

Zur Kenntnis der Luftkalkmörtel I.

Von Dr. AD. STOIS und F. W. MEIER, Technische Hochschule München.

(Eingeg. 7. August 1933.)

Die günstige Gelegenheit der Untersuchung verschieden lange gesumpfter Kalke¹⁾ gestattete, die Frage des Kalksumpfens, für das im Altertum bekanntlich²⁾ eine Mindestzeit von drei Jahren gefordert wurde, neu aufzugreifen; im Zusammenhang damit waren wir bemüht, für die Erhärtungstheorie der Luftkalkmörtel allgemein wichtige Aufschlüsse zu liefern.

A. Die Ursachen, die zu einer durch Sumpfen erreichbaren Verbesserung des Kalkes führen können, sind ungeklärt, und die seit alters übliche Nachfrage nach gesumpften Kalken beweist die Wichtigkeit der Lösung dieser Frage, besonders dann, wenn es sich um Freskomörtel, nicht nur um Baumörtel handelt. Meist werden breiig abgelöschte Kalke verwendet, deren mörtelbildende Eigenschaften nach Herkunft und Behandlung verschieden sein können.

Richtungsgebend für unsere systematischen Untersuchungen war eine schon vorher durch rein praktische Zwecke veranlaßte Prüfung, welche mit drei der oben erwähnten gesumpften Kalke von 1899, 1926 und 1928 und verschiedenen Sanden (Hirschauer und Pleinfelder Quarzsand und Normensand) ausgeführt wurde.

Die ermittelten Zugfestigkeiten ließen deutlich eine Überlegenheit der mit dem seit 1899 gesumpften Kalk hergestellten Proben gegenüber den mit 1926er bzw. 1928er Kalk hergestellten erkennen. Es lag nahe, diese Überlegenheit von der längeren oder kürzeren Sumpfzeit der verwendeten Kalke abhängig zu machen, um so mehr, als der mit frischgelöschtem Kalk und Normensand hergestellte Mörtel (Zugfestigkeit 1,85 kg) dem mit 1899er Kalk und Normensand gefertigten (Zugfestigkeit 3,48 kg) fast um die Hälfte unterlegen war.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der chemisch-quantitativen Untersuchung der zu den folgenden Versuchen verwendeten verschieden lange gesumpften Kalke.

Tabelle 1.

Kalk	Wassergehalt	Glühverlust	Kieselsäure	Alumin. u. Eisen-oxyd	Calcium-oxyd	Magnesium-oxyd	Summa
1899	45,91	20,82	0,45	0,72	32,03	—	99,93
1925	59,36	27,02	0,20	0,56	12,85	—	99,99
1926	55,76	24,79	—	0,49	18,94	—	99,98
1928a	60,35	22,69	—	0,07	16,60	0,29	100,0

Es handelt sich demnach um fette, reine Materialien. Die durch Trocknen bei 105° ermittelten Wassergehalte wie die durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz erhaltenen Glühverluste (chemisch gebundenes Wasser) weisen auffallende Verschiedenheiten auf, die sich naturgemäß auch in den Kalkgehalten ausdrücken.

Für die Festigkeitsprüfungen der Mörtel (Tab. 2) wurden die Zugprobestücke normengemäß zubereitet; Mischungsverhältnis (M.V.): 1 Gewichtsteil (Gew.T.) Kalkteig auf 3 Gew.T. Zementnormensand.

¹⁾ Von der Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen (ehem. Krongut), München, freundlich zur Verfügung gestellt. Die Zugfestigkeitszahlen wurden mit Ausnahme der in Tab. 5 angegebenen Werte vom Bautechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ermittelt.

²⁾ Näheres hierüber bei A. Eibner: „Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei vom Altertum bis zur Neuzeit“, S. 141 ff., S. 493 ff.

Ein Vergleich von Tab. 1 u. 2 zeigt einige bedeutsame Zusammenhänge:

Steigendem Wassergehalt und abnehmendem CaO-Gehalt entspricht fallende Zugfestigkeit.

Tabelle 2.

	Kalk, gesumpft seit dem Jahre					
	1899	1925	1926	1928 a	1928 b	1932 (frischgelöschter Kahlbaumkalk)
Wassergehalt des Kalkteiges in Gewichts-% . .	45	53	55	56	57	58
Wassergehalt des Mörtels in Gewichts-%	16,1	16,4	16,5	16,9	16,9	18,1
Zugfestigkeit in kg/cm ² n. 28 Tg.	3,3	1,6	2,0	1,7	1,8	2,0
nach 140 Tagen	2,3	1,8	1,8	2,0	1,7	2,5

Überraschende Werte liefert die letzte Reihe: die Zunahme der Zugfestigkeit bei 1925er, 1928er und 1932er Kalk ist wohl mit einer normal stattfindenden Nachhärtung zu erklären; die Abnahme der Zugfestigkeit bei den mit 1899er und 1926er Kalk hergestellten Mörteln, also gerade denjenigen, die vorher die höchsten Festigkeiten ergeben hatten, ist schwer zu begründen, es sei denn, daß man gewisse Spannungsdifferenzen dafür verantwortlich macht, die bei der Erhärtung in Zugkörpern nach einer bestimmten Zeitdauer auftreten können.

Stehen nun Kalkgehalte und Sumpfungsdauer in einem Abhängigkeitsverhältnis zueinander? Die herausfallenden Zugfestigkeitswerte der Kalke 1925 und 1932 scheinen diese Frage zu verneinen. Deshalb war die Ermittlung der Teilchengröße bzw. der Dispersion der verschiedenen Kalke von Wichtigkeit.

Zur näheren Klärung wandten wir uns an Prof. Lorenz³⁾, Köthen (Anhalt), der kurz vorher auf das Sedimentationsverfahren nach Wiegner-Gessner aufmerksam gemacht hatte, nach dem man aus der Sedimentationsgeschwindigkeit auf die Korngrößen sedimentierender Teilchen schließen kann.

Die drei an Prof. Lorenz gesandten Kalke, mit Nr. 6, 8 und 9 bezeichnet, erschwerten zunächst durch starke Flockenbildung bei der Verdünnung mit Wasser eine regelrechte Bestimmung; auch durch Zusatz von Peptisationsmitteln (1% Kaliumcitrat) konnte diese Ausflockung nicht völlig behoben werden. Auf eine Auswertung der Sedimentierkurven nach absoluten Korngrößen mußte daher verzichtet werden; jedoch ließen die Sedimentierkurven sich untereinander direkt vergleichen. Die Suspensionen waren durch Trockenbestimmung auf 2,5% eingestellt.

Nach den Photogrammen war Kalk Nr. 9 (1899) der feinstdisperse, Nr. 8 (1928) der größte, während Nr. 6 (1926) in der Mitte stand.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 5 g des jeweiligen Kalkbreies je 1 Stunde mit 1 l destilliertem Wasser bei 20° geschüttelt und die gelöste Kalkmenge durch Analyse, berechnet auf Calciumhydroxyd, quantitativ bestimmt. Die gewonnenen Zahlen werden in Tab. 3 noch einmal mit den früher erhaltenen verglichen:

³⁾ „Über die Messung kleinster Korngrößen in der Keramik“, Sprechsaal f. Keramik, Glas usw. 1932/4.

Tabelle 3.

Kalk gesumpft	CaO-Gehalt (Calcium- oxyd) %	Ungerechnet in Calciumhydr- oxyd % Ca(OH) ₂	Von 5 g Kalkbrei gehen bei 1 stündigem Schütteln in destilliertem Wasser in Lösung % Ca(OH) ₂	In 100 Teilen des Lösungs- wassers befinden sich bei 20° an Calciumhydroxyd in Lösung (%-Gehalt des Kalkwassers)	Zugfestigkeit in kg/cm ² der aus den Kalken in Mischung 1:3 mit Zementnormensand hergestellten Mörtel
1899	32,07	42,4	50,8	0,135*)	3,3
9. 11. 1926	18,9	25,0	61,5	0,136*)	2,0
1928	17,1	22,6	63,1	—	1,8
13. 11. 1928	16,9	22,3	65,0	0,138*)	—
1926	16,8	22,2	67,2	0,138*)	1,7
8. 6. 1925	12,7	16,8	76,0	0,147*)	1,6

*) Die hier angegebenen Werte entsprechen im Durchschnitt einem gesättigten Kalkwasser (100 Teile Wasser bei 20°) von 0,11% Calciumoxyd. Nach Lamy (Contr. 86/333, siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie 1909, Bd. II/2, S. 207) beträgt die Löslichkeit von Ca(OH)₂ in Wasser bei 15° = 0,1348%, bei 30° = 0,1195%. Siehe auch Gmelin-Kraut, S. 206: Löslichkeit von CaO in Wasser bei 20° = 0,129%.

Darnach stehen die durch einstündige Wassereinwirkung gelösten Calciumhydroxydmengen in einem umgekehrten Verhältnis sowohl zu den effektiven CaO- bzw. Ca(OH)₂-Gehalten als auch zur ermittelten Zugfestigkeit der mit Normalsand hergestellten Mörtel, trotzdem die %-Anteile der gleichen Lösungen jeweils gesättigten Kalklösungen entsprechen. Die Konstanz dieser gesättigten Lösungen konnte sich natürlich nur dann einstellen, wenn von den einzelnen mehr oder weniger „kalkreichen“ Kalken auch eine dementsprechend verschiedene Anteilmenge an Kalk (Ca[OH]₂) zur Auflösung kam. So brauchten bei dem hochwertigen 1899er Kalk nur 50% in Lösung zu gehen, während der Kalk 1925 76% abgeben mußte, um die gesättigte Lösung zu erzielen. Die „Lösungszahlen“ bilden demnach ein Kriterium für die Dichte und Ausgiebigkeit eines Kalkes.

B. Stehen nun die Calciumoxyd- bzw. Calciumhydroxydgehalte der verschiedenen Kalke tatsächlich in einem bestimmten Verhältnis zur erzielbaren Mörtelfestigkeit, so müßte es möglich sein, durch eine entsprechende Sandzuschlagsmenge bestehende Festigkeitsunterschiede auszugleichen.

In Tab. 4 sind die aus den experimentell bestimmten Calciumoxyd- und Calciumhydroxydgehalten der Kalke 1925 und 1899 errechneten wahren Mischungsverhältnisse Kalk : Sand den in der Praxis verwendeten (1:3) gegenübergestellt.

Tabelle 4.

	Kalk 1925	Kalk 1899
M. V. Kalkbrei : Normensand	1:3	1:3
Calciumhydroxydgehalt des Kalkbreies	46,6%	54,1%
Aus Ca(OH) ₂ berechnetes M. V.	1:6,44	1:5,54
Calciumoxydgehalt des Kalkbreies	36,8%	45,7%
Aus CaO berechnetes M. V.	1:8,16	1:6,57

Daraus ist ersichtlich, wie verschiedenartig das allgemein gebräuchliche M. V. Kalk : Sand = 1:3 sich auswirken kann, wenn den gleichen Sanden Kalke mit verschiedenem CaO- bzw. Ca(OH)₂-Gehalt zugemengt werden, und welch große Unterschiede zwischen der augenscheinlich angewendeten Mörtelmischung und der tatsächlich erhaltenen bestehen*). Versuche in dieser Richtung führten bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen.

Der Vollständigkeit halber sei auf das gerade für Luftmörtel so wichtige Kapitel der Sandwahl hingewiesen, dem sowohl hinsichtlich der Korngröße als auch der Menge und Art der Sande Bedeutung zukommt. Faßt man die Mörtel als kolloid-disperse Systeme auf, so wird klar, daß die Vollständigkeit des Verkittungs-

*) Auf diese wenig beachteten Umstände hat schon vor Jahren W. Sieber („Der Sumpfkalk“, Südd. Bauzeitung 1913, S. 11), allerdings in anderer, anfechtbarer Voraussetzung, hingewiesen.

vorganges beim Erhärten eine Funktion sowohl der Sandmenge und -art als insbesondere der Korngrößenabnahme der Sande darstellt. Das antike Erfordernis abnehmen der Korngrößen der verwendeten Sande gegen die Oberschicht zu, die Wahl scharfkantiger feiner Marmorsande in den obersten Schichten der Freskobewürfe bestand also zu Recht und ist auch heute nicht bedeutungslos.

Die Zusammenstellung in Tab. 5⁵⁾ zeigt außer den mit den Sanden zusammenhängenden Gesetzmäßigkeiten, daß nicht der Normenkalk, also ein „fetter“, magnesiafreier Luftkalk, sondern „magerer“, also mehr oder weniger dolomitischer, magnesiahaltiger Kalk die höchsten Festigkeiten liefert.

Tabelle 5.

Mörtelbestandteile	Mischungs- verhältnis	Zugfestigkeit in kg/cm ²	
		nach 28 Tagen	nach 56 Tagen
Normenkalk und Normensand	1:1	unt. 2 kg	—
Normenkalk und Normensand	1:3	2,4	2,4
Normenkalk und Normensand	1:5	2,3	2,2
Magerkalk und Normensand	1:1	3,0	3,1
Magerkalk und Normensand	1:2	2,9	3,2
Magerkalk und Normensand	1:3	3,4	3,6
Magerkalk und Normensand	1:4	3,5	3,5
Magerkalk und Normensand	1:5	2,9	3,3
Magerkalk und Marmorsand*)	1:3	3,9	5,4
Magerkalk und Marmorsand*)	1:5	2,3	—
Normenkalk und Marmorpulver**)	1:3	7,3	—
Magerkalk und Marmorpulver**)	1:3	7,7	—
Normenkalk und Seesand†)			
(abgerollter Quarzsand)	1:3	3,3	3,8
Magerkalk und Seesand	1:3	4,8	6,0
Normenkalk und Isarfluß-Sand (glimmerhalt. Schweißsand)	1:3	4,1	5,6
Magerkalk und Isarfluß-Sand	1:3	6,5	7,7
Magerkalk und gepulverter Normensand	1:3	6,2	—
Magerkalk und Normensand unzerkleinert††)	1:3	3,1	—

*) Der Marmorsand hatte die in der Antike übliche Korngröße (0–3 mm).

**) Marmorpulver wie im antiken Feinbewurf.

†) Seesand etwas feiner als Normensand.

††) Vergleichsversuch.

Schon N. v. Fuchs⁶⁾ äußerte sich zu dieser Frage: „Eingesumpfter (Kalk) wird besser sein als frisch gelöschter, der etwas magere besser als der ganz fette, der bittererde-, eisen- und manganoxydhaltige vorzüglicher als der reine.“ Die Untersuchung einer größeren Reihe römisch-provinzialer Freskobewürfe sowie solcher des 16. bis 18. Jahrhunderts aus Augsburg, welche A. Stois durchführte⁷⁾, zeigt eindeutig, daß in Augsburg die Kenntnis der Verwendbarkeit dolomitischer (magerer) Kalke für Freskobewürfe von der

5) A. Eibner u. A. Stois: „Zur Werkstoffkunde der Wandmalerei und Bewurftechnik“ in „Die Farbige Stadt“ 1, Heft 3 u. 4 [1926].

6) Gesammelte Schriften, S. 284.

7) Veröffentlicht bei A. Eibner: „Über Bewürfe für Freskomalerei unter Bezug auf Alt-Augsburger Arbeiten“ in „Die Fabrice Stadt“ 2, Heft 12 [1927].

römischen Zeit bis über das 16. Jahrhundert hinaus bestand und ihrer Eigenart entsprechend traditionsmäßig gepflegt wurde. Die im Zusammenhang mit diesen Befunden damals begonnenen Versuche mit originalem dolomitischen Schlernkalk zeigten außerdem, daß die immer wieder auftauchenden Nachrichten über besonders harte und haltbare Wandbewürfe in Tirol, deren Mörtel mit dolomitischen Kalken hergestellt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit zu Recht bestehen. Die Frage der Verwendung dolomitischer Kalke zur Luftmörtelherstellung — gleichgültig, ob es sich um Bau- oder Putz- (Fresko-) Mörtel handelt —, für die neben *N. v. Fuchs* auch *Hauenschild*, *Kiepenheuer*, *Ed. Donath*, *O. Kallauner* u. a. eingetreten sind, ist heute noch so gut wie ungeklärt; nicht zum geringsten Teil deshalb, weil die „Zwitter-eigenschaften“ des Magnesiakalkes, der eine Art Fettkalk mit mehr oder weniger ausgeprägten hydraulischen Eigenschaften darstellt, eine Behandlungsart verlangen (Brenntemperatur, Ablösung, Mischungsverhältnis), die von der des reinen Luftkalkes verschieden sein muß. Die Verfasser sind mit Untersuchungen über diese Frage beschäftigt.

C. Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf die von *H. Burchartz*^{a)} erstmals näher untersuchten Bedingungen hingewiesen, denen Luftkalkmörtel unterliegen, sobald sie während ihres Erhärtungsvorganges einer öfteren Wasserbenetzung ausgesetzt werden. Die Festigkeit der angefeuchteten Proben war wesentlich höher als die der nicht benetzten. Als Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens stellte *Burchartz* eine gesteigerte Kohlensäureaufnahme fest, die wahrscheinlich durch Ausscheidung von Kalk durch Umlösung gefördert wird.

Bei der relativ leichten Beeinflussung, der die Kalkmörtel im Gegensatz zu Zementmörteln durch wechselnde Luftfeuchtigkeit und dergl. unterliegen, könnten diese Verhältnisse erst durch Vornahme größerer Versuchsreihen und unter Einhaltung einer verlängerten Lagerungsdauer der Versuchsmörtel geklärt werden. Ein einfacher, von uns unternommener Versuch bestätigte die *Burchartzschen* Beobachtungen:

Tabelle 6.

Mörtel aus	56 Tage gelagert	Zugfestigkeit kg/cm ²
Kalk 1.	an der Luft	3,8
	im Exsikkator	1,4
Kalk 2.	an der Luft	4,5
	im Exsikkator	1,6

Jeden sechsten Tag wurden alle Proben einige Minuten mit Wasser berieselt.

Für die Erhärtungstheorie der Luftkalkmörtel sind diese Feststellungen schon deshalb von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil sie die Bestätigung dafür erbringen, daß mehr der Witterung ausgesetzte

^{a)} *H. Burchartz*: „Luftkalke und Luftkalkmörtel“, Berlin 1908, S. 88 ff.

Luftmörtel unter Umständen größere Härte und Festigkeit, besonders in ihren oberen Schichten, erlangen können als solche in geschützter Lage.

Der eigentliche Erhärtungsvorgang beim Kalkmörtel, der auf der allmählichen Umwandlung des vorhandenen Kalkhydrates in kohlensauen Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft beruht, wird hier als gegeben und allgemein bekannt vorausgesetzt.

Eine eingehende Darstellung der Untersuchungen über die Angreifbarkeit und Löslichkeit der Quarzkieselsäure durch Kalkhydrat wird demnächst erfolgen.

Zusammenfassung.

Durch längere Lagerung (Sumpfen) wird im allgemeinen die Dispersion der Kalke erhöht. Sumpfungszeit und effektiver Ätzkalk- bzw. Hydratgehalt der Kalke stehen zueinander im allgemeinen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis insofern, als der länger gesumpfte Kalk meist einen höheren Ätzkalk- (Hydrat-) Gehalt aufzuweisen hat. Der Dispersionsgrad selbst ist wesentlich mitbestimmend für die Güte (Ausgiebigkeit, Mörtelfestigkeit) eines Kalkes. Nicht jeder lange gesumpfte Kalk jedoch ist unter allen Umständen besser als ein kürzer gesumpfter oder frisch gelöschter; im allgemeinen wird die Bedeutung der Sumpfzeit überschätzt.

Die Güte eines gelöschten und mehr oder weniger lange gesumpften Kalkes ist abhängig von seinem Gehalt an Ätzkalk (CaO) bzw. Kalkhydrat ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$). Gleiche Sandmengen derselben Korngröße vorausgesetzt, wird der aus Sumpfkalk hergestellte Kalkmörtel um so besser sein, je größer sein Gehalt an CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist, bzw. je niedriger sein Wassergehalt ist. Die normen-gemäße Prüfung der Luftkalkmörtel trägt diesen Verhältnissen schon seit langer Zeit insofern Rechnung, als die Mörtelmischungen aus einer Anzahl von Gewichtsteilen Sand pro Einheit der im Kalkbrei von Normalkonsistenz enthaltenen festen Substanz hergestellt werden. Man geht also dabei vom Glührückstand im Kalkbrei aus. Abgesehen davon, daß auch der Glührückstand mit der jeweils vorhandenen tatsächlich wirksamen Kalkmenge nicht identisch zu sein braucht, stellen sich in der Praxis erst recht vollkommen andere Umstände deshalb ein, weil hier fast stets vom vorhandenen Kalkbrei oder dem trockenen Kalkhydrat- ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) Pulver ausgegangen wird, welche beide meist nicht nach Gewichtsteilen, sondern nach Maßteilen mit dem Zuschlag vermengt werden. Das in diesen Mörteln vorhandene Mischungsverhältnis entspricht also (bei der Verschiedenheit der wirksamen Anteile der Kalke!) in den seltensten Fällen der Absicht oder Forderung des gewünschten Mischungsverhältnisses. Ein dem Kalkbrei bei Berechnung des Mischungsverhältnisses zugrunde gelegter Gehalt von 50% Wasser ist deshalb nicht einwandfrei, weil auch die Glühverluste der Kalke bei an sich gleichbleibendem Wassergehalt verschieden sein können. [A. 110.]

Über die Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultraviolett.

Von Dr. GULBRAND LUNDE, cand. real. HANS KRINGSTAD und Dipl.-Ing. HARALD W. WEEDON.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.)

(Eingeg. 22. Juni 1933.)

In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß die reinen gepreßten Olivenöle eine ganz andere Fluoreszenz zeigen als die raffinierten gepreßten und extrahierten Olivenöle¹⁾. Durch quantitative Messung der Blaufluoreszenz mit Hilfe eines Stufenphotometers und geeignetem Filter wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem ein Zusatz von 10% von raffiniertem Sulphuröl (Extraktionsöl) in einem Jungferöl nachgewiesen werden kann.

¹⁾ *Lunde* u. *Stiebel*, *Angew. Chem.* 46, 243 [1933].

Da die Fluoreszenz der verschiedenen Typen von Olivenölen so große Unterschiede aufweist, wäre zu erwarten, daß auch charakteristische Unterschiede in der Absorption des U.V.-Lichtes vorhanden sind.

*Lewkowitsch*²⁾ untersuchte die Absorptionsspektren verschiedener fetter Öle im Ultraviolett, unter anderem auch Olivenöl, und findet beim Olivenöl Zunahme der allgemeinen Absorp-

²⁾ *Lewkowitsch*, *Journ. Soc. chem. Ind.* 46, 195 [1927].