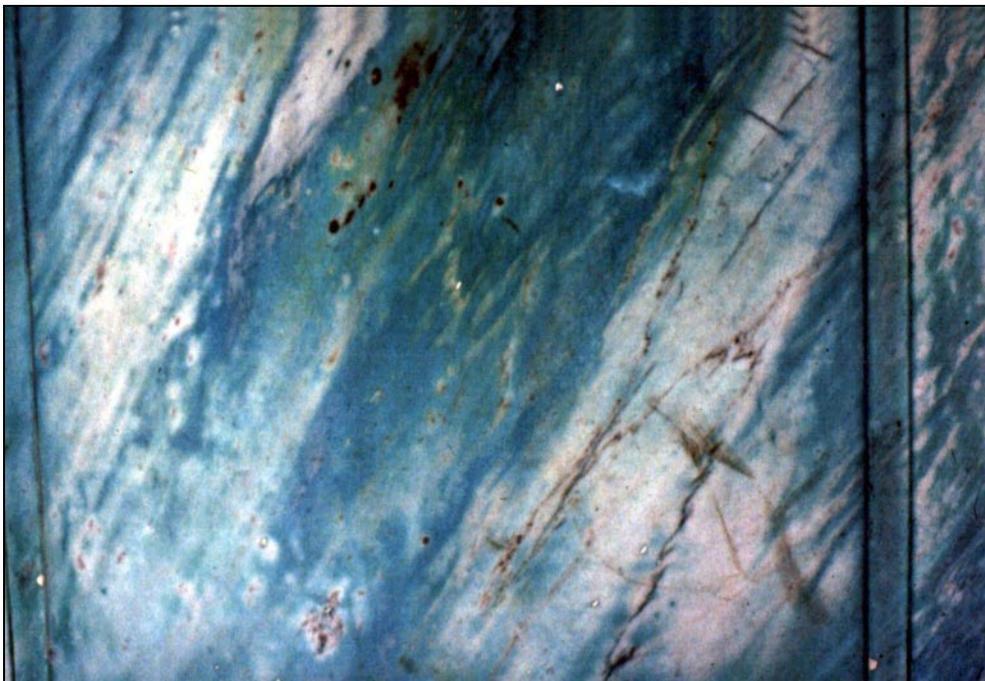


Ronald Adamini:

Entfernung von farbigen Kupfersalzen aus karbonathaltigen Baustoffen

Einleitung

Diese Arbeit befasste sich mit der Entwicklung und Untersuchung mehrere Pasten mit verschiedenen Wirkstoffen zur Entfernung von Kupferverfärbungen auf Baustoffen. Insbesondere wurde eine von FEAD GmbH (Forschung u. Entwicklungslabor f. Altbausanierung u. Denkmalpflege) entwickelte und patentierte chemische Paste in der Verarbeitbarkeit verbessert und ihre Wirksamkeit an Probekörpern im Labor und in situ an einem unter natürlichen Bedingungen verfärbten Marmorpostament überprüft.



Die Abbildung zeigt den stark verfärbten Marmorsockel eines Bronzedenkmals im Schlosspark Sanssouci, nahe Schloss Neues Palais in Potsdam.

Problemstellung

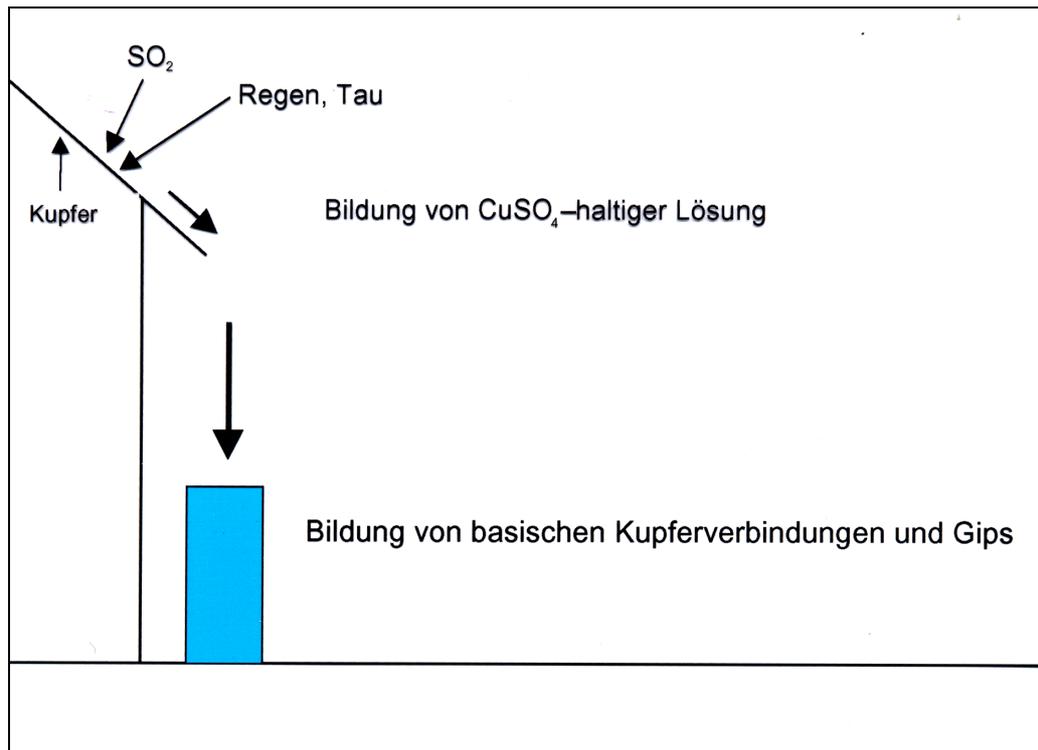
Calciumhaltige Baustoffe wie Kalkstein, Marmor oder Putze färben sich durch den Kontakt mit kupferhaltigen Lösungen, die von Kupferdächern oder Bronzeoberflächen stammen, grünlich bis bläulich. Besonders Postamente unter Bronzedenkmälern oder Grabmäler mit Bronzeapplikationen können durch den massiven Eintrag farbiger Kupfersalze in ihrer ästhetische Erscheinung so stark beeinträchtigt sein, dass eine Entfernung der Verfärbung notwendig ist. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind nicht wasserlöslich und gehören somit nicht zu den bauschädlichen Salzen, sie sind deswegen nur ein ästhetisches Problem. Andererseits können die Verfärbungen aus diesem Grund nicht mit den herkömmlichen, wässrigen Entsalzungsmethoden beseitigt, sondern nur auf chemischem Wege entfernt werden.



Auch andere calciumhaltigen Materialien wie z. B. Beton werden von löslichen Kupferverbindungen verfärbt

Entstehung der Verfärbung

Die Verfärbungen entstehen vor allem durch chemisch fixiertes Kupfersulfat auf und im calciumhaltigen Gestein. Kupfersulfat entsteht, indem zunächst nicht wasserlösliche Patinabestandteile auf dem metallischen Kupfer durch schwefelsauren Regen gelöst und stufenweise über mehrere Lösungs- und Fällungsvorgänge stark mit Sulfat angereichert werden. Nach Erreichen eines Schwellenwertes entsteht schließlich Kupfersulfat, welches im Gegensatz zur Patina wasserlöslich ist und so durch Regen oder Tau auf die Stein- oder Oberfläche transportiert werden kann.



Schematische Darstellung der Vorgänge, die zur Bildung farbiger Kupferverbindungen führen.

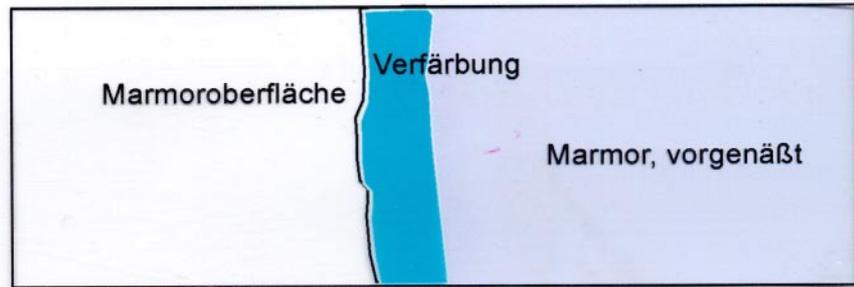
Nachdem die Kupfersulfatlösung auf den Stein getropft ist bilden sich im Grunde die selben Verbindungen aus denen auch die Metallpatina aufgebaut ist. Das hängt damit zusammen, dass Kupfersulfatlösung sauer reagiert und daher beim Auftreffen auf calcithaltige Baustoffe deren Kalziumkarbonat angreift. Dabei wird die Kupfersulfatlösung unter Verbrauch des Kalziumkarbonats neutralisiert, was wiederum zur Ausfällung von unlöslichen grünen bis blauen basischen Kupferverbindungen führt. Als Nebenprodukt entsteht Gips. Bei Baustoffen die kein Calcit enthalten, z. B. viele Sandsteine, findet die Neutralisationsreaktion nicht statt, es können deshalb auch keine basischen Kupferverbindungen entstehen.

Möglichkeiten der Entfernung

Da die Verfärbungen nicht nur oberflächlich sind, scheidet von vornherein mechanische und abrasive Methoden aus. Die Verfärbungen sind nur auf chemischem Wege zu beseitigen. Neben Säuren, die wegen der gleichzeitigen Zerstörung der Originalsubstanz nicht verwendet werden können, sind Komplexbildner wie EDTA oder Ammoniak bzw. Ammoniumkarbonat in der Lage im neutralen bis basischem pH-Bereich basische Kupferverbindungen zu komplexieren und dadurch wasserlöslich zu machen. Ammoniak entweicht gasförmig aus den Poren, während EDTA die nachteilige Eigenschaft besitzt im Porenraum zu verbleiben. Diese Komplexbildner werden am besten als Bestandteil einer Paste verwendet.

Wirkprinzip der Paste

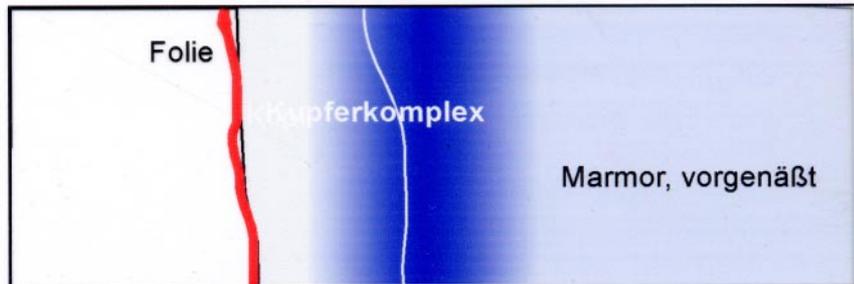
Nach Vornässen des Marmors.



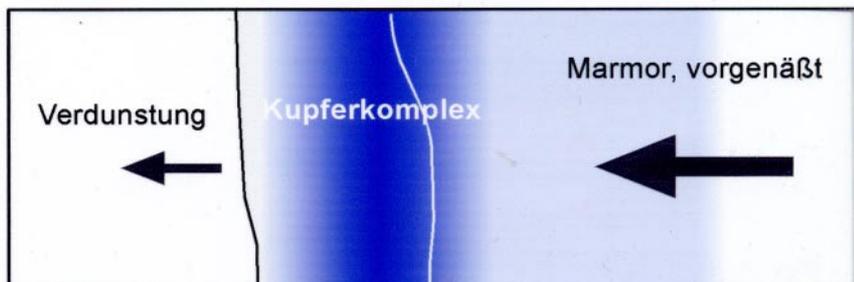
Die Paste wird aufgetragen und mit Folie zugedeckt.



Der Kupferkomplex bildet sich.



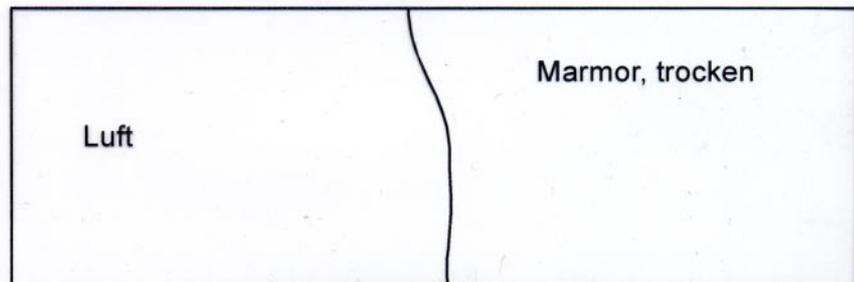
Nach 24 h wird die Folie entfernt, die Paste beginnt abzutrocknen, Porenlösung strömt nach.



Der Kupferkomplex ist in die Paste transportiert worden.



Entfärbter Marmor nach Abfallen der Paste



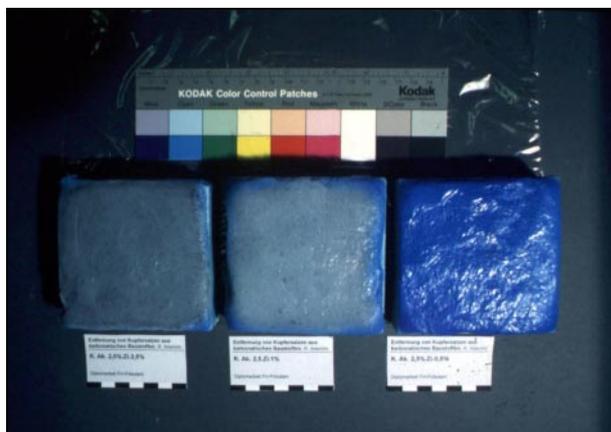
Entwicklung der Paste

Eine geeignete Paste für die in situ Anwendungen, wurde zunächst in verschiedenen Testreihen im Labor ermittelt. Die Testreihen wurden an künstlich durch Kupfersulfat verfärbten Prüfkörpern aus Marmor, Schaumkalk, Kalkputz und dem künstlichen Kalksandstein durchgeführt. Die Anforderungen an die Pasten sahen unter anderem vor:

- Gute Verarbeitbarkeit
- Guter kapillarer Kontakt zum Untergrund
- Geringe Rissneigung und große Saugfähigkeit
- Vollständige Entfernung der Verfärbung
- Leichte Entfernbarkeit der Pastenreste
- Keine Rückstände im Porenraum



Probepplatten aus Schaumkalk nach zweimaliger Anwendung verschiedener Pasten.



Erprobung unterschiedlicher Wirkstoffkonzentrationen.



Untersuchung der Rissneigung verschiedener Mischungen.

Im Laufe der Testreihen stellte es sich heraus, dass eine Paste aus dem Tonmineral und Ammoniumkarbonat als Wirkstoff sowohl die Verfärbung zuverlässig beseitigte, wie auch sehr gut zu verarbeiten war. Die Entfernung der getrockneten Paste war problemlos zu bewerkstelligen

Anwendung der Paste am Objekt

Die Ergebnisse der Testreihen in denen die Entfärbungsleistung der Pasten untersucht wurden konnten nicht ohne weiteres auf die in situ Anwendung übertragen werden, da die verwendeten Probekörper viel einfacher zu entfärben waren, als tiefenverfärbter Marmor. Die Paste die sich in den Laborversuchen als am geeignetsten erwiesen hatte, wurde dann auch bei der in situ Anwendung eingesetzt. Als Objekt stand ein Marmorpostament vor dem Schloss Neue Kammern im Park Sanssouci in Potsdam zur Verfügung.



chematische Darstellung der Vorgänge, die zur Bildung farbiger Kupferverbindungen führen.

Das seit dem 18. Jahrhundert dort befindliche Postament war durch herabtropfendes Wasser vom Kupferdach des Gebäudes teilweise grün verfärbt worden. Bei der Applikation der Paste wurde so wie bei den Testreihen verfahren. Zunächst wurde das Postament vorgehässt. Dies geschah durch Zellstoffkompressen, die über Injektionsschläuche mehrere Tage feucht gehalten wurden, damit der feinporige und somit langsam saugende Marmor bis in größere Tiefen mit Wasser gesättigt wurde. Dadurch wurde der Kapillarsog der Poren soweit abgeschwächt, dass der gelöste, blaue Kupferkomplex nicht konvektiv in den Stein eintransportiert werden konnte. Nach dem

Vornässen wurde die Paste aufgeschachtelt und während der Reaktionszeit mit Folie zugedeckt. Nach Entfernung der Folie, verursacht die trocknende Oberfläche der Paste den konvektiven Transport der in den Steinporen befindlichen Lösung nach außen in die Paste. Nach mehreren Tagen war die Paste getrocknet, sie konnte durch weiche Bürsten leicht entfernt werden. Diese Arbeitsschritte mussten bis zu vier mal wiederholt werden.

Schlussbemerkung

Das Ziel der Arbeit wurde insofern erreicht, dass bei sorgfältiger Vorbereitung der Applikation die entwickelte Paste in der Lage ist, durch Kupferlösung verfärbten Marmor zu entfärben. Damit steht für die Entfernung von Kupferverfärbungen an karbonathaltigen Baustoffen ein wirksames und gut handhabbares Mittel zur Verfügung.



Links: Vorzustand des Postaments, mit fahnenartiger Verfärbung. Rechts: Endzustand des Postaments nach der Behandlung mit der Paste.

Kontakt

Adresse: Ronald Adamini
Tegnerstrasse 8
10439 Berlin
Germany
Tel.: (030) 6352 5074
ronald.adamini@web.de