

hier ist kein geschlossener Stromkreis vorhanden (mit AgCl infiziert ist der Draht der linken Schale).

Schließt man aber einen Stromkreis dadurch daß man neben der Silberdrahtverbindung (links mit AgCl infiziert) noch eine Agar-Agar-Brücke zwischen die Schalen legt (Abb. 6), so ist eine reine Konzentrationskette hergestellt, und es werden auch am Silberdrahtstück in der zweiten Schale (rechts) Ag-Ionen ausgesendet, und ein steriler Hof tritt auf. Damit ist der Mechanismus der Oligodynamie: Ag-Ionenwirkung über eine elektrische Konzentrationskette, bewiesen.

Die Frage nach der kleinsten Konzentration, in der die Ag-Ionen noch oligodynamisch wirken, läßt sich durch eine Potentialmessung dieser Konzentrationskette beantworten. Das Potential beträgt zu Beginn des Versuches 135–145 mV und sinkt naturgemäß, wenn der Stromkreis für einige Zeit geschlossen wird. An dem Zeitversuch der Abb. 3 konnte gezeigt werden, daß nach einer Einwirkung von 20 min die ersten Anzeichen einer oligodynamischen Wirkung sichtbar werden. Nach 20 min Stromdurchgang ist das Potential der Konzentrationsketten etwa 120 mV. Aus dem Löslichkeitsprodukt für AgCl, der NaCl-Konzentration in dem Nährboden ( $^{n}/_{10}$ ) und aus dieser Potentialdifferenz errechnet sich überschlagsmäßig eine Konzentration von  $2-3 \cdot 10^{-11}$  Mol/l an Ag-Ionen als Schwellenwert für die oligodynamische Wirkung.

Aus diesem kleinen Wert ist es ohne weiteres verständlich, daß praktisch alle schwerlöslichen Silbersalze, selbst AgJ, noch oligodynamisch wirksam sind; die Löslichkeitsprodukte sind nämlich größenordnungsmäßig für:

$\text{Ag} \cdot \text{OH}'$	$10^{-8}$
$\text{Ag} \cdot \text{Cl}'$	$10^{-10}$
$\text{Ag} \cdot \text{Br}'$	$10^{-13}$
$\text{Ag} \cdot \text{J}'$	$10^{-16}$

das heißt, die Ag-Ionen-Konzentration ist in gesättigten wässrigen Lösungen dieser schwerlöslichen Silbersalze immer noch größer als der Schwellenwert. Nur die Ag-Konzentration des  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit seinem Löslichkeitsprodukt

von  $\text{Ag}^2 \cdot \text{S}'' = 10^{-51}$  muß auch im günstigsten Falle unterhalb des Schwellenwerts zu liegen kommen. Und das ist auch tatsächlich der Fall: Weder für sich allein noch durch Belegen eines Ag-Drahtes mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  gibt  $\text{Ag}_2\text{S}$  oligodynamische Effekte; vielmehr kann man sogar einen nicht ganz gereinigten, daher oligodynamisch wirksamen

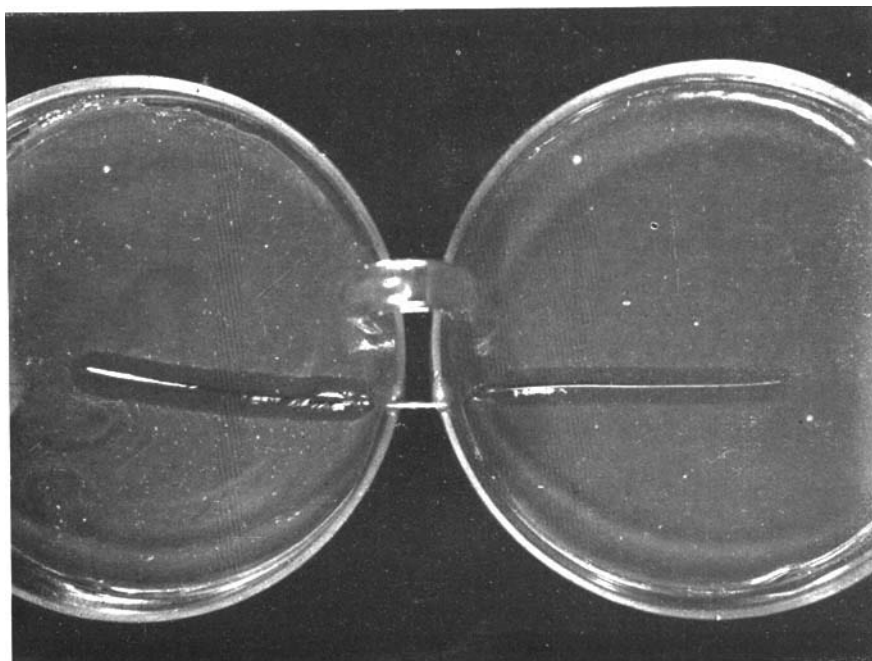


Abb. 6.

Ag-Draht durch Einlegen in  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser vollständig inaktivieren, bis der Schwefel sich wieder an der Luft oxydiert hat.

### Zusammenfassung

Durch unsere Versuche ist also gezeigt, daß die oligodynamische Wirkung des Silbers von Silberionen in einer Konzentration über  $2 \cdot 10^{-11}$  Mol/l herrührt, die unmittelbar aus Silberverbindungen stammen oder über Lokalströme in Konzentrationsketten an oberflächlich oxydierten oder sonst verunreinigten Silberstücken ausgesandt werden. Alle unter einwandfreien Bedingungen beobachteten Erscheinungen der Oligodynamie lassen sich hiermit erklären. [A. 73.]

## Leinöl und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine\*)

Von Dr. K. ZAHN, Regensburg, und Dr.-Ing. F. DREXLER, Ludwigshafen (Rhein)

Eingeg. 26. Juni 1936

Die Verwitterung der Natursteine, insbes. der Sandsteine, außerordentlich verstärkt durch rein chemische Einflüsse seit Einführung der Kohlenfeuerung, verlangt dringend nach Abhilfe. Man ist daher seit Jahrzehnten bemüht, die Zerstörungserscheinungen aufzuklären, um ihnen wirksam entgegenzutreten zu können. Da sich die Angriffe vor allem an reich gegliederten Fassaden auswirken, haben leider künstlerisch und kunstgeschichtlich wertvollste sakrale und profane Baudenkmäler besonders beklagenswerte Zerstörungen aufzuweisen. Es seien zunächst hier einige Verwitterungs-

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Baustoff- und Silicathemie auf der 49. Hauptversammlung des VDCh. in München am 9. Juli 1936. Das Erscheinen dieser Arbeit hat sich aus verschiedenen Ursachen verzögert, auf welche die Redaktion ohne Einfluß war.

vorgänge und -zustände am Regensburger Dom angeführt, dann werden die Tränkungsversuche mit Schutzmitteln geschildert.

1. Mehligte Verwitterung bildet im trockenen Zustande runzelige, oft ziemlich dicke, meist schmutzgraue Krusten auf der Gesteinsaußenfläche. Sie bestehen in einer Mischung von vorwiegend Sulfaten neben Carbonaten, Chloriden usw. von Magnesium, Calcium, Aluminium, Eisen, Alkali, ferner Kieselsäure, vermischt mit Staub und Ruß. Sie entstehen durch Herauswandern und Absetzen gelöster Salze aus dem Steininnern. Diese Salze bilden sich ihrerseits wieder durch Auflösen von Binde- und Porenzement bzw. durch Zersetzung von einzelnen Gesteinsbestandteilen, wie Glaukonit und Pyrit, in Wasser und darin aufgenommenen

Säuren. Neben der erhöhten Absorption von schwefliger Säure durch Sandsteine<sup>1)</sup> wirkt besonders Ruß als Träger von Schwefelsäure zerstörend, die in der Rußkruste, z. B. vom Scheitel eines Eisenbahntunnels, in überraschend großen Mengen und Konzentrationen (25%ig und höher) nachgewiesen wurde.



Abb. 1. Mehligte Verwitterung vom Regensburger Dom (Westfassade).

Diese außenflächigen Krusten findet man häufig auf feinkörnigen, kalkarmen Glaukonitsandsteinen mit tonigem Binde- und Porenzement. Bevorzugt bedeckt sind damit Bauteile im Wetterschatten. Organismen, wie Flechten und Algen, gedeihen auf solchen Steinen nicht mehr. Nach Abstreifen der Krusten, z. B. durch Bürsten, hinterbleibt ein porenreiches Sandsteinskelett, das gut tränkbar ist.

Woraus entstehen nun solche Mengen Salze? Ein Stück Glaukonitsandstein von 20 × 25 cm Abmessung und 2 cm Verwitterungstiefe würde eine verwitterte Außenschicht von 1000 cm<sup>3</sup> und 2200 g Gewicht besitzen. Diese Schicht möge rund 4,5% Glaukonit enthalten — was wirklich nicht allzu hoch gegriffen ist —, entsprechend insgesamt 100 g.

Diese wandeln sich bei folgender Zusammensetzung des Glaukonits:	50 g SiO <sub>2</sub> 24 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 g FeO 6 g K <sub>2</sub> O 2 g MgO 1 g CaO 7 g H <sub>2</sub> O	durch Verwitterung und Sulfatisierung theoretisch in folgende Salzmenngen um:	50 g SiO <sub>2</sub> 84 g Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O 46 g Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O 11,9 g FeSO <sub>4</sub> · 9H <sub>2</sub> O 11 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12 g MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 3,1 g CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O 7 g H <sub>2</sub> O
	100 g		225,0 g

Auf 1 m<sup>2</sup> Außenfläche würden sich also theoretisch 4,5 kg Verwitterungsprodukt absetzen können. Die chemische Nachprüfung der natürlichen Verwitterungskrusten ergibt von obiger Aufstellung abweichende Werte, einmal weil lösliche Salze vom Niederschlagswasser abgeführt werden, und dann, weil der Verwitterungsgrad in der Tiefe abnimmt, während in obiger Rechnung der Endzustand eines „idealen“ Verwitterungsvorganges angenommen ist. Aus gleichen Gründen läßt sich dieser Vorgang im Laboratorium nicht restlos nachahmen und verfolgen.

2. Sandige Verwitterung wird angetroffen an binde- und porenzementarmen Sand- und Kalksandsteinen. Durch Entfernen des Bindezementes fallen die ihrer Bindung beraubten Sand- oder Kalkkörner von selbst ab oder lassen sich leicht abstreifen. Infolge ungleichmäßiger Verteilung

des Bindezementes verwittern solche Steine ebenfalls ungleichmäßig, und es hinterbleibt eine unebene, raue Steinfläche, auf der Flechten und Algen gedeihen. Auch hier ist eine Tränkung gut möglich.

3. Schalige Verwitterung, z. B. glaukonitischer Sandsteine, ist gekennzeichnet durch Bildung einer festen, harten Kruste, herbeigeführt durch Ein- und Auflagerung von löslicher Kieselsäure und Eisenoxydhydrat aus dem Glaukonit und Pyrit sowie von Kalksalzen. Das oft gute Aussehen solcher Steine täuscht, denn unter der dichten Oberflächenschicht geht die Zerstörung des Gesteinsinnern in verstärktem Maße weiter, bis plötzlich durch Sulfat- oder Frostsprengung der Außenhaut die tiefgehenden Schäden zutage treten. Hier ist der Erfolg von Schutzmitteln äußerst fraglich.

Die Bildung einer natürlichen, festen, fast wasserundurchlässigen Kruste ist also kein Schutz, sondern eine Tarnung, hinter der die Verwitterung erst recht und kräftig weiterschreiten kann. Daher müssen von vornherein alle empfohlenen Schutzmittel, die auf Bildung einer solchen Haut hinauslaufen, mit Vorsicht aufgenommen werden. Das geht auch hervor aus Laboratoriumsversuchen, die H. Wolf in Oppau vor etwa 10 Jahren angestellt hat.

Als Versuchsmaterial diente dabei ein Keupersandstein von Schlaitdorf, der als Baumaterial in den fünfziger Jahren gleichzeitig am Kölner Dom und beim Bau der bayrischen Königsschlösser Verwendung gefunden hat. In Köln erwies er sich nach Angabe von Dombaumeister Prof. Hertel als unbrauchbar und schon nach 50 bis 60 Jahren reif zum Auswechseln, während er in Neuschwanstein keine Verwitterungsspuren zeigt.

Dieser Sandstein hat folgende Zusammensetzung:

	79,0 %	SiO <sub>2</sub>
	4,2 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1,8 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4,2 %	CaO
	2,46 %	MgO
	0,76 %	SO <sub>3</sub>
	0,3 %	Alkali
	7,3 %	Glühverlust
Raumgewicht	2,26	
Porosität etwa	13 %	(errechnet und bestimmt).

Laugt man diesen Sandstein abwechselnd mit 1%iger Schwefelsäure und dest. Wasser aus, so erhält man nach etwa 250stündigem Digerieren 4,5 g in Schwefelsäure gelöste Sulfate und 0,6 g in Wasser gelöste Sulfate auf 100 cm<sup>2</sup> Gesteinsfläche. Nach dieser Behandlung war der Stein noch gut erhalten, denn die vorhandene Kieselsäure genügte noch zur Bindung.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Material in Paraffin von 56—58° Schmp. so lange getränkt, daß das Porenvolumen von 13% auf 1,8% sank. Bei gleicher Behandlung des getränkten Steins

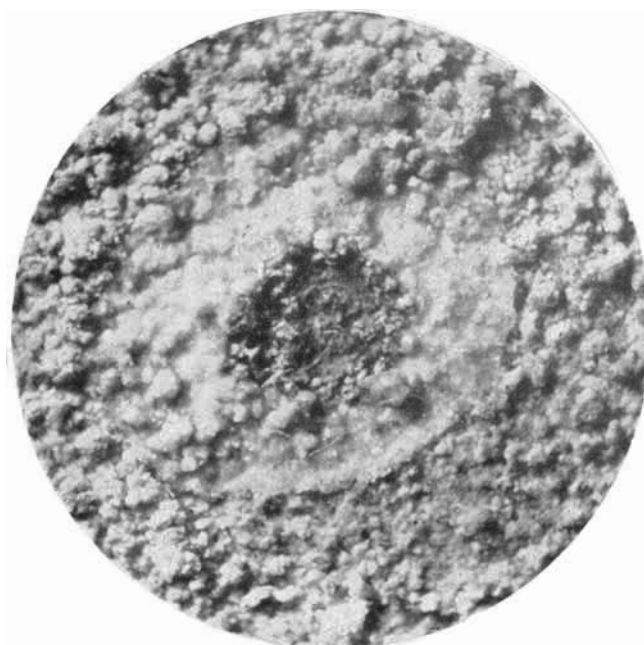


Abb. 2. Mehligte Verwitterung um einen Pyritknollen. Innen: Brauneisen aus Pyrit. Mitte: Kranz von Gipskriställchen. Außen: Magnesiumsulfatkristalle.

<sup>1)</sup> E. Kaiser, Chem. d. Erde, 4, 290 [1929].

mit Säure und Wasser betrug die Menge an ausgelaugtem Sulfat pro 100 cm<sup>3</sup> 1,8 g in 1%iger Schwefelsäure (gegenüber 4,5 g) und 0,12 g in dest. Wasser (gegenüber 0,6 g). Diese zahlenmäßige Verminderung der Auslaugemengen könnte man als Schutzwirkung ansprechen, wenn nicht der Sandstein schon nach dem ersten Verweilen in der Schwefelsäure Aufbauchungen und am Ende der Behandlung die sonst an manchen Gesteinen typischen Absprengungen, vorwiegend nach der sonst kaum erkennbaren Schichtungsebene, gezeigt hätte. Als Folge der im Innern des Steines aufgetretenen Drucke traten viele, bis 1 cm lange, dünne, aus der Oberfläche herausgepreßte Paraffinfäden deutlich zutage.

Tatsache war also, daß

1. die Sulfatisierung im unbehandelten Material weniger schadete, wenn die Sulfatisierungserzeugnisse ausgelaugt wurden,
2. die Sulfatisierung durch Tränken mit Paraffin auf etwa  $\frac{1}{3}$  gemindert, der Sandstein aber trotzdem durch die Sulfate zersprengt wurde<sup>2)</sup>.

Dieser Sprengungsvorgang findet in folgender Berechnung seine Erklärung. (Dabei wurde von allen anderen Faktoren des Drucks, wie Kristallisationsdruck, abgesehen und zur Vereinfachung — wegen der unbeträchtlichen Unterschiede — das spezifische Gewicht der Sulfate dem Raumgewicht gleichgesetzt.)

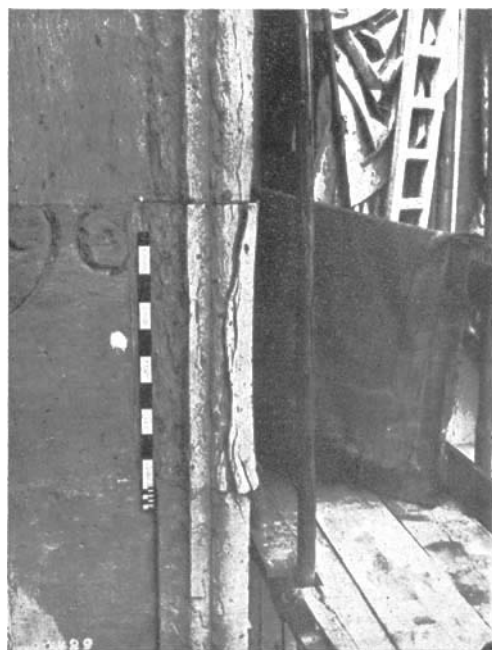


Abb. 3. Durch Sulfatsprengung aufgeplatzte Schale an einem Rundstab (Regensburger Dom).

Mineral	Verw. Prod.	Mindestvolumenvermehrung.			
		Zusammensetzung	spez. Gew.	Mol.-Vol.	Volumenvermehrung
a) Kalkspat	Gips	CaCO <sub>3</sub>	2,71	37	rund 1:2
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,32	75	
b) Magnesit	Bittersalz	MgCO <sub>3</sub>	3,04	27	rund 1:5,4
		MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,68	147	
c) Siderit	Vitriol	FeCO <sub>3</sub>	3,8	42	rund 1:3,5
		FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,9	146	
d) Tonerde	Al-Sulfat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	26,5	rund 1:16
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	1,62	411	

Die mögliche Bildung von Salzen, wie Alaun und Calciumsulfaluminat, ergäbe eine noch erheblich größere Volumenvermehrung.

Im Falle des Keupersandsteins treten durch Sulfatisierung folgende Volumänderungen ein:

Ein Würfel von 3,3 : 3,3 : 3,3 cm, also rund 100 cm<sup>3</sup>, wiegt 226 g mit 13 cm<sup>3</sup> Poren. Diese 226 g Sandstein enthalten laut obiger Analyse:

Volumenzunahme einiger Bestandteile des Schlaitdorfer Sandsteins bei Sulfatisierung eines Würfels.

Gehalt in %	Menge in g	Mineral. Gew in g	Mineral. Vol. in cm <sup>3</sup>	Vol. des Sulfats in cm <sup>3</sup>	Volumen- Zunahme in cm <sup>3</sup>
a. 4,2 CaO	9,4 CaO	16,8 CaCO <sub>3</sub>	6,15	rund 12,3	6,15
b. 2,46 MgO	MgO	11,6 MgCO <sub>3</sub>	3,7	rund 20,0	16,30
c. 1,8	4,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,75	rund 8,0	7,25
d. 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(9,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,4	rund 38,0	35,6
12,6	28,3	41,8	13,0	78,3	65,3

<sup>2)</sup> Über ähnliche Treiberscheinungen durch ungeeignete Dichtungsmittel am Ziegel berichtet Stiller, Chemiker-Ztg. 60, 415 [1936].

Zur Verfügung stehen in diesem Sandstein aber bloß 13 cm<sup>3</sup>, es braucht also nur ein Teil des CaCO<sub>3</sub> und MgCO<sub>3</sub> sulfatisiert zu werden, damit das vorhandene Porenvolumen ausgefüllt wird; weitere Sulfatmengen müssen dann den Steinsprengen, falls die gebildeten Salze infolge einer wasserdichten, porenverstopfenden Außenhaut (mag diese auf natürlichem Wege durch Ablagerung von einmal löslich gewesener Kieselsäure aus Glaukonit oder auf künstlichem Wege durch poren-



Abb. 4. Durch Sulfatsprengung aufgeplatzte Schale an einem Quader aus Glaukonitsandstein (Regensburger Dom).

verstopfende Anstriche, wie Ölfarbe, Fluat, Paraffin usw., entstanden sein) nicht nach außen treten können. Berechnet man noch die Volumvermehrung von Eisenoxyd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder von den Verwitterungsprodukten von Glaukonit, Pyrit usw., so hat man es nur der Unvollkommenheit der aufgetragenen Oberflächenschutzmittel zu danken, wenn die Zerstörungen mancher Sandsteine, die mit solchen „Schutzmitteln“ behandelt worden sind, nicht noch ärger sind, als wir sie bereits kennen.

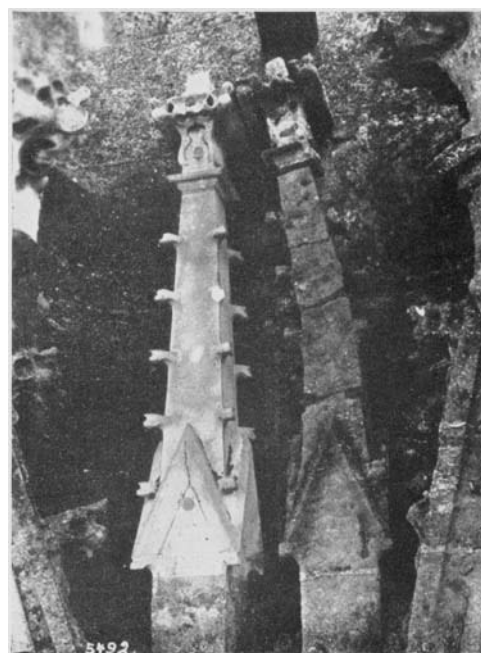


Abb. 5. Profilverminderung durch sandige Verwitterung, erkennbar an den herausragenden Muschelresten (Kalksandstein). (Die Fiale ist zerstört durch Frostsprengung nach den Schichtungsfugen.)

Demnach hat ein Steinschutzmittel folgenden **Anforderungen** zu genügen:

#### 1. Wasser- und Wetterfestigkeit.

Das Schutzmittel selbst soll wetterfest sein, d. h., es darf durch die Einflüsse der Atmosphären nicht oder doch wenigstens erst in längeren Zeiträumen angegriffen werden. Besonders günstig wird sich dabei naturgemäß ein gleichzeitig wasserabweisendes (hydrophobes) Mittel verhalten, also ein



Abb. 6.  
Verwitterungsbeschleunigung durch teilweisen Materialersatz.

Stoff, der sich mit Wasser schlecht oder gar nicht benetzt und dadurch diesen als Zubringer anderer Agenzien gefährlichsten Feind dem Stein fernhält, ihn also auch nicht in das Innere eindringen, sondern an schrägen oder senkrechten Flächen sofort restlos ablaufen, abperlen läßt.

#### 2. Temperaturwechsel- und Frostfestigkeit.

Maßgebend für diese Eigenschaften sind neben der Schmelzbarkeit der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Zähigkeit des Tränkmittels. An frei stehenden Gebäuden sind Temperaturschwankungen von 70–90°, nämlich von –30° im Winter bis +60° im Sommer, festgestellt worden. Es scheiden also von vornherein Substanzen aus, die in der Kälte spröde werden oder innerhalb der angegebenen Temperaturen erweichen oder aber hohe Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, wie Bienenwachs, Paraffine usw.

#### 3. Eindringungsvermögen.

Die Schutzmittel müssen möglichst in das Innere des Gesteins eindringen und darin verankert sein, ohne die Poren zu verstopfen oder zu verschließen. Dies ist um so notwendiger, je poröser oder je verwitterter das Gestein ist. Die Verwitterung hat längst begonnen, ehe sich äußerlich die ersten Spuren davon bemerkbar machen; ferner setzt sie i. allg. im porösen Sandstein infolge der größeren Angriffsfläche und Angriffsmöglichkeit viel früher und stärker ein als im dichten Material bei sonst gleicher Zusammensetzung. Daher Tränkung im Stein, nicht Überzug auf dem Stein.

#### 4. Verkittende Wirkung.

Das Tränkmittel soll auf die an Bindung verarmten Teile verfestigend wirken. Infolge der Herauslösung des als Bindemittel wirkenden Kalkes, z. B. aus dem Sandstein, ist der Zusammenhalt der einzelnen Körner innerhalb der Verwitterungszone verringert. Die verkittende Wirkung (ohne Bildung dichter Krusten), die natürlich nur Substanzen mit hoher eigener Kohäsion besitzen, soll das Absanden dieser gelockerten Teile und dadurch eine Profilverminderung aufhalten bzw. möglichst lange verhindern.

#### 5. Chemische Indifferenz gegen das Gesteinsmaterial.

Auf Natursandstein dürfen keine Verbindungen aufgebracht werden, die mit irgendeinem Bestandteil des Gesteins chemisch reagieren, weil damit notwendigerweise eine Änderung der Struktur, hier Zerstörung des Kornverbandes, bedingt ist. Daher scheiden alle Mittel aus, die sich mit dem Kalkspat, der hier ganz oder teilweise die einzelnen Sandkörner zu Sandstein verkittet, chemisch umsetzen.

#### 6. Einfache Anwendbarkeit.

Für die praktische Verwendbarkeit ist erforderlich, daß das Aufbringen von Schutzmitteln nicht an allzu große, umständliche und teure Vorbereitungen, wie Abstrahlung mit Sandstrahlgebläse, restlose Entfernung von Flechten und Algen sowie Verwendung von Apparaten zum Brennen, Schmelzen, Heißspachteln, geknüpft ist. Durch solche Begleitumstände können an sich zweckmäßige Schutzverfahren mit billigen Ausgangsmaterialien praktisch untragbar werden. Als Höchstmaß an Ausgaben für Steinschutz pro Quadratmeter Natursteinfläche für Reinigung, Tränkmittel und Aufbringen dürften etwa 2,50 RM. gelten.

Die meisten der soeben besprochenen Bedingungen erfüllen infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften die fetten trocknenden Öle. Vor allem eignet sich **Leinöl** in reinem Zustande hervorragend zum Schutz von angewittertem Sandstein. Dieses Mittel war früher auch jedem Steinmetzen und Bildhauer geläufig. Einen geschichtlichen Rückblick über die Anwendung von Leinöl gibt Dr. *Stois* im „Bautenschutz“<sup>3)</sup>, worin auch die Erfahrungen Prof. *Rathgens* mit trocknenden Ölen genannt sind. Auch die 13 Jahre lang durchgeführten Versuche *D. W. Keßlers*<sup>4)</sup> ergaben die günstige Wirkung von Leinölprodukten. Großversuche mit gutem Erfolge wurden in den letzten Jahrzehnten am Kölner Dom, am Zwinger in Dresden, am Aachener Münster, später besonders am Regensburger Dom<sup>5)</sup> ausgeführt. Unsere Feststellung<sup>6)</sup>, daß gerade die fetten trocknenden Öle eine wirksame Auskleidung der Gesteinsporen ohne deren Verstopfung ermöglichen, wurde von *Stois* bestätigt<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Bautenschutz 6, Heft 11 [1935].

<sup>4)</sup> J. Res. nat. Bur. Standards 14.

<sup>5)</sup> Zbl. d. Bauverw. 49, 37 [1929] (Dr. Zahn).

<sup>6)</sup> Denkmalpflege und Heimatschutz 1929, Nr. 6.



Abb. 7. Zwiebel aus Glaukonitsandstein. Bekannte Erscheinung des Krummziehens nach der bevorzugt austrocknenden Seite infolge Anreicherung von Salzen.

Zunächst hatte man einige Bedenken gegen die Verwendung von Leinöl, weil solche Tränkungen, wenn sie etwas zu dicht ausfielen, durch den speckigen Glanz der gebildeten Filmhaut dem Naturstein ein unschönes, vor allem bei Denkmälern störendes Aussehen verliehen, besonders aber weil man da und dort zu Unrecht die hinreichende Wasser- und Wetterfestigkeit des Leinöls bezweifelte. Bei zu kräftiger Durchtränkung besonders feinprofilierter Werkstücke

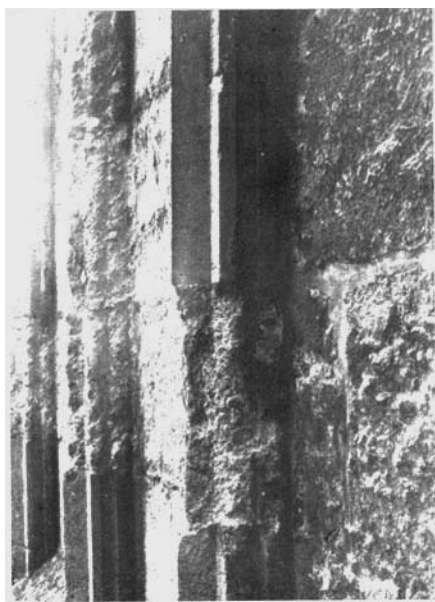


Abb. 8. Ungleichmäßige, sandige, teilweise schalige Verwitterung auf Sandstein vom Regensburger Dom (Nordseite): Unebene Quaderflächen.

sind diese Bedenken nach den lehrreichen Untersuchungen von *Stois*<sup>7)</sup> gerechtfertigt. Es handelt sich also noch darum, im an sich zweckdienlichen Leinöl durch geeignete Zusätze die wertmindernden Eigenschaften, wie Verseifbarkeit, Verlust der anfangs vorhandenen Wasserabweisung, Sprödigkeit und Verwitterbarkeit seines Films, Glanz, möglichst zu beseitigen. Während der Zusatz einer Reihe von sonst wasserabweisenden organischen Verbindungen infolge schlechter Mischbarkeit oder Entmischung bei Filmbildung oder schneller Eigenverflüchtigung keine Verbesserung herbeiführte, gelang es durch Zusatz von 8–10% gewisser hochmolekularer **Paraffinalkohole**, die Wasser- und Wetterfestigkeit bedeutend zu erhöhen. Diese Alkohole sind wasserabweisend, innerhalb großer Weiten mit Leinöl mischbar, nicht flüchtig, also auch fast geruchlos; ihr Wärmeausdehnungskoeffizient ist weit kleiner als der des festen Paraffins, des Ausgangsstoffes; ihr Erstarrungspunkt liegt unter  $-20^{\circ}$ . Weitere Vorteile sind eine Erhöhung der Beweglichkeit und der Netzwirkung des Leinöls, also ein schnelleres, leichteres und tieferes Eindringen in das Gestein.

Die Prüfung auf die für ein Steinschutzmittel notwendigen Eigenschaften ergab für Leinöl ohne und mit Paraffinalkoholzusatz folgendes: Es betrugen die Gewichtsverluste eines 25 Tage alten Leinölfilms (auf Glasplatten aufgetragen) nach insgesamt 6tägigem Lagern in fließendem Wasser für Leinöl ohne Zusatz 20,6%, für Leinöl mit 5% Zusatz an Paraffinalkohol 3,5% und für Leinöl mit 10% Zusatz 2,3%. Der Zusatz bewirkte also eine rund 9fache Erhöhung der Wasserfestigkeit. Diese Versuche mit auf Glasplatten aufgetragenen und erhaltenen Filmen entsprechen naturgemäß nicht den praktischen Verhältnissen, da ja bei Natursteinen der Film weniger auf dem als vielmehr in dem Gestein sich bildet. Versuche mit Auftragen auf Naturstein werden insofern etwas unübersichtlich, als aus unbehandelten Proben geringe Mengen Gesteinssubstanz (z. B. Ton, Kalk) gelöst werden können. Doch lassen die insgesamt 6tägigen Wässerungsversuche mit Buntsandsteinwürfeln  $7 \times 7 \times 7$  cm

<sup>7)</sup> Bautenschutz 4, Heft 1 [1933].

= 300 cm<sup>2</sup> Oberfläche die hohe Wasserfestigkeit des mit Paraffinalkohol versetzten Leinöls ohne weiteres erkennen:

Tränkungsmedium	Tränkungsmedium aufgenommen auf 300 cm <sup>2</sup> Fläche	H <sub>2</sub> O-Aufnahme in 6 Tagen	Wässerungsverlust
ungetränkt .....	0	4,7 %	0,43 %
mit Rohleinöl 3x ge- tränkt .....	9,0 g	1,4 %	0,17 %
mit Rohleinöl + Paraf- finalkohol 3x ge- tränkt .....	8,8 g	0,35 %	0,04 %

Das Leinöl wirkt also im Gestein ähnlich wie das Tränkungs- mittel in einem sog. „wasserdichten“, aber sonst luftdurchlässigen Kleiderstoff. Die Eigenschaft, das Wasser abperlen zu lassen, bleibt im so getränkten Sandstein auch erhalten, wenn im Laufe der Zeit der Leinölfilm einen Verlust an seiner Oberfläche erfährt, da ja hier immer wieder neue wasserabweisende Anteile zur Auswirkung kommen. Wie uns ein Tränkungsversuch an einem Haus in Heidelberg nach 4jähriger Beobachtungszeit zeigte, lassen sich auch waagerechte, begangene Flächen (große Sandsteinterrasse) so tränken, daß heute noch der Sandstein trotz der Begehung unbenetzt bleibt, während ein Vergleichsstück, das mit Leinöl ohne Zusatz ge- tränkt ist, nach Benetzen mit Wasser schon feuchte Stellen aufweist.

Die früher so viel Widersprüche enthaltende Steinschutz- frage sollte mit Unterstützung des Bayrischen Staats- ministeriums für Unterricht und Kultus, vertreten durch den Sachbearbeiter Ministerialrat *Ullmann*, vom Dombau- meister durch Großversuche am Regensburger Dom geklärt werden. Ein Bericht<sup>8)</sup> über diese seit etwa 10 Jahren am Regensburger Dom laufenden Steinschutzversuche sowie deren technische Unterlagen wurde auf Grund der Ergeb- nisse von 88 mehr oder minder in der Zusammensetzung variierender Produkte erstattet.

Das **Ergebnis** dieser Großversuche am natürlichen Objekt mit bis zu 10jähriger Beobachtungszeit, das bis zu einem gewissen Grade als abschließendes Urteil bezeichnet werden kann, ist folgendes:

Als Steinschutzmittel für Sandstein können in Zukunft ausscheiden alle anorganischen Produkte, die ja meist auf Bildung einer Oberflächenhaut oder -kruste hinarbeiten.

Von organischen Mitteln versagen solche, die einen Überzug auf dem Stein bilden.

Von anscheinend geringer Wirkungsdauer sind Tränkungen mit Ölen (selbst Leinöl), die als Emulsionen aufgebracht sind, und zwar wegen ihrer geringen Eindringtiefe.

Tränkung mit Leinöl erfüllt ihren Zweck auf den Steinen, an denen es infolge der Porosität des Steines gut

<sup>8)</sup> Zahn, Bautenschutz 7, Heft 1 [1936].



Abb. 9. Sprengung durch Rosten (1880) einzementierter Eisen- dübel sowohl des neu versetzten wie des alten Gesteinsmaterials.

aufgenommen wird, das sind also Steine mit sandigen oder staubigen, leicht entfernbaren Verwitterungsprodukten. An Stellen mit dichter Oberfläche erfüllt es seinen Zweck weniger, da es weniger aufgenommen wird.

Bei dem sog. verbesserten Leinöl ist die Beobachtungszeit zwar kürzer als bei Leinöl, aber trotzdem fällt hier das mit Paraffinalkohol versetzte Leinöl durch seine Abperlwirkung gegenüber Wasser nach 4jähriger Verwitterungszeit günstig auf. Dies beweist immerhin, daß die Hydrophilie des Leinölfilmes wesentlich herabgedrückt wurde. Der Verbrauch für 5maliges Tränken beläuft sich pro Quadratmeter auf 0,75—0,9 kg Öl; für Reinigung und Auftrag sind etwa 0,75 Arbeitsstunden anzusetzen.

## ZUSCHRIFTEN

### Neue Entwickler der Pyrogallolreihe<sup>1)</sup>.

Nachtrag.

Dr. H. Schultes, Mainz-Mombach.

Die Abbildungen Nr. 8 zeigen deutliche Unterschiede in der Schärfe der Bilder, deren Negative mit Final-Agfa- bzw. meinem Pyrogalloläther-Entwickler hergestellt waren, und lassen leicht den Eindruck entstehen, daß das wirkungsvollere Bild auch das feinkörnigere ist. Bei diesem Vergleich würde im Widerspruch zum Text das Agfa-Bild benachteiligt, da es deutlich unschärfer ist.

Es wurde festgestellt, daß die aufgetretenen Unschärfen der Bilder nicht auf Korngrößenunterschiede, sondern auf äußere, nicht mit den Entwicklern im Zusammenhang stehende Dinge zurückzuführen sind.

### Erfahrungen mit medizinischer Kohle.

In 2 Vergiftungsfällen, einem zufälligen und einem beabsichtigten, hat sich medizinische Kohle als Absorptionskohle ausgezeichnet bewährt; wahrscheinlich wäre ohne ihre Anwendung Tod infolge Herzwirkung der beiden Gifte eingetreten.

1. Nach dem Genuß einer Portion Miesmuscheln traten Vergiftungserscheinungen auf: starke Schwellung des Gesichtes, Blaufärbung der Lippen, undeutliches Sprechen, Puls etwa 180; keinerlei Schmerz. In der nächsten Apotheke wurde Erbrechen herbeigeführt und medizinische Kohle in großen Mengen gegeben; beides wurde mehrmals wiederholt, dann vorsichtshalber der Magen ausgepumpt, nochmals Kohle gegeben und eine Spritze gegen Ekzem. Nach dem Einnehmen

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 50, 84 bzw. 88 [1937].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Göttinger Chemische Gesellschaft.

219. Sitzung am 19. Juni 1937.

Prof. E. Wedekind, Hann. Münden-Göttingen: „Das Chemieholz im Vierjahresplan.“

Der neuerdings in der praktischen Forstwirtschaft üblich gewordene Begriff Chemieholz für gewisse Holzsortimente, die für die chemisch-technische Verarbeitung bestimmt sind, wurde zunächst näher umrissen. Dazu gehört das schon lange zur Holzverschwelung verwendete Holz — in erster Linie Buchenholz — sowie das sog. Papierholz, welches auch das durch Schleifen gewonnene zerfaserte Holz (Weiß- und Braunschiff) umfaßt, das nicht nur für gewöhnliches Papier, besonders Zeitungspapier, sowie für Pappen dient, sondern auch für Bau- und Isolierplatten, die neuerdings auch in Deutschland eine beträchtliche Rolle zu spielen beginnen. Die Zellstofffabrikation, die jetzt nicht nur Fichten-, sondern in steigendem Maße auch Buchen- und Kiefernholz verarbeitet, hat einen ständig wachsenden Holzbedarf, der in letzter Zeit dazu geführt hat, sich im Rahmen des Vierjahresplanes nach anderen Cellulosequellen auf deutschem Boden umzusehen. Abgesehen von dem längst für diesen Zweck benutzten Stroh sind es die sog. Schäben, die in den Flachs- und Hanfröstereien in dauernd

Es ist naturgemäß unmöglich die erforderliche jahre- und jahrzehntelange Wirksamkeit eines neuen Schutzmittels durch den Dauerversuch am Objekt zu belegen. Es kann sich also für den Denkmalpfleger und den Chemiker, der sich seiner Verantwortung gegenüber oft unersetzlichen Kunstdenkmälern bewußt ist, nur darum handeln, wirklich langerprobte Schutzmittel — und das ist nach der Überzeugung der praktischen Denkmalpflege das Leinöl — durch einwandfreie Zusätze zu verbessern. Der Hauptnachteil des Leinöls, seine beschränkte Wasser- und Wetterfestigkeit, wird durch Zusatz flüssiger Paraffinalkohole weitgehend beseitigt, ohne daß dadurch an seinen sonstigen guten Verwendungseigenschaften etwas geändert wird. [A. 66.]

der großen Kohlemengen verschwanden alle Erscheinungen schlagartig.

2. Experimentelle Vergiftung mit *Boletus Satanas*. Da mir der Name Satanspilz als eine Übertreibung der Giftigkeit durch den Volksglauben erschien, aß ich von 2 Pilzen einige Stücke roh, zusammen etwa soviel wie eine kleine Walnuß (Geschmack sehr angenehm, völlig unverdächtig). Zunächst war keinerlei Wirkung zu spüren. Nach etwa 3 h trat sich rasch steigender Brechreiz auf, der bald zu geradezu unstillbarem, krampfhaftem Erbrechen führte. Puls etwa 140—150, große Schwäche, Haut kalt und grau, keinerlei Schmerz. Da trotz überaus starkem Erbrechen der Zustand allmählich bedrohlich wurde, nahm ich eine große Menge Kohle — 2 Eßlöffel — brach sie nach einigen Minuten absichtlich aus und nahm noch einmal die gleiche Menge. Das Erbrechen hörte sofort auf, der Puls wurde wieder normal. Nachbehandlung: Bettruhe unter kräftiger Durchwärmung.

Dr. H. Schneider, Chem. Labor. d. Berufsschule Essen.

### Berichtigungen.

#### Zur Jodbestimmung in der Lebensmittelchemie

von Dr. E. Thomae.

In der Arbeit muß es auf S. 252, linke Spalte, 11. Zeile, statt „0,1 Gramm Jod“ — „0,1 **Gamma** Jod“ heißen.

#### Neuere Ergebnisse

##### auf dem Gebiet der Mutterkornforschung.

Von Dr. W. Küssner, Darmstadt.

In dem oben erwähnten Aufsatz auf S. 38 dieser Zeitschrift muß es in der Literaturangabe Nr. 6 nicht D.R.P. 257 572 heißen, sondern D.R.P. **357 272**.

zunehmenden Mengen abfallen, und aus denen sich — besonders nach dem alkalischen Verfahren — bequem Zellstoff gewinnen läßt. Dieser eignet sich mindestens als zusätzliches Material für die Papierfabrikation. Gebleichte Muster — auch aus Haferschalen — wurden vorgezeigt. Die Ausdehnung der Verwendbarkeit derartiger Materialien auf Kunstseiden, Zellwolle, Nitrocellulose usw. wird in Hinblick auf die außerordentlich gestiegene Produktion dieser immer unentbehrlicher werdenden Güter, und damit zur Ersparnis von deutschem Holz, angestrebt. Hierbei sind auch die Produkte der Holzhydrolyse, Traubenzucker, Alkohol und in letzter Linie Hefe-weiß, in Rechnung zu stellen. Die verbesserte Erzeugung von Harz aus Nadelholz und das schwierige Problem einer rationellen Verwertung des Lignins wurden nur gestreift.

Dr. L. Küchler: „Der thermische Zerfall des Dioxans“<sup>1)</sup>.

Sowohl der einzelne Reaktionsverlauf als auch die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck zeigen, daß für die Bruttoreaktion des Dioxanzerfalls die Ordnung 3/2 gilt. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich ein Wert von

$$\log k = 13,65 - \frac{58\,500}{2,3\,RT}$$

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten der Arbeit werden demnächst von L. Küchler und I. D. Lambert in der Z. physik. Chem. Abt. B. veröffentlicht werden.