

Verwendung von Romanzement in der Schweiz im Spiegel kunst-technologischer Literatur des 19. Jahrhunderts und moderner naturwissenschaftlicher Analyseverfahren

Experimentelle Versuche und Revisionen theoretischer Erklärungsmodelle münden um die Wende ins 19. Jahrhundert in Großbritannien in die Erzeugung hochhydraulischer Bindemittel und provozieren individuelle Nachahmungen und dezentrale Weiterentwicklungen durch kontinentaleuropäische Praktiker. Konträr zu den etablierten traditionellen Mörtelbindern, die aufbauend auf jahrhundertelange handwerkliche Erfahrungswerte hergestellt und verarbeitet werden, ist der Werdegang der verschiedenen Zementtypen auch an kontemporäre naturwissenschaftliche Erkenntnisse gebunden.¹ Diese leistungsfähigen Bindemittel sind grundlegend für den Wasserbau, die kontinuierliche Verbesserung und Erweiterung der Verkehrswege aller Art und den Tiefbau mit seinen ständig erdberührten Konstruktionen, tragen aber auch insbesondere den durch das rasante Bevölkerungswachstum ausgelösten städtischen Bauboom im letzten Viertel des durch Mechanisierung und Industrialisierung der Bauprozesse geprägten 19. Jahrhunderts.

Im Gegensatz zum jüngeren Portlandzement, einer gezielten und präzise definierten künstlichen Mischung von Kalk und Ton, divergiert die effektive Zusammensetzung des Rohmaterials von Romanzement je nach geologischem Vorkommen und ist zwangsläufig fluktuierenden Schwankungen unterworfen.² Dies macht das Bewusstsein des Zementchemikers um die grundlegenden Voraussetzungen zur Erzeugung eines guten Mörtelbinders, die eher in den petrographischen Eigenschaften des Mergels, als in seinen pauschalchemischen Charakteristiken zu finden sind, so unentbehrlich.³ In erster Linie sind hier die Kornfeinheit und die homogene Kornverteilung, sowie das Vorliegen ausreichender Mengen an Tonmineralien bei nicht allzu hohem Quarzgehalt ausschlaggebend für die Kompensierung der aufgrund der unterhalb der Sintergrenze liegenden Brenntemperaturen schlechten Reaktionsbedingungen zur Bildung der Klinkerphasen. Um eine konstante Materialqualität zu gewährleisten – und, wie Hans Hauenschild formuliert, „der babylonischen Verwirrung, welche in den Kreisen der Abnehmer über die Werthbestimmung der Waare herrscht, da der Eine das als ein Kennzeichen guter Waare ansieht, was

der Andere als fehlerhaft verwirft“⁴, Herr zu werden –, wird der natürlichen Diversität in der Schweiz mit in Anlehnung an und in Erweiterung der deutschen und österreichischen Bestimmungen verfassten Normen begegnet. Die am 26. Mai 1883 vom Verein Schweizerischer Zementfabrikanten genehmigte „einheitliche Nomenclatur und Classification von Bau- und Constructionsmaterialien“ umreißt Romanzement relativ offen und ohne auf chemische Aspekte einzugehen: „Bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, vor eintretender Sinterung gar gebrannte Kalkmergel bestimmter Zusammensetzung, geben Roman-Cement. Das erbrannte gelblich bis röthlich graue Material zerfällt bei dauernder Lagerung langsam an der Luft, muss daher auf geeigneten Mahlvorrichtungen zerkleinert werden.“⁵

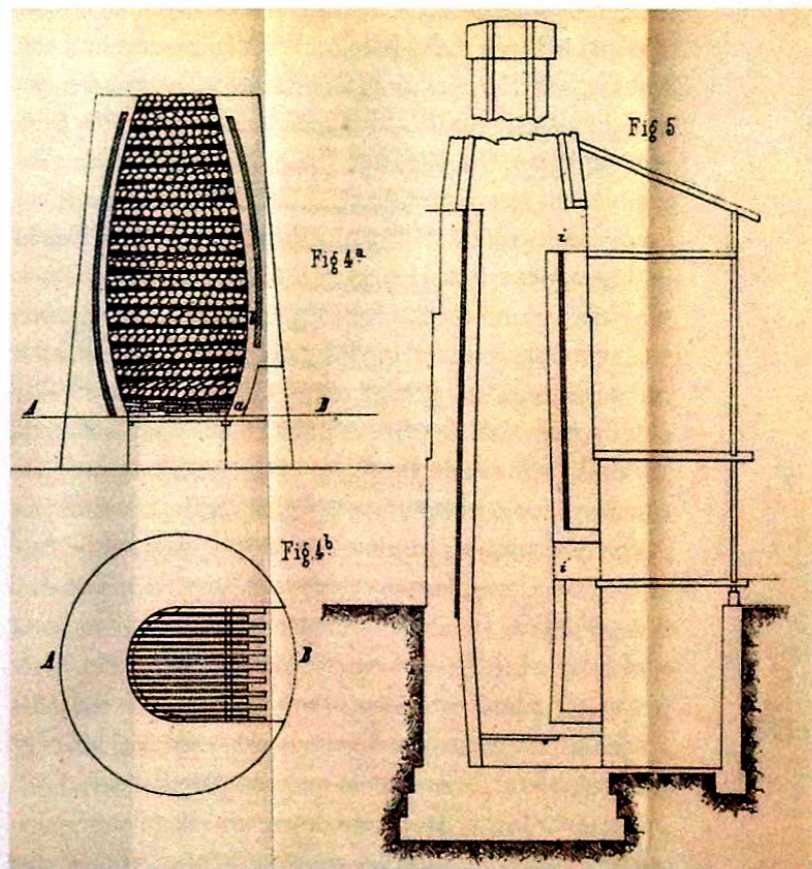


Abb. 1 Schachtöfen für Wasserkalk und Romanzement nach Hans Hauenschild (1879)



Abb. 2 Bearbeitung eines Mühlsteins in den Werken Zurlinden & Cie. in Aarau um 1890

Für die Produktion von hochhydraulischem Kalk werden faustgroße Mergelstücke in alternierenden Lagen mit Brennmaterial in einen Kalk- oder Schachtofen geschichtet (Abb. 1).⁶ Genaue Temperaturangaben für den Brand finden sich in der im Laufe des 19. Jahrhunderts veröffentlichten Fachliteratur kaum. Das 1796 von James Parker angemeldete Patent spricht von „a heat stronger than that used for burning lime“, „nearly sufficient to vitrify them“.⁷ Die Herren Claudel und Laroque vertreten hingegen 1863, „la chaleur doit être la plus faible possible, et seulement suffisante pour faire perdre au carbonate de chaux la plus grande partie de son acide carbonatique, et à l'argile son eau“.⁸ Analog unterstreicht Rudolf Tormin 1905 die Notwendigkeit, „daß die Größe und Dauer der Hitze nicht alle Kohlensäure austreiben darf“, um eine Verglasung des Rohmaterials zu vermeiden, als auch eine rasche Erhärtung des angemachten Mörtels zu gewährleisten. „Der nötige Hitzeegrad zum Garbrennen richtet sich nach dem Rohstoffe; je dichter der Zementstein ist, umso größere Hitze wird erforderlich. Die notwendige Temperatur ist stets Weißgluthitze“.⁹ Edmund Heusinger von Waldegg schreibt indes drei Jahrzehnte früher, „im Allgemeinen braucht die Hitze weit geringer zu sein, als sie zum Brennen des gewöhnlichen Kalksteines erforderlich ist“. Beobachtung und Regulierung derselben sei jedoch notwendig, „da sich der Stein leicht verglast und in diesem Zustande unbrauchbar ist“.¹⁰ Vergleichbare

Kommentare stammen aus der Feder von Rudolph Gottge-treu: „Das Brennen verlangt die größte Umsicht, da von der Dauer und dem Grade der Erhitzung Alles abhängt. Bei den meisten natürlichen hydraulischen Kalksteinen darf die Rothglühhitze nicht überstiegen werden, denn steigert man sie zu hoch, so tritt Frittung ein, das Gestein wird klingend, ist todtgebrannt und liefert keinen hydraulischen Kalk mehr; ist die Temperatur zu niedrig, so brennen die Steine nicht durch und enthalten Kerne des unveränderten Gesteins.“¹¹

Die Parameter des Brandes und die Dauer desselben werden empirisch kontrolliert und je nach Rohstoff modifiziert – „manches Material erfordert gelinden und anhaltenden, anderes raschen und intensiven Brand. Ja mit einem und demselben Materiale wird, je nach der Leitung des Brandes, verschiedenartiger Roman-Cement erbrannt“, statuiert Hans Hauenschild –, wobei jedoch bereits durchaus bekannt ist, dass Mergelsorten mit erhöhtem Gehalt an Flussmitteln wie Feldspäten oder Eisenoxid kürzere Brennzeiten bei niedrigeren Temperaturwerten erfordern.¹² Die gebrannten Mergelbrocken werden ausgelesen und dabei „sowohl das Ungare wie das Überbrannte“ aussortiert¹³, gestampft und anfangs unter Getreidemühlen entnommen, stehenden Mühlsteinen, später in Kollergängen und speziell entwickelten Zementmühlen bis zur Mehlfeinheit gemahlen und gesiebt (Abb. 2).¹⁴

Verwendung von Romanzement in der Schweiz

Die Geschichte der Fabrikation von Romanzementen lässt sich in der Schweiz anhand zweier kleiner Brennereien in Aarau und Solothurn bis Anfang der 1830er Jahre zurückverfolgen.¹⁵ Trotz der in den alljährlichen Berichten der Eidgenössischen Zollverwaltung belegten ansehnlichen Mengen an importierten Bindemitteln und der meist im Kontext der einzelnen Landesausstellungen erhobenen Kapazitäten der lokalen Industrie ist die faktische Verarbeitung jedoch schwer nachzuvollziehen. Die im Rahmen einer Dissertation zum Thema der industriellen Bauornamentik in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts in der Schweiz am Institut für Denkmalpflege und Bauforschung der ETH Zürich unternommenen Recherchen lassen vermuten, dass hochhydraulischer Kalk hauptsächlich im Ingenieurbau und im Zementwaren produzierenden Gewerbe zur Herstellung von Wasserleitungsröhren, Mauersteinen und dergleichen wenig künstlerisch aspirierter Formen gebraucht wird. Als ein frühes, durch historische Quellen gesichertes Beispiel sei hier die Nydeckbrücke in Bern angeführt. Der Baumeister Karl Müller konstatiert 1842 nach eingehenden Versuchen mit diversen Wasserzementen zwar, „daß sie fast sämtlich, besonders aber derje-

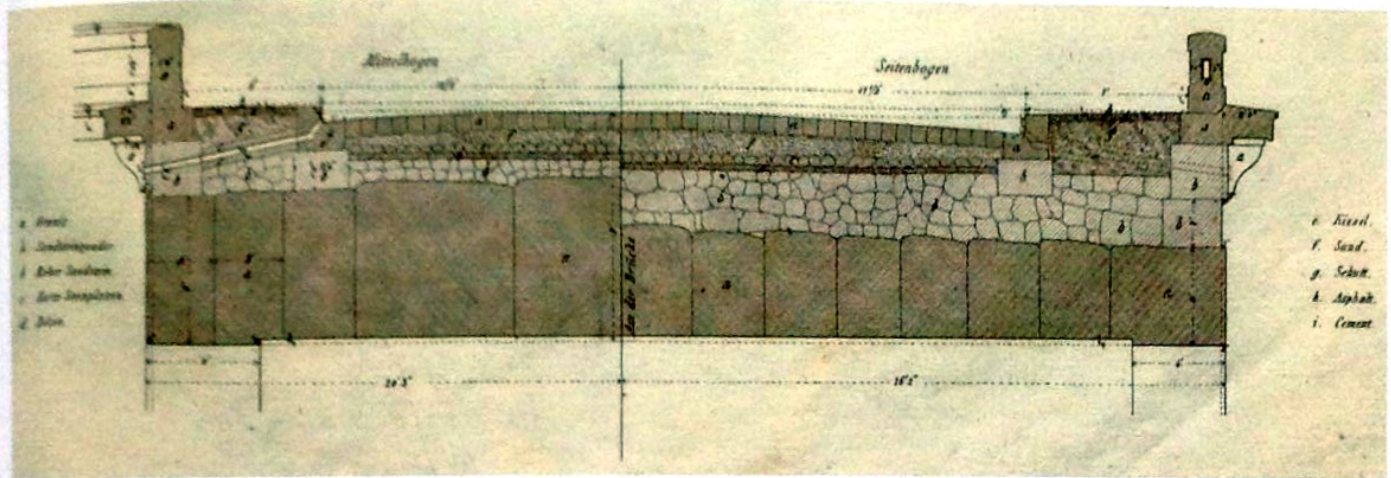
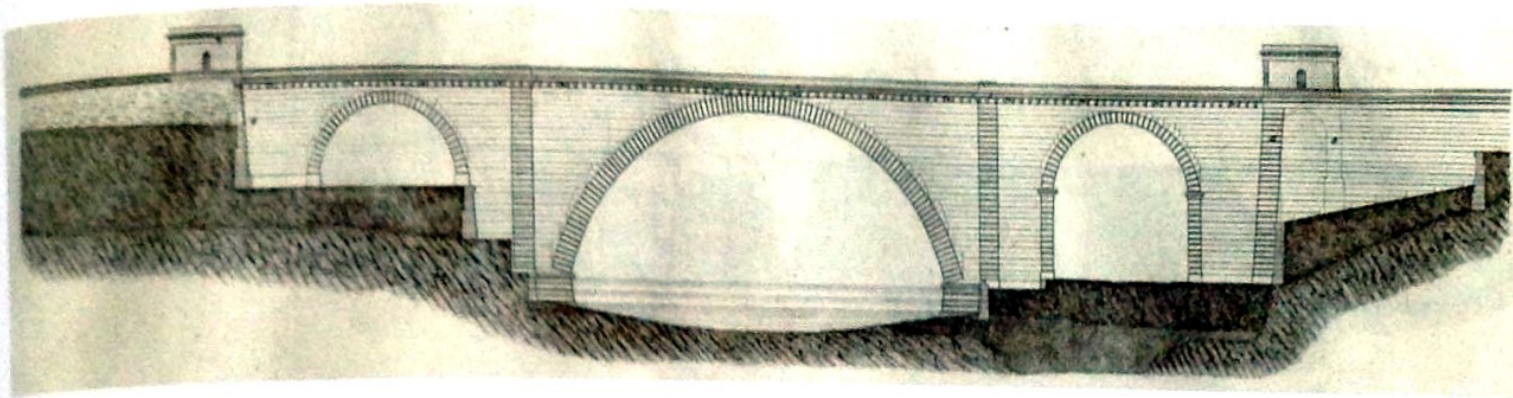


Abb. 3a und b Seitenansicht der Nydeckbrücke in Bern und Profil der Fahrbahn mit Betonlage unter dem Granitpflaster

nige von [Karl] Heros[é] in Aarau, bei fleißiger Behandlung zu einer steinartigen, jedoch etwas leicht zerreibbaren Masse werden“, wagt aber schlussendlich nicht den Einsatz des neuartigen Mörtelbinders in den Fundamenten des Lehrgerüsts.¹⁶ Bei der Errichtung der provisorischen Mittelpfeiler sowie der beiden Widerlager und Brückenbögen zieht er dennoch Romanzement aus den Öfen von Karl Herosé, Eduard Tugginer als auch der Gesellschaft Bargetzi & Cie. unter Beimischung von fettem Kalk und Sand- bzw. Kieszuschlag heran (Abb. 3a und b).¹⁷

Analytisch bestätigt ist der Gebrauch von Romanzement bei der Verfüguung des mittelalterlichen Gipssteinmauerwerks der Basilika Notre Dame de Valère in Sion (Kanton Wallis) im Jahre 1896¹⁸, als auch im Zuge der umfassenden Restaurierungsarbeiten an der Kirche der Gemeinde Noville (Kanton Waadt) zwischen 1897 und 1899¹⁹. Wie noch zu beschreiben sein wird, bestehen desgleichen die architektonischen Gliederungselemente am Haus Merkur in Horw (Kanton Luzern) aus einer romanzementgebundenen Mörtelmischung. Die Firma Bargetzi & Cie. aus Solothurn hinterlässt durch die Präsentation von „Stukkatur-Arbeit aus hydraulischem Zement“ an der Industrieausstellung von 1843 in St. Gallen den frühesten Hinweis auf die Herstellung derartiger Bauornamentik im helvetischen Raum.²⁰ In den begleitenden Kommentaren zur 1857 in Bern stattfindenden Gewerbeschau wird die Möglich-

keit, mit Romanzement der Witterung und atmosphärischen Einflüssen trotzen Kunstwerke und Zierformen zu schaffen, als zukunftsweisende Erfindung mit großem Potential gepriesen; zwar sei die Farbe der Fabrikate trüb und gelblich, doch erinnere das lederne Kolorit an die Oberfläche ergrabener antiker Marmorstatuen.²¹ Weniger positiv fällt die Formulierung im *Schweizerischen Fest-Album* aus: „Uns will nicht bedünken, dass dies Material zu Bildwerken sehr geeignet sei, indem die Oberfläche der ausgestellten, meist nach Antiken geformten Kunstgegenstände ziemlich roh und unsauber erscheint.“²² Historischen Berichten zufolge haben sich Dekorelemente aus Romanzementstein insbesondere in der Westschweiz großer Beliebtheit erfreut; in der *Schweizerischen Bauzeitung* werden 1900 bedeutende Importe von Ciments de Grenoble, aufgrund des raschen Abbindens derselben hauptsächlich „für die in der französischen Schweiz gebräuchliche äussere Dekoration der Wohnhäuser“ bestimmt, erwähnt, wohingegen andernorts der qualitativ bessere Portlandzement den hochhydraulischen Kalk, auch mangels einheimischer Fabrikate, im Bauwesen bereits verdrängt habe²³ (Abb. 4 und 12). Die im Jahre 1912 von der Delegiertenversammlung des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins beschlossenen Vorschriften für Steinhauer- und Kunststeinarbeiten legen schließlich die alleinige Verwendung von Portlandzement bei der Fertigung von künstlichen Steinen fest.²⁴



Abb. 4 Auftritt der Kunststeinindustrie an der kantonalen Gewerbeausstellung von 1894 in Zürich

Historische Anleitungen zur korrekten Verarbeitung von Romanzement

Einen wertvollen Zugang zur gebräuchlichen Verarbeitungstechnologie bietet das Mitte des 19. Jahrhunderts an Umfang zunehmende Publikationswesen im Umfeld der Ingenieurwissenschaften und des praktischen Baugewerbes, das auch die diversen Einsatzmöglichkeiten von Romanzement in lebhafter Diskussion beleuchtet. Viele Berichte haben noch Kolportagecharakter, wobei sich selten zuverlässig erschließen lässt, woher die Informationen stammen. Als einer der ersten eidgenössischen Autoren regt Carl von Ehrenberg im Jahre 1837 in der von ihm redigierten *Zeitschrift über das gesamte Bauwesen* den im Umgang mit Kalkmörtel Ungeübten dazu an, englischen oder neuerdings ebenso erhältlichen Romanzement inländischen Fabrikats beim Verputzen zu wählen, „wie dies jetzt beim Abputz der Häuser in Hamburg, Berlin, München ec. gar häufig geschieht; dieser Bewurf genügt dann allen billigen Anforderungen, die man überhaupt an eine gute Mauerbekleidung nur machen kann.“²⁵

Karl Herosé, einer der Initiatoren der Romanzementproduktion in der Schweiz, beschreibt Wasserzement in selbiger Architekturzeitschrift als feines Pulver aus Kiesel, Kalk, Ton, Eisenoxid sowie überraschenderweise Asphalt und empfiehlt je nach Verwendungszweck die folgenden Mischungsverhältnisse mit dem Sandzuschlag: „Wenn er der Wirkung der Wasserströmung widerstehen soll, so muss er ohne Zusatz gebraucht werden[, unter Zugabe von „1 Maß Wasser“, idealerweise Regen- oder Flusswasser, auf „2 Maß Cement“]. Als guter Wassermörtel nicht gegen den Wasserstrom, so wie für dem Regen ausgesetzte Stukaturarbeiten an Häusern u. s. w., nimmt man auf 3 Theile Cement 2 Theile [sauberen und trockenen] Sand; für den Bestich von Mauern, die der Kälte und dem Wetter ausgesetzt sind, 2 Theile Cement auf 3 Theile [Kies- oder Quarz]sand; für den Bewurf von Mauern nicht gegen das Wetter, 2 Theile Cement auf 5 Theile Sand; für Grundmauern in nassem, feuchtem Boden, je nach der größern oder mindern Feuchtigkeit, auf 1 Theil Cement, 1, 2 oder 3 Theile Sand.“ Unabhängig von der angewandten Rezeptur sei das Benetzen des Untergrundes als auch eine bis zu vier Wochen

andauernde Nachbefeuchtung grundlegend für Qualität und Haltbarkeit des Zementsteines.²⁶

Wohl aufgrund der fehlenden Routine der Schweizer Konsumenten im Umgang mit dem neuen hochhydraulischen Bindemittel verbreitet Karl Herosé 1840 eine didaktische Anleitung zu dessen korrektem Gebrauch.²⁷ Ausführlicher charakterisiert der Nachfolger Fr. Feer das eigene Fabrikat anhand seiner vorteilhaften Eigenschaften, leichten Verarbeitung und nahezu universellen Anwendungsvarianten in der 1852 gedruckten Neuauflage der Werbeschrift, nun, wie der Titel bereits andeutet, um „eigene und fremde Erfahrungen“ in Form von der aktuellen Fachliteratur entnommenen Notizen erweitert (Abb. 5).²⁸ Als Vorlage fungiert, angesichts identischer Gliederung und zahlreicher teils wörtlicher Übereinstimmungen, insbesondere die fundierte Informationsbroschüre aus der Feder des Kasseler Fabrikanten Ernst Koch, die erstmals im Jahre 1838 zur weiteren Erläuterung der seit 1835 jede Lieferung von sogenanntem hessischen Zement begleitenden Gebrauchsanweisung erscheint und 1851 in überarbeiteter Fassung verlegt wird.²⁹

Nicht ganz unparteiisch bezeichnet Fr. Feer den „Cementkalk oder wirklichen Cement“ als „eines der werthvollsten und nothwendigsten Materiale, dessen sich die Baukunst bedient“³⁰. Wie er darlegt, werde der Mörtelbinder je nach Anforderungen „in Mischungen mit andern weniger thätigen Stoffen angewendet“. Einerseits eigne sich gewaschener Sand oder feingestobenes Glas als magernder Zuschlag, während von Ziegelmehl eher abzusehen sei, da dieses dem Romanzement das für die Erhärtung notwendige Wasser entziehe. Dem so erhaltenen „Cementkitt“ stellt der Autor den eigentlichen Mörtel gegenüber und erläutert auch hier, „die außerordentliche Energie unseres Produktes macht es nothwendig, es häufig mit einem Stoffe zu mengen, der chemisch wirkt und die große Hydraulizität des Cements etwas mäßigt. Dieser Stoff ist der fette gelöschte Kalk [...], wobei] der für sich mit Wasser angemachte Cement mit frisch bereitetem Luftmörtel (Kalkpflaster) gemischt wird.“³¹ Die Zugabe aller genannten Substanzen sei mit einer Verzögerung der Erhärtung des Bindemittels und damit einer Verlängerung der Topfzeit bzw. der Spanne der Manipulationsmöglichkeiten verbunden, bewirke jedoch auch eine Verminderung der Festigkeit des abgebundenen Mörtels.

Für das Ziehen von Gesimsen, in als auch ex situ, wird im selben Band eine Mischung von zwei Teilen Wasserzement mit je einem Teil Kalk und Sand, sowie ein abschließender Ölanstrich oder alternativ die Fassung mit einer kaseinhaltigen Zementfarbe³² empfohlen. Zum Gießen architektonischer Ornamentformen erweise sich hingegen ein Teil Wasserzement und bis zu eineinhalb Teile feiner Sand, der auch durch feingestobenes Glas ersetzt werden könne, als zweckmäßig. Das mit einem halben Teil Fluss- oder Regen-



Abb. 5: Titelblatt der Broschüre zu Wasserzement aus dem Hause Fr. Feer & Cie. (1852)

wasser durchgearbeitete Gemisch „bekömmt nachher noch so viel Wasserzusatz, daß [es] dünnflüssig genug zum Gießen [in geölten Gypsformen] wird. [...] Zu dieser Anwendung ist der Cement dem Sandstein und dem gebrannten Thon wegen Dauer und Wohlfeilheit, und dem Gypse deswegen vorzuziehen, weil er weder schwindet noch sich aufbläht“³³

Der Gebrauch von hochhydraulischem Kalk impliziert offensichtlich eine wahre Herausforderung an den Handwerker. Alfred Bohnagen erkennt noch Anfang der 1920er Jahre in der Schwierigkeit, das richtige Mischungsverhältnis zwischen Mörtelbinder und Zuschlagsstoff zu wählen, die Ursache für die zögerliche Zurückhaltung der Konsumenten.³⁴ Im vom Maurermeister Otto Hartmann 1926 verfassten *Rezeptbuch für das Baugewerbe* liest man, „für die Verarbeitung eines Romanzementes kann nur derjenige Verhaltensmaßregeln bzw. Verarbeitungsvorschriften geben, der ihn herstellt. Allgemeine Regeln gibt es nicht, da die Romanzemente als natürliche Erzeugnisse zu verschiedenartig in ihrer Zusammensetzung und in ihrer Erhärtungsweise sind“, was die Notwendigkeit eigener



Abb. 6 Fabrikmarke für Romanzement in Grenoble-Qualität aus dem Hause Albert Fleiner in Aarau (Das von Karl Herosé gegründete Zementwerk wird kurz nach der Inbetriebnahme unter dem Namen Feer & Cie. weitergeführt und 1856 von Albert Fleiner übernommen)

Vorversuche bedinge.³⁵ Neben der schwierigen Sicherstellung einer konstanten Materialqualität von Seiten des Produzenten ist gerade das charakteristische schnelle Abbinden des hochhydraulischen Bindemittels Vorzug und Problematik für den Anwender in einem, denn „ein Fauler kann damit nicht arbeiten“³⁶. Nicht umsonst meldet Julius Gresly, in Liesberg wohnhafter Chemiker, 1908 dem Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum eine Methode der Verzögerung des Erhärtungsbeginnes und damit der Verlängerung der Topfzeit von Romanzementen. Gemäß Patentschrift Nummer 45437 zeitige ein „Zusatz von $\frac{1}{4}$ bis 2 Gewichtstheilen mindestens eines Kohle[n]hydrates zu 100 Gewichtstheilen“ des Bindemittels diese Wirkung und mache ferner die Mörtelmischung „geschmeidiger, indem die gleiche Mörtelkonsistenz mit einem um 10% und mehr verminderten Wasserquantum erzielt werden kann“ (Abb. 7).³⁷ Wie im Rahmen des von der Europäischen Union 2009-12 finanziell geförderten Forschungsprojektes ROCARE durchgeführte Praxisversuche zeigten, lässt sich mit Zitronensäure, in maximalen Mengen von einem Prozent des Zementgewichtes verwendet, derselbe Effekt erlangen.³⁸

Die dosierte Zugabe von Wasser zum Mörtelsand ist desgleichen mit einer Deaktivierung des hochhydraulischen Kalkes verbunden³⁹; dem Zwecke der Ausdehnung der Verarbeitbarkeitsspanne dient jedoch bereits die Lagerung des Mörtelbinders an feuchter Luft. In der historischen Fachliteratur wird einerseits die Aufbewahrung von Romanzementen

vor der Verarbeitung als unverzichtbar proklamiert, um enthaltenen Freikalk gewissermaßen in Reaktion mit der Luftfeuchte zu löschen und so die an den Vorgang gekoppelte Volumenexpansion nach erfolgter Applikation der Mörtelmischung zu vermeiden.⁴⁰ Andererseits geht den gesichteten Quellen zufolge die schnelle Bindekraft hochhydraulischer Kalke nach längerer Lagerung verlustig, was durchwegs – und auch korrekterweise – mit der Reaktion der Klinkerphasen mit der Luftfeuchtigkeit erklärt wird, größtenteils ohne die Möglichkeit einer gezielten Nutzung dieser Vorgänge zu diskutieren.⁴¹

Romanzement aus naturwissenschaftlicher Perspektive: Phasenzusammensetzung und moderne Analyseverfahren

Die Zusammensetzung von Romanzementklinkern schwankt in Abhängigkeit von den chemischen und mineralogischen Charakteristiken der lokal verwendeten Rohmaterialien und dem Brenn- und Kühlregime während der Herstellung. Sind sich, wie die Diskussionen in der im 19. Jahrhundert erschienenen Fachliteratur zeigen, die Produzenten auch dieser Faktoren bewusst, so können aufgrund in begrenztem Maße zur Verfügung stehender analytischer Verfahren die Auswirkungen der Klinkerphasen auf Erstarrungsverhalten, Festigkeitsentwicklung und mechanisch-physikalische Kennwerte der erhärteten Mörtelmischung nur empirisch erfasst werden. Vor gut einem Jahrhundert hofft Ludwig Kiepenheuer denn auch, „dass das Mikroskop vielleicht später einmal berufen ist, mehr Licht in die uns augenblicklich noch recht rätselhaften Vorgänge“ rund um Fabrikation, Verarbeitung und Abbinden der Zemente zu bringen.⁴² Tatsächlich ermöglichen heute gerade die gängigen mikroskopischen Verfahren, aber auch spektroskopische Techniken die Bestimmung von Romanzementen und die Abgrenzung derselben von künstlichen Portlandzementen, da eine Identifizierung und Differenzierung über die chemische bzw. elementare Zusammensetzung keine ausreichende Gewissheit bietet; aussagekräftiger sind Mineralgehalt, Art der Klinkerrelikte sowie Mikrostruktur der Hydratmatrix und damit primär am Polarisations- und Rasterelektronenmikroskop beobachtbare Charakteristiken. Das in den letzten Jahren wachsende Verständnis um das Eigenschaftsprofil von historischen hochhydraulischen Kalken ist unverzichtbare Voraussetzung für die Kompatibilität von Ergänzungsmaterialien in der Konservierung und Restaurierung des Architekturbestandes des 19. und frühen 20. Jahrhunderts.

Als Folge des nicht optimierten historischen Produktionsprozesses setzt sich Romanzement zu etwa gleichen Anteilen



EIDGEN. AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Nr. 45437 4. Juni 1908, 6 1/2 Uhr p. Klasse 8 b

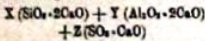
HAUPTPATENT

Julius GRESLY, Liesberg (Bern, Schweiz).

Verfahren zur Verzögerung des Erhärtungsbeginnes, sowie zur Verlängerung der Bindeseit rasch bindender Romanzemente.

Das nachstehend beschriebene Verfahren bezieht sich für die Mörteltechnik wichtige Verzögerung des Erhärtungsbeginnes, sowie die Verlängerung der Bindeseit des Mörtels rasch bindender Romanzemente, ohne dessen wertvollen Eigenschaften darrelativ schnellen Erhärtung nach Eintritt des Erhärtungsbeginnes zu berauben.

Zur Verzögerung des Abbindens kalk- und kieselstärkerer Bindemittel, wie z. B. des Portlandzementes, sind verschiedene Mittel bekannt. Technisch am meisten verwendet wird ein kleiner Zusatz von Gips beim Vermahlen der Klinker. Anders verhalten sich in dieser Beziehung die kalk- und kieselstärkeren, aber tonerreicheren, rasch bindenden Romanzemente, deren typische Zusammensetzung durch die Formel



angedeutet werden kann. Bei diesen ist bis heute kein Mittel zur erheblichen Verzögerung des Erhärtungsbeginnes bekannt, das nicht gleichzeitig auch die andern wert-

vollen Eigenschaften des Romanzementes zerstört oder doch nachteilig beeinflusst.

Es hat sich nun gezeigt, daß der Zusatz von 1/4 bis 2 Gewichtsteilen mindestens eines Kohlehydrates zu 100 Gewichtsteilen eines Romanzementes vorabgrad auf den Erhärtungsbeginn desselben einwirkt und auch dessen Bindeseit erhöht. Der Grad der Verzögerung des Erhärtungsbeginnes und der Grad der Bindeseitverlängerung variieren je nach der Menge des dem Romanzement zugegebenen Kohlehydrates. Das Kohlehydrat kann dem Romanzement in irgend welcher Weise zugesetzt werden, z. B. beim Vermahlen des Romanzementes oder im Anmachwasser gelöst bei der Mörtelbereitung. Von den Kohlehydraten ergeben insbesondere die Mono- und Polysaccharide, sowie die Gummarten gute Resultate, von den Monosen sowohl die Aldosen wie die Ketosen. Von diesen seien beispielsweise angeführt: Glukose, Fruktose, Mannose und Galaktose, von den Disosen der Rohr- oder Rübenzucker, der Milchzucker, die Maltose. Verwendet können auch werden die Produkte (Monosen,

bezw. Gemische von Monosen), die beim Erwärmen von Polysacchariden, z. B. Eissen oder Gummarten, mit verdünnten Säuren entstehen. Von den Gummarten sind hauptsächlich die Dextrine anwendbar.

Beispiel:
Kin normaler, der Formel

$2(SiO_2 \cdot 2CaO) + (Al_2O_3 \cdot 2CaO) + 1/2(SO_3 \cdot CaO)$
entsprechender Romanzement steigt bei 16°C Wärme des Zementes, des zum Anmachen gebrauchten Wassers und der Luft die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Eigenschaften:

Natur des Zusatzes	Wassermenge in Prozenten	Erhärtungsbeginn nach	Bindeseit von
Reiner Romanzement	48%	4 1/2 Minuten	7 Minuten
Derselbe mit 1/4 % Invertzucker	44%	45 "	57 "
" " 1% "	43%	56 "	64 "
" " 1% Honig	44%	38 "	45 "
" " 1% Dextrin	44%	56-60 "	70-74 "
" " 1/2 % Rübenzucker	44%	15 "	20 "
" " 1% "	48%	28 "	35 "
" " 1 1/2 % "	48%	35 "	40 "
" " 1% Milchzucker	43%	26 "	32 "

Die Gegenwart von Kohlehydraten im Romanzement macht die damit hergestellten Mörtel geschmeidiger, indem die gleiche Mörtelkonsistenz mit einem um 10% und mehr verminderten Wassergehalt erzielt werden kann.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Verzögerung des Erhärtungsbeginnes, sowie zur Verlängerung der Bindeseit rasch bindender Romanzemente, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gewichtsteilen Romanzement 1/4 bis 2 Gewichtsteile mindestens eines Kohlehydrates beigegeben werden.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlehydrat dem Romanzement beim Vermahlen desselben zugesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlehydrat im Anmachwasser gelöst dem Romanzement bei der Mörtelbereitung zugesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Patentanspruch, bei welchem als Kohlehydrat eine Monose Verwendung findet.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch, bei welchem als Kohlehydrat eine Disose Verwendung findet.

5. Verfahren gemäß Patentanspruch, bei welchem als Kohlehydrat ein Dextrin verwendet wird.

6. Verfahren gemäß Patentanspruch, bei welchem als Kohlehydrat das Produkt, das durch Erwärmen eines Polysaccharides mit einer verdünnten Säure entsteht, verwendet wird.

7. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 6, bei welchem als Kohlehydrat das Produkt, das durch Erwärmen einer Gummart mit einer verdünnten Säure entsteht, verwendet wird.

8. Verfahren gemäß Patentanspruch, bei welchem als Kohlehydrat das Produkt, das durch Erwärmen einer Gummart mit einer verdünnten Säure entsteht, verwendet wird.

Julius GRESLY,
Vertreter: A. BITTER, Basel.

Abb. 7 Patentschrift von Julius Gresly zur Verzögerung der Erhärtung von Romanzementen durch Zugabe von Kohlenhydraten

aus Klinkerkörnern zusammen, die im Laufe der beiden Forschungsprojekte ROCEM und ROCARE in Unter-, Optimal- und Überbrand unterschieden werden konnten. Die in einem Schachtofen unweigerlich vorherrschenden Temperaturgradienten und die ungleichmäßige Temperaturverteilung im einzelnen Stein, kombiniert mit der natürlichen chemischen und mineralogischen Inhomogenität des Mergelgefüges, sind Ursache hierfür. Der Überbrand besteht hauptsächlich aus idiomorphen Belitkristallen $2CaO \cdot SiO_2$, Wollastonit $CaSiO_3$ und Gehlenit $Ca_2Al(AlSi)O_7$, sowie ferner in geringeren Konzentrationen aus Rankinit $Ca_3Si_2O_7$, Brownmillerit $2CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3)$, Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ und Leucit $KAlSi_3O_6$. Anzeichen beginnender Aufschmelzung deuten auf lokal erhöhte Temperaturen oder die Anwesenheit von Flussmitteln wie beispielsweise Alkalien. Zementknollen des Optimalbrandes finden sich hingegen in Form stark zonierter Silikatkörner, Folge der Diffusion von Calcium- und Kaliumionen in ehemalige Quarze, deren Ränder die Zusammensetzung von Belit erreichen. Zu demselben werden ebenfalls Cluster von bis zu 8 Mikrometer großen Belitindividuen gezählt, im Zementstein von einem dichten Saum aus Hydratati-

onsprodukten umgeben, da die relativ grobe Morphologie der Kristalle eine effektive Hydratation behindert. Die dritte Kategorie zeigt als Unterbrand noch das Intergefüge des Mergelsteins mit Paralleltaxturen, intakten Quarzkristallen und calcitischen Fossilshalen.⁴³

Die Heterogenität auf der Mikrometerskala bezüglich elementarer Zusammensetzung, Stöchiometrie, Polymorphismus und amorpher Phasenanteile in Romanzementklinkern stellt eine außerordentliche Herausforderung an die Materialanalytik dar, welcher nur mit einem Arsenal sich gegenseitig ergänzender Methoden begegnet werden kann. Am Polarisationsmikroskop lassen sich die typischen Klinkerminerale in Dünnschliffpräparaten anhand morphologischer und optischer Eigenschaften bestimmen, detailliertere Einsichten etwa hinsichtlich Polymorphismus und exakter Phasenzusammensetzung sind jedoch nicht möglich. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) bietet tieferen Einblick in die Morphologie bis in den Nanometerbereich und liefert durch Kopplung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) die elementare Zusammensetzung von Mikrostrukturen in der Probe sowie Verteilungskarten einzelner Elemente. Da angesichts



Abb. 8 In die Jahre 1909/10 datierte Ansicht von Horw mit dem Haus Merkur (vorne rechts)

dieser Informationen allerdings bestenfalls spekuliert werden kann, welche Mineralphasen (bzw. Modifikationen) der Zementstein enthält, sind Techniken zur Bestimmung der Kristallstruktur wie die Röntgendiffraktometrie aufschlussreich. Wesentliche Nachteile der Letzteren sind die ausschließliche Erfassung von kristallinen Phasen bei einer Nachweisgrenze von ca. 5 Prozent und die fehlende räumliche Auflösung, was zu über makroskopische Probenbereiche gemittelten Phasenzusammensetzungen und zur Maskierung der im Probenmaterial nur in Spuren enthaltenen Minerale führt. Die von den Autoren an einem romanzementgebundenen Gusselement und damit erstmals an Zementstein angewandte bildgebende Ramanmikroskopie besitzt gerade diesbezüglich vielversprechendes Potential als Ergänzung der bisher herangezogenen Analyseverfahren.⁴⁴

Die Ramanspektroskopie beruht auf der erstmals 1928 von Chandrasekhara Raman und Kariamanickam Krishnan experimentell nachgewiesenen inelastischen Lichtstreuung an Molekülen oder Kristallen.⁴⁵ Interagiert Licht mit Materie, so kann es gestreut werden, d.h. es ändert seine Richtung (elastische Lichtstreuung = Rayleigh-Streuung) und in manchen Fällen auch seine Wellenlänge bzw. Farbe (inelastische Lichtstreuung = Raman-Streuung). Die Frequenzunterschiede zwischen Anregungs- und inelastisch gestreutem Licht entsprechen den Frequenzen charakteristischer (Raman-aktiver) Molekül- oder Kristallgitterschwingungen; Ramanspektren stellen damit kennzeichnende „spektroskopische Fingerabdrücke“ dar, anhand derer durch Vergleich mit Referenzspektren sowohl chemische Zusammensetzungen und Stöchiometrien, als auch Kristallstrukturen, inklusive polymorpher und amorpher Phasen, bestimmt werden können. Musste Chandrasekhara Raman noch die Son-

ne als Lichtquelle und sein Auge zur Detektion des Effektes benutzen, stehen heute lichtstarke Laser und bis in den Einzelphotonenbereich hinein empfindliche CCD-Detektoren⁴⁶ zur Messung des an sich lichtschwachen Ramaneffektes zur Verfügung. Die typischerweise im Milliwattbereich liegende Laserleistung kann an die jeweilige Probe angepasst werden, um eine zerstörungsfreie Analyse zu gewährleisten. Moderne Ramanmikroskope ermöglichen außerdem das flächige Abrastern ausgewählter Probenbereiche mit dem zur Anregung eingesetzten Laserfokus sowie die Aufzeichnung eines Ramanspektrums per Bildpunkt und damit die Erstellung von Verteilungskarten. Bei der üblichen Anregung mittels sichtbarem Licht – seltener kommen auch Ultraviolett- und Nahinfrarotstrahlung zur Anwendung – beträgt die räumliche Auflösung von Ramanmikroskopiebildern aufgrund der kurzen Wellenlänge des Lasers etwa 500 Nanometer und erlaubt damit, im Gegensatz zur Bildgebung mittels der komplementären Methode der Infrarotspektroskopie, die an natürlich hydraulischen Kalken bereits erprobt worden ist⁴⁷, eine deutlich präzisere Differenzierung benachbarter Mineralphasen.

Untersuchung der romanzementgebundenen Bauornamentik am Merkurhaus in Horw

Das analysierte Probenmaterial entstammt einer romanzementgebundenen Konsole an der Fassade des an der Bahnhofstrasse 1 in Horw bei Luzern gelegenen Merkurhauses (Abb. 8). Das vormals als Alte Post benannte Gebäude wird 1892/93 für Jakob Aegerter als dreigeschossiger klassizistischer Baukörper errichtet und in den Jahren 1899 und 1901 nach Abriss eines auf der gleichen Parzelle befindlichen Strickbaus ausgebaut und erweitert.⁴⁸ 2010 erfolgt die Restaurierung der Fassaden, noch in Unkenntnis des Mörtelbinders der vorgefertigten Gusselemente.

Bereits in Querschliffpräparaten des Zementsteins lässt sich als Hinweis auf den schrittweisen Herstellungsprozess ein Vorguss aus konzentriertem Bindemittel erkennen. Den kaum gemagerten Gussmörtel kennzeichnet ein feinkörniger, hauptsächlich aus Quarz und Calcit bestehender Sandzuschlag. Im für Romanzemente typischen inhomogenen Gefüge mit einem beachtlichen Anteil an verschiedenfarbigen Bindemittelrelikten kommt vielmehr den Letzteren die Rolle eines magernden Zuschlagsstoffes zu (Abb. 9). Im Dünnschliff fallen unter dem Polarisationsmikroskop in erster Linie die teils relativ grobkristallinen und damit auf hohe Brandtemperaturen hindeutenden Belittrauben mit Calciumaluminat- und häufig idiomorphen Alumoferritphasen in den Kristallzwickeln auf (Abb. 10). Bei vergleichbaren Aggregaten

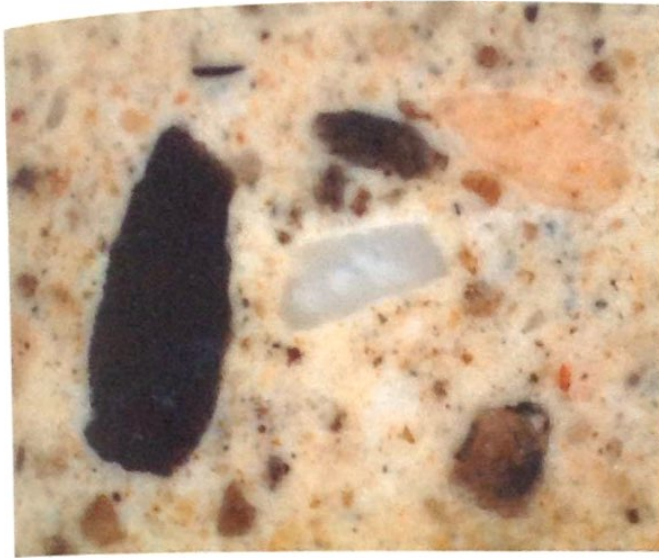


Abb. 9 Querschliffpräparat mit charakteristischen Bindemittelknollen und mineralischem Zuschlag im Romanzementstein (Bildbreite 900 Mikrometer)

leistenförmiger Minerale mit gelben Interferenzfarben erster Ordnung handelt es sich um Gehlenit und/oder Wollastonit. Nur wenige dieser der Kategorie des (nicht reaktiven) Überbrandes zuzurechnenden Partikel zeigen Anzeichen beginnender Aufschmelzung. Optimal gebrannte Bindemittelknollen sind meist vollkommen hydratisiert, jedoch dichter und spröder als die umgebende Matrix ausgebildet oder in Form von zonierten Silikatphasen vertreten. Meist dunkle, unterbrannte Körner wiederum lassen noch die parallelen Texturen des Mergels, desgleichen Quarz, Glimmer und Fossilienreste erkennen. Bei den vereinzelt zu beobachtenden mikrokristallinen Knollen leicht bräunlicher Eigenfarbe handelt es sich vermutlich um zersetzten Calcit. Freikalk tritt hingegen als Ansammlungen schwarzer Kugeln auf, die Umrisse des ehemaligen Kalksteinsplitters im Rohmehl nachzeichnend. Im Gefüge verstreut finden sich außerdem ockerfarbene bis intensiv orangefarbene Eisenoxide und -hydroxide, die dem Mörtel wie auch schon dem Rohmaterial hauptsächlich das charakteristische warme Kolorit verleihen. Eckig-splittrige opake Partikel mit teils muschelartig wirkendem Bruch sind wohl als Holzkohlenschwarz und damit als Relikte des Feuerungsmaterials zu interpretieren, die angesichts der deutlich größeren, bis zu 1 Millimeter im Durchmesser erreichenden unhydratisierten Klinkerknollen nach dem Mahlvorgang ebenfalls nicht ausgesiebt wurden.

Gemäß Röntgendiffraktogramm setzt sich das an der Oberfläche entnommene und damit carbonatisierte Probenmaterial hauptsächlich aus den beiden Calciumcarbonatmodifikationen Calcit und Vaterit zusammen – da die Carbonatisierung der Calciumsilikathydratphasen über die metastabilen Formen Vaterit und Aragonit erfolgt⁴⁹, kein ungewöhnlicher Befund. Detektiert werden konnten ferner in Übereinstimmung mit der Auswertung der Dünnschliffpräparate die reliktschen Klinkerphasen Belit und Brownmillerit,

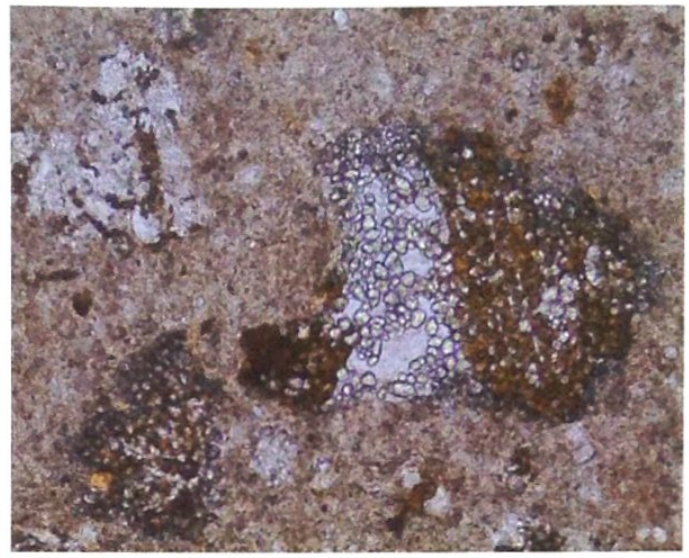


Abb. 10 Traube aus farblosen, idiomorph kugeligen Belitkristallen und ockerfarbenen Ferritphasen, vergleichbar dem mittels Ramanmikroskopie erfassten reliktschen Bindemittelknollen, im Zementstein (Bildbreite 500 Mikrometer)

sowie in Spuren das für Romanzement als Mörtelbinder sprechende Mineral Gehlenit, desgleichen Gips, Periklas, Quarz und Baryt.

Kongruente Resultate liefert die Ramanmikroskopie bei Anregung der Probe mittels eines 532 Nanometer Nd:YAG-Lasers. Das hier abgebildete Mapping eines reliktschen Belitnests zeigt idiomorph kugelige, etwa 5 Mikrometer große und damit für eine Hydratation zu grobe β -Belitkristalle mit xenomorpher Aluminatphase und Brownmillerit in den Zwickeln derselben (Abb. 11). Außerdem finden sich im 26 Mikrometer breiten Ausschnitt, den hauptsächlich der überbrannte reliktsche Bindemittelknollen einnimmt, Individuen des hydraulisch inaktiven γ -Belitpolymorphs, wohl aufgrund des Abkühlverlaufs; der irreversible Phasenübergang von bei Raumtemperatur metastabilem β - zu γ -Dicalciumsilikat, infolge der Dichteunterschiede mit einer Volumenausdehnung und damit dem Zerrieseln des Klinkers verbunden, kann nämlich durch Schnellkühlung (oder den Einbau von Fremd-

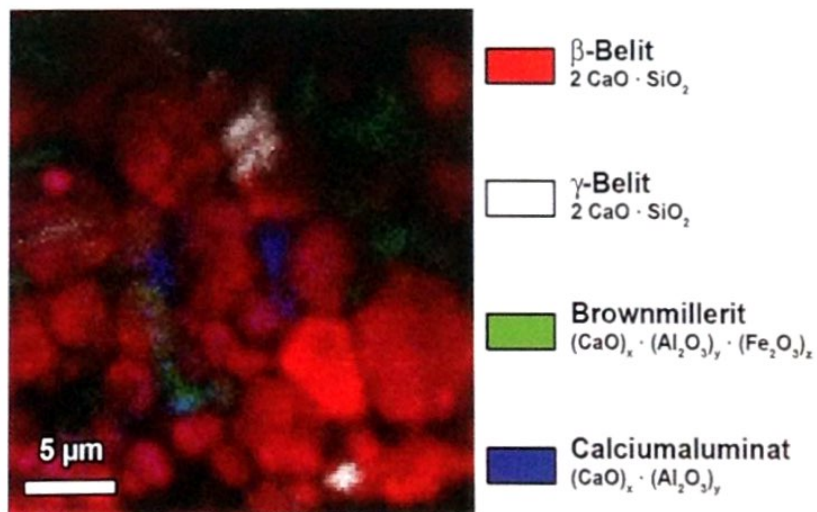


Abb. 11 Ramanmapping eines reliktschen Belitnests in der Hydratmatrix

Cementwaren-Fabrik
G. & A. Bangerter
 LYSS (Bern).
 Cementsteine

in Ia. und Extra-Qualität für sauberes, trockenes
 und wetterbeständiges Mauerwerk.

DIMENSIONEN:

300/146/60 mm, auch mit Falz oder Fase für Fenster-
 und Thüreinfassung; 300/146/90 mm; 270/130/90 mm;
 250/120/60 mm, auch mit Falz oder Fase 220/105/55 mm,
 300/90/60 mm, 250/90/60 mm für Kamin.

Prima Portlandcement-Röhren
 in anerkannt feinsten Ausführung
 mit äusserst exakten Muffen und glatten,
 porenfreien Wandungen.

Runde Röhren
 (mit breiter Sohle) von 75 bis 1000 mm Lichtweite.

Ovale Röhren
 von 200/300 mm, 300/450 mm, 400/600 mm,
 500/750 mm Lichtweite.

Sohlenstücke
 für Betonkanäle.

Schacht- oder Brunnenringe
 von 1000 mm Lichtweite und $\frac{1}{2}$ Meter Baulänge.

Trottoir-Randsteine. Strassenschalen etc.

Neueste Einrichtungen. Leistungsfähigstes Etablissement.
 Schweizerische Landesausstellung Genf 1896:
 Silberne Medaille

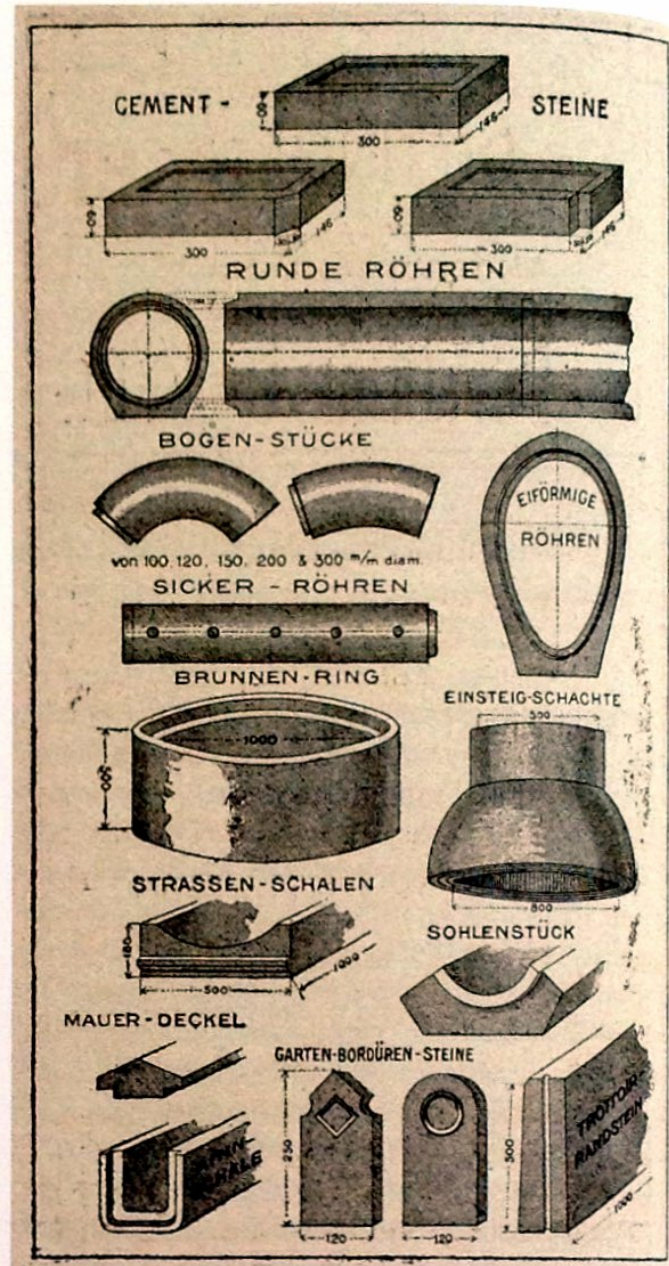


Abb. 12 Werbeinserat der Zementwarenfabrik Gottfried & Arnold Bangerter in Lyss aus dem Jahr 1900

ionen in das Belitgitter) verhindert werden.⁵⁰ Als Sekundär-
 bildungen im Romanzementstein vorhanden sind Calcit und
 Vaterit, sowie vermutlich amorphes Calciumcarbonat, ferner
 nadeliger Ettringit und Gips.

Derartige Verteilungsmuster von Mineralphasen in Quer-
 schliff- und Dünnschliffpräparaten von historischen Roman-
 zementmörteln bieten Zugang zu einem wesentlich tieferen
 Verständnis von Lösungs- und Kristallisationsvorgängen wäh-
 rend des Brandes und Abkühlens der Ofenfüllung als auch
 von etwaigen Zusammenhängen zwischen Mineralphasen,
 Mikrostruktur und makroskopischen Materialeigenschaften
 des Zementsteins, die nur eine bildgebende Analysetechnik
 sichtbar machen kann. So ist die am Polarisationsmikroskop
 kaum unterscheidbare Zusammensetzung der Zwickelphasen
 im Randbereich (Brownmillerit mit amorphen Anteilen) und
 Inneren (Calciumaluminat) des beschriebenen reliktschen

Bindemittelknollens insofern interessant, als Diffusionspro-
 zesse eine wichtige Rolle bei der Bildung der Klinkerminera-
 le spielen. Außerdem sind nahe der γ -Belitkristalle im linken
 oberen Segment des Ramanbildes geradlinige Risse als dunk-
 le Bereiche zu erkennen, die sich mit der Dichteänderung bei
 der Umwandlung der Belitmodifikationen und als Vorstufe
 des Zerrieselns erklären lassen. Durch das lückenlose Abtas-
 ten eines Probenbereiches mittels Ramanmikroskopie werden
 auch nur als kleine, fein verteilte Kristallite vorliegende Mine-
 ralphasen erfasst, deren Signale bei der über makroskopische
 Probenbereiche mittelnden Röntgendiffraktometrie im Rau-
 schen untergehen oder beim Beprobieren einzelner, verstreuter
 Messpunkte mittels Ramanspektroskopie „übersehen“ wer-
 den. Gute Beispiele hierfür sind wiederum die Aluminat-Zwif-
 ckelphase im Zentrum des untersuchten Bindemittelknollens
 und der bisher mittels Röntgenbeugung in historischen Ro-

manzementproben nicht detektierte γ -Belit. Die Größe dieser Kristalle macht eine räumliche Auflösung im Bereich eines Mikrometers zu ihrem Nachweis notwendig, welche von der Ramanmikroskopie im sichtbaren Wellenlängenbereich erreicht bzw. übertroffen wird.

Durch diese Kombination von Bildgebung und chemischer Analyse lässt sich nicht nur die Phasenverteilung in unreaktierten Bindemittelknollen sowie der hydratisierten Matrix von Romanzementstein aufschlüsseln. Die Ramanmikroskopie scheint auch für die Identifikation der Mineralphasen in den typischerweise groben Klinkerrelikten der frühen Portlandzemente geeignet. Ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet im Bereich der Erforschung historischer Baumaterialien sind Reaktionssäume von Zuschlagsstoffen mit puzzolanischem Reaktionsvermögen in Kalkmörteln.

Zusammenfassung

Der Auftakt der gewerblichen Herstellung von Romanzement in der Schweiz fällt, gehemmt durch mangelnde Absatzmöglichkeiten, in die 1830er Jahre. Haupteinsatzgebiet des Bindemittels ist nicht nur in der Frühzeit der Ingenieur- und Wasserbau; obwohl bereits seit den 1840er Jahren auf die Fertigung und Vermarktung von romanzementgebundenen Kunststeingüssen spezialisierte Werke belegt sind, scheint hochhydraulischer Kalk zumindest in den deutschsprachigen Kantonen nicht vordergründig in der Fassadendekoration zur Imitation von Naturstein oder Terrakotta Verwendung zu finden. Die mangels Kontrollmöglichkeiten und analytischer Methoden vorwiegend auf Erfahrung basierte Evolution der Produktionsverfahren und die Diversität der Mörtelrezepturen lässt sich anhand in Bauzeitschriften und Handbüchern publizierter Anleitungen nachvollziehen; teils von den Fabrikanten selbst werden geeignete Rohstoffe und einzuhaltende Brandparameter, sowie jeweils dem Einsatzgebiet des Mörtelbinders anzupassende Zuschlagsmengen über Landesgrenzen hinweg diskutiert. Moderne naturwissenschaftliche Techniken erlauben heute, dem Einfluss der Rohstoffe als auch des Brandregimes auf die komplexe Phasenzusammensetzung des Klinkers und deren Auswirkungen auf Erstarrungsverhalten und Festigkeitsentwicklung eines Romanzementmörtels fundierter nachzugehen. Die von den Autoren an Romanzementstein von Fassadenelementen des Merkurhauses in Horw (Kanton Luzern) angewandte Kombination von Bildgebung und chemischer Analyse mittels Ramanmikroskopie zeitigte insbesondere aufgrund der hohen räumlichen Auflösung von etwa 500 Nanometern vielversprechende Ansätze zur Aufschlüsselung der Phasenverteilung in historischen Proben, sowohl in nicht hydratisierten Bindemittelknollen, als auch in der Hydratmatrix.

Dank

Das Probenmaterial der Bauornamentik des Merkurhauses wurde uns freundlicherweise von Dr. Christine Bläuer, Conservation Science Consulting Sàrl in Fribourg, überlassen. Für die Anfertigung der Dünnschliffpräparate geht unser Dank an die Schleifwerkstätten am Institut für Geologie der Universität Bern und damit an Stephan Brechbühl und Verena Jakob. Die Messung und Auswertung der Diffraktogramme der Zementsteinprobe erfolgte an der Fachstelle für Sekundärrohstoffe am Geologischen Institut der Universität Bern durch Dr. Urs Eggenberger und Christine Lemp.

Abstract

Roman cement, natural cement burnt of marlstone below sintering temperature, was produced in Switzerland since the early 1830s. The hydraulic binder established through increasing use as a major material for engineering works and hydraulic constructions; despite advantageous properties for the casting of building ornaments it could not compete with Portland cement in the fabrication of decorative artificial stone for architectural purposes. The evolution of the production methods of Roman cement throughout the 19th century is primarily experience-based due to the lack of adequate process control, sensitive analytical methods and detailed scientific knowledge. Just as the diversity of the mortar recipes, this can be retraced by means of instructions published contemporarily in internationally spread journals and textbooks. Manufacturers and scientists discussed suitable raw materials and ideal calcination conditions, as well as kind and amount of aggregates, to be varied depending on the sort of application of the mortar. The article focuses upon the employment of Roman cement in Switzerland relating these written sources to the present state of knowledge. Nowadays natural scientific analyses allow to more profoundly examine the influence of the mineralogical and morphological characteristics of the original feedstock and the importance of kiln temperatures and residence time on the complex phase composition of the Roman cement clinker, as well as the setting time and strength development of the paste. The first investigation of cementitious materials by Raman microscopic imaging in samples of artificial stone taken from façade elements of the Merkurhaus in Horw (canton Lucerne) yielded the composition and phase distribution of Roman cement clinker remnants with a spatial resolution of approx. 500 nm, demonstrating the potential of Raman imaging to provide deeper understanding of (historic) building materials.

Anmerkungen

- 1 Nachdem die Voraussetzungen und theoretischen Hintergründe des Brandes wie auch das Wesen der hochhydraulischen Mörtelbinder an sich durch die Naturwissenschaft geklärt seien, hänge „die Erzeugung eines guten Zementes nicht mehr von einem glücklichen Zufalle“ ab; es sei vielmehr „mit größter Sicherheit voraus[zurück]bestimmen [...] in welcher Qualität das Erzeugnis ausfallen wird“, urteilt Rudolf Tormin um die Jahrhundertwende (Tormin, Rudolf: Kalk, Zement und Gips. Leipzig 1905. S. 71).
- 2 Untersuchungen an Schweizer Rohmaterialien und Bindemitteln sowie damit angemachten Mörteln werden von Ludwig von Tetmajer – und in seiner Nachfolge von Franz Schüle – als Leiter der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt ab 1882 meist im Hinblick auf anstehende Landesausstellungen durchgeführt und in mehreren Auflagen publiziert. Die hierbei angewandten Verfahren werden ebenfalls in verschiedenen Heften der Mitteilungsreihe des Instituts erläutert (Tetmajer, Ludwig von: Methoden, Hilfsmittel und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel und Gypssorten. In: Die Baumaterialien der Schweiz an der Landesausstellung 1883. Zürich 1884. S. 204-217 und Tabellen im Anhang; Tetmajer, Ludwig von: Methoden und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel. Zürich 1893. S. 53-65 und 142-145; Tetmajer, Ludwig von: Resultate spezieller Untersuchungen auf dem Gebiete der hydraulischen Bindemittel. Zürich 1897. S. 270-273 und Tabellen im Anhang, sowie Tetmajer, Ludwig von: Bericht über den Neubau, die Einrichtungen und die Betriebsverhältnisse der Schweizerischen Materialprüfungsanstalt. Zürich 1896. S. 153-183).
- 3 Hans Hauenschild führt diesbezüglich 1879 aus, „die Zusammensetzung des Rohsteins allein gibt [...] nicht das entscheidende Urtheil über die Güte; die Art derselben, wie sich das Gestein zusammensetzt, welche Dichte, welches Korn, welche Feuchtigkeit, welche Verunreinigungen ec. ist von größtem Einfluß“ (Hauenschild, Hans: Katechismus der Baumaterialien. II. Teil. Wien 1879. S. 114 und 121). Analog resümiert Ludwig Kiepenheuer fast dreißig Jahre später, dass „von der Eigenart des physikalischen Gefüges der [einzelnen mineralischen Bestandteile der hydraulischen Kalksteine] und weiter von ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen die Verwertbarkeit der letzteren zu den verschiedenen Sorten der Wasserkalke bis zu dem Zement hinauf abhängt“ (Kiepenheuer, Ludwig: Kalk und Mörtel. Köln 1907. S. 72).
- 4 Hauenschild 1879, S. 119.
- 5 Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verband (Hrsg.): Einheitliche Nomenclatur und Classification von Bau- und Constructionsmaterialien. II. Theil: Hydraulische Bindemittel. Zürich 1883. S. 3.
- 6 Gottgetreu, Rudolph: Physische und chemische Beschaffenheit der Baumaterialien. Berlin 1869. S. 510-511; Tormin 1905, S. 98. Für eine Schilderung der Öfen und der einzelnen Phasen des Herstellungsprozesses siehe auch Thurston, A.P.: On the history of Roman cement. In: Engineering (23. Juni 1939), S. 758 mit Wiedergabe der entsprechenden Artikel aus der 1856 verlegten *Encyclopedia of Civil Engineering*. Die Resultate der im Rahmen des ROCEM-Projektes durchgeführten Brandversuche werden beschrieben und kommentiert in Hughes, Dave; Sugden, D.; Jaglin, D. et al.: Calcination of marls to produce Roman Cement. In: Journal of ASTM International 1 (2007), S. 1-12 oder in Hughes, Dave; Sugden, D.; Jaglin, D. et al.: Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby. In: Construction and Building Materials 22 (2008), S. 1446-1455.
- 7 Zitiert nach Hughes, Dave; Jaglin, D.; Kozłowski, Roman et al.: Roman Cements – Belite cements calcined at low temperature. In: Cement and Concrete Research 39 (2009), S. 77-78.
- 8 Claudel, Joseph; Laroque, L.: Pratique de l'art de construire. Maçonnerie, terrasse et plâtrerie. Paris 1863. S. 74. In kontemporären englischen Publikationen findet sich in diesem Kontext häufig der Kommentar, ein minderwertiger Romanzement sei das Resultat einer vollständigen Decarbonatisierung des im Rohmaterial enthaltenen Calcits infolge zu hoher Temperaturwerte; siehe hierzu Ausführungen in Hughes; Jaglin; Kozłowski et al. 2009, S. 78.
- 9 Tormin 1905, S. 97-98. Im Widerspruch zur anzupeilenden Weißglut steht die Angabe, „die Hitze darf nicht so groß und nicht so andauernd sein, wie beim Brennen des gewöhnlichen Baukalkes“.
- 10 Heusinger von Waldegg, Edmund: Die Kalk- und Cementfabrikation. Leipzig 1875. S. 115.
- 11 Gottgetreu 1869, S. 510-511.
- 12 Hauenschild 1879, S. 121-122.
- 13 Kühl, Hans; Knothe, Walter: Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Leipzig 1915. S. 55.
- 14 Gottgetreu 1869, S. 511; Tormin 1905, S. 99. Die 1883 erlassene Schweizerische Norm legt einen maximalen Rückstand von 20 Prozent auf einem Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentimeter als Mahlfineinheit fest (Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verband 1883, S. 10).
- 15 Zu Produktionsgeschichte und Handelswegen siehe Dariz, Petra: Romanzement in der Schweiz – Geschichte des natürlich hydraulischen Bindemittels in der Eidgenossenschaft. In: Restauro 8 (2009), S. 522-528.
- 16 Karl Müller resümiert, „bei keiner Mischung fand ich, nachdem sie ein Jahr lang unter Wasser gestanden, jene Festigkeit, daß ich mit voller Ruhe auf einen kleinen Flächeninhalt derselben die ungeheure Last eines Bogens von 153 Fuß Licht, des Bogengerüsts und der Pfeiler selbst hätte aufthürmen mögen. Wäre der Beton in einen ringsum abgeschlossenen Boden zu liegen gekommen, und wäre so das Ausweichen desselben zur Unmöglichkeit geworden; wäre er ferner nirgends dem Andränge eines, in wildem Ungestüme daherstürmenden Stromes ausgesetzt gewesen, so hätte ich es noch gewagt“ (Müller, Karl: Fundation der Nydeckbrücke. In: Zeitschrift über das gesamte Bauwesen 10 (1840), S. 372).
- 17 Müller, Karl: Geschichte der Erbauung der Nydeckbrücke in Bern in den Jahren 1840 bis 1844. Zürich 1848. Siehe insbesondere Abschnitt IV, Unmittelbare Einleitungen zum Bau der Nydeckbrücke. Baumaterialien. Einen ebenfalls illustrierten, jedoch gemäß Karl Müller „viele irrige Angaben“ enthaltenden Bericht zur Baugeschichte der Nydeckbrücke publiziert J. Hürsch in Allgemeine Bauzeitung 1843, S. 190-220.
- 18 Gosselin, Christophe; Girardet, Fred; Feldman, S.: Compatibility of Roman cement mortars with gypsum stones and anhydrite mortars: The example of Valère Castle (Sion, Switzerland). In: Proceedings of the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone 2012 (in Druck).
- 19 Dariz 2009, S. 526-527.
- 20 Katalog der schweizerischen Gewerbe- und Industrie-Ausstellung in St. Gallen. St. Gallen 1843. S. 8. „Aber dazumal erkannte niemand die Wichtigkeit des neuen Baumaterials und dasselbe musste erst 20 Jahre später sozusagen als Neuheit importirt werden; es geschah dies

- hauptsächlich von Frankreich aus“, schreibt J. W. rückblickend in der *Offiziellen Zeitung der Schweizerischen Landesausstellung 1883* in Zürich (W., J.: Rohrleitungen aus Cementbeton auf der schweizerischen Landesausstellung. In: *Offizielle Zeitung der Schweizerischen Landesausstellung 1883*. Nr. 46 & 47, S. 426-428).
- 21 Stanz: Bericht über die zehnte Gruppe. In: Bericht über die dritte Schweizerische Industrie-Ausstellung in Bern 1857. Bern 1858. S. 410.
 - 22 Morel, C.; Schärer, R.: Schweizerisches Fest-Album. Burgdorf 1858. S. 294.
 - 23 Anonymus: Portlandement und Romancement in der Schweiz. In: *Schweizerische Bauzeitung* 12 (1900), S. 116 und 14 (1900), S. 138-139. Siehe auch Bolley, Pompejus: Bericht über die dritte Schweizerische Industrie-Ausstellung in Bern 1857. Bern 1858. S. 131.
 - 24 Usteri, Emil: Schweizerischer Baukalender. II. Teil. Zürich 1920. S. 73.
 - 25 Ehrenberg, Ferdinand von: Über die Anwendung von gebrannten Steinen oder Ziegeln, und von Mörtel. In: *Zeitschrift über das gesamte Bauwesen* 1 (1837), S. 18-23.
 - 26 Herosé, Karl: Der Wasser- oder hydraulische Zement. In: *Zeitschrift über das gesamte Bauwesen* 1 (1837), S. 35-36. Die praktische Anleitung wird 1839 in überarbeiteter Fassung erneut abgedruckt, wobei die Redaktion kommentiert, „dieser Cement wird bekanntlich seit mehreren Jahren in Aarau vom Herrn K. Herose fabricirt und gewinnt immer mehr Beifall, je länger man ihn anwendet“ (Herosé, Karl: Wasser- oder hydraulischer Kitt. In: *Zeitschrift über das gesamte Bauwesen* 6 (1839), S. 181-184).
 - 27 Herosé, Karl: Der Wasser-Cement von Aarau. Gebrauch und Anwendung desselben, nach mehrjährigen Erfahrungen zusammen gestellt. Aarau 1840.
 - 28 Feer, Fr.: Der Wasser-Cement von Aarau. Dessen Eigenschaften, Bearbeitung und Anwendungen, mit besonderer Rücksicht auf die bürgerliche Baukunst nach eigenen und fremden Erfahrungen. Aarau 1852.
 - 29 Koch, Ernst: Gesammelte Erfahrungen über die Verarbeitung und die verschiedenen Anwendungen des Cementes aus den Cementfabriken von Ernst Koch in Hessen-Kassel und Hanau. Kassel 1838. Ernst Koch erbrennt seit 1832 Romanzement aus Dolomitmalkmergel und gehört damit zu den Pionieren der Produktion hochhydraulischen Kalkes in den deutschen Landen (Hoffmann, Albrecht: „Hessischer Zement“, ein Baustoff im frühen Industriezeitalter. In: *IFS Bericht* 43/2012. Mainz 2012. S. 39-44).
 - 30 Feer 1852, S. 1.
 - 31 Feer 1852, S. 5-6.
 - 32 Dieselbe bestehe aus „1 Maaßtheil Cement und 1 Maaßtheil frische ganze Milch; oder noch besser, statt letzterer eben so viel Nidel (Rahm)“. Die Anregung erfolgt unter Bezugnahme auf weiterführende Mitteilungen von Seiten J. Häuslers in *Dingler's Polytechnischem Journal*, der für einen Anstrich als Rezeptur „1 Maaßtheil englischen Roman-Cement, 2 Maaßtheile geschlämmten Scheuersand, 1 Maaßtheil weichen Quark [...] und $\frac{3}{4}$ Maaßtheile Buttermilch“ empfiehlt. Darauf folge ein- oder zweilagig ein Anstrich „mit heißem Leinöl, besser noch mit Leinölfirnis“, der Wohlfeilheit und Dauer wegen mit grüner Erde versetzt (Häusler, J.: Anwendung des englischen Roman-Cementes zum Anstrich für Bretter und Hölzer. In: *Polytechnisches Journal* 6 (1851), S. 436-437). Karl Herosé berichtet bereits 1839, der Wasserzement sei in Mischung von einem „Maaß frischer, guter Milch [und] 6 bis 9 Gläser[n] Cementpulver“ vorteilhaft „zu einer angenehmen, gegen das Wetter dauerhaften, gelben Steinfarbe“ zu verarbeiten. „Als Oelfarbe wird der Cement mit gekochtem Leinöl, wie andere Oelfarben, zubereitet.“ (Herosé 1839, S. 183; siehe auch Herosé 1840, S. 6 und 13-14).
 - 33 Feer 1852, S. 33-34. Der kleine Band erwähnt ebenfalls die Zugabe von feinem und grobem Grien oder zerschlagenen Steinen zur Herstellung von Kunststein (S. 12). In den gesichteten Anleitungen findet sich nur in den Ausführungen von Franz Kink ein expliziter Hinweis auf die Erzeugung von Gussstein zur freien Bearbeitung für den Bildhauer; der Fabrikant erklärt, in Antizipation des Stampfverfahrens, die Verfertigung von „Cementklötze[n ...] als unthunlich“, jedoch in der festen Überzeugung, „daß man den gewünschten Zweck erreichen dürfte, wenn man solche Klötze nicht mit Guß, der einen sehr fließenden Mörtel fordert, sondern aus einem Mörtel mit wenig Wasserzuschlag und mit tüchtigem Zusammenstoßen desselben verfertigen könnte“ (Kink, Franz: Erfahrungen über die Eigenschaften und zweckmäßige Behandlung des in Kuffstein erzeugten hydraulischen Cementes. Innsbruck 1849. S. 93-97).
 - 34 Bohnagen, Alfred: Der Kunststein. Leipzig 1924. S. 131.
 - 35 Hartmann, Otto: Rezeptbuch für das Baugewerbe. Berlin 1926. S. 94-95.
 - 36 Müller, Karl: Kunststeinbau. Nachdruck der Originalausgabe von 1905. Leipzig 2003. S. 212.
 - 37 Das Kohlenhydrat – Julius Gresly erwähnt Mono- und Polysaccharide, insbesondere Monosen, Biosen, Dextrine und Produkte derselben infolge Erwärmung mit einer verdünnten Säure – werde im Anmachwasser gelöst oder dem Romanzement bereits beim Vermahlen zugesetzt (Europäisches Patentamt, <http://ep.espacenet.com>). Zur retardierenden Wirkung von Polysacchariden auf die Hydratation eines Zementmörtels siehe beispielsweise Peschard, A.; Govin, A.; Grosseau, P. et al.: Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 2153-2158.
 - 38 Weber, Johannes; Bayer, Karol: Romanzemente für Fassadenornamentik. In: *800 Jahre Kunststein – vom Imitat zum Kunstgut*. Worms 2012. S. 65-66 und Gurtner, Christian; Weber, Johannes: Romanzement. Das wiederentdeckte Bindeglied zwischen hydraulischem Kalk und Portlandzement. In: *Restauro* 4 (2013), S. 30.
 - 39 Durch die kontrollierte Zufuhr von Feuchtigkeit über den mineralischen Zuschlag wird die die Frühfestigkeit bedingende Reaktion der Calciumaluminat im Romanzementklinker ohne Beeinträchtigung der Belitphasen und damit der Endfestigkeit des Zementsteins initiiert und vorweggenommen (Starinieri, Vincenzo; Hughes, Dave; Gosselin, Christophe et al.: Pre-hydration as a technique for the retardation of Roman cement mortars. In: *Cement and Concrete Research* 46 (2013), S. 1-13). Eine korrekte naturwissenschaftliche Erläuterung für die derartige Deaktivierung des Mörtelbinders liefert J. Boero bereits 1901 im Rahmen von Bemerkungen rund um das Abbindeverhalten von hochhydraulischen Kalken (Boero, J.: Fabrication et emploi des chaux hydrauliques et ciments. Paris/Liege 1901. S. 110). Schon 1850 berichten die Herren Claudel und Laroque analog am Beispiel des ciments de Vassy, „cet intervalle entre le moment du gâchage et celui du durcissement augmente avec [...] la quantité de sable, surtout si celui-ci est humide [...], sans que le ciment ait rien perdu de ses autres qualités“ (Claudel, Joseph; Laroque, L.: *Pratique de l'art de construire. Maçonnerie*. Paris 1850. S. 62; wie der gesamte Abschnitt zu Romanzementen wörtlich übernommen von Chateau, Theodore: *Technologie du bâtiment*. Band 1. Paris 1863. S. 393). Die historische Fachliteratur legt indessen durchwegs Wert auf die Verwendung trockenen Sandzuschlages.

Der Romanzementfabrikant Ernst Koch etwa unterstreicht, „daß es nicht von geringer Wichtigkeit ist, den Sand so trocken als möglich mit dem Cemente zu mischen, weil schon durch die dem Sande anhaftende Feuchtigkeit ein Binden der ihn bei der Vermischung berührenden, staubartigen Cementtheilchen erfolgt und dadurch die innige Vermischung sehr erschwert wird“ (Koch, Ernst: Gesammelte Erfahrungen über die Verarbeitung und die verschiedenen Anwendungen des Cementes aus der Cementfabrik von Ernst Koch in Hessen-Kassel. Kassel 1851. S. 6). Auch Franz Kink berichtet von sich bereits durch den Kontakt mit der Luftfeuchte bildenden Bindemittelknollen; mittels harthölzerner Handwalzen pulverisiert seien diese jedoch „namentlich zum Ausziehen von Gesimsen sehr zweckdienlich [...], weil [ein derartiger Mörtelbinder] nicht so geschwind, wie das aus einem reinen Pulver angefertigte Cement anzieht und verhärtet“ (Kink 1849, S. 10; siehe auch S. 13-14).

- 40 „Il est nécessaire de laisser ces ciments en silos pendant plusieurs semaines après la mouture, car si on les emploie immédiatement ils augment presque toujours de volume“, schreibt beispielsweise Edouard Candlot (Candlot, Edouard: Ciments et chaux hydrauliques. Paris 1898. S. 163).
- 41 Siehe beispielsweise Koch 1851, S. 33; Claudel; Laroque 1863, S. 74; Heusinger von Waldegg 1875, S. 113; Tormin 1905, S. 91-92 und 113 oder Ritter, Wilhelm: Handbuch für den Zementwaren- und Kunststeinfabrikanten. Halle 1909. S. 28-29.
- 42 Kiepenheuer 1907, S. 82.
- 43 Gadermayr, Nina; Pintér, Farkas; Weber, Johannes: Identification of 19th century roman cements by the phase composition of clinker residues in historic mortars. In: Proceedings of the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of stone 2012 (in Druck); Weber, Johannes: Romanzemente als Fassadenbaustoffe der Gründerzeit. In: Bauinstandsetzen und Bauphysik. Wien 2007. S. 548-549 und Weber, Johannes; Gadermayr, Nina; Kozłowski, Roman et al.: Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. In: Materials Characterization 58 (2007), S. 1217-1228.
- 44 Die im Folgenden behandelte Untersuchung der Fassadenornamentik des Merkurhauses in Horw stellt die erste in der Literatur beschriebene Anwendung der Ramanmikroskopie im Bereich der Erforschung von Zementstein dar; für ausführlichere Details siehe Schmid, Thomas; Dariz, Petra: Determination and imaging of binder remnants and aggregates in historic artificial stone by Raman microscopy. In: Journal of Raman Spectroscopy 44 (2013), S. 882-891.
- 45 Raman, Chandrasekhara; Krishnan, Kariamanickam: A new type of secondary radiation. In: Nature 121 (1928), S. 501-502.
- 46 CCD-Detektoren sind lichtempfindliche elektronische Bausteine, die auch in digitalen Foto- und Videokameras zum Einsatz kommen. In der Ramanmikroskopie werden hochempfindliche, häufig auf -60 bis -100°C gekühlte Varianten verwendet. Die Abkürzung CCD steht für „charge-coupled device“.
- 47 Siehe beispielsweise Diekamp, Anja; Stalder, Roland; Konzett, Jürgen et al.: Lime mortar with natural hydraulic components: characterisation of reaction rims with FTIR imaging in ATR-mode. In: Historic mortars: characterisation, assessment and repair. Dordrecht 2012. S. 105-113; die Reaktionssäume konnten im Rahmen der Studie mit einer räumlichen Auflösung von 1 Mikrometer erfasst werden. Beim Arbeiten mit dem Lichtmikroskop bedingen die Wellenlänge des Lichtes und die numerische Apertur von Objektivlinse und Kondensator die Auflösungsgrenze, das sogenannte

Abbe-Limit (Abbe, Ernst: Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. In: Archiv für mikroskopische Anatomie und Entwicklungsmechanik 9 (1873), S. 413-468. Zum Rayleigh-Kriterium siehe Strutt, John (Lord Rayleigh): Investigations in optics, with special reference to the spectroscopy. In: Philosophical Magazine 8 (1879), S. 261-274).

- 48 Henning, Barbara; Meyer, André: Die Kunstdenkmäler des Kantons Luzern. Bern 2009. S. 171-172.
- 49 Stark, Jochen; Wicht, Bernd: Zement und Kalk. Basel 2000. S. 204.
- 50 Stark; Wicht 2000, S. 14-15.

Abbildungsnachweis

- Abb. 1: Hauenschild, Hans: Katechismus der Baumaterialien. II. Teil. Wien 1879. Tafel II
- Abb. 2: Jura-Cement-Fabriken (Hrsg.): Hundert Jahre Jura-Cement-Fabriken 1882-1982. Aarau 1982. S. 50
- Abb. 3: Hürsch, J.: Baugeschichte der Nydeck-Brücke in Bern. In: Allgemeine Bauzeitung 1843, S. 539 und 541 (ETH-Bibliothek Zürich)
- Abb. 4: Offizielles Album der kantonalen Gewerbe-Ausstellung Zürich 1894. Tafel 3 (Zentralbibliothek Zürich)
- Abb. 5: Feer, Fr.: Der Wasser-Cement von Aarau. Dessen Eigenschaften, Bearbeitung und Anwendungen, mit besonderer Rücksicht auf die bürgerliche Baukunst nach eigenen und fremden Erfahrungen. Aarau 1852. Umschlag
- Abb. 6: Schweizerisches Wirtschaftsarchiv
- Abb. 7: Europäisches Patentamt, <http://ep.espacenet.com>
- Abb. 8: Gemeindearchiv Horw
- Abb. 12: Isler, Emil: Schweizerischer Baukalender. II. Theil. Zürich 1900. Annoncenanhang S. 8-9