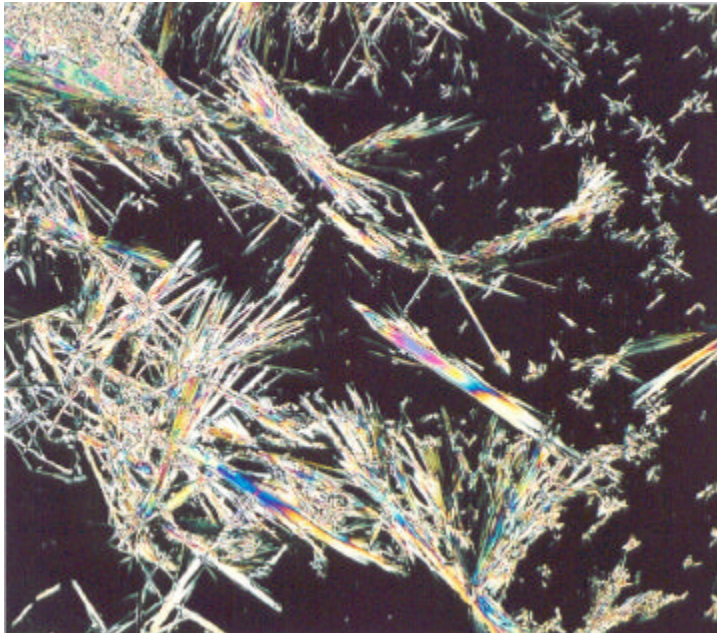
Einander überlagernde Thermonatritkristalle in Standard- Immersionsöl eingebettet. Ansicht in nicht manipuliertem Durchlicht.

Abbildung 76 – Rekristallisiertes Probematerial. Reinsalz Thermonatrit.

Durchlicht, linear polarisiert.

Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

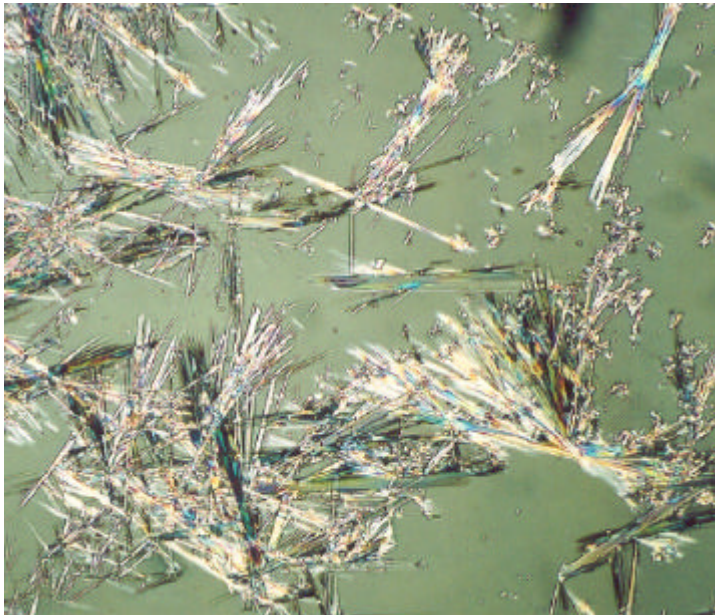
Bildatlas-Thermonatrit



Darstellung der Interferenzphänomene und der hohen Doppelbrechung.

Abbildung 77 – Rekristallisiertes Reinsalz Thermonatrit. Präparat wie in Abbildung 76.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

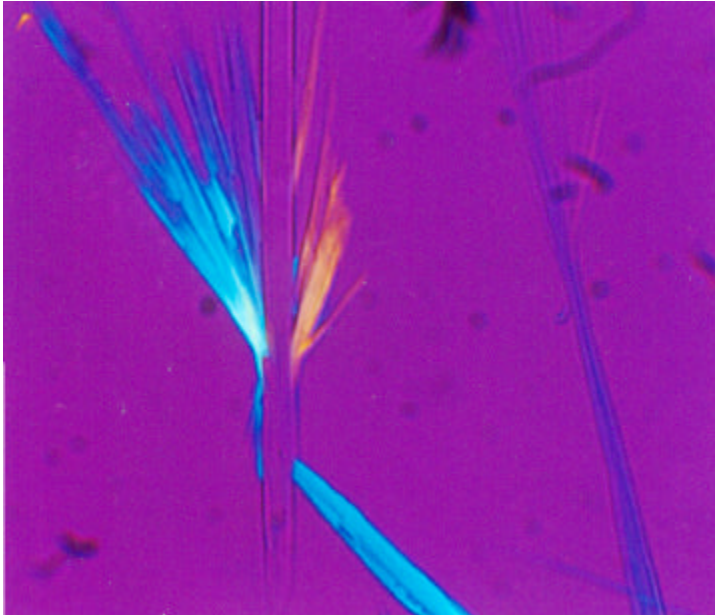


Darstellung der Interferenzphänomene. Einige der elongierten Partikel in der Bildmitte befinden sich in paralleler, bzw. symmetrischer Auslöschungsstellung.

Abbildung 78 – Rekristallisiertes Reinsalz Thermonatrit. Wie Abbildung 76.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

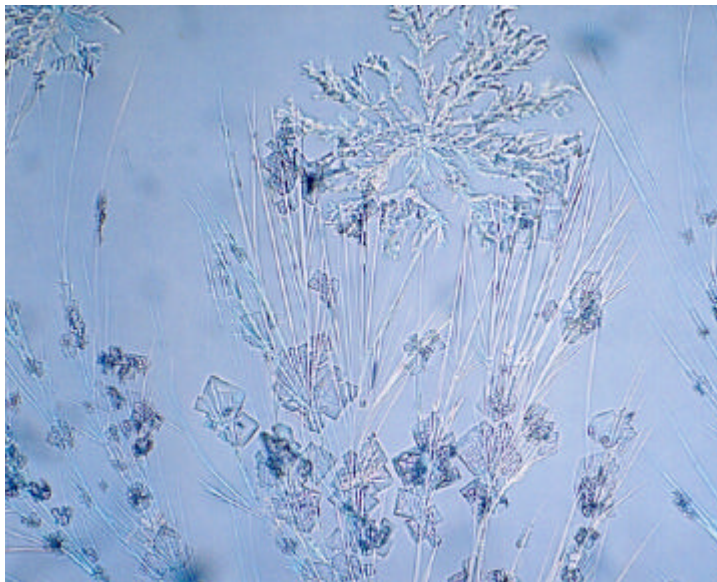
Bildatlas-Thermonatrit



Elongierter Einzelpartikel in paralleler Auslöschungsstellung.

Abbildung 79 – Rekristallisiertes Reinsalz Thermonatrit. Einzelpartikel aus dem Präparat in Abbildung 76

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

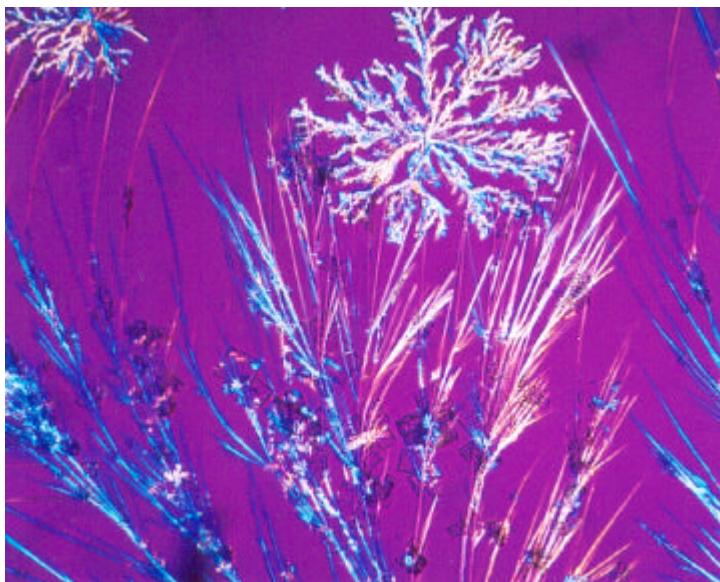


Die Abbildung verdeutlicht die Morphologie sich überlagernder Thermonatrit- und Halitkristalle nach der Rekristallisation des Mischsystems. Die charakteristisch kubische Form der Halitkristalle wurde durch den Fremdionen-influß nicht wesentlich verändert. Anders stellt sich die Form der Thermonatritpartikel dar. Es haben sich dendritische Gebilde und längliche Verwachsungen gebildet.

Abbildung 80 – Rekristallisiertes Mischsystem Thermonatrit/Halit.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

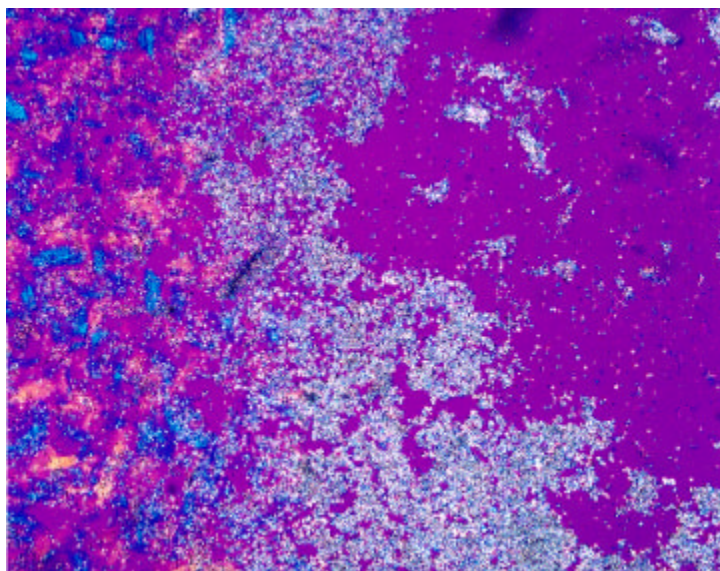
Bildatlas-Thermonatrit



Verdeutlicht wird die hohe Doppelbrechung der Thermonatritkristalle, welche die isotropen Halitkörper überlagern.

Abbildung 81 – Rekristallisiertes Mischsystem Thermonatrit/Halit. Wie Abbildung 80.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

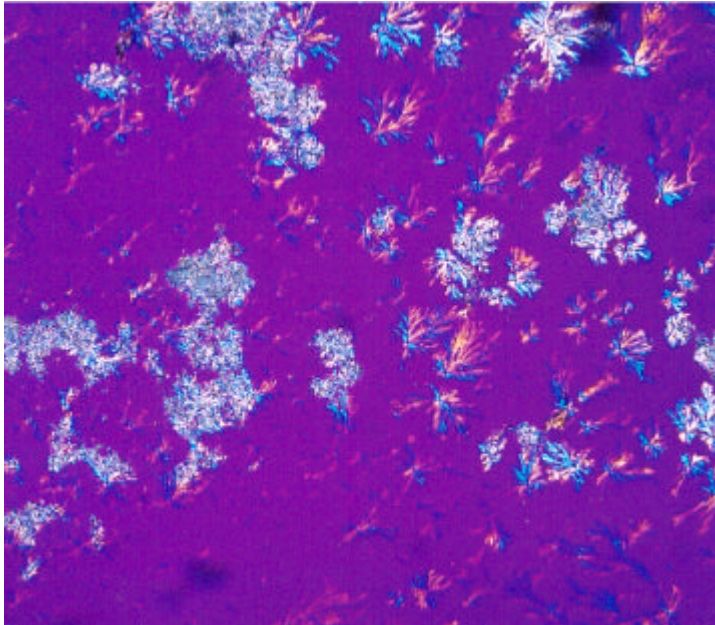


Im Bild erkennbar ist ein Teilausschnitt des Gesamtpräparates, in welchem Gips und Thermonatrit separat auf einen Objektträger aufgebracht vorlagen und nur im Mittelbereich vermengt wurden. In dieser rechtsseitig erkennbaren Zone ist sofort Calcit ausgefallen. Links teils rekristallisierter, teils ungelöster Gips.

Abbildung 82 – Rekristallisiertes Mischsystem Thermonatrit/Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Bildatlas-Thermonatrit



Dargestellt ist der überwiegend natriumcarbonathaltige Teilbereich des Mischsystems Thermonatrit -Gips. Der Fremdioneneinfluß bewirkt starke morphologische Veränderungen der Thermonatritkristalle.

Abbildung 83 – Rekristallisiertes Mischsystem Thermonatrit/Gips. Präparat wie in Abbildung 82.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Thenardit/Mirabilit

- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Thenardit.
- *Chemisch:* Natriumsulfat.
- *Trivialnamen:* Makit, Menardit, Pyrotechnit.
- *Englisch:* Natriumsulfate.
- *Formel:* Na_2SO_4 .
- *Hydratformen:* Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), Natriumsulfatheptahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- *Mineralogische Salzbezeichnung:* Mirabilit.
- *Chemisch:* Natriumsulfatdecahydrat.
- *Trivialnamen:* Glaubersalz, Reussin, Wundersalz.
- *Englisch:* Natriumsulfatedecahydrate.
- *Formel:* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Allgemeine Angaben zu Thenardit und Mirabilit:

Sowohl Thenardit wie auch Mirabilit erscheinen als natürliche Mineralien. In Mineralwässern, als Ablagerungen ehemaliger Salzseen und in Form unterschiedlicher Doppelsalze tritt Natriumsulfat in der Natur auf. Die Kenntnis des kristallwasserhaltigen Natriumsulfates reicht nachweislich bis in das 16. Jh. zurück. Erste Beschreibungen desselben sind von Glauber aus dem Jahre 1658 überliefert, welcher es als "sal mirabile" bezeichnete. Auf dessen Namen zurückgehend ist auch die Trivialbezeichnung "Glaubersalz" für Mirabilit in der Literatur anzutreffen.

Angaben zu Herkunft und Bildung von Thenardit und Mirabilit an Baudenkmalen:

Durch den Eintrag von Materialien, die lösliche Natriumverbindungen enthalten, kann im mineralischen System eines Baudenkmalen Natriumsulfat als Ausblühsalz entstehen, wenn mit schwefeligen Gasen kontaminierte Luft einwirkt oder sonstige Sulfatquellen vorliegen. Einen hohen Gehalt an Natriumionen weisen Zemente auf, in denen nach DIN-Vorgaben bis zu 0,5% lösliche Alkalien enthalten sein dürfen. Rein rechnerisch können 100 kg Portlandzement mit einem Gehalt von lediglich 0,1% löslichem Na_2O in schwefelsäurehaltiger Luft 520g Mirabilit ausbilden [Angaben nach Arnold/Zehnder 1991].

Eine Fülle von Reinigungsmaterialien und v.a. früher verwendeten Restaurierungsprodukten (wie Wasserglas) können Natriumionen in Baudenkmalen eintragen. Als weitere Quellen sind Grundwasser und Oberflächenwasser anzuführen, die Na^+ -Ionen enthalten können. Streusalz besteht zu großem Teil aus leicht löslichem Natriumchlorid. In Küstennähe ist NaCl -haltiges Meerwasser als Natriumquelle zu berücksichtigen.

Angaben zum Schadenspotential von Thenardit und Mirabilit:

Lösungsverhalten:

Die an Bauwerken auftretenden Natriumsulfate Thenardit und Mirabilit zählen zur Gruppe der leichtlöslichen und somit leicht mobilisierbaren Salzen. Die temperaturabhängige Veränderung der Löslichkeit der Natriumsulfate ist groß. Mit dem starken Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Thenardit und Mirabilit ist die Gefahr einer Lösungsübersättigung bei raschem Temperaturabfall und Kristallisation des Salzes verbunden.

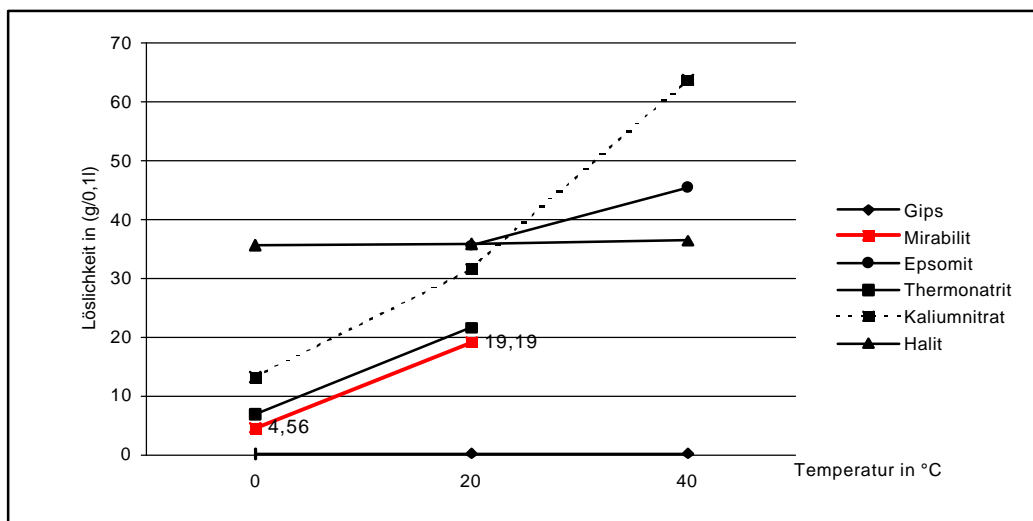


Diagramm 7 - Darstellung der temperaturabhängigen Veränderung der Löslichkeit von Thenardit und Mirabilit im Vergleich mit anderen Salzphasen [nach Stark/Stürmer 1993].

Hygroskopizität:

Im unteren ist der Temperatureinfluß auf die Deliqueszenzpunkte von Thenardit und Mirabilit verdeutlicht. Auffällig sind hierbei die gegenläufigen Kurvengänge.

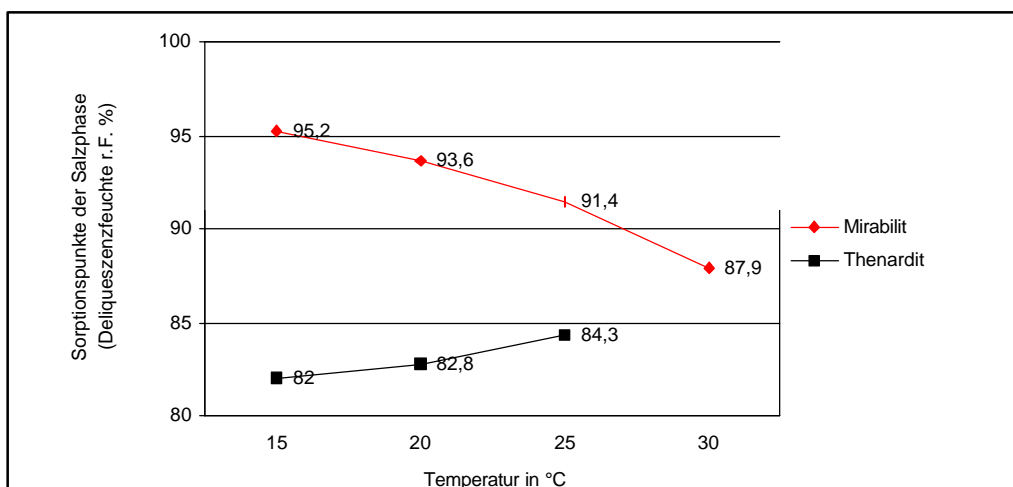


Diagramm 8 - Deliqueszenzpunkte der Reinsalze Thenardit und Mirabilit [nach Arnold/Zehnder 1991].

In Anwesenheit von Fremdionen (bei Salzgemischen) verändern sich die Parameter der Gleichgewichtsfeuchte und der notwendigen Temperatur- und Feuchtebedingungen für Umkristallisationen zudem deutlich. Als orientierende Daten sind in der unteren Tabelle experimentell erfaßte Werte der Gleichgewichtsfeuchte in unterschiedlichen Salzgemischen wiedergegeben. Es zeigt sich, daß alle Werte der Gleichgewichtsfeuchte unter denen des Reinsalzes Mirabilit liegen.

RF %	MgSO ₄	Ca(NO ₃) ₂	KNO ₃
Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	87(21°C)	74 (21°C)	81(21°C)

Tabelle 25 - Angaben der Gleichgewichtsfeuchten über gesättigten Mischlösungen (Mischungsverhältnis: Gesättigte Lsg.A/ gesättigte Lsg.B =1:1) [nach Vogt/Goretzki 1993].

Feuchtesorption:

Als weitere Angabe zur Abschätzung der Hygroskopizität von Natriumsulfaten sind in der nachstehenden Tabelle Werte für das Sorptionsverhalten des Reinsalzes und des Gemisches mit Halit bei unterschiedlichen relativen Feuchten wiedergegeben:

Lagerungsfeuchte Salzphase	Feuchtsorption in M.% nach 56 Tagen Lagerung bei:		
	87% r.F.	81% r.F.	79% r.F.
Na ₂ SO ₄	79	0	0
Na ₂ SO ₄ +NaCl (1:1 molare Mischung)	157	32	15

Tabelle 26 - Sorptionsverhalten von Natriumsulfat [nach Vogt/Goretzki 1993].

Kristallisationsdruck:

Bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung läßt sich für Thenardit ein Kristallisationsdruck von 29,2-34,5 N/mm²; für Mirabilit 7,2-8,3 N/mm² angeben. Im Vergleich mit den berechneten Angaben der Kristallisationsdrücke anderer bauschädlichen Salze kann Thenardit einen hohen Kristallisationsdruck aufbauen [nach Winkler 1975].

Hydratationsverhalten:

Das System Na₂SO₄ – H₂O:

Als nachweisbare, stabile Hydratstufen existieren lediglich das Anhydrit (Thenardit) und das Dekahydrat. Die Erzeugung von Mirabilit kann durch Rekristallisation des Salzes aus übersättigter, wäßriger Lösung bei einer Temperatur von unter 32,4°C erfolgen.

Insbesondere aufgrund der Hydratstufenbildung, der mit einem Einbau von 10 Wassermolekülen in das Kristallgitter und einer Volumenexpansion von rund 320% verbunden ist und der niedrigen Übergangstemperatur von ca. 32-35°C zählen Natriumsulfate zu den sehr verwitterungsaktiven Schadsalzen. Auch dieser Wert ist als Richtwert zu verstehen. Der Phasenübergang Mirabilit-Thenardit kann bei einer Temperatur von 25 °C bei einer relativen Feuchte von ca. 80%

stattfinden, beträgt die Umgebungstemperatur 0°C, so ist ein Übergang bereits bei einer r.F. von 60,7% möglich [Angaben nach Gmelin]. Es zeigt sich also auch hier ein starker Temperatureinfluß. Eine Abschätzung der Schadensaktivität durch Kristallisations- und Hydratationsprozesse der Natriumsulfate wird sich an einem Bauwerk bei variierenden Einflußgrößen also sehr schwierig darstellen, da die Klimaparameter das Verhalten extrem beeinflussen.

Hydratationsdruck:

Der Hydratationsdruck, der beim Übergang von Thenardit zu Mirabilit aufgebaut wird, ist stark abhängig von den bestehenden Luftfeuchte- und Temperaturverhältnissen, was in der nachstehenden Tabelle verdeutlicht ist:

rel. Feuchte %	Temperatur		
	20,0 °C	25,0 °C	30,0 °C
100	48,9 N/mm ²	40,5 N/mm ²	28,9 N/mm ²
95,0	41,3 N/mm ²	32,7 N/mm ²	23,3 N/mm ²
90,0	33,5 N/mm ²	24,9 N/mm ²	13,7 N/mm ²
85,0	25,5 N/mm ²	16,0 N/mm ²	5,1 N/mm ²
80,0	16,4 N/mm ²	7,8 N/mm ²	0,0
75,0	6,7 N/mm ²	0,0	-

Tabelle 27 – Hydratationsdruck Thenardit-Mirabilit [nach Winkler/Wilhelm 1970]

Die Volumenveränderung, die beim Phasenübergang stattfindet ist mit ca. 320% anzugeben [nach Sperling/Cooke 1980].

Identifikation von Thenardit und Mirabilit

Thenardit	Mirabilit
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Molgewicht:</i> 142,04 g/mol • <i>Molvolumen:</i> 53 cm³/mol • <i>Dichte:</i> 2,7g/cm³ • <i>Brechungsindizes von Thenardit:</i> n_x=1,468 n_y=1,473 n_z=1,483 • <i>Doppelbrechung:</i> Δ=0,015 • <i>Kristallklasse:</i> Orthorhombisch • <i>Weitere Lösungseigenschaften:</i> In wasserfreiem Ethanol unlöslich, löslich in Glycerin 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Molgewicht:</i> 322,19 g/mol • <i>Molvolumen:</i> 220cm³/mol • <i>Dichte:</i> 1,49g/cm³ • <i>Brechungsindizes von Mirabilit:</i> n_x=1,395 n_y=1,396-1,410 n_z=1,398-1,419 • <i>Doppelbrechung:</i> Δ=0,04-0,023 • <i>Kristallklasse:</i> Monoklin • <i>Sonstiges:</i> Anormale Interferenzfarben • <i>Weitere Lösungseigenschaften:</i> In wasserfreiem Ethanol unlöslich, löslich in Glycerin

Die Identifikation von Natriumsulfaten kann vor Ort durch einfache Lösungsversuche und die pH-Wertmessung beginnen:

Nach Bläuer Böhm löst sich eine überwiegend mirabilithaltige Salzprobe bei leichter Er-wärmung im eigenen Kristallwasser, wobei als Unterscheidungskriterium zu Thermonatrit die Messung des pH-Wertes ein Ergebnis um pH-7 bringt. In wasserfreiem Ethanol ist Thenardit unlöslich.

Laboruntersuchung:

Laboruntersuchungen. Durch mikroskopische Beobachtungen des Lösungsverhaltens sind die gute Wasserlöslichkeit und Ethanolunlöslichkeit zu verifizieren. Thenardit und Mirabilit besitzen keine morphologische Charakteristika, die bei einfachen Rekrystallisationsversuchen zur Identifizierung beitragen können. Vielmehr ist eine große Bandbreite unterschiedlichster Erscheinungsformen beobachtbar.

Polarisationsmikroskopische Untersuchung:

In Abhängigkeit von den vorliegenden Luftfeuchte- und Temperaturbedingungen verändern Kristalle des Rohprobematerials und des rekrystallisierten Präparates ihren Kristallwassergehalt. An trockner Luft (mit r.F. < 80% und Raumtemperatur) verliert Mirabilit sein Kristallwasser und geht in Thenardit über. Dieser Vorgang kann mikroskopisch klar nachvollzogen werden, wenn der Prozeß der Rekrystallisation beobachtet wird. Mirabilit weist charakteristische anormale Interferenzfarbe auf, im Zuge des Wasserverlustes und Entstehen von Thenardit schwächen sich die anormalen Interferenzphänomene zunehmend ab.

Die Zuweisung der Brechungsindizes von Thenardit erfolgt entsprechend der Immersionsmethode. Aufgrund der niedrigen maximalen Doppelbrechung zeigt Thenardit zumeist graue Interferenzfarben. Die Auslöschung ist parallel oder symmetrisch.

Verwechslungsmöglichkeiten:

Generell ist die Unterscheidung einer bestimmten Anzahl von Sulfaten (die unten aufgelistet sind und wozu Thenardit zählt) ohne mikrochemische Bestimmung der Anionen problematisch, da die Brechungsindizes der Salze dicht beieinander liegen, und alle Salze eine niedrige Doppelbrechung aufweisen. Hilfreich ist die Verwendung eines Immersionsmittels mit einem n_D -Wert von 1,48. Eine Differenzierung innerhalb dieser Gruppe wird damit möglich. Außerdem können die unten genannten Eigenschaften als Abgrenzungskriterien hinzugezogen werden.

Eindeutig bestimmbar wird Thenardit durch die Möglichkeit, nach Auflösung des Probematerials im Zuge der Rekristallisation das Phänomen anormaler Interferenzfarben beobachten zu können, sprich Mirabilit in der hohen Hydratstufe zu identifizieren, und somit indirekt Thenardit nachzuweisen.

Salzphase	Unterscheidungsmerkmale zu Thenardit und Mirabilit
Boussingaultit, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$	keine anormalen Interferenzfarben/schiefe Auslöschung
Pikromerit, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	keine anormalen Interferenzfarben/schiefe Auslöschung
Bloedit, $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	alle Indizes > 1,48/keine anormalen Interferenzfarben/schiefe Auslöschung/optisch negativ orientiert.
Glaserit, $K_3Na(SO_4)_2$	alle Indizes > 1,48/keine anormalen Interferenzfarben/schiefe Auslöschung
Arkanit, K_2SO_4	alle Indizes > 1,48/keine anormalen Interferenzfarben
Magnesiumformiat, $Mg(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O$	vergleichsweise hohe Doppelbrechung/ keine anormalen Interferenzfarben/schiefe Auslöschung.

Betrachtung von Mischsystemen

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde der Einfluß von Fremdionen auf das Rekristallisationsverhalten von Thenardit in den Mischsystemen $Na^+ - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$ (Gips und Thenardit) und $Na^+ - SO_4^{2-} - Cl^-$ (Thenardit und Halit) untersucht.

Mischsystem $Na^+ - Ca^{2+} - SO_4^{2-}$: Der Ausfall von Gips erfolgt im Zuge der Rekristallisation entsprechend der geringeren Löslichkeit desselben zuerst. Der charakteristische nadelige Habitus von einzelnen Gipskristallen wie auch von Aggregaten bleibt bestehen. Der Ausfall von Natriumsulfat erfolgt später, das eigentliche Kristallwachstum vollzieht sich merklich schneller. Die Morphologie ist unspezifisch.

Mischsystem $Na^+ - SO_4^{2-} - Cl^-$: Der Ausfall der beiden Partikelsorten beginnt etwa zeitgleich. Halit mit charakteristischer Morphologie, Natriumsulfat in extrem variierender Gestalt.

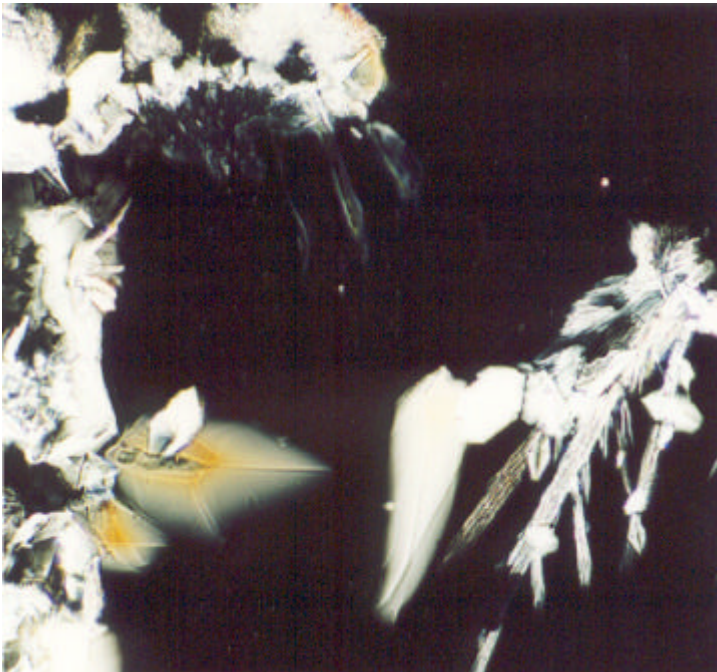
Bildatlas-Thenardit/Mirabilit



Die Mikroskopfotografie verdeutlicht die unspezifische Morphologie des rekristallisierten Präparates (hier ausschließlich Thenardit). Kristalle erscheinen ebenso als äquidimensionale Einzelkörper, wie als stark verwachsene Kristalle auftreten. Vorzugsformen sind nicht zu ermitteln.
Einbettmedium: Standard-Immersionöl mit $n_D=1.518$.

Abbildung 84 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, linear polarisiert. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

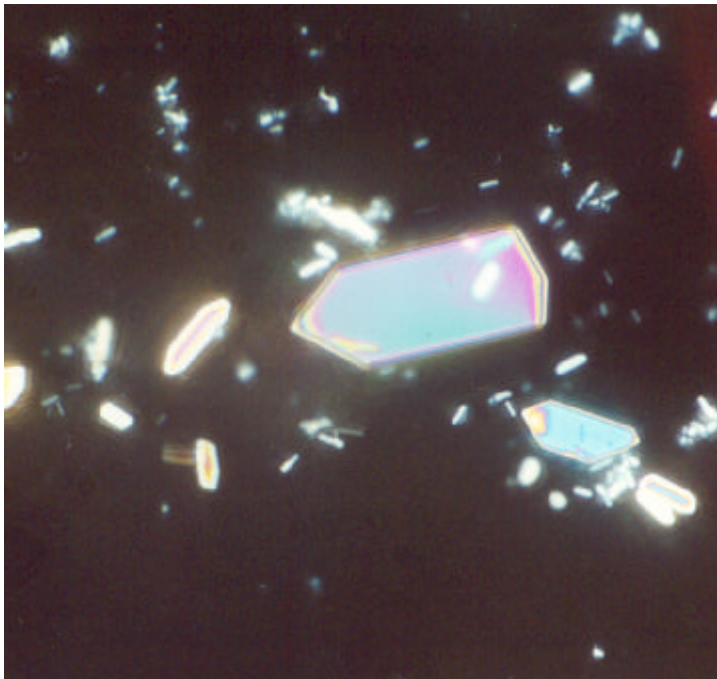


Die Fotografie des obigen Präparates bei gekreuzten Polarisatoren veranschaulicht die niedrigen Interferenzphänomene einzelner Thenarditkristalle. Als maximaler Farbwert ist das helle Gelb der ersten Ordnung zu erkennen
Einbettmedium: Standard-Immersionöl mit $n_D=1.518$.

Abbildung 85 – Rekristallisiertes Reinsalz.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren. Die Bildunterkante entspricht ca. 2 mm.

Bildatlas- Thenardit/Mirabilit



Die Fotografie dokumentiert die anormalen Interferenzfarben einiger, als Mirabilit anzusprechende Partikel. Die Sequenz der Interferenzfarben, wie sich an den größeren Kristallen ablesbar ist, entspricht nicht der Farbfolge, die im Regelfall entsteht und der Farbabstufung der Michel-Levy Farbkarte entspricht. Zudem zählen weder der erkennbare matt hellblaue Tonwert, noch die bräunliche Färbung kleinerer Partikel zur Skala der normalen Interferenzfarben.

Abbildung 86 – Rekristallisiertes Mischpräparat Thenardit/ Mirabilit.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

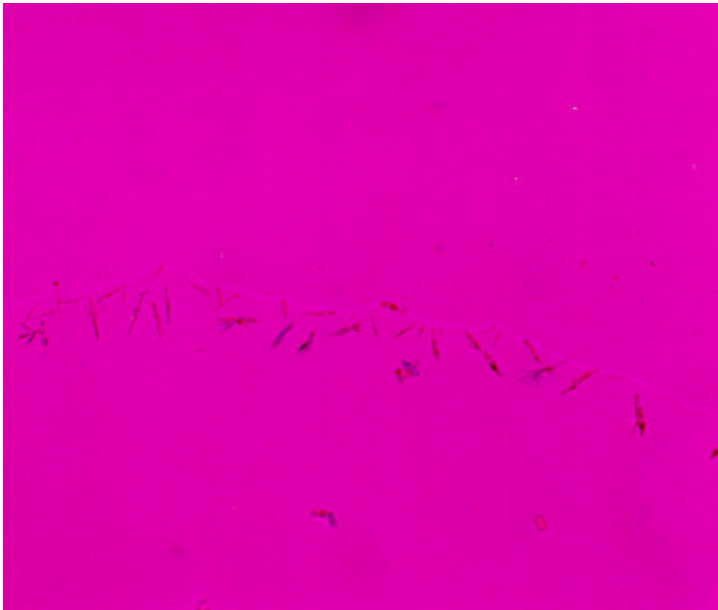


Darstellung anomaler, bräunlicher Interferenzfarben an kleinteiligen Mirabilitkristallen.

Abbildung 87 – Rekristallisiertes Mischpräparat Thenardit/ Mirabilit.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

Bildatlas-Thenardit/Mirabilit

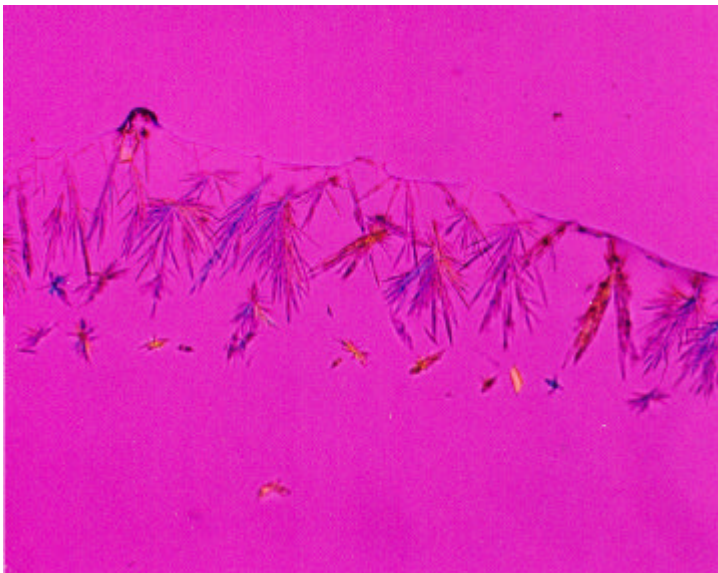


Die nachstehende Fotosequenz verdeutlicht das Rekrystallisationsverhalten der Salze im Mischpräparat. Zu Beginn der Ausfällung bilden sich im Bereich des Lösungsmittelrandes kurze, nadelige Gipskristalle (Gips fällt aufgrund der geringeren Löslichkeit zuerst aus).

Abbildung 88 – Mischsystem Natriumsulfat-Gips.

Durchlicht, leicht gekreuzte Polarisatoren.

Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.



Im Fortgang der Rekrystallisation bilden sich Thenardit- und Mirabilitkristalle, welche die Gipspartikel zunehmend überlagern. Die Partikelsorten unterscheiden sich in der Wachstumsgeschwindigkeit und der Größe. Die Natriumsulfate fallen zwar später aus, wachsen jedoch sehr viel schneller und entwickeln sphäritische und nadelige Aggregate, wohingegen Gipskristalle eher isoliert erscheinen.

Abbildung 89 – Mischsystem Natriumsulfat-Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot-1

Kompensator

Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

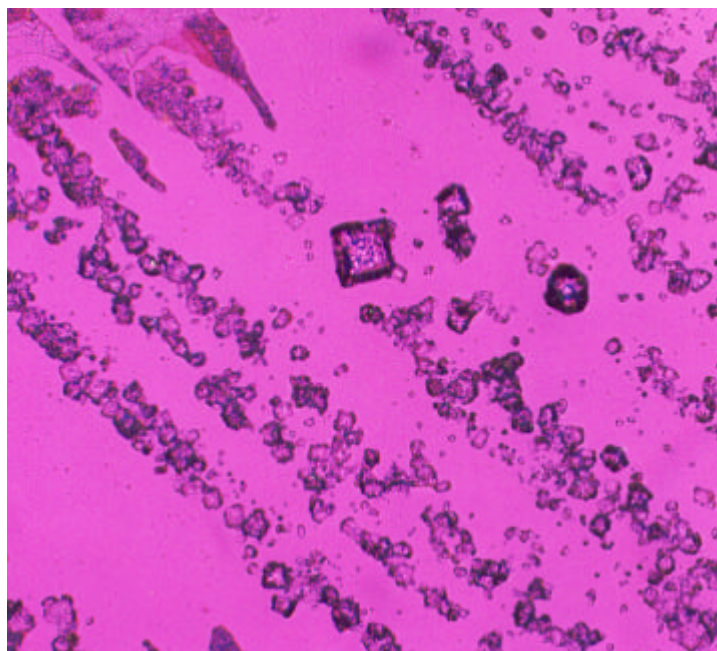
Bildatlas-Thenardit/Mirabilit



Wie Abbildung 89, nach abgeschlossener Rekrystallisation.

Abbildung 90 – Mischsystem Natriumsulfat-Gips.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.
Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.



In der Fotografie ist der Fremdioneneinfluß auf die Kristallmorphologie nach der Rekrystallisation dokumentiert. Die vorhandenen Anionen des Mischsystems bewirken ein stark gestörtes Kristallwachstum. Die Halitkristalle bewahren die charakteristische, kubische Form, sind jedoch kleinteilig und weisen Wachstumsfehler auf. Noch deutlicher zeigt sich dies an den Natriumsulfatkristallen, die mit extremen Verwachsungen auskristallisieren.

Abbildung 91 - Mischsystem Natriumsulfat-Halit.

Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren, Rot 1-Kompensator.

Die Bildunterkante entspricht ca. 0,5 mm.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

	Abbildungsnachweis
Abb. 1	Grafik: Mainusch, 2000
Abb. 2- Abb. 8	Fotos: Mainusch 2000
Abb. 9	Aus: N.S. Hartshorne/A. Stuart: Crystals and the Polarising Microscope, 4 edit., London 1970, S. 261
Abb. 10a/10b	Aus: N.S. Hartshorne/A. Stuart: Crystals and the Polarising Microscope, 4 edit., London 1970, S. 260
Abb. 11a/11b	Foto: Mainusch, 2000
Abb. 12	Grafik: Mainusch, 2000
Abb. 13	Aus: S. Wulfert, Manuskript zum Seminar: Präparation und polarisationsmikroskopische Untersuchung kunsttechnologischer wichtiger Pigment, 1999, S. 23.
Abb. 14	Wie 13
Abb. 15a/15b - Abb. 39	Fotos: Mainusch, 2000
Abb. 39	Grafik: Mainusch, 2000
Abb. 40	REM –Aufnahme: Prof. Leck, Mainusch, 2000
Abb. 41- 46	Fotos: Mainusch, 2000
Abb. 47	Zeichnung aus: N.S. Hartshorne/A. Stuart: Crystals and the Polarising Microscope, 4 th edit., London 1970, S. 260
Abb. 48-91	Foto: Mainusch, 2000
Anhang	Grafische Bearbeitung der Michel Lévy-Karte: Mainusch 2001

Verwendete Literatur

- Andreas Arnold [1984], „Determination of mineral salts from monuments“ in: Studies in Conservation, 29, 1984.
- Andreas Arnold, Konrad Zehnder [1996], „Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts“, in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 78, München 1996.
- Franz Bader und Friedrich Dorn, „Physik-Mittelstufe“, Hannover 1980, S. 208 ff.
- C. Bläuer-Böhm [1995], „Salzuntersuchungen an Baudenkmalern“, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Worms am Rhein 1995.
- J. D'Ans, „Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzblagerungen“, Berlin 1933.
- Émile Monnin Chamot, Clyde Walter Mason, „Handbook of Chemical Microscopy“, 2. Edition, New York 1967.
- William H. Fry [1922], „Tables for the Microscopic Identification of Inorganic Salts“, in: Bulletin No. 1108 des United States Department of Agriculture, Washington D.C., 1922.
- Ivo Hammer [1996], „Salze und Salzoberflächen in der Konservierung von Wandmalerei und Architekturoberfläche“, in: Salzsäden an Wandmalereien, Arbeitshefte des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Band 78, München 1996.
- A. Stuart und N.H. Hartshorne [1970], „Crystals and the Polarising Microscope“, 4. Auflage, London 1970.
- Jander, Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie“, 14. Auflage, Stuttgart 1994.
- E. Kaiser [1907], „Über die Verwitterungserscheinungen an Bausteinen“, N. Jb. Mineral. Geolog. Paläont., 2, 1907.
- P. und A. Mactaggart [1994], „A Pigment Microscopist's Notebook, Chard 1994.
- W.C. McCrone [1982], „The Microscopical Identification of Artist's Pigments“, Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group 7, 1982.
- George Herbert Needham, „The Practical Use of the Microscope“, 2. Edition, Springfield Illinois, 1977.
- Schroeder van der Kolk [1898], „Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung“, Wiesbaden 1898.
- Clyde W. Mason [1982] „Handbook of Chemical Microscopy“, Vol.1., 4. Auflage New York 1982.
- Ludwig Reese, „Krankheiten und Zerstörungen des Ziegelmauerwerks“, Diss. Leipzig 1916.

- Josef Riederer [1988], „Archäologie und Chemie - Einblicke in die Vergangenheit-“, Berlin 1988.
- R. Snethlage, E. Wendler [1998], „Steinzerfall und Steinkonservierung - neueste Ergebnisse der Münchner Forschungen“, in: Münchner Geologische Hefte, München 1998.
- Jochen Stark/Sylvia Stürmer, „Bauschädliche Salze“, Weimar 1993.
- M. Steiger et al., „Salze in Natursteinmauerwerk - Probenahme, Messung und Interpretation“, 1998.
- M. Steiger und W. Dannecker [1995], „Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen“, in: R. Snethlage (Hrsg.): Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung 1993, Berlin 1996.
- Karl Schultze [1936], „Das Ausblühen der Salze“, Hamburg, Juni 1936.
- Vincenz Pollack [1923], „Verwitterung in der Natur und an Bauwerken“, technische Praxis 30, Wien 1923.
- Hans-Jürgen Schwarz, „Schäden durch Salze“, Vorlesungsskript der Lehrveranstaltung an der Fachhochschule Hildesheim, Holzminden, Göttingen, 1996.
- G. Torraca [1986], „Lösungsmittel in der Restaurierung“, 2. Auflage, Wien 1986.
- R. Vogt und L. Goretzki [1993], „Der Einfluß hygroskopischer Salze auf die Gleichgewichtsfeuchte und Trocknung anorganischer Baustoffe“, Weimar 1993.
- Stefan Wisser und Dietbert Knöfel [1987/1988], „Untersuchungen an historischen Putz- und Mauerwerken“, in: Bautenschutz und Bausanierung, 1987, Teil 1, S.124 und Bautenschutz und Bausanierung, 1988, Teil 2, S.164 ff.
- Stefan Wulfert [1999], „Der Blick ins Bild“, Bücherei des Restaurators, Bd.3, 1999.

Checkliste Kristallmorphologie

Objekt:	Probennummer:	Datum:
---------	---------------	--------

- Proberohmaterial
- Präparat nach Rekristallisation in $\text{Auqa}_{\text{dest.}}$ Ethanol (absolut).

Materialbeschaffenheit

Einzelpartikel (klar begrenzbare Umrißlinien der Partikel)

- Kristallnadeln (stark elongiert; spitze Enden).
- Stäbchen (stark elongiert; flache Enden).
- Latten (elongiert; flache Enden).
- Äquidimensional (als Rhomboeder; Rechteck; Quadrat etc.).

Aggregat/Agglomerat:

- Dendritisches Aggregat
- Sphäritisches Aggregat
- Nadeliges Aggregat
- Agglomerat äquidimensionaler Partikel

Verwachsung

Sonstige morphologische Charakteristika:

- Zwillingsbildung

Protokolle der Salzuntersuchungen

Objekt: St. Lorenzkirche Ort: Schöninggen Entnahme durch: Schwarz/Mainusch	Datum der Beprobung: Juni 2000 Entnahme mittels: Skalpell
Probennummer: PS-A	
Präzise Lokalisierung der Entnahmestelle, ggf. Fotografie: Apsis, Sockelzone, s. Kartierung, vgl F3/4-7. Beschreibung in situ: Loser Ausblühung nadeliger Kristalle.	

<ul style="list-style-type: none">• Analysevorbereitung/Beobachtungen bei Rekristallisation: (Ausfällungsverhalten, Angaben zur Morphologie –siehe Checkliste etc.) Ausgangsmat.: Auffällig lange, fadenartige Kristalle, verwoben, transparent. Lösungseigenschaften: Gut wasserlöslich. Rückstand: rundl. Transparente Partikel und gelbl. Substanz. Rekrist.: Es werden auffällig gut ausgebildete Rhomboeder und äquidimens. Kristalle ausgeschieden.
pH-Wert Bestimmung: Neutral

Mikroskopische Analyse

<ul style="list-style-type: none">• Zuweisung der Brechungsindizes; Partikelsorte → 1 (Hauptkomponente)
Immersionsmedium 1 (n_D -Wert = 1.518) → 1. NS Kristall >1.518 ; 2.NS Kristall < 1.518 . Immersionsmedium 2 (n_D -Wert = 1.40) → 1. NS Kristall ≥ 1.4 ; 2.NS Kristall > 1.4 .
<ul style="list-style-type: none">• Abschätzung der IF und Doppelbrechung/Gangunterschied: Dickenbestimmung (1 Teilstrich = 0,001 mm; bei eingebetteten Partikeln mit Medienindex zu multiplizieren)
Dicke: 6TS [Luft] Interferenzfarbe: >Rot I [ca. 850]; DB ca. 0,120
Dicke: 8 TS [1.4] Interferenzfarbe: >Rot III [ca. 1400]; DB ca. 0,120
Doppelbrechung: $> 0,120$
<ul style="list-style-type: none">• Auslöschungsverhalten: Parallel/symmetrisch• Interpretation/Zuweisung: NaNO_3

Objekt: St. Lorenzkirche	Ort: Schöningen	Datum der Beprobung: Juni 2000
Entnahme durch: Schwarz/Mainusch		Entnahme mittels: Skalpell
Probennummer: PS-B		
Präzise Lokalisierung der Entnahmestelle, ggf. Fotografie: Apsis, Sockelzone, Säule Nord, vgl. F3/8-14. Beschreibung in situ: Weißer Belag.		

<ul style="list-style-type: none">Analysevorbereitung/Beobachtungen bei Rekristallisation: (Ausfällungsverhalten, Angaben zur Morphologie –siehe Checkliste etc.) Ausgangsmat.: Kleinteilige, zusammenklebende Kristalle, transp., weiß. Lösungseigenschaften: Gut wasserlöslich. Rekrist.: Es wird kleinteiliges Material ausgebildet; Tendenz zu Verwachsungen.
pH-Wert Bestimmung: Neutral

Mikroskopische Analyse

<ul style="list-style-type: none">Zuweisung der Brechungsindizes; Partikelsorte → 1 (Hauptkomponente) Immersionsmedium 1 (n_D-Wert = 1.518) → 1. NS Kristall < 1.518; 2.NS Kristall < 1.518. Kaum Reliefwechsel. Immersionsmedium 2 (n_D-Wert = 1.47) → 1. NS Kristall \geq 1.47; 2.NS Kristall > 1.47. Immersionsmedium 3 (n_D-Wert = 1.49) → 1. NS Kristall \cong 1.49; 2.NS Kristall \cong 1.49.Abschätzung der IF und Doppelbrechung/Gangunterschied: Dickenbestimmung (1 Teilstrich = 0,001 mm; bei eingebetteten Partikeln mit Medienindex zu multiplizieren) Dicke: 6TS [1.47]; 8,8μm Interferenzfarbe: Grau; Doppelbrechung: < 0,010 Dicke: 20 TS [1.518]; 30μm Interferenzfarbe: Straw Yellow [ca. 330]. Doppelbrechung: < 0,010 Dicke: 6 TS [1.518]; 9μm Interferenzfarbe: Straw Yellow [ca. 280]. Doppelbrechung: < 0,030Auslöschungsverhalten: Parallel/symmetrischInterpretation/Zuweisung: Glaserit oder Arcanit.

Objekt: St. Lorenzkirche Ort: Schöningen Entnahme durch: Schwarz/Mainusch	Datum der Beprobung: Juni 2000 Entnahme mittels: Skalpell
Probenummer: PS-C	
Präzise Lokalisierung der Entnahmestelle, ggf. Fotografie: Apsis, Sockelzone, Säule Nord. Vgl. F3/15-17. Beschreibung in situ: Nadelige Kristalle.	

<ul style="list-style-type: none">• Analysevorbereitung/Beobachtungen bei Rekristallisation: (Ausfällungsverhalten, Angaben zur Morphologie –siehe Checkliste etc.) Ausgangsmat.: Gut ausgebildete, Kristallnadeln (bis 5 mm Länge), zudem verwachsene, kleinteilige Kristalle; Verunreinigungen. Lösungseigenschaften: Gut wasserlöslich. Rekrist.: Es entstehen gut ausgebildete äquid. Körper und Rhomboeder. pH-Wert Bestimmung: Neutral

Mikroskopische Analyse

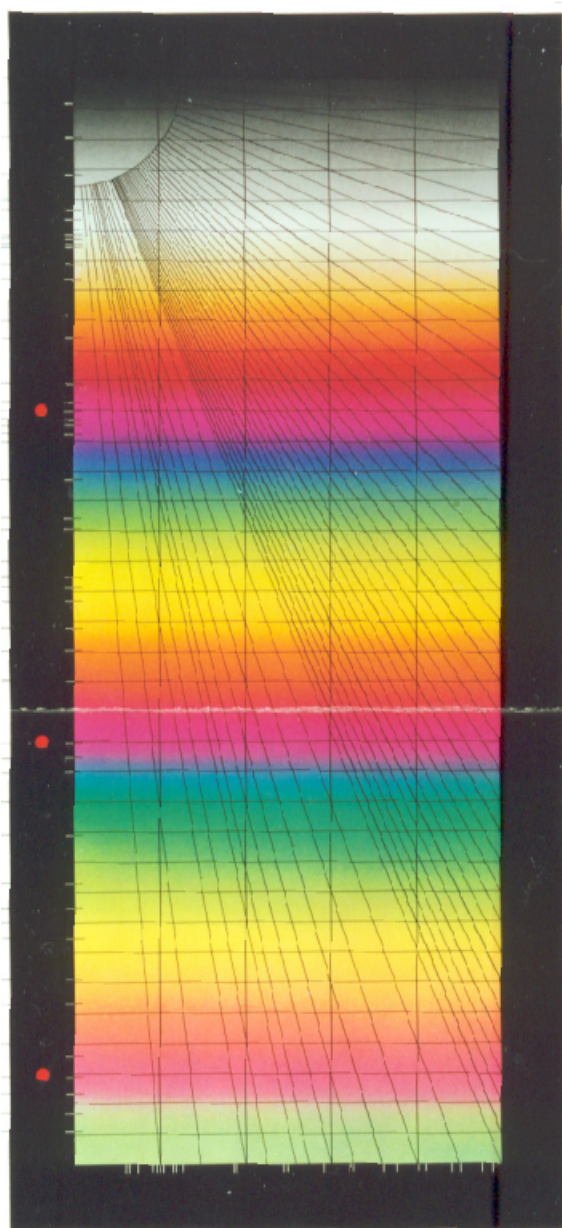
<ul style="list-style-type: none">• Zuweisung der Brechungsindizes; Partikelsorte → 1 (Hauptkomponente) Immersionsmedium 1 (n_D-Wert = 1.518) → 1. NS Kristall $<< 1.518$; 2.NS Kristall < 1.518. Starker Reliefwechsel. Immersionsmedium 2 (n_D-Wert = 1.36) → 1. NS Kristall $>> 1.36$; 2.NS Kristall ≤ 1.36.• Abschätzung der IF und Doppelbrechung/Gangunterschied: Dickenbestimmung (1 Teilstrich = 0,001 mm; bei eingebetteten Partikeln mit Medienindex zu multiplizieren) Dicke: 10TS [1.518]; 15,18μm Interferenzfarbe: Rot III [ca. 1700] Doppelbrechung: $> 0,1$ Dicke: 8 TS [1.518]; 9,1μm Interferenzfarbe: Rot III [ca. 1700] Doppelbrechung: $> 0,1$• Auslöschungsverhalten: Parallel/symmetrisch• Interpretation/Zuweisung: Nitrokalit.
<ul style="list-style-type: none">• Zuweisung der Brechungsindizes; Partikelsorte → 2 (Nebenkomponente) Immersionsmedium 1 (n_D-Wert = 1.518) → 1. NS Kristall < 1.518; 2.NS Kristall = 1.518. Kaum Reliefwechsel.• Abschätzung der IF und Doppelbrechung/Gangunterschied: Dickenbestimmung (1 Teilstrich = 0,001 mm; bei eingebetteten Partikeln mit Medienindex zu multiplizieren) Keine Dickenbestimmung möglich. Doppelbrechung: $< 0,05$• Auslöschungsverhalten:• Interpretation/Zuweisung: Da kein Index > 1.518 Syngenit..

Objekt: St. Lorenzkirche Ort: Schöninge n	Datum der Beprobung: Juni 2000
Entnahme durch: Schwarz/Mainusch	Entnahme mittels: Skalpell
Probennummer: PS-K	
Präzise Lokalisierung der Entnahmestelle, ggf. Fotografie: Apsis, oberer Bereich, s. Kartierung, vgl. F3/31-36. Lockere Pusteln, Metallauflage durchstoßen, feinteilig.	

<ul style="list-style-type: none">• Analysevorbereitung/Beobachtungen bei Rekristallisation: (Ausfällungsverhalten, Angaben zur Morphologie –siehe Checkliste etc.) Ausgangsmat.: Homogen weißes, sehr feines Material. Lösungseigenschaften: Gering wasserlöslich. Rekrist.: Es wird sehr kleinteiliges, nadeliges Material ausgebildet. Es liegt als Nebenkomponente stark doppelbrechendes Material vor.
pH-Wert Bestimmung: Neutral

Mikroskopische Analyse

<ul style="list-style-type: none">• Zuweisung der Brechungsindizes; Partikelsorte → 1 (Hauptkomponente) <p>Immersionsmedium 1 (n_D-Wert = 1.518) → 1. NS Kristall >1.518; 2.NS Kristall > 1.518. Kaum Reliefwechsel. Immersionsmedium 2 (n_D-Wert = 1.53) → 1. NS Kristall < 1.53; 2.NS Kristall <= 1.53.</p> <ul style="list-style-type: none">• Abschätzung der IF und Doppelbrechung/Gangunterschied: Dickenbestimmung (1 Teilstrich = 0,001 mm; bei eingebetteten Partikeln mit Medienindex zu multiplizieren) <p>Dicke: 6TS [1.47]; 8,8μm Interferenzfarbe: Grau; Doppelbrechung: < 0,010 Doppelbrechung: < 0,030</p> <ul style="list-style-type: none">• Auslöschungsverhalten: Parallel/symmetrisch• Interpretation/Zuweisung: Gips.



- 0,001
- 0,002
- 0,003 ← Arcanit
- 0,004 ← Bloedit
- 0,005
- 0,006 ← Ettringit
- 0,007 ← Boussingaultit
- 0,008 ← Glaserit, Tachyhydrit
- 0,009 ← Gips
- 0,010
- 0,011
- 0,012
- 0,013
- 0,014
- 0,015 ← Pikromerit, Thenardit
- 0,016
- 0,017 ← Syngenit
- 0,018
- 0,019
- 0,020
- 0,021 ← Weddelit
- 0,022
- 0,023 ← Mirabilit
- 0,024 ← Gorgeyit
- 0,025
- 0,026
- 0,027
- 0,028 ← Epsomit, Bassanit
- 0,029
- 0,030 ← Hexahydrit, Hydromagnesit,
- 0,032
- 0,033
- 0,034 ← Bischofit
- 0,035 ← Natrit
- 0,036

- 0,180 ← Ammonsalpeter (0.233)
- 0,180 ← Dolomit (0.185)
- 0,180 ← Magnesit (0.189)
- 0,120 ← Nitrokalit (0.171)
- 0,120 ← Whewellit (0.159)
- 0,120 ← Trona (0.128)
- 0,090 ← Thermonatrit (0.105)
- 0,090 ← Nitromagnesit (0.166)
- 0,070 ← Calcit (0.172)
- 0,065 ← Nesulehonit (0.110)
- 0,065 ← Potaschre (0.115)
- 0,055 ← Datapskit
- 0,050 ← Lansfordit
- 0,045 ← Magnesiumformiat
- 0,040 ← Kieserit
- ← Thaumasil, Nitrocalcit