

# Salze im historischen Natursteinmauerwerk

## IFS - Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002



INSTITUT FÜR  
STEINKONSERVIERUNG

IFS



Von den Autoren/innen und dem IFS autorisierte e-Publikation

Mainz, 29.05.2012

Institut für Steinkonservierung e. V.

[www.ifs-mainz.de](http://www.ifs-mainz.de)  
[info@ifs-mainz.de](mailto:info@ifs-mainz.de)



## **Salze im historischen Natursteinmauerwerk**

### **Aktuelles zu Herkunft, Schadenswirkung und Restaurierungsmaßnahmen**

IFS-Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002

Hans-Werner Zier

## Untersuchung der Salzbelastung – Analysenmethoden, Bewertung, Grenzwerte

### 1 Vorbemerkungen

Die Kenntnis von Salzbelastungen in der Bausubstanz alter Gebäude ist Voraussetzung für die sachgerechte Planung von Sanierungsmaßnahmen.

Es muss prinzipiell davon ausgegangen werden, dass in allen Baustoffen Salze enthalten sind. Einige Baustoffe - z. B. Gips - sind selbst reine Salze.

Salze werden dann als bauschädlich eingestuft, wenn sie durch chemische Reaktionen und oder Umkristallisation zu signifikanten Schäden an Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken führen.

Neben der Salzart und der Konzentration sind baustoffspezifische Faktoren – wie z. B. Art und Menge der Poren, Festigkeit - für das Ausmaß von Schädwirkungen verantwortlich.

Die Baustoffe selbst sind eine Salzquelle. In Bindemitteln, in Ziegeln, in Anstrichen und Natursteinen sind immer Anteile wasserlöslicher Salze enthalten. Häufig sind diese Anteile aber gering und führen während der Nutzung zu keinen Schäden.

Nutzungsbedingte Einflüsse können zu einer Anreicherung der in den Baustoffen vorhandenen Salze führen. Vor allem durch Feuchteinwirkungen werden Salze mobilisiert und in der Nähe von Verdunstungsbereichen angereichert. So können zunächst in geringen Konzentrationen vorhandene unschädliche Salze zu Schadsalzen werden.

Eine weitere Salzquelle stellt die Umwelt dar. Hier können natürliche Umwelteinflüsse wie salzhaltige Grundwässer oder Salzsprühnebel in Nähe des Meeres zu Salzeinträgen in die Materialien führen.

Es treten aber auch anthropogen verursachte Salzbelastungen, die über die Luft, den Boden und Niederschläge in Materialien eingetragen werden, auf. Zu den zuletzt genannten zählen Sulfate und Stickstoffverbindungen aus Verbrennungsprozessen, Nitrate aus landwirtschaftlicher Nutzung oder spezielle Einträge aus Emissionen von Industriebetrieben.

Die Schädwirkungen der Salze in porösen Baustoffen, wie Natursteinen, Ziegeln und Mörteln, stehen im engen Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Wasser.

Wasser ist Transport- und Reaktionsmedium für die Auflösung und Umkristallisation von Salzen erforderlich und führt zu Kristallisationsdrücken im Material. Die gleiche Wirkung kann durch Anlagerung und Abgabe von Wasser an Salze bei bestimmten Temperaturen und atmosphärischen Drücken erreicht werden.

Salze können aber auch chemische Reaktionen eingehen und dann über Treiberscheinungen zu Schäden

führen. Aus weniger löslichen Salzen können sich lösliche Salze bilden. Die leicht löslichen Salzen führen dann zu den zuvor genannten Schädwirkungen.

Die Bewertung der Schädwirkungen von Salzen in Baustoffen erfordert deshalb zwingend Kenntnisse über die vorhandenen Salzarten, deren Eigenschaften sowie Eigenschaftsveränderungen in Abhängigkeit von Umgebungsveränderungen.

In der Praxis werden die Salzbewertungen nach verschiedensten Maßstäben durchgeführt. Im einfachsten Fall werden Salze einfach ignoriert oder die Belastung lediglich verbal eingeschätzt. Aus Kostengründen werden oft einfache halbquantitative Tests zur Bestimmung der Salzart für quantitative Aussagen herangezogen.

Eine Bewertung der Größenordnungen von Belastungen fehlt häufig oder Grenzwerte werden nicht richtig interpretiert.

Aus diesen Gründen soll nachfolgend auf Fragen von Grenzwerten für Salzbelastungen und Grenzen einfacher Nachweismethoden eingegangen werden.

Für Fragestellungen zu komplexeren Untersuchungen zur Salzbelastung in Natursteinmauerwerk sei hier z. B. auf STEIGER u.a. (1998) verwiesen.

### 2 Grenzwerte für Salzbelastungen

In der Literatur finden sich Angaben für Grenzwerte von Salzbelastungen. Diese Grenzwerte sind aber lediglich als Orientierungswerte zu werten. Die Vielzahl spezifischer Eigenschaften der salzbelasteten Materialien und die daraus resultierenden möglichen Wechselwirkungen kann nicht vollständig berücksichtigt werden.

SCHMITZ, BÖHNING, & GOERDT-HOFACKER (1991) zeigen zum Beispiel ein „Nomogramm zur Bestimmung der Schadensklasse von Baustoffversalzung“. In diesem werden auf der y-Achse die „Masse des Wassers in Gramm“ (unterer Teil des Nomogramms) und die „Ionenmasse in Milligramm / Baustoffmasse in kg“ (oberer Teil des Nomogramms) angegeben. Im Nomogramm sind Linien gleicher „Ionenkonzentration in der Lösung in Milligramm pro Liter“ (oben im Nomogramm) bzw. gleicher „Masse des Baustoffs in Gramm“ (unten im Nomogramm) über der x-Achse („Verhältnis Masse Wasser / Masse Baustoff“) dargestellt. Diesem Nomogramm werden außerdem Schadsalzklassen für Sulfat-, Chlorid- und Nitrationen zugeordnet.

Zusätzlich ist eine Tabelle mit Schadensklassen in Abhängigkeit vom Salzgehalt angegeben (Tabelle 2.1).

Gleiche Größenordnungen für Belastungen weisen ARENDT & SEELE (2000) aus (Tabelle 2.2).

Grenzwerte speziell für Chloridionen werden von FRIESE & POHLMANN (1986) angegeben. Diese Werte dienen zur Bewertung der Möglichkeit einer „elektrokinetischen“ Trocknung des Mauerwerks. Die Größenordnungen der Werte für Belastungen entsprechen den der zuvor aufgeführten Literaturquellen (Tabelle 2.3)

Auch im WTA-Merkblatt 4-5-99/D zur Beurteilung von Mauerwerk werden Angaben zu Salzgehalten, bei denen mit Schädwirkungen zu rechnen ist, gemacht (Tabelle 2.4).

Die in Tabelle 2.4 angegebenen Werte lassen überwiegend höhere Gehalte in den Bewertungsstufen mittlere und beginnende hohe Belastungen zu als die in den zuvor aufgeführten Quellen enthaltenen Grenzwerte.

Ergänzend werden nachfolgend die Wertungen nach ÖNORM B3355-1 (1995) aufgeführt. Auch hier werden Angaben für die Bewertung von Salzgehalten anhand der Anionengehalte gemacht (Tabelle 2.5).

Die in Tabelle 2.5 angegebenen Werte liegen wieder deutlich unter den in Tabelle 2.4 zitierten. Es wird davon ausgegangen, dass in allen Literaturquellen gewisse Erfahrungswerte bei der Festlegung der Grenzen für Salzbelastungen Berücksichtigung fanden. Auffallend ist, dass bei allen hier angeführten Literaturquellen lediglich Anionenkonzentrationen angegeben werden. Zur Verdeutlichung der Bedeutung der Kationen in Salzen sind deshalb in Tabelle 2.6 die Löslichkeiten von einigen Salzen in Abhängigkeit von der An-/Kationen-Kombination mit angegeben.

An Alkalien gebunden können auch Carbonate als bauschädliche Salze auftreten. Grenzgehalte für wasserlösliche Carbonate werden aber in allen hier zitierten Literaturquellen nicht berücksichtigt.

Ausgehend von den erheblichen Einflüssen der Kationen muss bei Bewertungen der Salzbelastung deren Nachweis gefordert werden. Die ausschließliche Erfassung der Anionen kann nur einen orientierenden Charakter für die Bewertung der Belastung haben.

Nachfolgend soll deshalb auf einige einfache Methoden zur orientierenden Erfassung von Salzgehalten und die Grenzen dieser Methoden eingegangen werden.

### 3 Nachweismöglichkeiten für Schadsalze

Als einfache Nachweismethoden werden häufig die gravimetrische Bestimmung von Gesamtsalzgehalten und Anionennachweise mittels Teststäbchen angewendet. Der Grund liegt im scheinbar schnellen und kostengünstigen Erhalt von Aussagen zur Salzbelastung.

Ebenfalls zu schnellen Ergebnissen führt die Anwendung von elektrochemischen Messungen.

Bei allen der zuvor aufgeführten und auch den meisten anderen auf quantitative Bestimmungen ausgerichteten

Nachweismethoden müssen die bauschädlichen Salze zunächst aufgeschlossen werden.

#### 3.1 Aufschlussverfahren

Voraussetzung für den Nachweis von bauschädlichen Salzen ist die Überführung der Salze in eine wässrige Lösung. Nachfolgend sollen deshalb zunächst einige Beispiele für mögliche Aufschlüsse angeführt werden.

Die DIN 38414 Teil 4 (1984) ist als Verfahren auf „feste, pastöse und schlammige Materialien“ anwendbar und somit auch für Baumaterialien geeignet. Nach dieser Norm werden Probenansätze von etwa 100 g Trockenmasse in eine Weithalsflasche mit 2000 ml Volumen gegeben, mit 1 l destilliertem Wasser versetzt, langsam über Kopf gedreht oder geschüttelt und bei Raumtemperatur über 24 Stunden eluiert. Zwischenzeitlich kann die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten erfolgen und so der Lösungsfortschritt verfolgt werden.

Nach der ÖNORM B3355-1 (1995) werden mindestens 10 g Probe mit der 10fachen Menge entmineralisierten Wasser versetzt und mindestens 24 Stunden gelagert. Zwischenzeitlich ist der Ansatz 3 mal aufzuschütteln. Auch hier wird auf die Möglichkeit der Messung elektrischer Leitfähigkeiten verwiesen.

Den Versatz des getrockneten Probenmaterials mit der 50fachen Menge „demineralisiertem, abgekochtem und gekühltem Wasser“, eine Elution über eine Stunde unter ständigem Schütteln und die anschließende Filtration schlagen KNÖFEL & SCHUBERT (1993) für Mörtel vor.

Von FRIESE (1991) wird für die Vorbereitung von Leitfähigkeitsmessungen an pulverisierten Mauerwerkproben beschrieben: „In der Praxis hat sich bewährt, Probematerial und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 zu mischen und nach etwa 10 Minuten, die zum Herauslösen der Salze ausreichend sind, die feste Phase durch Filtration abzutrennen.“

LEVELT & VAN LEEUWENSTIJN (1992) trocknen Pulverproben bei 105°C und eluieren 10 g des Materials 16 Stunden lang in 100 ml destilliertem Wasser unter ständigem Rühren.

Aus den aufgeführten Beispielen lässt sich bereits die Spannweite der gebräuchlichen Aufschlussverfahren erkennen.

Aus eigenen Erfahrungen kann hinzugefügt werden, dass häufig nur geringe Probemengen (teilweise weniger als 1 g) zur Verfügung stehen oder Aufschlüsse von quellfähigen Materialien (z. B. Bentonit-Cellulose-Kompressen) bei geringen Mischungsverhältnissen Wasser / Feststoff (wie 1 : 1) eine Elution stark beeinträchtigen.

Tabelle 2.1: *Schadensklassen in Abhängigkeit vom Salzgehalt [nach SCHMITZ, BÖHNING, & GOERDT-HOFACKER (1991)]*

Schadensklasse Klasse	(mol Salz / g Baustoff)*10 <sup>-6</sup>	Wirkung
0	≤ 3	keine Beeinträchtigung zu erwarten
1	> 3 bis 8	keine akuten Beeinträchtigungen, jedoch bei Planungen, z. B. Putzen, Versalzung berücksichtigen
2	> 8 bis 25	erhöhte hygroskopische Wasseraufnahme, Baustoffzermürbung
3	> 25 bis 80	starke Ausblühungen, dauerhafte Durchfeuchtung

Tabelle 2.2: *Belastungsstufen mit bauschädlichen Salzen - hier auf lösliche Anionen bezogen [nach ARENDT & SEELE (2000)]*

Sulfat in Gew.-%	Chlorid in Gew.-%	Nitrat in Gew.-%	Konzentration in mmol/kg	Wertung
bis 0,024	bis 0,009	bis 0,016	bis 2,5	unbelastet - Stufe 0
bis 0,077	bis 0,028	bis 0,050	bis 8,0	gering belastet – Stufe I
bis 0,24	bis 0,09	bis 0,16	bis 25,0	mittel belastet – Stufe II
bis 0,77	bis 0,28	bis 0,50	bis 80,0	hoch belastet – Stufe III
ab 0,77	ab 0,28	ab 0,50	ab 80,0	extrem belastet – Stufe IV

Tabelle 2.3: *Auswirkungen verschiedener Chloridionenkonzentrationen auf das Mauerwerk [nach FRIESE & POHLMANN (1986)]*

Chloridionenkonzentration (Mol/g Mauerwerk)	Auswirkungen auf das Mauerwerk
< 3 x 10 <sup>-6</sup> (3 mmol/kg)	„Keine Versalzung, das Mauerwerk kann ohne Schwierigkeiten elektrokinetisch getrocknet werden.“
3 x 10 <sup>-6</sup> – 8 x 10 <sup>-6</sup> (3 - 8 mmol/kg)	„Erhöhter Salzgehalt im Mauerwerk, eine Trocknung des Mauerwerks mit Hilfe elektrokinetischer Verfahren ist noch möglich, nasse Flecken durch hygroskopische Eigenschaften der Salze sind in der Regel nicht zu erwarten.“
8 x 10 <sup>-6</sup> - 8 x 10 <sup>-5</sup> (8 – 80 mmol/kg)	„Starker Salzgehalt im Mauerwerk, eine elektrokinetische Trocknung ohne vorherige Entsalzung ist nicht mehr möglich. Selbst bei nachträglich eingezogenen Horizontalsperren können an den Wänden feuchte Flecken verbleiben, verursacht durch die hygroskopischen Eigenschaften der Chloride. Diese Flecken treten besonders bei hohen relativen Luftfeuchten auf. Das Mauerwerk hat – selbst wenn keine aufsteigende Feuchtigkeit mehr vorliegt – eine hygroskopische Restfeuchte von 2 - 5%.“
> 8 x 10 <sup>-5</sup>	„Extrem hohe Versalzung, die hygroskopischen Restfeuchten sind oft > 5%, selbst bei nachträglich eingezogenen Horizontalsperren kommt es zu Putzabspaltungen, auch dann, wenn das Mauerwerk neu verputzt wurde.“

Tabelle 2.4: *„Bewertung der schadensverursachenden Wirkung verschiedener Salzionen in Mauerwerkskörpern (Angaben in M.-%) [nach WTA-Merkblatt 4-5-99/D]“*

Chloride <sup>1</sup>	< 0,2	0,2 – 0,5	> 0,5
Nitrate	< 0,1	0,1 – 0,3	> 0,3
Sulfate <sup>2</sup>	< 0,5	0,3 – 1,5	> 1,5
Bewertung <sup>3</sup>	Belastung gering – Maßnahmen im Ausnahmefall erforderlich	Belastung mittel – Weitergehende Untersuchungen zum Gesamtsalzgehalt (Salzverbindung, Kationenbestimmung) erforderlich Maßnahmen im Einzelfall erforderlich	Belastung hoch – Weitergehende Untersuchungen zum Gesamtsalzgehalt (Salzverbindung, Kationenbestimmung) erforderlich Maßnahmen erforderlich

<sup>1</sup> Bei tragwerksichernden Maßnahmen, wie dem Einbau von Ankern/Nadeln, ist bei Chloridbelastungen > 0,1 M.-% auf die Auswahl besonderer Stahlgüten und speziell rezeptierter Verpreß-/Verfüllmörtel zu achten.

<sup>2</sup> Beurteilung bezogen auf leicht lösliche Sulfate; besonders zu bewerten sind sulfathaltige Baustoffe.

<sup>3</sup> Für die Entscheidung über das Erfordernis von Maßnahmen sind nicht allein die Ergebnisse der Salzuntersuchung ausschlaggebend.“

Ausgehend von diesen Erfahrungen werden deshalb Zusätze der 10 oder 20fachen Wassermenge zum getrockneten Probenmaterial zur Elution empfohlen.

Aus Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Gips kann abgeleitet werden, dass durch Verkürzung der Elutionszeiten keine selektive Gewinnung der leichter löslichen Salze möglich ist. Beim Auflösen von gipshaltigen Materialien wird bereits nach kurzer Zeit (wenige Minuten) die Löslichkeitsgrenze erreicht und bei erforderlicher oder gewünschter vollständiger Lösung des Gipses müssen höhere Mischungsverhältnisse Wasser / Feststoff gewählt werden.

Für eigene Untersuchungen werden Eluate aus getrocknetem Probematerial in der Regel durch Zusatz der 20fachen Mengen entionisierten Wassers und mehrmaligem Aufschütteln (3 bis 5 mal) über einen Zeitraum von 24 Stunden hergestellt. Die Trennung von fester und flüssiger Phase erfolgt anschließend durch Filtration.

### 3.2 Bestimmung von Gesamtsalzgehalten

Für die einfache Bestimmung von Gesamtsalzgehalten sollen hier nur zwei Beispiele angeführt werden.

Nach der ÖNORM B3355-1 (1995) kann die Gesamtsalzkonzentration nach dem zuvor beschriebenen Aufschluss entweder

„- gravimetrisch als Verdampfungsrückstand des Filtrates der Aufschlammung oder

- indirekt über die Messung der spezifischen Leitfähigkeit des Filtrates“ bestimmt werden.

Von MEISEL (1988) wird eine Methode, nach der der zu untersuchende Stein fein gemahlen und anschließend etwa 10 Minuten in destilliertem Wasser gekocht wird, beschrieben. Das Steinmehl wird vor dem Kochen und nach dem Kochen sowie anschließender Trocknung gewogen. „Die Gewichts Differenz gibt die Menge herausgelöster Salze und Bindemittel an.“

Mit der letzten Ausführung deuten sich bereits Fehlermöglichkeiten dieser Methoden an. Es können neben Salzen auch andere Bestandteile aus dem Gestein herausgelöst werden. Auch eine Bewertung der Salzart und somit der bauschädlichen Wirkung ist nicht möglich.

### 3.3 Bestimmung von Anionen mit Teststäbchen

Zur Ermittlung von Salzarten in Eluaten werden häufig Teststäbchen für orientierende Untersuchungen eingesetzt.

REUL (1991) beschreibt, dass bereits durch die Prüfung des pH-Wertes Informationen über Salze erhalten werden können:

- pH-Werte über 9 können die Anwesenheit von Soda oder Pottasche anzeigen,
- pH-Werte um 7 lassen Natrium- oder Kaliumsulfat vermuten,

- pH-Werte über 9,5 bis 10 können höhere Soda- oder Kalkhydratkonzentrationen bedeuten.

Nach eigenen Erfahrungen kann die ausschließliche Bewertung über den pH-Wert jedoch leicht zu Fehlinterpretationen führen. Die Methode sollte deshalb nur zur ersten groben Bewertung der Eluate und zur Ermittlung von notwendigen Maßnahmen für andere Aufschlüsse, wie die Einstellung des pH-Wertes für den Einsatz von Teststäbchen für die halbquantitative Anionenbestimmung, dienen.

Als einfache chemische Untersuchungsverfahren für die halbquantitative Bestimmung von Anionen geben z. B. SCHMITZ, BÖHNING & KRINGS (1991) Teststäbchen für Nitrat, Chlorid und Sulfat an.

In der Praxis werden mit Teststäbchen halbquantitativ ermittelte Ergebnisse gelegentlich als quantitative Aussagen, ohne Hinweis auf die Grenzen dieser Tests, ausgegeben.

Aus diesem Grund sollen nachfolgend die Anwendungsgrenzen dieser Teststäbchen an Beispielen aufgezeigt werden.

Für Versuche sind neue Analysestäbchen für den Nachweis von Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen vom Typ Merkoquant<sup>®</sup> der Fa. Merck ausgewählt worden. In der Tabelle 3.3.1 sind die Nachweisstufen für mögliche Bestimmungen zusammengestellt.

Vor dem Einsatz der Teststäbchen muss der pH-Wert der Eluate überprüft und gegebenenfalls durch Zugaben geeigneter Chemikalien eingestellt werden.

Die Nachweisstufen weisen die Größenordnungen der im Eluat bestimmbaren Anionen aus.

Zur Ermittlung der Einsatzgrenzen wird von in Tabelle 2.2 angegebenen Wertungen zur Größe von Belastungen mit wasserlöslichen Anionen in Baustoffen ausgegangen und verschiedene Aufschlussvarianten simuliert (Tabelle 3.3.2).

Ein Vergleich der hier simulierten Eluate mit den Nachweisstufen weist bereits einige Einsatzgrenzen für die Teststäbchen aus.

Eine beginnende Sulfatbelastung ist bei Aufschlüssen mit der 10fachen Wassermenge theoretisch gerade noch erfassbar; bei höheren Verdünnungen nicht mehr.

Nitrate sind über die hier dargestellten Bereiche mit den Teststäbchen gut erfassbar. Bei beginnenden hohen Belastungen ist eine Differenzierung zur Größenordnung bei Aufschlüssen unterhalb der 10fachen Wassermenge des Probegutes nicht mehr möglich.

Chloride sind nur in Aufschlüssen mit sehr geringen Wasser/Feststoff-Verhältnissen unter 5 in differenzierbaren Anteilen nachweisbar.

Auch wenn die Untersuchungen mit Teststäbchen unter Einhaltung aller erforderlichen Randbedingungen durchgeführt werden, können nur orientierende Größenordnungen für die Anionengehalte angegeben werden.

Tabelle 2.5: Wertung von Anionenkonzentrationen [nach ÖNORM B3355-1 (1995) ]

Anionen	Belastung in % der Masse		
	Chloride	unter 0,03	0,03 – 0,1
Nitrate	unter 0,05	0,05 – 0,15	über 0,15
Sulfate	unter 0,1	0,10 – 0,25	über 0,25
	keine Maßnahmen erforderlich	Maßnahmen im Einzelfall zu entscheiden	Maßnahmen dringend erforderlich

Tabelle 2.6: Löslichkeiten von Salzen in Wasser bei 20 °C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung [nach RAUSCHER (1972)] (Angaben in g/100g Wasser)

Anion / Kation	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium
Chlorid	74,5	54,3	35,9	34,4
Nitrat	127,0	70,5	88,0	31,5
Sulfat	0,2	35,6	19,1	11,2
Carbonat	1,5*10 <sup>-3</sup>	1,1*10 <sup>-2</sup>	21,6	115,5

Tabelle 3.3.1: Nachweisstufen für Analysestäbchen

Analysestäbchen	Sulfat	Nitrat	Chlorid
Nachweisstufen im Eluat	unter 200, über 400, über 800, über 1200 mg/l Sulfat	10, 25, 50, 100, 250, 500 mg/l Nitrat	500, 1000, 1500, 2000, 3000 mg/l Chlorid
erforderlicher pH-Bereich	4 bis 8	1 bis 12	5 bis 8

Tabelle 3.3.2: Konzentrationen von Anionen im Eluat in Abhängigkeit vom Aufschluß

Anion	Sulfat		Nitrat		Chlorid	
	mittel	hoch	mittel	hoch	mittel	hoch
Belastung g/kg	2,4	7,7	1,6	5,0	0,9	2,8
Wasser/ Feststoff	Konzentration im Eluat in Abhängigkeit vom Aufschluß (in mg/l)					
1	2400	7700	1600	5000	900	2800
5	480	1540	320	1000	180	560
10	240	770	160	500	90	280
20	120	385	80	250	45	140
50	48	154	32	100	18	56
Nachweisstufen	unter 200, über 400, über 800, über 1200 mg/l		10, 25, 50, 100, 250 und 500 mg/l		500, 1000, 1500, 2000 und 3000 mg/l	

Tabelle 3.3.3: Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen zu Anionenbestimmungen

Probe	pH-Wert	Sulfationen (Gew.-%)		Nitrationen (Gew.-%)		Chloridionen (Gew.-%)	
		Test	AC	Test	AC	Test	AC
GREO2.1M	7,79	> 2,4	8,20	1,0	0,77	< 1,0	0,27
GREO2.5M	8,11	> 2,4	8,00	0,02	0,10	0	0
GREW4.1M	7,51	> 3,2	7,98	0,1	0,48	< 1,0	0,02
GREW4.2M	7,48	< 0,4	1,00	1,0	1,15	1,0	0,49
GRKO3.1	7,82	> 2,4	5,47	0,5	0,28	1,0	0,42
WRK1	7,99	> 2,4	5,58	0,5	0,21	< 1,0	0,2
WRK2	8,03	< 0,4	4,83	1,0	0,68	2,0	1,42
WRK5	8,09	< 0,4	2,17	1,0	1,31	2,0	1,02

Test = Nachweis mit Teststäbchen, AC = Nachweis mit Anionen-Chromatographie

Tabelle 3.4.1: pH-Werte und elektrische Leitfähigkeiten (bei 25°C) in Eluaten und Anionen im trockenen Feststoff von Proben der Kirch St. Johannis in Gera

Probe	pH-Wert	Leitfähigkeit in mS/cm	Sulfat in Gew.-%	Chlorid in Gew.-%	Nitrat in Gew.-%
GJT1OB3.2	10,41	1,027	0,54	0,128	0,484
GJT1SK2	7,95	2,054	3,17	0,086	0,187
GJT1SB3.2	11,04	3,230	2,49	0,673	0,999
GJT1WB3.2	9,53	1,269	1,01	0,188	0,315
GJT2NB1.3	11,73	3,130	0,21	0,467	2,362
GJT2NB1.4.1	11,82	2,871	0,20	0,434	2,107
GJT2NB1.4.2	11,34	2,638	0,26	0,419	2,406
GJT3BN1.2	12,84	5,830	0,11	0,206	1,015
GJT3BN1MD	12,88	6,030	0,15	0,220	1,102
GJT3BN1MH	12,85	5,600	0,13	0,217	1,323



Die Tests selbst können außerdem durch Fremdstoffe gestört werden. Zum Beispiel werden die Chlorid- und Nitrattests bis zu Sulfatgehalten von 1000 mg/l nicht gestört. Wird davon ausgegangen, dass in Baustoffen oder an deren Oberflächen häufig Gips anzutreffen ist, wird diese Sulfationkonzentrationen deutlich überschritten und mit Einflüssen auf die Tests muss gerechnet werden.

Einige Beispiele von Vergleichsmessungen - die Proben stammen von zwei Objekten mit salzbelastetem Mauerwerk - sind in Tabelle 3.3.3 zusammengestellt. Die Ergebnisse von Messungen mit Teststäbchen sind denen von Messungen mittels Anionen-Chromatographie an gleichen Eluaten gegenübergestellt. Die Eluierung erfolgte mit der 20fachen Wassermenge über 24 Stunden unter dreifachem aufschütteln. Nach der Filtration wurden die Untersuchungen an der flüssigen Phase durchgeführt und die Werte auf das getrocknete Ausgangsmaterial bezogen.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass teilweise hinreichende Übereinstimmungen zwischen den Ergebnisse bestehen und häufig aber auch große Unterschiede. Auf mögliche Ursachen war zuvor hingewiesen worden.

Der Vergleich verdeutlicht, dass Untersuchungen mit Teststäbchen nur orientierenden Charakter haben können. Für exakte Konzentrationsangaben ist die Genauigkeit nicht ausreichend und es muss auf andere Analyseverfahren zurückgegriffen werden.

### 3.4 Bewertung von Salzbelastungen mit elektrochemischen Messungen

An einigen Stellen ist zuvor bereits auf die Möglichkeit von Leitfähigkeitsmessungen zur Ermittlung von Salzgehalten (ÖNORM B3355-1, DIN 38414) hingewiesen worden. In diesen Normen finden sich aber keine Hinweise zur Bewertung.

Leitfähigkeitsmessungen werden in vielen Nachweismethoden der analytischen Chemie eingesetzt. Für die Bewertung von Salzgehalten in Baustoffen kann nach FRIESE (1991) die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Elektrolyten in wässrigen Lösungen von der Ladung und der Konzentration der einzelnen Ionen sowie von der Ionenbeweglichkeit, diese ist wiederum temperaturabhängig, genutzt werden. Als Beispiel wird die Abhängigkeit der Konzentrationen von Salzlösungen (Calciumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumchlorid) in Masse-% über der spezifischen Leitfähigkeit in mS/cm und die Einordnung der Messwerte aus verschiedenen Baustoffproben dargestellt.

LEVELT & VAN LEEUWENSTIJN (1992) zeigen Abhängigkeiten der Leitfähigkeit von der Salzkonzentration von Modelllösungen (in mmol/l) mit Natriumnitrat und Kaliumsulfat auf. Sie wiesen außerdem darauf hin, dass es wegen der hohen molaren Leitfähigkeit der Hydroxyionen notwendig ist, von den Proben mit hohen Leitfähigkeiten, auch den pH-Wert zu untersuchen.

In beiden hier angeführten Literaturquellen wird angezeigt, dass prinzipiell die Ermittlung von Salzgehalten mittels Leitfähigkeitsmessungen möglich ist. Bei Vorhandensein eines einzelnen Schadsalzes besteht eine direkte lineare Korrelation zwischen dem Gehalt im Material bzw. dem Eluat aus dem Material und der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat.

Bei Vorhandensein mehrerer Salze nebeneinander müssen jedoch einige Randbedingungen, auf die nachfolgend eingegangen werden soll, berücksichtigt werden.

Als Beispiel sollen Untersuchungen an Proben von der Kirche St. Johannis in Gera dienen. In diesen Proben waren hohe Gehalte mit stark wechselnden Anteilen an verschiedenen Anionen und auch hohe pH-Werte im Eluat nachweisbar (Tabelle 3.4.1)

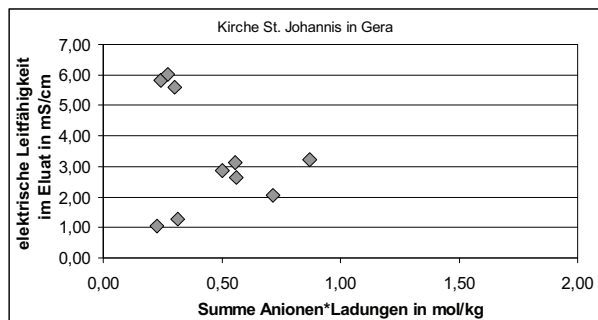


Abbildung 3.4.1: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen im Feststoff – unter Berücksichtigung der Anzahl der Ladungsträger

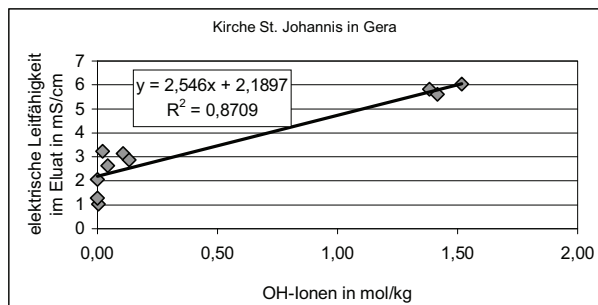


Abbildung 3.4.2: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der OH-Ionen – unter Berücksichtigung der Anzahl der Ladungsträger

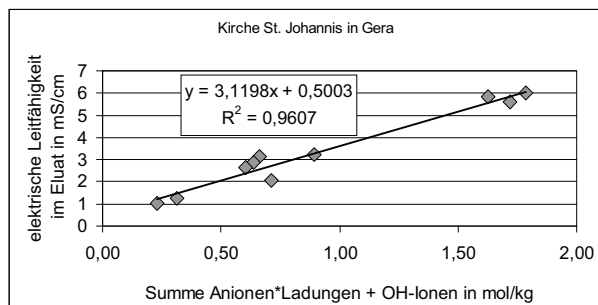


Abbildung 3.4.3: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen und OH-Ionen im Feststoff – unter Berücksichtigung der Anzahl der Ladungsträger

Werden die elektrischen Leitfähigkeiten in nur Abhängigkeit von der Summe der Anionen dargestellt, so kann in diesem Beispiel kein mathematischer Zusammenhang zwischen beiden Größen festgestellt werden.

Moleküle Anionen und Kationen multipliziert mit der Anzahl der Ladungsträger je Molekül.

OH-Ionen verhielten sich bei den Leitfähigkeitsmessungen wie die Anionen und für die messtechnische Erfassung müssen Werte im pH-Wertbereich >11 mit hinreichend genau arbeitenden Elektroden gemessen werden.

Über mehrere Jahre sind an der MFPA Weimar Paralleluntersuchungen bei der Bewertung von Salzbelastungen, wie am vorgestellten Beispiel gezeigt, durchgeführt worden. Vor der Ermittlung von Anionen- und teilweise Dagegen besteht zwischen der Anzahl der OH-Ionen (möglich wäre auch die Darstellung des pH-Wertes) und der elektrischen Leitfähigkeit bereits ein wesentlich besserer Zusammenhang (Abbildung 3.4.2).

Werden beide Größen als Summe zusammengefasst, erhöht sich die Korrelation nochmals deutlich (Abbildung 3.4.3).

Nach dem Auflösen liegen die Salze als Anionen und Kationen im Eluat vor. Beiden Ionenarten können Ladungsträger zugeordnet werden. Die Gesamtzahl der Ladungsträger ergibt sich somit aus der Summe der auch Kationengehalten in Eluaten wurden pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessungen an wässrigen Eluaten durchgeführt und Zusammenhänge zwischen beiden Untersuchungsverfahren überprüft. Allein in den Jahren 1998 und 2001 sind mehrere hundert Messungen an Proben von etwa 30 Objekten und verschiedensten salzbelasteten Materialien, wie Putze, Mauermörtel, Ziegel, Natursteine und Kompressenmaterial, durchgeführt worden (Abbildung 3.4.4).

Dabei bestätigte sich die dominante Rolle von Sulfaten (vor allem Gips) in Oberflächenproben, die der Umwelt ausgesetzt waren. Bei Erreichen der Grenze der Löslichkeit von Gips stellte sich eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 2,3 mS/cm (bei 25°C) ein.

Als Beispiel ist der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der Summe der Anionen für Proben von der Nikolaikirche in Unterwellenborn mit dargestellt (Abbildung 3.4.5)

Obwohl die angegebene Funktion eine recht hohe Korrelation ausweist, muss hier von zwei Einflussfaktoren ausgegangen werden. Für elektrische Leitfähigkeiten unter 1,5 mS/cm kann im vorliegenden Fall sicherlich ein linearer Zusammenhang mit hoher Korrelation angenommen werden. Bei höheren Werten erfolgt ein Übergang zu einem scheinbar nichtlinearen Zusammenhang. Die Ursache dafür ist das Erreichen der Löslichkeitsgrenze von Gips. Trotz nachgewiesener höherer Gipsgehalte in der Ausgangsprobe erhöht sich die Leitfähigkeit im Eluat beim Erreichen der Löslichkeitsgrenze von etwa 2 g/l nicht mehr. Höhere Leitfähigkeitswerte können dann nur noch durch das Vorhandensein anderer löslicher Salze (hier Magnesiumsulfate, Alkalichloride und -nitrate) begründet werden.

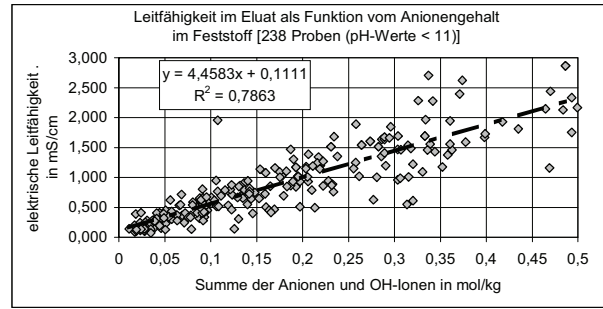


Abbildung 3.4.4: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen und OH-Ionen im Feststoff – hier Proben mit pH-Werten <11 -

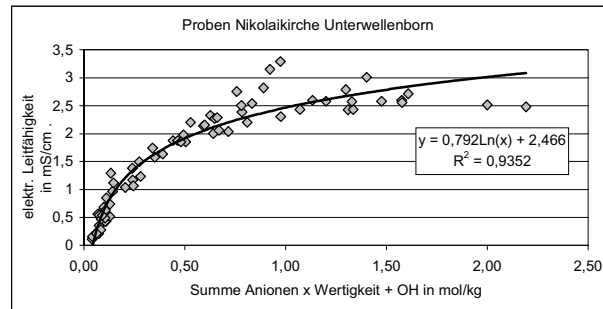


Abbildung 3.4.5: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen und OH-Ionen im Feststoff – hier Proben von der Nikolaikirche in Unterwellenborn

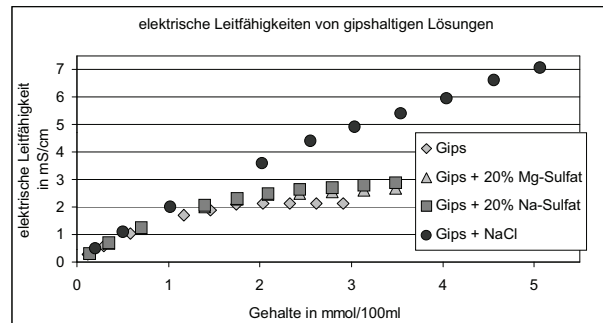


Abbildung 3.4.6: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen und OH-Ionen im Feststoff – Modellansätze mit gipshaltigen Eluaten

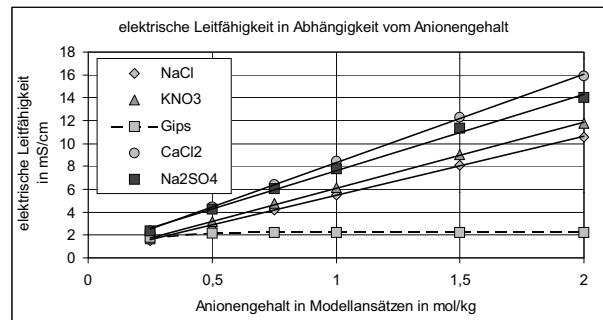


Abbildung 3.4.7: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat in Abhängigkeit von der Summe der wasserlöslichen Anionen und OH-Ionen im Feststoff – Modellansätze -

Die Anwendung dieser Zusammenhänge erlaubt die schnelle Identifizierung von gipshaltigen Baustoffen bzw. eine schnelle Kontrolle auf andere wasserlösliche Salze in Baustoffen mit bekanntem Gipsgehalt. Ein Modellversuch (Abbildung 3.4.6), bei dem Eluate verschiedener Mischungen aus Gips und leichter löslichen Salzen untersucht wurden, soll diesen Zusammenhang zusätzlich verdeutlichen.

Es konnte festgestellt werden, dass bei geringeren Gipsgehalten (deutlich unter der Löslichkeitsgrenze) nahezu kein Unterschied zu anderen Sulfaten (Alkali- und Magnesiumsulfate) auftritt. Auch Mischungen aus diesen Salzen führten zu vergleichbaren Zusammenhängen zwischen Leitfähigkeiten und Anionengehalten. Bei der Sättigungskonzentration von Gips werden dann in Salzmischungen dominant Anionen leichter löslicher Salze wirksam.

In weiteren Simulationsversuchen (Abbildung 3.4.7) wurden höher konzentrierte Lösungen verschiedener Salze untersucht.

Es kann eine gewisse Differenzierung in Abhängigkeit von der Salzart festgestellt werden. Bei Berücksichtigung von Größenordnungen realer Schadsalzgehalte in Baustoffen und deren Konzentration in Eluaten, kann aber eine Zusammenfassung als Summe der Anionen unter Berücksichtigung der Anzahl der Ladungsträger als hinreichend genau für die Bewertung der Salzbelastung angenommen werden.

Aus diesen Experimenten war abzuleiten, dass die oben genannten Zusammenhänge bei vollständig gelösten Salzen (unter der Grenze ihrer Löslichkeit) linear sind.

Ausgehend von den hier aufgezeigten Beispielen und vielen anderen Untersuchungen können die bisherigen Ergebnisse in folgender Gleichung zusammengefasst werden.

$$(1) L_f = a \cdot x + b$$

[ $L_f$  = elektrische Leitfähigkeit;  $a = f$  (Verdünnung und Salzart);  $b$  = Leitfähigkeit des Wassers]

Der Faktor „a“ kann, nach den Ergebnissen konkreter Anwendungen, bei geringen Salzkonzentrationen als unabhängig von der Salzart angenommen werden.

Die Funktion gilt unter der Bedingung konstanter Temperatur.

$$(2) x = \sum (\text{Anionen}) = \sum n \cdot c_A^{n-} + c_{\text{OH}^-}$$

[ $n$  = Anzahl der Ladungen;  $c_A$  = Anionengehalt in mol/kg]

$$(3) c_{\text{OH}^-} = (10^{\text{Potenz}-14} / 10^{\text{Potenz}-\text{pH}}) \cdot D$$

[ $D$  = Verdünnungsverhältnis Eluat/Einwaage]

Nach den aufgeführten Zusammenhängen kann die elektrische Leitfähigkeit als Maß für die Bewertung von Salzbelastungen verwendet werden. Eine qualitative Unterscheidung von Salzarten, ausschließlich über Leitfähigkeitsmessungen, ist nicht möglich. Bei Unkenntnis der qualitativen Zusammensetzung der Salzart können keine konkreten Salzmengen berechnet werden.

#### 4 Schlussfolgerungen für praktische Anwendungen

Die aufgeführten einfachen Nachweise für wasserlösliche Salze erfordern immer die vorherige Herstellung von Eluaten. Mit der Exaktheit der Eluatherstellung entscheidet sich bereits der Wert der Aussagen der anschließend angewendeten Nachweismethoden.

Deshalb sind folgende Angaben vor und während der Eluatherstellung unbedingt zu erfassen:

- Angaben zur Aufbereitung des Probenmaterials (z. B. Trocknung, Zerkleinerung der Proben; Trennung nach Materialarten)
- Angaben zum Aufschlussverfahren (z. B. Verhältnis Wasser / Feststoff, Temperatur, Elutionsdauer, Art und Häufigkeit des Schüttelns)

Bei der gravimetrischen Ermittlung des Gesamtsalzgehaltes aus dem Eluat müssen Waagen mit ausreichender Genauigkeit eingesetzt werden. Die Methode lässt nur eine grobe Ermittlung des Salzgehaltes zu. In der Regel müssen ergänzende Untersuchungen zur Bestimmung der Salzarten vorgenommen werden.

Für eine halbquantitative Bestimmung von Anionenarten gelöster Salzen sind Teststäbchen prinzipiell geeignet. Die Nachweisgrenzen lassen aber oft keine Bewertung in kritischen Grenzbereichen von Salzbelastungen zu. Hohe bis sehr hohe Anionengehalte können orientierend bestimmt werden.

Gute Korrelationen zum Salzgehalt in Eluaten werden durch die kombinierte Anwendung von pH-Wert-Messungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erhalten. Bei den Leitfähigkeitsmessungen werden in der Summe die in der Lösung befindlichen Ladungsträger (Anionen, Kationen) erfasst. Die pH-Wert-Messung ist zur Ermittlung der OH-Ionen erforderlich. Bei pH-Werten > 11 haben die OH-Ionen einen erheblichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit.

Bei Vorhandensein nur einer Salzart können mit Leitfähigkeitsmessungen auch direkte quantitative Salzbestimmungen durchgeführt werden.

Insgesamt erfordert auch die Anwendung der einfachen Methoden zur Bestimmung der Salzarten und –gehalte ausreichendes Sachkenntnis und eine Berücksichtigung der Grenzen der Methoden.

Für die Abschätzung der Belastungssituation können Grenzwerte aus der Literatur genutzt werden. Diese Werte haben aber nur einen orientierenden Charakter. Im Einzelfall muss objektspezifisch und unter Berücksichtigung weiterer Faktoren über die Belastungssituation entschieden werden.

Ein wichtiger dieser weiteren Faktoren ist die Berücksichtigung des Wassers als Transport- und Reaktionsmedium für Salze.

## 5 Literaturquellen

**Arendt, C. & Seele J.** „Feuchte und schädliche Salze in Gebäuden“ .- Verlagsanstalt Alexander Koch, Leinfelden-Echterdingen, 2000

**Friese, P. & Pohlmann, L.** „Zustandsanalyse von Mauerwerk mit aufsteigender Feuchtigkeit“ .- In: Bauphysik, Berlin (1986) H.1, S.: 7-10

**Friese, P.** „Die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen an salz- und feuchtegeschädigtem Mauerwerk, Teil 1“ .- In: Bautenschutz und Bausanierung 14(1991) S.: [125-127]

**Friese, P.** „Die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen an salz- und feuchtegeschädigtem Mauerwerk, Teil 2“ .- In: Bautenschutz und Bausanierung 14(1991) S.: [134-135]

**Knöfel, D. & Schubert, P.** „Mörtel und Steinerfüllungsstoffe in der Denkmalpflege“ .- Sonderheft aus der Publikationsreihe der BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1993

**Levelt, F. J. & Leeuwenstijn van, J.H.M.** "Die schnelle Beurteilung der Salzbelastung von Mauerwerk" .- In: Bautenschutz und Bausanierung 15(1992) S.: [56-57]

**Meisel, U.** „Naturstein – Erhaltung und Restaurierung von Außenbauteilen“ .- Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1988

**Rauscher, K. u. a.** „Chemische Tabellen und Rechen- tafeln für die analytische Praxis“ .- VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972

**Reul, H.** „Handbuch Bautenschutz Bausanierung – Leitfaden für die Sanierungsbranche“ .- Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH, Köln, 1991

**Schmitz, H., Böhning, J. & Goerdts-Hofacker, H.:** „Verminderung von Kellerfeuchtigkeit in Altbauten“ .- Landesinstitut für Bauwesen und angewandte Bauschadensforschung (LBB), Aachen, 1991

**Schmitz, H., Böhning, J. & Krings, E.** „Verfahren/Geräte zur Erfassung von Bauschäden“ .- Landesinstitut für Bauwesen und angewandte Bauschadensforschung (LBB), Aachen, 1991

**Steiger, M., Neumann, H.-H., Grodten, T., Wittenburg, C. & Dannecker, W.** „Salze in Natursteinmauerwerk – Probenahme, Messung und Interpretation“ .- In: Denkmalpflege und Naturwissenschaft – Natursteinkonservierung II, Fraunhofer IRB Verlag, 1998, S.: 61-91

**ÖNORM B3355-1** vom 01. Oktober 1995 „Trockenlegung von feuchtem Mauerwerk – Bauwerksdiagnostik und Planungsgrundlagen“

**WTA-Merkblatt 4-5-99/D** „Beurteilung von Mauerwerk – Mauerwerksdiagnostik“

**DIN 38414** Teil 4 Oktober 1984 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)“