

Hasso Moesta

Erze und Metalle – ihre Kulturgeschichte im Experiment

Zweite, korrigierte Auflage

Mit 47 Abbildungen, 8 Farbtafeln
und 28 Experimenten mit Grundanleitung

Uni Münster
FB 12
Institut f. Didaktik d. Chemie
61101

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo

Professor Dr. Hasso Moesta

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes,
Saarbrücken

Meiner Frau

ISBN 3-540-16561-4 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-16561-4 2nd. ed. Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

ISBN 3-540-11799-7 1. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-11799-7 1st. ed. Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek:

Moesta, Hasso:

Erze und Metalle – ihre Kulturgeschichte im Experiment / H. Moesta. –
2., korrigierte Aufl. – Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer, 1986.
ISBN 3-540-16561-4 (Berlin ...)
ISBN 0-387-16561-4 (New York ...)

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54, Abs. 2 UrhG, werden durch die „Verwertungsgesellschaft Wort“, München, wahrgenommen.

© Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1986
Printed in Germany.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Gesamtherstellung: Zehnersche Buchdruckerei KG, Speyer
2152/3020-543210

Nach dem Abkühlen findet man in der unverändert erscheinenden Holzkohle das Malachit als rostig-ziegelfarben aussehende Brocken von schwammiger Struktur. Man trennt die Brocken durch Blasen oder Ausschlämmen mit Wasser von der Kohle und teilt in zwei Portionen.

Unter dem Mikroskop erkennt man, daß die Brocken aus einem mehr oder weniger großen Anteil von bröseligem, oxidischem Material bestehen, das in eine schwammartige Masse eingebettet ist, die stellenweise Metallglanz zeigt. Geschmolzenes Material ist kaum zu finden.

Die reduzierten Erzbrocken lassen sich aber im Gegensatz zu denen aus Versuch 1 leicht durch Drücken mit einem Pistill oder leichtes Hämmern verformen. Sie gewinnen dabei zunehmend einen noch unreinen Metallglanz.



Abb. 6. Ungeschmolzenes Kupfer; mit Holzkohle aus Malachit bei dunkler Rotglut reduziert

Dies ist eine Beobachtung, die unsere Vorstellungen von der Entdeckung der Metallherstellung sehr erweitern kann: Es ist gar nicht nötig, Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Kupfers zu erreichen. Ein schmedbares glänzendes Material wird auch schon bei Rotglut gewonnen. Die Eigenschaften der reduzierten Brocken sind so auffällig verschieden von allen anderen damals bekannten Stoffen, daß allein dieser Unterschied ausreichen müßte, um den Menschen auf ein neues Material aufmerksam zu machen und Verarbei-

tungsversuche anzuregen. Tatsächlich sind die ältesten bekannten Kupfergegenstände (soweit nicht aus gediegenem Kupfer hergestellt) durch Hämmern geformt und stark durch Einschlüsse verunreinigt.

Von unserem Experiment her scheint es möglich und vom technischen Stand der Frühkulturen her auch plausibel, daß die früheste Kupferherstellung über reduzierte, ungeschmolzene Erzbrocken gelaufen ist. Mancher der frühen Funde könnte aus dem reduzierten Erz durch Hämmern hergestellt worden sein. Dies um so mehr, als der Guß von reinem Kupfer ohne besondere Kunstgriffe nur schlecht zu machen ist. Metallographisch sollte sich diese Vermutung prüfen lassen; eine andere Frage ist es, ob man so wertvolle Stücke einer Vermutung wegen beschädigen sollte.

Versuch 3: Umschmelzen von Kupfer

Die zurückgehaltene Portion der reduzierten Erzbrocken aus Versuch 2 wird auf einem Stück Holzkohle mit der kleinen Düse des Brenners oder mit dem Lötrohr aufgeschmolzen (Spitze des blauen Flammenkegels direkt an das Material bringen!). Man erhält einen schönen metallischen Regulus, auf dem, je nach der Reinheit des Minerals, Schlacken schwimmen. Dieser Regulus läßt sich leicht ausschmieden und von Schlacken befreien. Man achte auf die beim Hämmern spürbar zunehmende Härte des Werkstücks. Auch diese Beobachtung hat eine historische Bedeutung, auf die wir später zurückkommen.

3 Frühe Industrie

Die Entwicklung des Kupfers vom Metall für „exotische“ Schmuckstücke zum Material für spezielle Werkzeuge und Waffen setzt die Erfindung eines produktiven Schmelzverfahrens voraus. In dem ganzen riesigen Land von Ägypten über Palästina, Syrien, Anatolien, Mesopotamien und Persien bis an die Berghänge des Indus-Tales hat sich der Übergang von Childes Stufe 0 zur Stufe 1 grobge-rechnet im 4. Jahrtausend v. Chr. vollzogen.

Chalkolithische Schmelzer in Timna

Durch einen unglaublichen Glücksfall besitzen wir heute exemplarische aber genaue Kenntnisse über die Kupfer-Erzeugung in jener,

Schüssel eine kompakte runde Steineinfassung aus Sandsteinen von schätzungsweise 50 bis 60 cm Höhe. Es fand sich keine Verschmierung mit Ton oder Lehm. Einlässe für Blasebälge oder ähnliches wurden nicht gefunden, der Ofen lag aber auf der Höhe eines Hügels und war den ständigen starken Nordwinden der Gegend ausgesetzt.

Um in einem so einfachen Ofen Kupfer erschmelzen zu können, bedurfte es einer besonderen verfahrenstechnischen Erfindung der alten Hüttenmänner, nämlich der Erzeugung einer geeigneten Schlacke.

Wir wissen von der Ofenbeschickung im chalkolithischen Timna folgendes: Das gemahlene Erz wurde durch Windsichtung gereinigt. Dabei wurden in der Hauptsache Sand und leichte Silicate abgetrennt. Danach erfolgten Zuschläge von verkieseltem Holz und Hämatit aus dem gleichen Vorkommen, weiter ein Kalkzuschlag, möglicherweise aus gemahlenen Muschelschalen vom Strande des Roten Meeres.

Eisenoxid (Hämatit oder auch andere Eisenerze) gibt mit Kieselsäure und Kalk eine schwarze glasige Schlacke. Je nach Zusammensetzung schmilzt diese Schlacke schon bei weniger als 1000°C. Sie wirkt als Flußmittel für das Erzgemisch und schützt das Schmelzgut vor dem oxidierenden Angriff der Feuergase. Wir hatten also hier im 4. Jahrtausend v. Chr. trotz der einfachen Öfen bereits eine recht entwickelte metallurgische Technik vor uns. Erst die Kunst, eine gute Schlacke zu erzeugen, macht die Kupfer-Gewinnung in so einfachen Öfen möglich.

Besonders interessant ist die Verwendung eines Eisen-Erzes zur Schlackenbildung, denn hier ist die viel spätere Entdeckung des Eisens schon gleichsam vorgezeichnet. Außerdem darf man vermuten, daß die glasigen Schlacken der alten Kupferöfen auch der Ausgangspunkt für die Erfindung des Glases waren. Es lohnt daher, der Schlacke ein besonderes Experiment zu widmen.

Versuch 4: Schlacke

Wir stellen zunächst je einige Milliliter feines Pulver aus folgenden Materialien her:

Hämatit oder Limonit;

verkieseltes Holz, am besten eine Sorte, die stärker nach Holz und nicht so sehr nach Quarz aussieht;

Schulkreide als Kalkzuschlag

und sammeln die gleiche Menge weiße bis hellgraue Holz- oder Zigaretten-Asche.

Man beginnt am besten mit einer Mischung aus gleichen Volumenteilen der Pulver, feuchtet mit etwas Speichel in der offenen Handfläche an und formt Klümpchen in der Größe von ca. 3 Streichholzköpfen. Diese Klumpen erhitzt man auf Kohle oder einem Tonschälchen mit der Spitze des blauen Flammenkegels (kleine Düse). Zur Entstehung des Glases ist eine Reaktion der festen Bestandteile erforderlich, man muß also beim ersten Mal länger erhitzen als bei einer schon fertigen Schlacke. Die Mischung ist gut, wenn innerhalb von 20 Sekunden bei rötlicher Gelbglut leicht eine Schmelzkugel erzielt wird.

Zugabe von Asche senkt den Schmelzpunkt. Eisenerz und Kieselholz erhöhen ihn. Man versuche, den Eisengehalt der Schlacke möglichst hoch zu halten. Absenkung des Schmelzpunktes unter 1000°C ist nicht erforderlich. Haben wir eine gut schmelzende Zusammensetzung gefunden, können wir eine entsprechende Vorratsmischung aus den Rohmaterialien herstellen und für weitere Versuche aufbewahren.

Beim Zerschlagen einer solchen Schlackenprobe erkennt man (Mikroskop) die glasige Beschaffenheit, die schwarze Farbe von Eisensilikaten und viele Blasen als Zeichen der stattgefundenen Reaktion.

Bei den im chalkolithischen Schmelzprozeß in Timna erzielten Temperaturen war die Schlacke noch recht zähflüssig und gestattete es nicht, daß die reduzierten Kupferperlen zu einem größeren Regulus zusammenliefen. Vielmehr blieb das gewonnene Kupfer in Tropfenform in der Schlacke. Nach dem Erkalten zerschlug man die Schlacke, wie kleine Halden zerkleinerter Schlacke beweisen, und die Kupfer-Teilchen wurden ausgelesen. Größere Tropfen konnten vielleicht schon in dieser Stufe durch Schmieden weiterverarbeitet werden, der Rest des Kupfer-Granulates durchlief einen zweiten Schmelzprozeß in einem Tiegel, um größere homogene Kupfer-Mengen zu erhalten. Das in Timna erschmolzene Metall hatte nach Ausweis der Analyse einen deutlichen Schwefelgehalt:

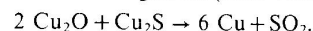
Cu 89-92 in Gewichtsprozenten
 Fe 5-10
 Pb 0,2-1,2
 S 0,01-0,1

sowie Spuren von Silber, Arsen, Antimon, Nickel und Kobalt. Die Reduktion des „oxidischen“ Anteils der Erze verläuft bei Verwendung schlackenbildender Zuschläge wie in Versuch 6 beschrieben. Eine gute Ausbeute hängt dabei sehr von guten reduzierenden Eigenschaften des Feuers ab. Bei den beschriebenen Öfen und der behaupteten starken Anfachung ist diese Eigenschaft aber nur schwer zu erreichen.

Die in manchen Lagerstätten (z.T. auch in Timna) vorkommenden Gemische von oxidischen mit Resten sulfidischer Erze ermöglichen einen weiteren chemischen Mechanismus, der die Ausbeute verbessert, die sog. „Röstreaktion“.

Das *Röstreaktionsverfahren* setzt im wesentlichen ein Gemisch von Kupfersulfid mit Kupferoxid um, wobei der im Oxid vorhandene Sauerstoff den Schwefel des Sulfids verbrennt und das elementare Metall übrigbleibt. Durch diese interne Verbrennung wird ein Teil der Prozesswärme geliefert, der Prozeß verläuft mit geringerem Energieaufwand und bedarf keiner besonderen Regelung der Zusammensetzung der Heizgase, wie sie für die einfache Reduktion des Malachits erforderlich wäre.

In Gleichungsform (stark vereinfacht):



Vom glatten Verlauf dieser Röstreaktion überzeugt der folgende Versuch:

Versuch 5: Kupfer nach dem Röstreaktionsverfahren

Nach Versuch 1 erhält man aus Malachit sehr leicht ein Gemisch von Cu_2O und CuO . Man kann daher auf die getrennte Herstellung der Oxide aus dem Malachit auch verzichten und gleich eine Mischung von Malachitpulver und etwa der gleichen Menge von fein zerriebenem Kupferglanz herstellen. Man hat dann einen gewissen Überschuß von Schwefel in der Mischung, der die direkte Verbrennung in der offenen Flamme kompensieren soll. Das Gemisch wird mit Speichel zu einem Klumpen geformt und auf Kohle oder Tonschälchen aufgeschmolzen. Man erhält einen schönen Regulus in schwarzer Schlacke von nicht umgesetztem Kupferoxid.

Das natürliche Erzgemisch von Timna hatte einen stark wechselnden Sulfid-Gehalt, daher wäre die Kupfer-Ausbeute (wie die



Abb. 7. Kupfer nach dem Röstreaktions-Verfahren von Versuch 5

Schlacke von Versuch 5 zeigt), nur klein gewesen. Hier kommen die Zuschläge für die künstliche Schlackenbildung zur Wirkung.

Versuch 6: Reduktion von Malachit mit Hilfe einer künstlichen Schlacke.

Man vermenge innig etwa gleiche Raunteile der Schlackenmischung von Versuch 4 und feingemahlenem Malachit. Mit Speichel kleine Klumpen formen wie bei früheren Versuchen und mit Spitze des blauen Flammenkegels aufschmelzen. Eine heftige Bewegung der Schmelze zeigt den Ablauf der Reaktion an. Man kann, um einen größeren Regulus zu erhalten, mehrmals neues Gemisch auf die gut durchgeschmolzene Probe geben und erneut aufschmelzen.

Am Ende des Versuches hat man eine größere schwarze Schlackenkugel, die eine oder mehrere Kupfer-Kugeln enthält. Die Identifikation gelingt nach dem Zerschlagen der Schlacke am einfachsten durch ein Aushämmern des Kupfers. Das Resultat zeigt deutlich, daß durch die Erfindung der schlacke-bildenden Zuschläge die Reduktion des Malachits auch im oxidierenden Feuer möglich wird.

Vollständig analog zur Arbeitsweise der Alten erhalten wir einen noch besseren Reaktionsverlauf und sichtbar höhere Ausbeuten, wenn wir schließlich wie in Timna ein Gemisch aus sulfidischem und oxidischem Erz einsetzen, also eine Kombination des rein thermischen Malachit-Zerfalles mit dem Röstreaktionsverfahren durchführen.

Versuch 7: Simulation des Timna-Verfahrens (s. Farbtafel 1)

Der Versuch wird in allen Einzelheiten gleich dem Versuch 6 durchgeführt. Lediglich an Stelle des reinen Malachits wird eine Mischung aus etwa gleichen Teilen Malachit und Kupferglanz (wie Versuch 5) eingesetzt.

Die Reaktion läuft sehr leicht und glatt und liefert erkennbar eine weit bessere Ausbeute.

Erst jetzt haben wir eine Verfahrenstechnik erreicht, die im 4. Jahrtausend v. Chr. bereits *industriell* im Gebrauch war. Versuch 6 hat aber auch gezeigt, daß die Kupfer-Herstellung mit einfachen Öfen nicht an die zufällig so günstigen Timna-Erze gebunden war.

Der hohe Eisen- und Schwefel-Gehalt des Timna-Kupfers ist als Folge des Schmelzverfahrens verständlich. In der Literatur wird gelegentlich vermutet, daß die frühe Kupfer-Herstellung auf der Basis rein oxidischer Erze erfolgte und erst zu einem viel späteren Zeitpunkt, nämlich zu Beginn von Childes Stufe 3, die Massenherstellung von Kupfer durch die Verarbeitung sulfidischer Erze möglich wurde. Wir haben in Timna ein Beispiel dafür, daß schon sehr früh sulfidische Erze in Mischung mit oxidischem Material verarbeitet wurden.

In Timna wurde zu allen Zeiten nur Kupfer-Halbzeug hergestellt. Fertigfabrikate fehlen völlig, ein Zeichen für eine arbeitsteilige Wirtschaft. Metall wurde als Rohmaterial in große Entfernungen gehandelt und in Werkstätten, die örtlich nichts mit dem Erzeuger zu tun hatten, weiterverarbeitet.

Die Ägypter in Timna

Nach den chalkolithischen Berg- und Hüttenmännern kehrte in Timna wieder jahrtausendlang Ruhe ein. Erst in der späten Bron-

zezeit wird der Abbau der Erze und ihre Verhüttung wieder aufgenommen. Diesmal sind es die Ägypter, die hier, weit vom Mutterland, einen regelrechten durchorganisierten Großbetrieb zur Kupfer-Gewinnung einrichten. Die chemischen Prozesse sind, da man ja das gleiche Erzlager abbaut, von denen des Chalkolithikums nicht nennenswert verschieden. Nach wie vor wird das überwiegend oxidische Erz in einem einzigen Schmelzgang zu Kupfer reduziert. Neu ist, wenigstens hier in Timna, die Verwendung des Blasebalges. Er ist zu dieser Zeit auch an anderen Stellen der damaligen Welt bekannt.

Die Öfen enthalten einen oder zwei Durchlässe in der Wandung, durch die der künstliche Wind in die Schmelzzone geblasen wird. Die damit erzielbaren höheren Temperaturen ergeben eine dünnflüssige Schlacke, in der das Kupfer auf den Boden des Ofens absinken kann. Zum Schutz der Gebläserohre dienen tönernerne Schutzmundstücke, die von nun an in praktisch allen Öfen der Welt gefunden werden.

Um einen längeren Betrieb des Ofens zu erreichen, haben offenbar die Ägypter den „Abstich“ erfunden: Über dem napfartig eingetieften Boden des Ofens, dem Herd, befindet sich ein Loch, aus dem die dünnflüssige Schlacke abfließen kann, während die schwerere Kupfer-Schmelze auf dem Ofenboden, dem Herd, verbleibt.

Die flüssige Schlacke lief in einen von Steinen eingefassten Vorplatz, den Vorherd, und erstarrte. Durch einen in der Mitte des runden Vorherds angebrachten Stein oder Tonklumpen ergab sich in der Mitte des runden Schlackenfladens ein Loch. Mit einem Haken konnte der Schlackenfladen leicht aus dem Vorherd entnommen werden. Solche Schlackenringe kamen auf Halde, sie sind später von ärmeren Nachfolgern zerschlagen und auf Kupfer-Reste abgesehen worden.

Ein Ofen der ägyptischen Epoche von Timna hat ein Fassungsvermögen von 70 bis 100 Litern. Das Gewicht einer Charge mag zwischen 200 und 400 kg gelegen haben. Rothenberg schätzt die Tagesleistung eines solchen Ofens auf 20 bis 60 kg Kupfer.

Zu den Schmelzanlagen gehörte eine größere „Infrastruktur“: Wohnhäuser, Zisternen, Befestigungen, Werkstätten, Tiegelschmelzöfen, Kohlenmeiler (archäologisch nachgewiesen mit einer Größe von 2,5 × 3,5 m) sowie Kultstätten der verschiedenen an den Arbeiten beteiligten Rassen.

fältig überwacht worden. Der folgende Versuch gibt einen Eindruck von den Schwierigkeiten, die die alpinen Hüttenleute schon um die Mitte des zweiten Jahrtausends v. Chr. meistern konnten. Wer ihn ausführt, halte sich vor Augen (vor allem bei anfänglichen Fehlschlägen), daß die archäologischen Befunde am Mitterberg die Anwendung dieses komplizierten chemischen Verfahrens zweifelsfrei nachweisen! Die mehrfache Folge von Rösten, reduzierendem und oxidierendem Schmelzen ist die damals einzige Art gewesen, Kupfer und Eisen wirkungsvoll zu trennen. Sie hat sich im Prinzip von der mittleren Bronzezeit über das Mittelalter bis in unsere Zeit unverändert erhalten.

Versuch 8: Die Verhüttung von Kupferkies

Zunächst erzeugen wir der Anschauung halber einen „Rohstein“. Ein Brocken Kupferkies von ca. 3 mm Kantenlänge wird auf Kohle mit der kleinen Düse geschmolzen. Der Kies schmilzt leicht zu einem mattschwarzen Korn. Das Korn wird zerschlagen, und man prüft sich das Aussehen der Bruchstelle gut ein. Es kommt später darauf an, den „Stein“ sicher von der glasigen schwarzen Eisenschlacke unterscheiden zu können.

Zur Herstellung des Kupfers stehen nun zwei Wege offen:

Einmal kann man zuerst das Erz zu „Stein“ schmelzen, zermahlen und dann rösten.

Zum anderen kann man sogleich mit dem Rösten des Kieses beginnen.

Der erste Weg empfiehlt sich, wenn das Erz viel taubes Gestein enthält, welches man beim ersten Steinschmelzen als Schlacke entfernen kann. (Man findet am Mitterberg Schlacken von bröseliger, stark verwitterter Konsistenz, die auf dieses Verfahren hindeuten können). Für unseren Versuch nehmen wir ein möglichst reines Erz, können also das erste Schlackenschmelzen sparen.

Man stellt zunächst einige Kubikzentimeter sehr fein zerstoßenen Kupferkies her. Portionen von 3 bis 4 Löffeln dieses Pulvers werden auf einem flachen Tonschälchen in dünner Schicht ausgebreitet und unter ständigem Umrühren mit der ca. 5 bis 8 cm entfernten Flamme erhitzt. Der Kies soll nur zum Glühen kommen, keinesfalls aber schmelzen. Stechender Schwefeldioxid-Geruch zeigt den Beginn des Röstens an. Man setzt die Röstung fort, bis Schwefeldioxid nur noch

schwach zu riechen ist (wenn man die Nase dicht über die noch heiße Probe hält). Es gilt, in diesem Schritt möglichst den an Eisen gebundenen Schwefel-Anteil zu entfernen. Im Idealfall liegt nach dem Rösten ein Gemisch von Kupfersulfid und Fe_2O_3 vor.

Da sich nur FeO mit Quarz zu einem Glasfluß verbindet, muß das Röstgut jetzt vorsichtig reduziert werden, damit das Fe_2O_3 in FeO übergeht, während das Kupfer unverändert am Schwefel gebunden bleibt. Dazu bereiten wir folgende Mischung:

3 Löffel gerösteter Kies

1 Löffel frischer Kies (um genügend Schwefel für das Kupfer zu behalten)

2 Löffel sehr fein gemahlener Sand

1 Löffel Zigarettenasche

Über das Ganze wird eine Spur Holzkohlepulver verteilt. Man mischt gut durch, formt mit Speichel einen Klumpen und schmilzt auf Kohle (kleine Düse, Spitze des blauen Kegels). Die Schmelze wird so lange flüssig gehalten, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Unter Umständen läßt sich bereits beobachten, daß sich in der Schmelze zwei verschieden gefärbte Zonen bilden.

Die noch glühende Schmelze werfen wir in ein Schälchen mit etwas Wasser. Die so abgeschreckte Perle läßt sich leicht in kleine Brocken zerstoßen (nicht pulvern!).

Unter Mikroskop oder Lupe kann man die Brocken leicht in Schlacke (schwarz, glasig) und „Stein“ (beim schnellen Arbeiten in der Nässe kupferfarbig, schwärzt sich rasch an Luft) trennen (s. Farbtabelle 2). Die Trennung von Stein und Schlacke ist dagegen sehr mühsam, wenn man statt abzuschrecken die Perle auskühlen läßt. Die Bedeutung der Wasserläufe neben den Öfen am Mitterberg wird bei diesem Vergleich offenbar.

Die Ausbeute dieses Schrittes ergibt gut 3 Löffel gepulverten „Stein“. Die Trennung von Eisen und Kupfer ist in einem einzigen Schritt nicht vollständig durchzuführen. Damit für die folgenden Schritte ausreichend Material vorhanden ist, stellt man zwei oder besser drei solcher „erster Steine“ her. Die „Steine“ werden vereinigt und fein gepulvert. Dieses Steinpulver wird in der gleichen Weise wie oben beschrieben geröstet, um weiteres Eisen ins Oxid zu überführen, wobei immer noch das Kupfer am Schwefel gebunden bleiben soll.

Für den zweiten Trennungsschritt richten wir folgende Mischung her:

bei größeren Gußstücken doch Unterschiede der Legierungszusammensetzung zwischen den zuerst und den zuletzt erstarrten Partien auftreten. Diesen Effekt nennt man „Saigern“. Er spielt sowohl für die Analyse von Fundstücken als auch für die Reinigung des Kupfers und des Bleis im Mittelalter eine wichtige Rolle.

Zur Vereinfachung denken wir uns jetzt die Schmelze so rasch abgekühlt, daß eine Änderung der Zusammensetzung vernachlässigt werden kann („Abschrecken“). Wir bewegen uns dann auf einer senkrechten Linie durch das Diagramm und erreichen das Gebiet der festen, homogenen α -Phase. Da das Gitter in seiner Struktur dem Kupfer nahezu gleicht, hat das Metall auch ähnliche Eigenschaften, es ist z. B. schmiedbar. Die eingebauten Zinn-Atome haben aber eine etwas andere Größe, daher treten Spannungen im Gitter auf, und das Metall ist härter als reines Kupfer. Beim weiteren Abkühlen kommen wir in den mit „brüchig“ gekennzeichneten Bereich. Hier existieren neben Kristallen der α -Phase solche einer anderen Struktur, nämlich mit hexagonal dichtester Packung. Diese ϵ -Phase ist spröde und bricht bei geringer Verformung. Das Metall in der ($\alpha + \epsilon$)-Phase ist nicht mehr schmiedbar. Die Umlagerung vom kubisch-flächenzentrierten Cu-Gitter zur hexagonal dichtesten Packung erfordert aber Zeit. Beim Abschrecken der Schmelze bildet sich keine ϵ -Phase aus, das Metall kann kalt gehämmert werden. Muß man dagegen für ein bestimmtes Werkstück mehrmals zwischenglühen oder heißschmieden, kann sich die ϵ -Phase in wachsendem Maße bilden, und das Material versprödet.

Will man die Versprödung vermeiden, muß man Bronze (bis höchstens 13–14% Sn) lange zwischenglühen (Einstellung der reinen α -Phase), abschrecken und dann erneut kaltschmieden.

Andererseits kann man durch Glühen und langsames Abkühlen einem fertigen Werkstück eine größere Härte verleihen, wenn man die Versprödung in Kauf nimmt.

Man sieht, daß die Zinnbronze eine recht komplizierte Verarbeitung verlangt, die sicher nur langsam erlernt und nicht überall gemeistert wurde.

Viel einfacher ist die Arsenbronze zu bearbeiten. Bis zu einem Gehalt von ca. 6% Arsen existiert unterhalb der Erstarrungstemperatur nur eine einheitliche α -Phase. Man kann also so oft und so lange schmieden und glühen wie für die Formgebung erforderlich, ohne daß das Material unbrauchbar wird.

Vergleicht man die beiden Metalle also hinsichtlich ihrer Bearbeitungsmöglichkeit, kann es nicht verwundern, daß man bei Arsenbronze wie bei Kupfer viele Schmiedestücke findet und daß bei Zinnbronze der Guß mit allen Möglichkeiten komplizierter Formgebung überwiegt.

Ein schönes Beispiel bronzezeitlicher Gießkunst zeigt Abb. 15. Es ist ein Absatzbeil mit seitlichen Ösen (sog. „iberischer Typ“) mit

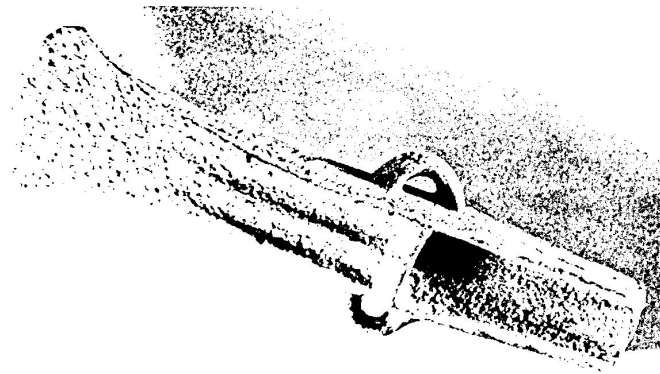


Abb. 15. Absatz-Beil mit seitlichen Ösen, „iberischer Typ“, 20% Zinn, aus der Normandie (nach Maréchal)

dem ziemlich extremen Zinn-Gehalt von 20%. Bei der Legierung dieses Beiles hat sich sicher auch schon die Schmelzpunktniedrigung durch den Zinn-Gehalt günstig auf die Herstellung ausgewirkt, die erst ab etwa 10% merkliche Beträge erreicht.

Schmelzpunkte von Cu-Sn-Legierungen

Cu	Cu + 8% Sn	Cu + 13% Sn
1085°C	1000°C	830°C

Die hohe Giftigkeit des Arsen-Rauches mit der sicher auffallenden Kurzlebigkeit der Hüttenleute hat wahrscheinlich den Ausschlag zum Erfolg der Zinnbronze gegeben, für den sich sonst kein überzeugender Grund erkennen läßt. Auch das im Vergleich zu den Arsen-Erzen recht seltene Vorkommen von Zinn-Erzen sollte die Einführung der Zinnbronze eher behindert als gefördert haben.

Versuch 9: Bronze aus Erzen

Man stelle eine Mischung aus

20 Teilen Malachit-Pulver

5 Teilen Cassiterit und

5 Teilen Holzkohle

her und verreise sehr gründlich. Hat man einen Cassiterit mit viel Gangart, kann man diesen vorher pulvern und ausschlämmen. Es ist aber nicht nötig, die Gangart restlos zu entfernen.

Von obiger Mischung nimmt man nun etwa 3 Löffel und mischt sie mit dem gleichen Volumen (etwas mehr schadet nicht) der Schlackenmischung aus Versuch 4. (Ein Gemenge von sehr feinem (!) Sand mit etwa dem halben Volumen Limonit oder Hämatit als Flußmittel und Zigarettenasche tut den gleichen Dienst, die Kalkzugabe ist nicht notwendig.) Aus diesem Gemenge formt man in der bereits geübten Weise einen Klumpen und schmilzt am besten auf Holzkohle zu einem Korn. Nach dem Zerschlagen des Kornes findet man eine Anzahl kleiner metallischer Reguli, die die verschiedensten Farben von kupfer-farbig über die gewohnte Farbe der Bronze bis zu silbrigen Farbtönen aufweisen (Mikroskop!).

Hier zeigt sich deutlich, wie stark die Zusammensetzung der erschmolzenen Bronze vom Zufall abhängt.

Vom wichtigen Unterschied des neuen Metalles zum Kupfer kann man sich ebenfalls überzeugen. Ließen sich die früher erzielten Kupfer-Reguli mit dem Pistill ohne weiteres breitdrücken, so setzen die kleinen Bronzekugeln der Verformung einen erheblichen Widerstand entgegen. Wendet man große Kraft auf oder schlägt mit einem Hammer, kann man beobachten, daß manche der Bronzekugeln, vor allem jene mit silbriger Farbe, spröde zerbrechen.

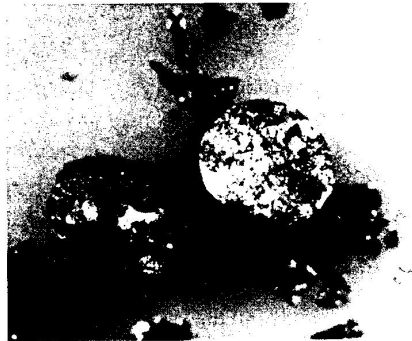


Abb. 16. Aus Cassiterit und Malachit in der Schlacke erschmolzene Bronze

Will man nicht nur mikroskopisch kleine Bronzeteilchen erhalten, sondern einen einheitlichen, größeren Regulus, wiederholt man den Versuch, pulvert beide Schmelzproben und schlämmt die Schlacken ab. Die so erzielte Bronzemenge kann man mit der Schlackenmischung von Versuch 4 oder mit etwas Soda oder mit einem modernen Flußmittel für Hartlot zu einem größeren Regulus schmelzen. Dieser hat jetzt eine zwar einheitliche Zusammensetzung, die aber als solche immer noch stark vom Zufall abhängt.

Die Mengenangabe für den Cassiterit war anfangs so hoch gewählt, daß die Versprödung des Metalles bei hohen Zinn-Gehalten deutlich wurde. Man kann den Versuch auch so fortsetzen, daß man der Ausgangsmischung mehr und mehr Malachit zusetzt. Man kann dann in mehreren Schmelzprozessen sehr schön beobachten, wie die bekannte Bronzefarbe häufiger auftritt und der Anteil der bei Verformung brechenden Metallkörner kleiner wird.

An diese Versuche kann man eine Spekulation knüpfen: Wir wissen aus den Timna-Funden, daß den alten Metallurgen die Wirkung eines „schwarzen, schweren Steines“, nämlich des Hämatits, als Flußmittel bekannt war. Wo dieses Mineral nicht anstand, wie etwa in einer Seife von Kupfer-Erz, mußte man einen geeigneten „schwarzen, schweren Stein“ suchen. Cassiterit, besonders in Seifen, kann man ohne weiteres für einen solchen „schwarzen, schweren Stein“ nehmen. Vielleicht war eine solche, dem damaligen Kenntnisstand unvermeidbare Verwechslung hier und da der Grund, daß aus einem bekannten Verfahren ein Metall resultierte, dessen auffallend unterschiedliches Verhalten zum erwarteten Kupfer Anlaß zu einer gewollten neuen Produktion gab.

Nach Ausweis der geschichtlichen Daten hat es ziemlich lange gedauert, bis man erkannte, daß der „schwarze, schwere Stein“ auch, für sich allein geschmolzen, ein neues Metall ergab.

Versuch 10: Zinn aus Cassiterit

Ungefähr die gleichen Mengen Cassiterit, Holzkohle und Schlackenmischung werden zusammengeschmolzen. Man erhält ohne weiteres schöne Reguli von Zinn, die man aufgrund ihrer Farbe, ihrer leichten Schmelzbarkeit und ihrer Weichheit als Zinn identifiziert. Ohne Zu-

satz der Schlackenmischung gelingt es fast nie, in der offenen oxidierenden Flamme Cassiterit zu reduzieren. Unsere Timna-Schlacke erweist sich also als ein recht universell verwendbares „Reagenz“.

Um 1450 v.Chr. ließ der Wesir des großen Thutmosis III., Rehkmirê, sein künftiges Grab mit ausführlichen Darstellungen seines Berufes schmücken. Der Wesir war offenbar der oberste Fachmann für Technik und Handwerk. Darstellungen vieler Gewerbe verzieren sein Grab: Gerber, Seiler, Zimmerer, Tischler und eben Metallarbeiter (Abb. 17). Die Abbildung zeigt einen Ofen mit einem Tiegel.

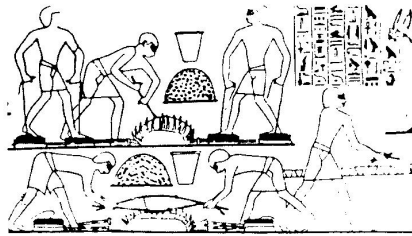


Abb. 17. Ägyptische Schmelzwerkstatt um 1450 v.Chr. aus dem Grab des Rehkmirê. Offener Herd, fußgetretene Blasebälge und Ausgießen der Barren (nach Newberry)

Vier Arbeiter treten Blasebälge mit den Füßen herunter. Das Ansaugen der Luft durch Anheben der Oberseite des Balges geschieht über Schnüre mit den Händen. Die Tiegel werden mit zwei biegsamen langen Stangen vom Feuer gehoben, und ganz rechts im Bild wird das Metall offensichtlich in Formen (Barren?) gegossen. An einer anderen Stelle des gleichen Grabes verkündet eine Inschrift:

„Man bringt asiatisches Kupfer, welches Seine Majestät siegreich aus dem syrischen Hügelland davontrug, um Türen für den Schrein des Amon in Karnak zu gießen.“

(Gekürzt aus der engl. Übersetzung bei Wainwright.)

Zu diesem Text gehört eine Abbildung, auf der Arbeiter an ihrer Form erkennbare Kupferbarren tragen, gefolgt von anderen, die in

Körben kleine Barren aus einem anderen Material herbeibringen.

Genauer über das Schmelzen von Bronze aus Metallen erfahren wir aus einem etwas späteren Bild (Abb. 18) aus dem „Grab der beiden Bildhauer“, ebenfalls aus Theben, aus der Zeit Amenhoteps III. (ca. 1385–1370 v.Chr.).

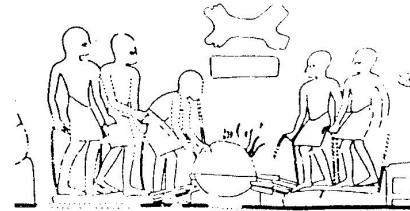


Abb. 18. Bronzeschmelzen nach einer Abbildung aus dem „Grab der beiden Bildhauer“ bei Theben, ca. 1380 v. Chr. Über der Feuerstelle ist ein Ochsenhaut-Barren als Symbol für Kupfer und ein rechteckiger, im Original blaugrauer Metallbarren zu sehen, der als Zinn gedeutet wird (nach Wainwright)

Dieses Bild zeigt über dem Schmelzofen zwei Metallbarren. Der obere in Rot ist ein sogenannter Ochsenhaut-Barren, eine typische Handelsform der damaligen Zeit für Kupfer. Darunter befindet sich ein zweiter, mit grauer Farbe kenntlich gemachter Zinn-Barren.

Bilder und Inschriften beweisen,

daß Bronze aus Metallen erschmolzen wurde,

daß diese Kunst (und die Metalle) aus Syrien kam und

daß diese Technik schon vor 1450 v.Chr. geübt wurde.

Wir wollen uns den Fortschritt der Metallurgie, der in den vorangegangenen Bildern dargestellt ist, experimentell verdeutlichen.

Versuch 11: Bronzeschmelzen aus Metallen – Die Grenze der Schmiedbarkeit.

Die Bilder zeigen, daß die Legierung in Tiegeln hergestellt wurde. Wir verwenden daher jetzt den in der Grundanleitung beschriebenen Tiegelofen und die schon in Versuch 2 benützten kleinen Tontiegel.

Kupfer nimmt man am besten in Form eines massiven, blanken Kupferdrahtes von etwa 1 mm Durchmesser (keine Litze). Zinn ist am einfachsten als „Lötzinn“ zugänglich. Dieses Material ist aber eine Blei-Legierung. Man kann es durchaus für unsere Versuche verwenden, ohne daß die zu demonstrierenden Fakten darunter leiden. Befriedigender ist es aber, reines Zinn zu verwenden oder gar Zinn aus Versuch 9. Um die Dosierung des Zinns einigermaßen sicher zu gestalten, hämmere man das Material zu einem Draht, der möglichst den gleichen Durchmesser wie der verwendete Kupferdraht hat. Füllt man den Tiegel etwa zur Hälfte mit rund 0,5 cm langen Stücken des Kupferdrahtes und versucht, im Ofen eine Kupfer-Schmelze herzustellen, wird man beobachten, daß das Kupfer nicht richtig aufschmilzt. Eine Inspektion des Tiegels zeigt, daß die Drahtstücke von einer dicken Oxid-Haut umgeben sind, die das Zusammenlaufen des Metalls behindert. Man benötigt also, besonders wegen der Kleinheit unserer Proben, ein Flußmittel. Um stilecht im Sinne unserer Frühzeit zu bleiben, kann als Flußmittel die Timna-Schlacke von Versuch 4 mit Vorteil verwendet werden. Als Desoxidationsmittel bietet sich Kohlepulver an. Wir stellen also folgende Chargen her:

1. Ein bis zwei Meßlöffel Schlackenmischung von Versuch 4 kommen auf den Boden des Tiegels.
2. Auf diese Unterlage kommt soviel von höchstens 1 Millimeter (!) langen Drahtstücken, daß der Tiegel bis ca. 3 mm unter den Rand gefüllt ist.
3. Über die Kupferstücke werden 1 bis 2 Löffel Holzkohlepulver eingefüllt und durch Aufstoßen des Tiegels auf dem Tisch in das Kupfer verteilt.
4. Den oberen Abschluß der Charge bildet so viel Schlackenmischung, daß der Tiegel auch nach Festdrücken der Beschickung vollständig gefüllt ist.

Die Füllung schmilzt nun leicht und glatt in unserem Ofen innerhalb etwa 5 Minuten. Zweckmäßig entfernt man jetzt kurz die Flamme, legt den Tiegel durch Abheben einiger Scheiben des Ofens frei und füllt etwas Kohle und Schlackenmischung nach. Man baut den Ofen wieder auf und heizt nochmals 5 bis 10 Minuten. Anschließend öffnet man den Ofen, nimmt den Tiegel heraus und zerschlägt ihn auf einer Eisenplatte. Das Kupfer ist zu einem unregelmäßigen Klumpen mit evtl. größeren Blasen zusammengeschmolzen. Das illustriert zunächst einmal die früheren Behauptungen über die schlechte Gießbarkeit rei-

nen Kupfers. Für die folgenden Versuche stellen wir zwei solcher Kupfer-Fladen her.

Nun stellen wir eine Bronze her, indem wir in einem neuen Tiegel die gleiche Beschickung einbringen wie oben, aber dem Kupfer etwa $\frac{1}{20}$ seiner Menge von dem vorbereiteten Zinn zugeben. Wir befinden uns mit dieser Legierung weit links auf dem Zustandsdiagramm und erwarten eine schmiedbare Bronze. Nach dem Zerschlagen des Tiegels liegt ein gut verlaufener Regulus von schöner, ins goldene spielender Farbe vor. Das Zinn hat die Gießbarkeit des Kupfers erheblich verbessert, ohne daß der Schmelzpunkt (s. Tabelle) nennenswert herabgesetzt worden wäre.

Als dritten Ansatz bereiten wir, genau dem bisherigen Verfahren folgend, eine Bronze mit mehr als $\frac{1}{2}$ Zinn-Anteil.

Um uns von den mechanischen Eigenschaften der Bronzen ein anschauliches Bild zu machen, schmieden wir die drei Metalle. Zunächst das Kupfer: Einige Hammerschläge verringern die Dicke des Fladens auf etwa die Hälfte seiner Anfangsdicke. Dann stellt man den breiten Fladen mit einer Pinzette auf die Schmalseite und hämmert die Probe zu einem kleinen Barren von annähernd quadratischem Querschnitt. Wir beobachten, daß sich diese Verformung ohne jede Schwierigkeit durchführen läßt und daß das Metall zwar etwas härter wird, aber keine Risse zeigt.

Von der Zunahme der Härte können wir uns dadurch überzeugen, daß wir mit dem gehämmerten Fladen den ungehämmerten anritzen können.

Beim Hämmern der Bronze mit dem geringen Zinn-Gehalt beobachten wir schon bei den ersten Schlägen einen wachsenden Widerstand. Wir müssen daher, spätestens vor dem Aufstellen der Probe (um den Barren zu formen), einmal zwischenglühen. Dies geschieht in der offenen Flamme (kleine Düse) ca. 1 min bei eben erkennbarer Rotglut (ca. 600-650°C) und langsamem Abkühlen. Die Platte läßt sich jetzt, wie vorhin beim Kupfer, zu einem Barren von quadratischem Querschnitt hämmern, wobei man wieder die Härtung des Materials deutlich spürt. Dieser Barren ritzt deutlich den Kupfer-Barren. Härte und Schmiedbarkeit einer Bronze mit niedrigem Zinn-Gehalt sind deutlich erkennbar geworden.

Versuchen wir jetzt, die Probe mit dem höheren Zinn-Gehalt so zu verformen wie die vorhergehenden Proben, müssen wir mindestens ein zweites Mal zwischenglühen. Wenn wir dabei absichtlich wieder ganz

langsam abkühlen, zerbricht der Fladen lange bevor eine Barrenform erreicht ist. Es hat sich ein erheblicher Teil der ϵ -Bronze gebildet. Bronzen mit hohem Zinn-Gehalt sind spröde, sie lassen sich nur durch Gießen in anspruchsvollere Formen bringen. Sie sind aber sehr hart, eine Bruchkante ritzt die anderen Proben mit Leichtigkeit. Schreckt man die Probe nach dem Zwischenglühen ab, statt langsam auskühlen zu lassen, kann man je nach Zinn-Gehalt die Versprödung etwas hinausschieben. Risse im Schmiedestück zeigen aber auch hier bald an, daß die Grenze der Schmiedbarkeit überschritten ist.

3 Kunstgießerei und Massenguß

Die Kunst des Metallgießens geht mit Sicherheit auf das 4. Jahrtausend v. Chr. zurück. Offene, in Stein geritzte oder geschnittene Formen sind technologisch die primitivste Möglichkeit, Formstücke zu gießen.

Die überwiegende Zahl der Kupferbeile scheint in solchen Formen gegossen worden zu sein. Als Material fanden vorwiegend Sandstein, Steatit und Schiefer Verwendung.

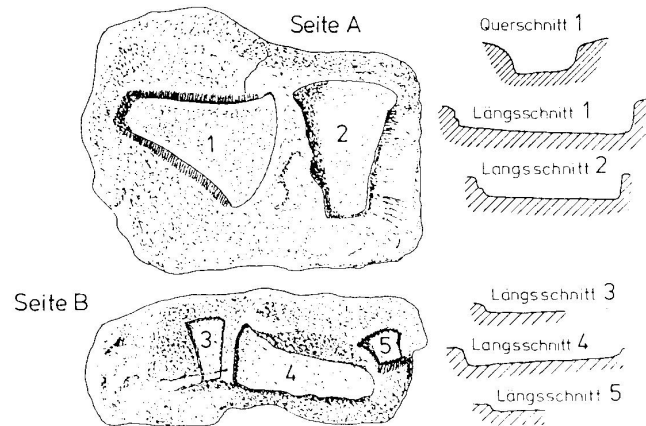


Abb. 19. In Stein geschnittene Mehrfach-Gußform der frühen Bronzezeit in England (nach Tylecote)

Die frühe Bronzezeit kannte bereits Mehrfachformen, wie sie Abb. 19 zeigt.

Sehr früh ist die Technik der „verlorenen Form“ oder auch „Wachsausschmelztechnik“ belegt. Die Braidwoodschen Figurinen aus Syrien sind auf 3100–2800 v. Chr. datiert, in Sumer scheint diese Technik noch früher bekannt gewesen zu sein. Sie hat sich früh über die Küsten des Mittelmeeres verbreitet und noch in unserer „Neuzeit“ bei den Ife und Benin in Afrika eine archaische Spätblüte erlebt. Sie wird neuerdings wieder mit dem kostenlosen Messingmaterial der Patronenhülsen ausgeübt, die nicht nur der weiße Mann gelegentlich vom Himmel fallen läßt.

Auch die modernste Technik verwendet das Verfahren, um komplizierte Teile aus Edelstahl und Sonderlegierungen herzustellen. Eine Gießtechnik, die rund 6000 Jahre alt und immer noch in Gebrauch ist, lohnt auf jeden Fall ein Experiment.

Versuch 12: Bronzeuß im Wachsausschmelzverfahren

Da wir in unserem Ofen nur kleine Metallmengen schmelzen können und bei kleinen Mengen die unvermeidliche Oxidation sehr stört, wollen wir ein pfiffiges Verfahren anwenden, das P. Fuchs bei Afrikanern beobachtet und beschrieben hat.

Wir formen je nach persönlicher Fertigkeit eine kleine Figur aus Bienenwachs. Gibt man etwas Kolophonium zu dem Wachs, haften die folgenden Überzüge etwas besser. Die Figur sollte nicht mehr Volumen haben als die Bronzebarren aus Versuch 11. An einem Ende formt man einen Kegel an, der später den Gußtrichter bilden soll. Der große Durchmesser des Kegels sollte etwa den Innendurchmesser unserer Schmelztiegel erreichen. Dieses Wachsmodell spießt man mit der Trichterseite auf einen heißen Draht als bequeme Handhabe für die nächsten Arbeitsgänge.

Als erstes wälzt man nun das Modell in feinem Holzkohlepulver und bläst die nicht haftende Kohle weg. Aus Ton bereitet man dann einen sehr dünnen Brei und überzieht damit das Modell in dünner Schicht. Man muß darauf achten, daß der Schlamm keine Blasen behält und in alle Feinheiten eindringt. Diesen ersten Überzug läßt man über Nacht trocknen. Auf die trockene erste Schicht trägt man eine zweite auf und, nach gutem Trocknen, noch eine dritte, dickere Schicht.

Ist alles gut trocken, umknetet man das Modell mit weichplastisch an-

geteigtem Ton, den man zweckmäßig mit etwa $\frac{1}{20}$ Kohlepulver vermischt hat. Dieses „Abmagern“ des Tones läßt beim späteren Brennen mikroskopische Poren entstehen, die einen gewissen Gasaustausch beim Gießen gestatten. An der dem Trichter abgewandten Seite des Modells formt man bei diesem letzten Tonauftrag eine kräftige „Nase“, damit man später einen guten Halt für die Pinzette hat.

Nun läßt man einige Tage gut trocknen und erhitzt dann das ganze sehr vorsichtig mit der Trichteröffnung nach unten. Wenn alles Wachs ausgelaufen ist, steigert man durch vorsichtiges Berühren mit der Flamme ganz langsam die Temperatur bis auf gute Rotglut und erhält diese ca. 5 min lang. Wir haben nun eine festgebrannte hohle Tonform, in die man schon Metall eingießen könnte (Krümel und Unebenheiten des Randes vorher beseitigen).

Nun aber zum eigentlichen Trick des Versuches: Wir nehmen einen unserer kleinen Schmelztiegel und füllen ihn mit reichlich kleingeschnittenem Kupferdraht (wie Versuch 11, aber ohne Schlacke); darauf legen wir soviel Lötzinn (ohne Flußmittel!), daß sich eine 20–30%ige Bronze ergibt. Der Bleigehalt des Lötzinns verbessert die Gießbarkeit der Bronze noch weiter. Dies war übrigens in der späteren Bronzezeit auch schon bekannt, wie die steigenden Blei-Gehalte von Gußstücken aus England deutlich zeigen. Auf die offene Seite des gefüllten Tiegels wird nun die offene Seite der gebrannten Form aufgesetzt und beide Teile mit einem Wulst aus recht nassem Ton dicht verbunden. Nach sehr gründlichem Trocknen dieser Verbindung können wir zum Guß schreiten. Die Form kommt mit dem Tiegel nach unten in den Ofen. Man legt so viele Schamotteplatten auf, daß auch die obere Nase der Form noch verschwindet.

Jetzt wird der Ofen vorsichtig angeheizt. Platzt dabei Ton von der Form ab, so muß man unterbrechen und die undichte Stelle neu mit Ton verschmieren und trocknen lassen.

Bei genügend langsamem Erhitzen können entstehende Gase durch mikroskopische Risse und Poren entweichen, und das Metall schmilzt ohne nennenswerte Oxid-Bildung. Letzteres wäre nach einer anderen Technik ohne Flußmittelzusatz nicht zu erreichen.

Da wir nicht in den Tiegel sehen können, müssen wir den Zeitpunkt, zu dem alles Metall aufgeschmolzen ist, zu erraten versuchen. Hilfreich ist dabei, die Form mit der Pinzette an der oberen Nase zu fassen und gelegentlich leicht zu schütteln. Dabei spürt man unter Umständen, daß der Tiegelinhalt flüssig geworden ist. Glauben wir, daß das

Metall geschmolzen ist, warten wir noch ein oder zwei Minuten und stellen dann die Form mit der Pinzette im Ofen rasch auf den Kopf und löschen die Flamme.

Nach dem Auskühlen zerschlägt man die Form und findet, wenn alles richtig gelaufen ist, einen getreuen Abguß des Modelles auf einem Gußzapfen vor.

Macht ein bestimmtes Modell dadurch Schwierigkeiten, daß sich immer an der gleichen Stelle Blasen bilden, muß man die Formgebung des Modelles so ändern, daß diese Blasen in der Gießstellung nach oben entweichen können.

Für die Massenproduktion der späten Bronzezeit waren weder die offenen Steinformen noch das umständliche Wachsaußschmelzverfahren geeignet.

Die Wende brachte die Erfindung der „geteilten Tonform“, die im Laufe der mittleren Bronzezeit gemacht wurde. Sie ist in England archäologisch vorzüglich dokumentiert (Tylecote). Man bettet dazu ein Modell, z. B. aus Holz, zur Hälfte in Ton ein und versieht den Rand dieser halben Form mit einigen Löchern. Nach dem Trocknen dieser Hälfte deckt man den Rest des Modells mit Ton ab und erhält eine zweiteilige Form, die man noch von Hand mit Gußzapfen und Entlüftungskanälen versieht. So kann man von einem einzigen Modell mit relativ geringem Arbeitsaufwand viele Formen herstellen. Für lange Gegenstände wie Schwerter und Rapiere stützte man die zerbrechliche Tonform durch eine äußere Hülle aus Holz. Hohle Gegenstände goß man, indem man in die geteilte Form einen Kern einfügte. Teilfugen, Gußzapfen und Oberflächenfehler der inneren Formflächen verlangten zweifellos erhebliche Nacharbeit. Die Nacharbeit zu sparen, die ja geschickte Spezialarbeiter erforderte, war vermutlich das Ziel einer besonderen aufwendigen und kunstreichen Formtechnik, die allen modernen Vorstellungen einer hochwertigen Arbeitsvorbereitung durchaus Genüge tut. Es mutet seltsam an, daß schon in der späten Bronzezeit Rationalisierung die Grundlage für eine Masseproduktion auf hohem Qualitätsstandard gewesen ist.

Das neue Verfahren ist eine technische Weiterentwicklung des alten Wachsaußschmelzverfahrens mit dem Ziel, zunächst hochwertige Modelle von einem Muttermodell in großer Zahl herzustellen. Dazu

von Sevilla. In der Mina Teuler wurde in einem Schacht ein Knochenstück gefunden, das ganz von grünen Kupfersalzen durchzogen war. Die genauere Untersuchung ergab, daß es sich um den gebrannten Backenzahn eines Kalbes handelte. Diesen Zahn hatte man offenbar in einer Mischung eines kupfer-verdächtigen Gesteins mit einer schwachen Säure (Essig, Urin?) längere Zeit gelagert. Enthält das Gestein Kupfer, besonders Malachit, so schlägt sich auf dem Zahnbein basisches Kupferphosphat als schöner smaragd- bis türkisgrüner Überzug nieder. Quiring sieht hier eine vorgeschichtliche Analysenmethode um Kupfer vor allem auch in grünlich gefärbtem Nebengestein zu erkennen.

Dieses Analysenverfahren soll uns einen Versuch wert sein:

Versuch 13: Kupfernachweis mit dem Kälberzahn

Wir beschaffen uns einen Backenzahn vom Rind. (Da Kälber vielerorts nicht mehr geschlachtet, sondern ohne Köpfe importiert werden, kann die Beschaffung eines Kälberzahnes ein Abenteuer werden.) Diesen Zahn brennen wir entweder im Grillfeuer oder mit unserem Brenner (im Freien!), bis möglichst aller Kohlenstoff verbrannt ist. Den weißen Zahn bzw. einige Bruchstücke davon legen wir in ein Glas zusammen mit etwas gepulverten Malachit und übergießen mit gewöhnlichem Haushaltssessig. Bereits nach zwei Tagen sieht man die unverkennbare schöne Grünfärbung (s. Farbtafel 3).

Es sei noch bemerkt, daß diese Grünfärbung auch an Menschenknochen auftritt und so an vorgeschichtlichen Skeletten erkannt werden kann, wo der Tote bei der Grablegung Bronze- oder Kupferschmuck getragen hat.

Eine bedeutende Rolle in der Geschichte der Metalle spielt König Hiram von Tyros. Er ist der vielseitige Handelspartner König Salomos. Er liefert Zedern auf dem Seeweg, rüstet Expeditionen für Salomo nach dem geheimnisvollen Goldland Ophir aus und stellt hervorragende Metallurgen und Handwerker zur Verfügung.

Es ist reizvoll, die Bibel einmal mit dem Auge des Technikers und Seemanns zu lesen. In Könige 1, 5, 15–25 finden sich Angaben über den Vertrag Salomos mit Hiram über die Floßschiffahrt, Hochseeschiffahrt nach Ophir in 9, 26–28 und die Tarsis-Schiffe (Spanienfahrer?) werden in 10–22 erwähnt.

Der Guß der Tempelgeräte findet sich im ersten Buch der Könige 7, 13–47. Zwei Säulen, ca. 9 m hoch mit 2 m Durchmesser hohlgegossen mit 8–10 cm Wandstärke und das „Meer“, ein Becken von etwa 5 m Durchmesser und einem Inhalt von zweitausend Eimern (20 m³), sind die Hauptstücke die Salomo von Hiram Fachmann, selbst Hiram geheißen, in Kupfer (oder Bronze) gießen läßt.

Wenn die Säulen tatsächlich in einem Stück gegossen worden sind, und der sehr genaue Text läßt daran eigentlich keinen Zweifel, so bedeutet das, daß man 900 Jahre v. Chr. Gußstücke von etwa 60 Tonnen Gewicht herstellen konnte, was selbst heute noch als ansehnliche Leistung gelten dürfte.

Mehrfach wird betont, daß ganz ungeheure Mengen Metall tatsächlich verwendet und später auch von Nebukadnezar zerschlagen und geraubt wurden (Jeremia 52, 17–23).

In den folgenden Jahrhunderten treten die Etrusker und die Griechen als Bronzekünstler in Erscheinung. Die ersteren treiben in den Küstenbergen der Toskana z. B. bei Massa Maritima Kupfer- und Eisenbergbau. Sie entwickeln den Kunstguß und die Blecharbeit zu



Abb. 21. Die Vase von Vix

höchster Blüte und regen die Nachbarn jenseits der Alpen, die Kelten, zur Erschaffung wunderschöner Dinge an (Beispiel: die Schnabelkanne von Dürenberg, Museum Hallein, s. Farbtafel 4).

Die Griechen leisten schier Unglaubliches im Bronzeuß. Man denke an die zahllosen überlebensgroßen Bronzestatuen von Göttern und Menschen, die seit dem 5. Jh. v. Chr. entstanden und von denen man bis in unsere Zeit immer wieder neue Stücke gefunden hat.

Einen Höhepunkt griechischer Treibarbeit stellt die Vase von Vix (Museum in Chatillon-sur-Seine) dar (Abb. 21). Es handelt sich um einen Krater, ein Mischgefäß für Wein aus Bronzeblech ohne Näten oder Nähte getrieben mit angefügtem Rand und Henkeln. Der Körper des Kraters ist aus einem einzigen Bronzeblech von über 3 m² und einer mittleren Dicke von 1,2 mm getrieben. Die Bronze enthält 8% Zinn und mußte daher für die grobe Verformung öfter zwischengeglüht werden. Die Höhe des Gefäßes beträgt 1,64 m, sein Inhalt rund 1100 Liter bei einem Gewicht von 208 kg. Das Stück wurde in Griechenland etwa 500 v. Chr. hergestellt und wahrscheinlich über Massilia (Marseille) nach Vix verhandelt. Es zählt zu den größten bekannten Metallgefäßen des Altertums. Der Anblick dieses Gefäßes ist überwältigend und lohnt auf jeden Fall den Abstecher bei einer Urlaubsreise (R. N. 71, halbwegs zwischen Troyes und Dijon).

Die Römer, als Volk der Eisenzeit, kamen wohl einfach zu spät, um zur technischen Entwicklung der Bronze noch wesentliches beizutragen. Sie beherrschten die Technik ihrer Vorgänger in allen Einzelheiten und ließen ihr eigentliches Talent, die Organisation, sich in ihrem immer größer werdenden Reich voll auswirken.

Auf ihren gewaltigen Bergbau werden wir noch beim Gold zu sprechen kommen. Selbst in Timna nahm die Legion Cyrenaika den Kupferbergbau wieder auf und auch in Deutschland wurde Kupfererz gegraben und verarbeitet.

Zwei alte Grubenbaue sind hier dem Besucher zugänglich. Ein mittelalterliches Kupferbergwerk bei Fischbach/Nahe (eine Eisenbahnstation vor Idar-Oberstein) enthält vom mittelalterlichen Bergbau angeschnittene kleine Gänge und Stollen, die nach Wild möglicherweise römischen oder sogar früheren Ursprungs sind.

Ein eindeutig römisches Bergwerk (Conrad) ist in St. Barbara bei Wallerfangen (an der BAB 620 Saarbrücken-Dillingen) von den

Saarbergwerken wieder begehbar gemacht bzw. wie der Bergmann sagt „aufgewältigt“ worden. (Schlüssel beim Ortsvorsteher in St. Barbara). Dieses Bergwerk steht im Voltzien-Sandstein, einer Trias-Formation, die bis weit nach Lothringen hin Einsprengungen von Malachit und dem herrlich blauen Azurit enthält. Letzterer ist in dem alten römischen Bergwerk bis in die Neuzeit als Farbpigment abgebaut worden. Aus diesem Vorkommen soll Leonardo da Vinci sein Blau bezogen haben. Der grüne Himmel der Mona Lisa ist möglicherweise durch Wasseraufnahme des Azurits entstanden, der sich zu Malachit umgewandelt hat.

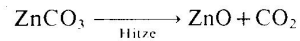
5 Messing

Messing, das geschmeidigste, schönste und am weitesten verbreitete Ziermetall besteht aus Kupfer mit 5–45% Zink.

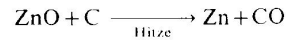
Sein Name rührt vielleicht von *Μοσσύνιοις χαλκο* her, dem Erz oder Kupfer der Mossynoiken. Diese waren ein Völkerstamm im Nordosten Kleinasien. Die Erfindung des Messings wird auch den Persern zugeschrieben. Um die Zeitenwende taucht das Metall in Rom auf. Sein schönes goldenes Aussehen bringt den auch in Gelddingen einflussreichen Kaiser Nero (Kaiser von 54–68 n. Chr.) auf die Idee, Münzen aus Messing zu prägen. Offensichtlich wurde Messing damals importiert, denn Plinius d. Ä. (24–79 n. Chr.) schreibt, dieses Metall komme „aus einem Erz, das keiner kennt“. Andererseits soll es in den Gruben der Lavinia, die in den savoyischen Alpen gelegen haben, gefunden worden sein. Ferner erwähnt Plinius, daß in den germanischen Provinzen Galmei ($ZnCO_3$), also ein wichtiges Zinkerz gefunden wurde. Fest steht, daß die Römer bis etwa 150 n. Chr. in den Gebirgen zwischen Maas und Rur Galmei abbauten und verfrachteten. Ab etwa 150 n. Chr. wird dann auch in der Eifel Messing aus Kupfer und Galmei hergestellt. Metallisches Zink stellte erst Emerson 1781 dar, bis dahin wurde Messing stets durch die eigentümliche Reaktion dargestellt, die wir am besten in einem Versuch kennenlernen.

Nach neuesten Berichten könnte in Indien schon um die Zeitwende metallisches Zink hergestellt worden sein (Sarah Bunney in New Scientist 1983, S. 738).

Nach der Beziehung



und



entsteht metallisches, aber im Ofen leichtflüchtiges und mit Luft sofort wieder zu ZnO verbrennendes Zink.

Läßt man diese Reaktion in einem luftdichten Tiegel in Gegenwart von Kupfer ablaufen, kann man eine Legierung aus den Metallen Kupfer und Zink erhalten, ohne jemals Zinkmetall in der Hand gehabt zu haben.

Versuch 14: Messing

Wir bereiten einige Tontiegel wie in der Grundanleitung zu, aber von etwa 20 mm Höhe. Die große Höhe ist für den luftdichten Abschluß notwendig. Diese Tiegel werden gebrannt und einige Exemplare ausgesucht, die besonders frei von Falten und Rissen sind.

Zunächst glüht man einige Portionen fein gemahlener Galmei oder auch Zinkoxid (aus der Apotheke) ca. 2 min aus. Nach dem Abkühlen mischt man 2 Teile (Schüttvolumen) feingepulverte Holzkohle mit 1 Teil Galmei oder Zinkoxid. Dieser große Überschuß an Kohle ist erforderlich, um unter allen Umständen während der Reaktion reduzierende Bedingungen zu garantieren.

In einen guten Tiegel füllt man soviel von der Mischung, daß nach gründlichem Feststampfen eine Bodenschicht von ca. 3 mm Höhe vorliegt. Darauf legt man eine Lage von Kupferdraht in kurzen Stücken. Das Kupfer wird wieder mit einer ca. 3 mm hohen Schicht der Galmei-Kohle-Mischung überdeckt und festgestampft. Nun kommt der eigentliche Trick des Versuches, der luftdichte Abschluß, der für das Gelingen des Versuches entscheidend wichtig ist.

Dazu stampfen wir zunächst etwa 1 mm hoch trockenen gepulverten Ton auf das Reaktionsgemisch. Darüber kommt eine etwas dünnere Lage gepulvertes Glas. (Fensterscheibe, Flasche, Glühbirne). Auf das Glas wieder eine Lage Ton, noch eine Lage Glas und zum Abschluß wieder Ton.

Den so beschickten Tiegel heizt man zunächst mit der Flamme an und verschleißt etwa sich bildende Risse mit Tonpulver. Sodann wird der Tiegel im Ofen 45–60 Minuten bei größtmöglicher Hitze geglüht. Anschließend wirft man den Tiegel in ein Schälchen mit Wasser. Läßt man langsam auskühlen, läuft man Gefahr, daß Risse entstehen und das noch heiße Metall stark oxidiert.

Im Tiegel findet man ein Messingstück von schöner goldener Farbe.

Das Reaktionsgemisch muß noch schwarz sein, sonst war entweder zu wenig Kohle in der Mischung oder der Tiegel war undicht, man erhält dann zu wenig oder gar kein Messing.



Abb. 22. Messing aus Kupfer und Galmei

Der Versuch zeigt, wenn wir uns einmal in die alten Metallurgen versetzen wollen, daß man ein bekanntes Metall in der Hitze und durch Beigabe einer bestimmten „Erde“ in ein neues Metall umwandeln kann. Das neue Metall erscheint fast wie Gold und hat sicher die Phantasie manches braven Hüttenmannes beflügelt.

Es liegt nahe, in diesem Vorgang die Quelle des Alchimistischen Traumes von der „Transmutation der Metalle“ zu sehen. Um so mehr, als man mit einer anderen „Erde“, dem „Giftrauch“ der Bleihütten (Arsentrioxid) dem Kupfer auch ein silber-artiges Aussehen verleihen konnte.

Auch dieser Prozeß, nichts anderes als eine späte Nacherfindung der Arsenbronze, mag als „Beweis“ für die mögliche Transmutation der Metalle angesehen worden sein.

Die römisch-germanische Messing-Industrie zwischen Dinant, Aachen und Stolberg mit einem Zentrum in Gressenich dürfte die Quelle der berühmten Hemmorer Eimer sein. Diese Messingeimer mit einem Fuß und einem häufig sehr schön ziselierten Rand sind über Norddeutschland – das Landesmuseum Hannover besitzt 30 Stück – die dänischen Inseln, Stavanger, Stockholm, den Weichselbogen bis zur Donau verbreitet. Sie werden oft zusammen mit campanischem (römischen) Bronzegegeschirr gefunden. Die Dicke der Wandungen geht kaum über 2 mm. Die Legierung enthält etwa 71% Kupfer, 5% Zinn und durchweg 17,5% Zink.

Die Messing-Herstellung in dem genannten Raum hat etwa 250 n. Chr. fast gänzlich, aber nicht völlig, aufgehört. „Zwischen Maas und Rhein ging die Kunst der Metallherstellung auch in den „dunklen Jahrhunderten“ nicht ganz verloren“. Das Curtius-Museum in Lüttich besitzt große Mengen von merowingischen Kleinbronzen aus Gräbern der Umgebung (Heristal) (Mathar).

Einhard, der Kanzler Karls des Großen, war als „vorzüglicher Meister der Erzkunst“ berühmt, von ihm stammen die Tore und Gitter am Aachener Münster. Nach ihrem Muster wurden auch Domtüren für Mainz und für die berühmte Michaelskirche in Hildesheim gegossen. Diese Tore sind als Bronze anzusprechen, sie enthalten, mit Ausnahme der Hildesheimer Stücke (4,3% Zn linker Flügel, 5,04% Zn rechter Flügel) nur Spuren von Zink. Der siebenarmige Leuchter Heinrichs des Löwen in Braunschweig (um 1000 n. Chr.) soll aus einer Mischung von Kupfer, Zinn und Zink bestehen. Um diese Zeit muß auch im Harz Messing erzeugt worden sein, denn Theophilus, Mönch aus Hellmarshausen bei Paderborn schreibt um 1100 in seiner „*Schedula diversarium artium*“, daß die Sachsen „falsches Gold“ bis in die Auvergne verkaufen.

In den kommenden Jahrhunderten liefert Goslar den „Goslarer Galmei“, einen weißen Niederschlag von ZnO aus den Essen der Bleiöfen in die Aachener Gegend, der dort gelegentlich dem am Orte vorhandenen Galmei vorgezogen wurde.

Die gute Gießbarkeit des Messings und der zunehmende Bedarf an hübschen Kleinigkeiten brachte eine interessante Form der Massenproduktion im 15. und 16. Jahrhundert hervor. Biringuccio be-

schreibt aus einer Mailänder Messingfabrik eine Gruppe von Arbeitern beim Herstellen von Massenformen:

„Sie nahmen nun einen Klumpen ziemlich festen Lehm von der erforderlichen Größe, der mit Scherwolle oder Hanf versetzt und gut geschlagen war. Dann breiteten sie auf einem Brett von 1 Spanne Länge und etwas größerer Breite, als die Modelle hatten, eine Lehmschicht von höchstens ½ Zoll Dicke aus, strichen sie schön glatt und bestäubten sie mit Kohlenpulver. Dann formten sie darin ihre Modelle ab, vollständig gußfertig mit den Luftkanälen, dem Einguß und allen Teilen, die zur Herstellung einer fertigen Form nötig sind. Die Modelle bestanden zum Teil aus Zinn und zum Teil aus Messing. Sie waren genau gearbeitet, gefeilt und gut poliert. Die Stücke mußten also ebenso werden, wenn die Form gut gemacht war. Jeder Meister hatte vor sich auf dem Arbeitstisch, an dem er formte, einen kleinen viereckigen Ofen aus Eisenblech. Dieser war mit Ziegelsteinen und Lehm ausgekleidet. Unten war ein kleiner Rost. Oben war der Ofen in seiner ganzen Länge offen. Diesen heizten sie mit ein paar glühenden Kohlen, die sie auf den Rost legten und hielten ihn damit dauernd warm. Auf einen kleinen Rost, der auf dem Rande war, legten sie die soeben geformte frische Formhälfte zum Trocknen. Während diese trocknete gingen sie daran, eine andere zu formen. Wenn diese auf dieselbe Weise geformt war, legten sie sie neben die erste, und so fuhren sie fort, bis 6 bis 8 Stück fertig waren. Dann nahmen sie die erste Form wieder vor, die inzwischen Zeit und Wärme genug gehabt hatte, um ganz oder wenigstens annähernd zu trocknen, und machten darüber die andere Formhälfte. Auf der Oberseite dieser Hälfte formten sie andere Modelle ab und fuhren bei den anderen in der gleichen Weise fort. Dann Begannen sie die Arbeit bei der ersten von neuem und fuhren bei den anderen in derselben Weise fort.“

Diese Formen, die 50 bis 60 Teile enthielten, wurden dann zu Blöcken zusammengefügt, gebrannt und mit Messing frisch aus dem Tiegel ausgegossen.

Biringuccio vertritt übrigens die Ansicht, daß man Messing sicher wohl an allen Orten machen könnte, wenn man den Galmei dorthin transportierte.

IV. Blei und Silber

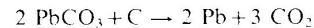
1 Die Frühzeit

Blei und Silber gehören in der Geschichte der Metalle eng zusammen. Die ältesten Funde von Blei als Metall gehen auf Catal Hüyük zurück und werden auf etwa 6500 v. Chr. datiert. Auch aus dem 6. Jahrtausend v. Chr. gibt es Funde von metallischem Blei aus Yarim Tepe im Irak, aus dem 5. und dem 4. vorchristlichen Jahrtausend aus dem Iran. Wenn diese Datierungen richtig sind, und daran kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, ist die Blei-Metallurgie schon vor der Erschmelzung des Kupfers entdeckt worden (Gale und Gale).

Die frühe Entdeckung der Bleigewinnung aus Erzen hängt mit den Eigenschaften der natürlichen Bleivorkommen zusammen. Blei schmilzt bei 327°C und wird weit unter 800°C aus geeigneten Erzen reduziert. Solche Temperaturen lassen sich in einem offenen Holzfeuer ohne weiters erreichen. Andererseits, und das ist die interessante Besonderheit der Blei-Metallurgie, ist das Blei nicht „feuerbeständig“ sondern setzt sich in der Hitze leicht zu seinem Oxid, der Bleiglätte, PbO, um. Kann man also einerseits im Feuer Blei gewinnen, so vergeht das Metall bei zu langem Einwirken des Feuers wieder zu einer im Gegensatz zum Zinn leichtschmelzenden „Schlacke“, die auch im Boden der Feuerstelle versickern kann. Das in manchen Bleierzen enthaltene Silber bleibt unter diesen Umständen als Metall übrig.

Bleiglanz, ein schweres Mineral von blau-silbriger metallischer Farbe, ist das häufigste Bleierz. Es ist das Sulfid des Bleies (PbS). Sulfide lassen sich nicht durch einfaches Erhitzen in Metalle umsetzen, sondern müssen, wie wir beim Kupfer gesehen haben, vorher zumindest teilweise geröstet werden. Es ist nicht völlig auszuschlie-

Ben, daß die erste Erschmelzung des Bleies im 7. Jahrtausend vor Christus auf einem zufälligen Röstprozeß aufbaute. Viel wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die Verwitterungsprodukte der austreichenden Bleiglanz-Gänge, hier besonders die „Bleierde“, chemisch identisch mit dem Weißbleierz oder Cerrusit (PbCO_3), das erste Mineral war, aus dem ein Metall erschmolzen wurde. Dieses Mineral ist bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch weit stabiler als Bleioxid oder gar Bleiglanz und stellt damit sicher das Endglied in der Verwitterung eines Bleiglanz-Ganges dar. Es ist diejenige Verbindung des Bleies, die offen zutage liegen kann. Von der Leichtigkeit, mit der sich dieses Mineral bei erhöhten Temperaturen nach:



in Blei und Kohlendioxid zerlegen läßt, kann man sich durch einen Versuch eindrucksvoll überzeugen lassen.

Versuch 15: Blei aus Cerrusit und Bleiglanz

Cerrusit, auf manchen Lagerstätten als schön kristallisiertes Mineral auftretend, ist meist farblos bis weiß, und häufig pseudomorph nach Bleiglanz ausgebildet. Ein kleiner Splitter des Minerals auf Kohle mit der Flamme der kleinen Düse erhitzt, schmilzt leicht, zerplatzt aber gern in viele kleinere Splitter. Man kann das Mineral auch wie bei den vorhergehenden Versuchen zermahlen und mit etwas Speichel zu einem Klumpen formen. Sobald das Mineral eine rote Farbe annimmt, setzt die Reaktion ein. Arbeitet man mit einem Splitter, kann man bald ein Aufbrausen wahrnehmen, mit dem Kohlendioxid austritt. Mit der Lupe erkennt man unschwer das entstandene Bleikorn. Dieser Versuch ist eine der besten Gelegenheiten, die Handhabung des im Anhang beschriebenen Lötrohres kennenzulernen, da es bei diesem Versuch nicht so genau auf die Güte der reduzierenden Flamme ankommt.

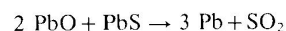
Man nehme hierbei einen recht kleinen Splitter des Minerals in einer kleinen, beispielsweise mit einem Pfennig in die Stirnseite einer Kohle eingegrabenen flachen Höhlung und achte auf eine leuchtende Flamme. Schnell bildet sich unter Aufbrausen das Bleikorn. Bläst man noch ein wenig mit der oxidierenden, blauen Stichflamme weiter, bildet sich auf der Kohle in der Umgebung des Bleikorns ein gelber Niederschlag. Diesen Niederschlag kann man wieder vertreiben, wenn man

die Flamme darauf richtet. Farbe und Vertreibbarkeit sind charakteristisch für Blei.

Man wiederhole jetzt den Versuch mit einem Splitter Bleiglanz. Dabei schmilzt man zunächst den Splitter zweckmäßig mit der oxidierenden Flamme auf, wobei der Schwefel „abröset“ (Geruch!) und kann dann mit der reduzierenden Flamme leicht ein Bleikorn erhalten. Manchmal enthält der Bleiglanz Arsen und/oder Antimon, die einen weißen, vertreiblichen Belag auf der Kohle ergeben. Mancher derbe Bleiglanz enthält soviel an anderen Mineralien, daß der Versuch erschwert wird, man verwende daher ein Stück mit deutlichen Würfelkanten.

Versucht man nur mit der reduzierenden Flamme aus dem Erz ein Bleikorn zu erhalten, wird man feststellen, daß dies bei einwandfreier Flammenführung gar nicht oder nur nach längerem Blasen gelingt. Diese Unterschiede sind für die Beurteilung der Hypothesen zur alten Verfahrenstechnik sehr hilfreich.

Tylecote hat mehrere Versuche mitgeteilt, Blei nach der „Lagerfeuerermethode“ aus Bleiglanz zu erschmelzen. Er hat in einem kleinen steinernen Ofen von etwa 25 × 25 cm Grundfläche und ca. 60 cm Höhe Schmelzversuche mit Bleiglanz ohne künstliche Luftzufuhr, nur mit dem Eigenzug, durchgeführt. In dem Ofen wurde ein kräftiges Feuer aus Holzstücken entfacht und nach gutem Durchbrennen knapp 1½ kg Bleiglanz von oben auf das Feuer gestreut. Der Ofen wurde dann sich selbst überlassen und lieferte nach dem Abkühlen etwa 25 g metallisches Blei. Ein Teil des Sulfides war also abgeröstet worden und hatte, möglicherweise nach der doppelten Umsetzung:



Blei ergeben, ganz in Analogie zu der schon beim Kupfer beschriebenen Röstreaktion.

Eine nennenswerte Ausbeute läßt sich aber nur durch eine getrennte Röstung erzielen. Bei der Abwägung der Hypothesen, Bleiglanz oder Verwitterungsmineral, muß man sich schließlich auch vor Augen halten, daß eine sehr schlechte Ausbeute eine zufällige Entdeckung des Produktes sicher erschwert.

Im engsten Zusammenhang schon mit dieser primitiven Blei-Gewinnung der Urzeit muß man die Entdeckung oder besser *Herstel-*

lung von Silber sehen. Schon die ältesten Silber-Gegenstände, so meint die moderne Archäologie, seien durch Kupellation des Bleies erzeugt worden. Gediegenes Silber, rund zehntausendmal seltener als gediegenes Kupfer, läßt sich kaum durch Hämmern zu größeren Stücken vereinigen, auch die Herstellung von Blechen erscheint aus diesem Material nicht möglich. Der relativ hohe Schmelzpunkt des Silbers (962 °C) setzt auch schon ein heißes Feuer voraus, wenn man annehmen will, daß das gediegene Metall durch Schmelzen zu größeren Stücken vereinigt worden sei.

Wichtigstes und überzeugendes Argument für erfolgte Kupellation ist allerdings der Bleigehalt in Höhe einiger Zehntel bis zu etwa zwei Prozent, den man in den ältesten Stücken gefunden hat. Der älteste chemisch untersuchte Silbergegenstand ist ein Stück eines Beschlages von einem Kästchen der prädynastischen Naqada-Periode Ägyptens. Dieser Beschlag enthielt 0,4% Blei und darf als Beweis gelten, daß die Kunst der Kupellation schon um 3600 v. Chr. bekannt war.

Ein faszinierendes Beispiel von unglaublich gekonnter Handarbeit ist der *Bulle von Djemdet-Nasr*, Uruk, der auf etwa 3000 v. Chr. da-



Abb. 23. Der Stier von Djemdet Nasr, Uruk, Mesopotamien, ca. 3000 v. Chr. (Museum Bagdad)

tiert wird. Der Körper des Tieres ist aus Kalkstein gearbeitet, die vier Beine und die Genitalien sind aus einem Metall gegossen, welches nach Augenschein als Silber angesprochen werden muß. (Eine Analyse liegt nicht vor). Die Füße des Bullen sind offenbar in der Wachs-Ausschmelztechnik gegossen und zeigen eine Ausarbeitung der Details, wie sie aus keiner der Arbeiten dieser Epoche sonst bekannt ist. Der Haarkranz über den Hufen ist deutlich als Behaarung zu erkennen, unter der Haut spannt sich die Muskulatur und alle großen Sehnen sind in vorzüglicher Wiedergabe zu erkennen. Diese außerordentliche Feinheit des Details im Guß ist nahezu zwingend für die Annahme von Silber mit einem gewissen Bleigehalt, da sich reines Silber kaum in dieser Feinheit gießen läßt. Diese Arbeit ist technisch und künstlerisch so vollendet, daß auch ein Benvenuto Cellini sich ihrer nicht hätte zu schämen brauchen.

Aus den Gräbern von Ur ist ein metallurgisch bemerkenswertes *Schiffsmodell* an den Tag gekommen (IM 89/18). Das Modell ist etwa 25 cm lang, mehr als 10 cm hoch und aus Silber mit einer Wandstärke von ca. 3 mm in einem Stück gegossen. Ein so großer Silberguß ist für die damalige Zeit wirklich erstaunlich, auch wenn das Stück nicht frei von Lunkern ist. Diese Gegenstände sind der Beweis, daß es schon im vierten Jahrtausend vor Christus eine vielstufige und zielgerichtete Technologie gab, die in der Lage war, Stoffumwandlungen vielfältiger Art zu ganzen Prozeßketten zusammenzufügen.

Die beiden folgenden Versuche zeigen die Grundlagen einer mehr als fünftausendjährigen Technik:

Versuch 16: Bleiglätte

Zwei flache Schälchen aus Ton werden gut und hart gebrannt. Auf das erste der Schälchen legen wir ein Bleikorn von zwei bis drei Millimetern Durchmesser. Wir können dazu die Körner von Versuch 15 verwenden oder auch ein beliebiges anderes Blei, zum Beispiel von einem alten Wasserrohr oder Blech vom Klempner.

Wir erhitzen das Korn entweder mit der oxidierenden Flamme des Lötrohres oder mit der äußersten Flammenzone des Butanbrenners, die schon möglichst viele unverbrannte Luft aufgenommen hat. Schon nach kurzem Erhitzen sondert das Bleikorn eine glasartige, ziemlich leicht schmelzende Substanz ab. Dies ist das als „Bleiglätte“ bezeich-

nete Oxid des Bleies. Der Schmelzpunkt liegt bei 886° C. In der Hitze ist diese Schmelze rötlich gefärbt, in der Kälte gelb. Die Schmelze bedeckt rasch die Bleikugel und verhindert die weitere Oxidation. Wenn dies eingetreten ist, brechen wir das Bleikorn heraus und übertragen es in das zweite Schälchen. Erneutes Oxidieren zeigt erneute Bildung von Bleiglätte und bald wird auch die Abnahme der Blei-Menge dem Auge erkennbar.

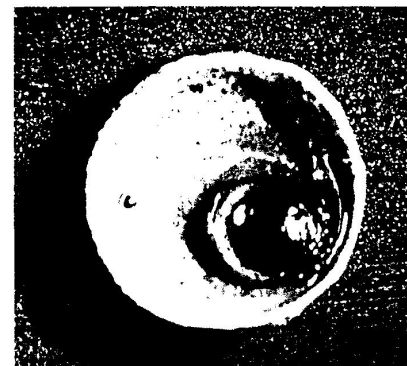


Abb. 24. Bleikorn mit Bleiglätte nach oxidierendem Blasen

Die hier zu beobachtende leichte Oxidierbarkeit des Bleies und die Dünflüssigkeit der Bleiglätte sind die Grundlage aller als „Kupellation“ bezeichneten Prozesse. Der Name dürfte daher rühren, daß man in der Renaissance die Oxidation des Bleies auf flachen Herden vornahm, bei denen das Blei zuunterst auf den Herd gelegt wurde, das Feuer darüber brannte und die für die Oxidation erforderliche Luft von Oben durch das Feuer auf das Blei gerichtet wurde. Solche Herde waren mit einer abnehmbaren Kuppel überdeckt. Diese Kuppelherde haben vielleicht dem Verfahren den Namen gegeben. Im deutschen Sprachraum wird der Prozeß auch „Abtreiben“ genannt.

Die Entstehung größerer Mengen flüssiger Bleiglätte ist störend, sobald man nur noch geringe Metallmengen vorliegen hat, in denen die Edelmetalle, besonders das im Erz enthaltene Silber, nun stark

angereichert sind. Deshalb hat man schon früh (nachgewiesen aus der Römerzeit) Herde erfunden, in denen die Bleiglätte im Material des Herdes versickert. Dieses Verfahren werden wir im nächsten Versuch anwenden.

Versuch 17: Silber aus Bleiglanz, Kupellation

Bleiglanz enthält in kleinen, meist mechanisch beigemengten feinsten Körnchen die verschiedensten Silbererze, wie Rotgültigerz, Fahlerz, Polybasit, Silberglanz und andere. Diese beigemengten Erze bezeichnet man als „Silberträger“. Der Silbergehalt, bezogen auf den Bleiglanz, beträgt zwischen 0,01 und 0,5% gelegentlich kommen auch Gehalte von über einem Prozent vor. Englische Erze sind sehr silber-arm und lohnen die Mühe nicht. Bleiglanz aus Freiberg in Sachsen, aus Griechenland, Nordamerika und Alaska verspricht eher einen Erfolg, wenn man nicht vom Händler einen bekannt silber-reichen Bleiglanz erhalten kann.

Der Silber-Gehalt des verwendeten Bleiglanzes bestimmt die Menge des einzusetzenden Materials. Ziel unserer Arbeit ist ein noch gut sicht- und handhabbares Silber-Korn zu bekommen. Eine vernünftige untere Grenze für den Durchmesser eines solchen Kornes liegt etwa bei 0,2 bis 0,3 mm. Ein Silber-Korn von 0,27 mm Durchmesser als Kugel gerechnet wiegt gerade 0,1 Milligramm. Hätte unser Blei, aus dem wir das Korn gewinnen wollen, einen Silber-Gehalt von 0,1 Prozent, würde eine Blei-Menge von gerade 100 Milligramm oder 0,1 Gramm genügen. Zu einer idealen Kugel geschmolzen hätte diese Bleikugel einen Durchmesser von 2,6 mm. Dies ist eine Menge, die man noch gut vor dem Lötrohr behandeln kann, weshalb sich übrigens in der Probierkunst das Gewicht 100 mg = 1 „Probierzentner“ bis heute erhalten hat.

Wir beginnen unseren Versuch damit, daß wir, wie bereits beschrieben, aus unserem Bleiglanz Blei herstellen. Man tut dies bequemerweise nicht in einem Ansatz, sondern in zwei bis drei getrennten Portionen und schmilzt die erhaltenen Bleikörner zu einem einzigen Korn zusammen. Um sich die Arbeit zu erleichtern, kann man auch die ganz alte Technik hier verlassen und den Bleiglanz mit etwa der dreifachen Menge Soda verreiben. Das Soda nimmt den Schwefel-Gehalt des Erzes auf und liefert mit leichter Mühe schöne Bleikörner. Diese Arbeit wird fortgesetzt bis man ein Bleikorn von etwa 3 mm Durchmesser

hat. Für das Abtreiben des Bleies, die Kupellation, bereiten wir nun vier oder fünf „Kupellen“ vor. Dazu füllen wir jeweils einen kleinen Tiegel aus Ton mit trockener Knochenasche (Apotheke), die mit der runden Rückseite eines Bleistiftes mehrmals festgedrückt wird, bis eine flache Mulde erhalten ist, die mit der Oberkante des Tiegels abschneidet. Diese „Kupellen“ werden mit der Flamme langsam und vorsichtig bis auf leichte Rotglut erwärmt („abgeätmet“) und aufbewahrt.

Beim Abtreiben kommt es jetzt darauf an, die Knochenasche so heiß zu halten, daß die gebildete Bleiglätte möglichst tief eindringen kann und so eine ausreichende Kapazität der Kupelle erhalten wird. Wir führen eine scharfe Oxidationsflamme gegen den Tiegel, der auf eine gut wärmeisolierende Unterlage (am besten ein Stück Holzkohle) aufgestellt wird. Nur die seitliche Zone der Flamme braucht noch das Blei zu berühren, um eine rasche Oxidation zu bewirken. Wenn das Blasen mit dem Lötrohr auf die Länge des Versuches zu anstrengend wird, kann die Flamme des Butanbrenners benützen, in ziemlich großem Abstand, damit genügend Luft an das Blei kommt. Man beobachtet bei genügender Hitze der Kupelle ein ziemlich rasches Abnehmen des Durchmessers der Bleikugel. Die Asche in der Kupelle färbt sich gelb, wenn das Blei annähernd rein war. Waren außer dem Silber andere Metalle enthalten, kann die erste Kupelle grün bis schwarz gefärbt sein.

Verlangsamt sich die Abnahme des Bleikorns, lassen wir das Korn erkalten, übertragen es auf eine neue Kupelle und treiben weiter ab (eventuell noch ein drittes Mal). Je nach dem Silbergehalt des Bleiglanzes bleibt schließlich ein von selbst erstarrendes kleines Korn übrig, das mit der bisher angewendeten Hitze nicht mehr geschmolzen werden kann. Man erkennt schon an der Farbe, daß es sich nicht mehr um Blei, sondern um Silber handeln muß.

Zwei Erscheinungen können beim Erstarren beobachtet werden: Im Augenblick des Erstarrens leuchtet das Korn gelb-grün auf. Dies ist der berühmte Silberblick, ein Aufglühen des Kornes durch das Freiwerden der Schmelzwärme im Augenblick des Erstarrens. Hat man sehr reines Silber erhalten, kann das Korn beim Erstarren zerplatzen. Dies beruht darauf, daß reines Silber Sauerstoff aus der Oxidationsflamme auflöst. Der gelöste Sauerstoff tritt beim Erstarren des Silbers wieder aus und führt zum Zerplatzen des Kornes. Wenn das Korn nicht völlig zerplatzt, kann zumindest die Oberfläche des Kornes Krater und Bla-

sen aufweisen (Lupe!). Diese Pusteln auf der Oberfläche des erstarrten Silbers sind ein wichtiger Hinweis auf die Reinheit des Silbers.

In der Antike nannte man solches reines Silber „argentum pustulatum“ und Nero, Kaiser von Rom, verlangte vom Steuerzahler diese Art Silber, er mochte wohl wissen, warum er die von ihm selbst herausgegebenen Silbermünzen nicht so sehr schätzte.

In diesem Versuch wurde praktisch alle gebildete Bleiglätte von der Kupelle aufgesogen, nur ein verschwindender Bruchteil wurde verdampft. Ohne die Anwendung des saugfähigen Materials hätten wir große Mengen geschmolzener Bleiglätte erhalten.

In der frühen Zeit und bis in die neuere Geschichte hinein hat man die Kupellation meistens als gemischtes Verfahren betrieben, d.h. man hat einen Teil des Bleis als flüssige Bleiglätte aus dem Ofen abgezogen und erst im letzten Schritt, beim „Feintreiben“ saugfähige Kupellen eingesetzt.

So findet man an vielen Plätzen der antiken Welt heute noch Bleiglätte in ganzen Haufen herumliegen. Erst viel später hat man offenbar die Möglichkeit entdeckt, aus der entsilberten Bleiglätte wieder Blei herzustellen.

Silber war ein kostbares Metall. Sein Wert in Bezug auf andere Metalle und Wirtschaftsgüter ist in den verschiedenen Gegenden der Alten Welt unterschiedlich. So erscheint Silber schon in der frühen Bronzezeit auf den Cycladen und auf dem griechischen Festland in Grabbeigaben weit häufiger als Gold. In der minoischen Zeit auf Kreta erscheint Gold häufiger als Silber, und aus den Amarna-Briefen (s. beim Gold) folgt, daß noch im Neuen Reich der Ägypter das Silber für die Ägypter ein sehr geschätzter Import-Artikel war, während man gleichzeitig einen umfangreichen Goldexport betrieb.

Aus mesopotamischen Texten sind uns einige relative Wertangaben erhalten (Levey). So war das Mengenverhältnis für gleichen Wert in Ur III für Silber zu Kupfer wie 1 : 112 bis 1 : 140. In der ersten Dynastie Babylons kaufte ein Shekel Silber zwölf Minen Wolle oder 5000 Liter Speiseöl. Zur Zeit Hammurabis (1750 v. Chr.) handelte man Au/Ag wie 1 : 6. Fe(!)/Ag wie 1 : 8 und Ag/Cu wie 1 : 140. Zur Hyksos-Zeit war in Ägypten Silber doppelt so teuer wie Gold, erst im Neuen Reich ändert sich dieses Verhältnis zugunsten des Goldes.

Levey zieht aus den vorhandenen alten Texten den Schluß, daß Silber auch in Mesopotamien ein Importartikel war, dessen Herstellung und Raffination zu dieser Zeit schon so alt war, daß sich die technischen Angaben bereits ins Mystische verloren. Deutlich bleibt aber, daß auch in alten Mesopotamien die Raffination des Silbers in einem zweistufigen Prozeß durchgeführt wurde. Zunächst ließ man bei relativ niedriger Temperatur einen Teil des Bleis in geschmolzene Bleiglätte übergehen, darauf scheint ein zweiter Prozeß bei höheren Temperaturen mit saugfähigen Kupellen angewendet worden zu sein.

Eine besondere Stellung hatte im babylonischen Kulturkreis das Münzsilber. Es war eine minderwertige Silberlegierung mit den verschiedensten Metallen, und wurde durch einen besonderen Stempel „GIN“ als solche gekennzeichnet. Ihre Verwendung für Geräte und Schmuck war verboten.

H. Schliemanns erster großer Fund, der „Schatz des Priamus“ in Troja II (ca. 2000 v. Chr.) enthielt Vasen, einen Dolch und Barren aus Silber. In Mohenjo Daro, der berühmten alten Indus-Kultur, war Silber bereits in der mittleren Periode (2300 v. Chr.) häufiger als Gold. Hier – wir übrigens auch in manchen Einzelfunden der östlichen Mittelmeer-Region – enthielt Silber einen Anteil von Kupfer zwischen 3 und 6%. Dieser Kupfergehalt ist schon als Fälschungsversuch gedeutet worden, dies ist aber zu so früher Zeit nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr könnte man, da Kupfer neben dem für die Kupellation charakteristischen Blei vorkommt, den Schluß ziehen, daß dieses Silber aus Cerrusit erschmolzen wurde. Dieses Mineral ist nämlich in den der Indus-Kultur zugänglichen Erzlagern häufig stark mit Kupfer verunreinigt (Gmelin).

Die Hethiter gewannen im Halysbogen offenbar größere Mengen Silber, von denen viel außer Landes gehandelt worden sein soll. In Deutschland scheinen die Bergbaue am Rammelsberg bei Goslar, die seit dem Mittelalter (Otto der Große 986 n. Chr.), bis auf den heutigen Tag betrieben werden, schon in der Bronzezeit auch auf Silber abgebaut worden zu sein. (Ausgrabungen bei Wolfshagen durch Nowothling 1968). Die frühe Silbergewinnung in Mitteleuropa war von hoher Kunstfertigkeit in der Verarbeitung des Metalles begleitet, obwohl nur wenig erhalten geblieben ist. Ein bedeutendes Stück ist ein bei Gaubickelsheim gefundener Bronzedolch, der der älteren Bronzezeit zugeordnet wird und der mit Silber tau-

schiert ist. Unter „tauschieren“ versteht man die Kunst, ein Ornament in ein Grundmetall mit einem Stichel so einzugraben, daß eine sich nach unten erweiternde Nut entsteht, in die dann das Edelmetall eingeschlagen wird. Die Oberfläche kann man nach dem Hämmern durch Schleifen wieder glätten. Das früheste vorderasiatische Beispiel dieses Verfahrens findet sich wieder in einer Schale aus Ur, zeitlich also gar nicht so sehr weit vor dem Dolch aus Gaubickelsheim. Das Tauschieren ist in Europa während der Hallstatt-Zeit und besonders der römischen Kaiserzeit viel geübt worden. Die Technik ist dann in Vergessenheit geraten und erst über Arabien und Spanien wieder nach Europa gekommen.

Plattieren, das flächenhafte Verschweißen von einem Unedelmetall (häufig Eisen) mit Silber unter Anwendung von Hitze und Hammer-schlägen, geht in Mitteleuropa auch schon auf die Hallstatt-Zeit zurück.

Als begehrtes Edelmetall wurde Silber schon in früher Zeit gehortet. Bevorzugt war dabei nicht der Barren, sondern, wie schon in Troja, die schön verarbeitete Form. Ein Beispiel aus unserem Raum ist der Schatz von Hildesheim, der aus früh-augustäischer Römerzeit stammt und Beispiele von hervorragender Treibarbeit enthält. Diese Form der Hortung hat sich bis in die Neuzeit gehalten, man denke an den Silberschatz der Hansestadt Lüneburg und an den Brauch unserer Großmütter, reiches Tafelbesteck aus Silber zu sammeln.

Interessant sind hierzu einige Zahlen: Die gesamte Weltproduktion an Silber, vom Anfang bis auf den heutigen Tag, wird auf über 800 000 t geschätzt. Davon befinden sich etwa ein Drittel als Münzgeld und Währungsreserven im Geldbereich, etwa ein Drittel gilt als verschwunden oder vergeudet. Das letzte Drittel befindet sich erstaunlicherweise in privaten Schatzhorten, überwiegend in Asien. Für Indien nimmt man an, daß etwa 140 000 t (!) privat gehortet sind, und für China etwa 78 000 Tonnen. Zum Vergleich: der US-Staatsschatz an Silber betrug 1966 rund 90 000 t (Gmelin).

2 Die Kupellation

Häufiges Um- und Verarbeiten eines wertvollen Metalles führt ebenso wie Legieren aus technischen oder betrügerischen Motiven

zu einer ständigen Verschlechterung von vorhandenen Legierungen. Von Zeit zu Zeit taucht daher für jeden Silberverarbeiter die Notwendigkeit auf, bereits als Fertigmaterial vorgegebenes, aber unreines Silber zu reinigen.

Die Reinigung „schlechten“ Silbers war schon den Babyloniern bekannt. Unedle Legierungsmetalle wie Kupfer werden beim oxidierenden Schmelzen genau wie Blei in ihre Oxide überführt. Diese Oxide haben aber meist einen sehr hohen Schmelzpunkt. Das rote Kupferoxid Cu_2O schmilzt bei 1235°C , das schwarze CuO erst bei 1326°C , beide Schmelzpunkte liegen also erheblich über dem des Silbers (962°C). Schmilzt man verunreinigtes Silber lange in einer oxidierenden Flamme, so bilden die Verunreinigungen eine meist schwarze, nicht flüssige Schlacke auf der Oberfläche des geschmolzenen Silbers. Diese Schlacke kann man von der Schmelze abheben, muß aber damit rechnen, daß ein erheblicher Anteil in der Schmelze verbleibt. Eine Reinigung durch einfaches Ausschmelzen ist also ein unsicherer und langwieriger Prozeß. Wesentlich verbessern kann man das Reinigungsverfahren, wenn man dem unreinen Silber zunächst ein Vielfaches seines Gewichtes an Blei zulegiert. Das Blei löst viele der Verunreinigungen auf, allerdings nicht alle Metalle gleich gut, daher sind manchmal große Überschüsse an Blei erforderlich. Kupelliert man nun das Blei, oxidieren die Verunreinigungen und werden von der Bleiglätte entweder gelöst oder in fein verteilter Form mitgeführt. Dieser Reinigungsprozeß durch Bleizugabe mit anschließender Kupellation scheint babylonischen Ursprungs zu sein, wenn dies auch unter Umständen nur dadurch vorgetauscht wird, daß die Babylonier schreiben, und damit überliefern konnten.

Vielleicht haben die Juden diesen Prozeß in der babylonischen Gefangenschaft kennengelernt, vielleicht auch von ihren phönizischen Nachbarn. Wir besitzen jedenfalls ein schriftliches Zeugnis dieses Prozesses in der Bibel.

Beim Propheten Jeremias (6, 27–30) finden wir im recht erschütternden Zusammenhang als Gleichnis für die Rolle des Propheten als „Prüfer“ des Volkes Israel:

²⁹ „Der Blasebalg schnaubte, das Blei wurde flüssig vom Feuer; aber das Schmelzen war umsonst, denn die Bösen sind nicht ausgeschieden.

³⁰ Darum heißen sie „verworfenen Silber ...“

Jeremia kannte also nicht nur den metallurgischen Prozeß, unedle Metalle („Erz und Eisen“) von Edelmetall durch Bleizugabe im Ofen zu trennen, er nahm auch (um 600 v. Chr.) an, dieser Prozeß sei so allgemein bekannt, daß das Gleichnis überall verstanden werden könne.

Die enge Verbindung der Silber-Metallurgie mit dem Blei wird uns an späterer Stelle noch einmal beschäftigen: Silber kommt nämlich nicht nur in Blei-Erzen, sondern auch in Kupfer-Erzen vor. Diese Erze erfordern eine andere Technik zur Gewinnung des Silbers, die erst für die Renaissance genau belegt ist, man „wäscht“ das Silber mit Blei aus dem Kupfer aus und gewinnt es durch „Saigern“ mit anschließender Kupellation.

Bis auf den heutigen Tag werden Silber und Gold durch Kupellation gereinigt, das Verfahren wird bei einer Besprechung der Gold-Metallurgie in einem Versuch vorgestellt. Zunächst wenden wir uns aber wieder dem Blei als solchem zu.

3 Isotopen-Analyse

Eine systematische Verwendung des nicht sehr ansehnlichen und weichen Bleies läßt sich für das 3. Jahrtausend v. Chr. nachweisen. So gibt es in der frühbronzezeitlichen Cycladen-Kultur (Early Cycladic I und II) bereits Bleifunde in Form von Nieten und Klammern für die Reparatur zerbrochener Töpferware. Berühmt sind die bleiernen Bootsmodelle von der Insel Naxos, die auf ca. 2800 v. Chr. datiert werden und die auch für die Geschichte der Schifffahrt von Bedeutung sind. Die Form dieser Boote mit hochgezogenem spitzen Bug und ebenfalls hochgezogenem Heck ähnelt den noch heute in der Südsee bekannten langgestreckten schmalen Fahrzeugen, mit denen die Polynesier riesige Entfernungen über den offenen Pazifik zurücklegen können. Die Blei-Boote von Naxos zeigen, Ähnlichkeit mit großen Booten der damaligen Zeit einmal unterstellt, daß die Völker der Cycladen mindestens zu Beginn des 3. Jahrtausend v. Chr. die technischen Mittel für den Verkehr zwischen den Inseln und auch mit dem Festland besaßen. Dieser Verkehr hat in der Geschichte des Bleis und des Silbers unzweifelhaft eine große Rolle gespielt.

Erst vor rund 20 Jahren hat man eine für die Archäologie sehr wichtige Eigenschaft des Bleis entdeckt: Blei ist das bisher einzige Me-

tall, welches sich dem Erzkörper seiner Herkunft eindeutig zuordnen läßt. Bei Kupfer hat man mit zahllosen Versuchen die Herkunft eines gefundenen Artefakts aus einem bestimmten Erzlager mit Hilfe der Spurenanalyse (Nickel, Silber, Arsen und andere) nachzuweisen, wenig Erfolg gehabt. Der Gehalt des fertigen Metalls an solchen Spurenelementen wird durch den Herstellungsprozeß und die dabei gebrauchten Zuschläge zu stark verändert.

Blei jedoch besteht aus einer Anzahl verschiedener Blei-Isotope, nämlich aus dem Isotop 204 (ca. 1,5% Anteil im natürlichen Blei), welches dem im „Urknall“ entstandenen Ur-Blei entspricht sowie den Isotopen 206¹, 201² und 208³, die die Endglieder verschiedener radioaktiver Zerfallsreihen darstellen. Die Isotopen-Zusammensetzung eines bestimmten Bleies spiegelt die geologische Geschichte des Erzkörpers, insbesondere die Durchdringung mit Uran- und Thorium-Verbindungen und die seit der Durchdringung mit radioaktivem Material bis zur Gewinnung des Bleies verstrichene Zeit wieder. Ein uran-reicherer Bleigang hat einen höheren Anteil an „Radio-Blei“ als ein weniger uran-haltiger Bleigang, ein älterer Gang hat einen höheren Gehalt an Radio-Blei als ein jüngerer Gang des gleichen Uran-Gehalts. Da diese Isotope chemisch gesehen alle nur „Blei“ sind, ändert sich die Zusammensetzung der Blei-Isotope während der Schmelze und der weiteren Verarbeitung nicht. Die Isotopen-Zusammensetzung des Bleies liefert also gleichsam einen „Daumenabdruck“, der zur sicheren Identifizierung des Erzkörpers dienen kann.

Die Messung der Isotopen-Konzentration erfolgt mit einem Massenspektrometer und kann in spezialisierten Laboratorien mit hoher Präzision durchgeführt werden. Die Verfahren sind soweit entwickelt, daß das Verhältnis der Konzentration je zweier der genannten Isotope auf besser als 2 Dezimalstellen angegeben werden kann. Die Unsicherheiten der dritten Dezimalen sind im allgemeinen gering. Der Vorteil der Methode ist, daß für eine Bestimmung einige Mikrogramme Blei genügen. Trotzdem versucht man natürlich, Proben in der Größenordnung Milligramm zu erhalten. Solche kleine Proben können praktisch allen interessierenden Gegenständen entnommen werden, ohne diese sichtbar zu beschädigen. Seit das Verfahren in den frühen 60er Jahren durch Brill u. a. in die Archäome-

¹ (aus Uran-238) ² (aus Uran-235) ³ (aus Thorium-232)

im unteren Teil des gleichen Ofens im selben Durchgang erfolgt sei. Ein solches Verfahren scheint nicht sehr einleuchtend, ist aber auch nicht ganz auszuschließen. Die Treiböfen, falls solche getrennt existiert haben, und diese Annahme ist zumindest für die früheren Epochen zwingend, können sehr flache Herde gewesen sein, die der Zahn der Zeit längst hat verschwinden lassen.

Von den Phöniziern, die etwa um die gleiche Zeit in Spanien ihre Hütten betrieben haben, wissen wir, daß sie sehr hohe Öfen bauten, um die giftigen *Abgase* besser zu verteilen. Aus der Römerzeit sind Treiböfen bekannt, die als einfache trichterförmige Gruben in die Erde eingegraben waren. Öfen von solchem Typ könnten in Laurion bis heute der Entdeckung entgangen sein. Kleine, in den Schächten gefundene Kupellen lassen vermuten, daß die Erze vor der Verhüttung im Großen erst in einer Art Vorversuch „probiert“ wurden.

Zu erwähnen ist noch, daß der Bergbau in Laurion keinen Nebenverdienst ausgelassen hat. Ocker, Zinnober und der „Hüttenrauch“ waren verbreitete Handelsartikel jener Zeit, deren Güte besonders hochgeachtet war, wenn es sich um laurische Erzeugnisse handelte. Unter Hüttenrauch versteht man flüchtige Oxide, vorwiegend des Zinks und des Arsens, die sich über der Feuerzone des Ofens absetzen.

Vielleicht ist der Hüttenrauch des Arsens schon früh zur Herstellung von Arsenkupfer verwendet worden. Fest steht, daß hier das erste künstliche Gift die Bühne der Geschichte betritt und zur Blütezeit der laurischen Minen auch in der Pharmazie Verwendung fand.

Die Erfindung des Messings in Kleinasien setzte ebenso eine genaue Kenntnis des Hüttenrauchs voraus, wie die Oberflächenbehandlung des Bullen von Horoztepe. Von den griechischen Statuengießern einer etwas späteren Zeit ist bekannt, daß sie farbige Bronzen herstellten. Ein roter Farbton war für Mund und Lippen beliebt und ein hellerer, silbrig-weißer Ton für die Zähne. Solche „weißen“ Bronzen waren Arsenbronzen mit hohem Arsengehalt, der aller Wahrscheinlichkeit durch Verwendung von Hüttenrauch erzeugt wurde.

Versuch 18: Hüttenrauch

Blei- wie auch Kupfererze kommen praktisch nie in reiner Form vor. Sie sind vielmehr in der Regel mit anderen Erzen durchwachsen. Das

häufigste Begleitmaterial des Bleiglanzes ist die Zinkblende, aber auch Arsen, Tellur und Wismut können neben Silber vorkommen. Kupferkies ist in aller Regel mit arsen-haltigen Mineralien verunreinigt.

Zink, Arsen, Antimon, Wismut und Tellur rauchen bei der Verhüttung des Haupterzes leicht ab und schlagen sich an kälteren Stellen des Ofens oder im Schornstein nieder. Dieser „Hüttenrauch“ spielt unter den Nebenprodukten der Metallgewinnung eine nicht unerhebliche Rolle. Zwei Sorten Hüttenrauch kann man sich leicht in einem Versuch ansehen: Zinkrauch und Arsenoxid. Ein kleiner Splitter Zinkblende wird in der flachen Höhlung einer Kohle mit der oxidierenden Flamme behandelt. Es bildet sich in der Blasrichtung etwas entfernt von der Probe ein deutlich erkennbarer Belag, der in der Hitze gelb aussieht und beim Abkühlen weiß wird. Es handelt sich um Zinkoxid. In der reduzierenden Flamme wird auf Kohle metallisches Zink freigesetzt, das wegen seiner Leichtflüchtigkeit in der Flamme mitgeführt und sofort wieder oxidiert wird. Richtet man die Flamme auf den Beschlag, bleibt dieser recht lange erhalten, man sagt, er ist schwer zu vertreiben. Die Färbung im heißen und kalten Zustand sowie die geringe Vertreiblichkeit sind charakteristisch für Zink.



Abb. 26. Beschläge auf Holzkohle als Beispiel für Hüttenrauch.

hen Osten geübt wurde. Faszinierend ist, daß wir die gleiche Technik um 600 n.Chr. bei den vorkolumbianischen Indianern und nochmals 1000 Jahre später bei den plündernden Spaniern wiederfinden.

Die Abbildung 32 zeigt eine keramische Schüssel mit 4 Arbeitern, die mit Blasrohren einen Ofen für metallurgische Arbeiten anfachten und gehört zur Moche-Kultur im nördlichen Peru um 600 n.Chr. Der Goldreichtum der amerikanischen Indianer-Kulturen war schließlich ihr Unglück und Untergang. Die Räuber zögerten nicht, sich auch die indianische Technik zunutze zu machen. In seiner Beschreibung „Neu Spanien“, 1565 hat der Franziskaner Bernadino de Sagahun uns in einer hübschen Miniatur einen dort gebräuchlichen Goldschmelzofen überliefert. Selbst die Haltung des Bläfers ist die gleiche, wie auf dem fast 3000 Jahre älteren ägyptischen Bild. Ein technischer Fortschritt verdient aber Beachtung: Der Schmelztiegel hat nun eine Handhabe wie ein Pfannenstiel, der ägyptische Kollege mußte den Tiegel noch mit zwei Steinen halten.

Versuch 19: Goldschmelzen

Das in den vorstehenden Bildern dargestellte Verfahren läßt sich unschwer in einem Gartengrill nachvollziehen. Als Blasrohr eignet sich jedes „mundgerechte“ Stück Rohr von ca. 50 cm Länge. Man verschließt das Rohr mit einem Tonpfropfen, in den man einen Draht von ca. 1 mm Dicke (auch Stricknadel oder passenden Grashalm) eingelegt hat und den man herauszieht. Ein Stückchen Gold legt man auf eine gut durchgebrannte Kohle und erhöht deren Temperatur durch Blasen in der Umgebung des Goldes bis dieses zu einem Korn aufschmilzt.

War das verwendete Gold mit Kupfer legiert (weniger als 18 Karat) wird das Korn schwarz von oxidiertem Kupfer. Reineres Gold bleibt auch bei sehr langem Schmelzen rein und goldfarbig.

Die Beständigkeit gegen Feuer ist ein besonders charakteristisches Merkmal des Goldes und wird vom Altertum (Plinius) durch die Jahrhunderte bis Leonardo da Vinci und Boyle immer wieder besonders hervorgehoben.

Die Wachs-Ausschmelztechnik wird auch beim Gold von frühester Zeit an geübt. Die Technik, soweit wir sie kennen, unterscheidet

sich nicht von der schon bei der Bronze beschriebenen (vgl. Versuch 12). Wunderschöne Miniaturen sind aus den Königsgräbern von Ur, aus vielen ägyptischen Funden, nicht zuletzt aus dem Grab des Tutanchamun erhalten.

Einen interessanten Beitrag haben die vorkolumbianischen Indianer geliefert. Auch sie beherrschten den Goldguß mit verlorenem WachsmodeLL, manches bizarre Stück ist erhalten geblieben. In den letzten Jahrhunderten vor der spanischen Eroberung hatte sich in den kolumbianischen Anden eine kunstvolle Massenproduktion entwickelt. Die WachsmodeLL wurden aus Wachsplatten hergestellt, die von einem Muttermodell aus Stein mit dem gewünschten Relief geprägt wurden. Mit den geprägten Wachsplatten wurde ein Kern aus Sand und Kohle überzogen. Kern und Wachs wurden in der bekannten Weise mit Ton umkleidet, gebrannt und ausgegossen. Die Kerne sind an manchen Stücken noch erhalten und ermöglichten wegen ihres Kohlegehaltes in einigen Fällen eine Altersbestimmung nach der Radiokohlenstoff-Methode.

Beim Bearbeiten der Wachsplatten blieben gelegentlich Fingerabdrücke auf dem Wachs. Da die Gießtechnik auch feinste Einzelheiten wiedergibt, kann man die Fingerabdrücke auf manchen Goldge-



Abb. 33. Goldener Anhänger aus Nord-Kolumbien mit deutlich zu erkennenden Fingerabdrücken (nach Hunt)

gen herstellen, die niedriger schmelzen als das Grundmaterial. Es ist aber zweifelhaft, ob die frühen Goldschmiede ihr Metall schon gezielt legieren konnten. Vielmehr könnte die berufliche Erfahrung gelehrt haben, daß entweder nach Farbe oder Herkunft verschiedene Sorten von Gold auch verschieden leicht schmelzen. Der Spielraum für die Materialauswahl wird aus dem Phasendiagramm des ternären Systems AuAgCu deutlich:

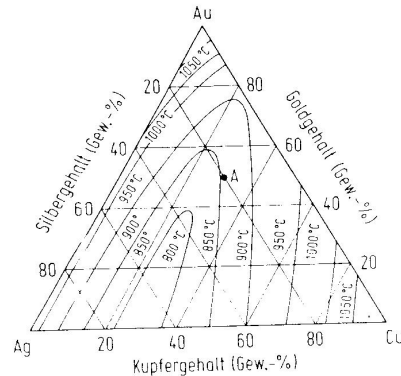


Abb. 37. Die Schmelzpunkte des Systems Kupfer-Silber-Gold

Anleitung zum Lesen des Diagramms:

In einem Dreistoff-System ist die Zusammensetzung durch die Angabe von zwei Prozentzahlen vollständig bestimmt. Gibt man z. B. 60% Au und 20% Cu an, muß der Silbergehalt 20%, nämlich die Ergänzung zu 100% betragen. Die Ecken des Dreiecks stellen jeweils die reinen Komponenten, also Gold, Silber und Kupfer dar. Der Gehalt an Kupfer wird durch Gerade bezeichnet, die der dem Kupferpunkt gegenüberliegenden Dreiecksseite parallel sind, abgelesen wird auf der Dreiecksseite, auf der „Gew.-% Kupfer“ angeschrieben steht. Ebenso verfährt man mit den beiden anderen Komponenten. Zum Beispiel erhält man für den Punkt A: 30 Gew.-% Kupfer, 20% Silber und 50% Gold. Die Schmelztemperatur dieser Legierung liegt laut Diagramm zwischen 850 und 900°C.

Der Schmelzpunkt des für den Schminkbecher verwendeten Elektrons mit 75% Gold und 25% Silber liegt (auf der linken Dreiecksseite) bei etwa 1040 °C. Das Material hat eine hellgelbe, etwas silbrige

Farbe. Eine Legierung mit 60% Silber sieht fast wie reines Silber aus und hätte als Lot einen Schmelzpunkt von 1000°C. Abgesehen von dem geringen Unterschied der Schmelzpunkte kommt eine solche Legierung, selbst wenn sie natürlich vorkäme, aus Gründen der Farbe nicht in Betracht. Dagegen würde schon eine Beimengung von 5% Kupfer zum Elektron den gleichen Effekt der Schmelzpunktniedrigung um 50°C bringen, eine Beimischung von 10% Kupfer sogar eine Erniedrigung auf 950°C. 5% Kupfer würde das Auge kaum erkennen, 10% würden dem Weißgold einen erkennbaren wärmeren Goldton verleihen. Diese Diskussion zeigt deutlich über welche gründliche Stoffkenntnis ein meisterlicher Goldschmied jener Zeit verfügte.

Nun zur Frage der Oxid-Häute. Reines Gold wird in der Flamme überhaupt nicht oxidiert. Kupfer-Gehalte über 5% führen dagegen in wachsendem Maße zur Bildung schwarzer Oxide an der Oberfläche, die bald ein Löten ohne besondere Schutzmaßnahmen unmöglich machen. Heute kann man im Vakuum oder unter einer Schutzgas-Atmosphäre löten oder man verwendet ein „Flußmittel“. Dies ist eine Substanz, die wesentlich leichter schmilzt als das Lot, die die Lötstelle von Luft abschließt und die in der Lage ist, etwa doch gebildete Oxide aufzulösen oder wieder zum Metall zu reduzieren. Flußmittel sind erst Jahrtausende nach den Sumerern bekannt geworden. Es ist freilich denkbar, daß die Alten natürliches Borax oder Natron verwendeten, uns fehlt aber jeder Hinweis darauf. Eine mögliche Lösung des Rätsels zeigt eine genaue Beobachtung der Metalloberfläche beim nächsten Versuch.

Versuch 20: Bildung und Reduktion von Oxiden

Wir schmelzen eine kleine Probe Gold mit einer etwas größeren Perle Kupfer auf einem Stück Kohle zusammen. Die Legierung hat eine Zusammensetzung zwischen 50% und 80% (Gewichts-%) Gold. Beim Erkalten wird der gewonnene Regulus schwarz und unansehnlich. Wenn die Goldfarbe erhalten bleibt, fügen wir noch weiteres Kupfer hinzu. Der schwärzliche Regulus wird zu einer kleinen Platte ausgeschlagen.

Mit sehr kleiner Flamme wird jetzt ohne zu schmelzen in verschiedenen Abständen der Flamme von der Probe erhitzt und dabei die Oberfläche genau beobachtet.

Man kann leicht sehen, daß die Oberfläche sich bei manchen Flammenstellungen (und heller Rotglut) mit Oxid bedeckt, bei anderen Haltungen des Brenners dagegen vor allem im Innern des blauen Kegels sich metallisch sauber reduziert.

Durch geschickte Flammenführung ist es also durchaus möglich, auch ohne Flußmittel metallisch blanke Oberflächen in der Hitze zu erzielen. Auf diesen blanken Stellen würde ein Lot glatt verlaufen. Die so behandelten Stellen überziehen sich zwar beim Abkühlen wieder mit Oxid, diese nachträgliche Oxidation ist jedoch auf die Lötung nicht mehr von Einfluß. Wir haben durch geeignete Flammenführung in einer reduzierenden Schutzgas-Atmosphäre von Kohlenmonoxid gearbeitet.

Arbeitsplatz und Ausrüstung waren, gemessen an der Schwierigkeit der Aufgabe, sehr einfach. Dies verdeutlicht eine Darstellung aus dem schon mehrfach erwähnten Grab des Rekmiré in Theben.

Ein schräg nach oben geschichteter Haufen glühender Holzkohlen, eine Pinzette und ein kurzes, mit dem Munde gehaltenes Blasrohr genügten selbst für schwierige Lötungen.

Granulation und Filigran

Das Hartlöten, gelegentlich unter recht kräftiger Materialzugabe, wird gegen Ende des dritten Jahrtausends durch ein unglaublich raffiniertes Verfahren für feine Lötungen, die Diffusions-Lötung, ergänzt.

Bei diesem Verfahren entwickelt man erst während der eigentlichen Lötung ein Metall, in der Regel Kupfer, und läßt dieses in die zu verbindenden Teile eindiffundieren. Dadurch erreichte man auf kleinstem Raum scharf begrenzbar eine Schmelzpunktniedrigung des Grundmaterials, die dann wie beim Hartlöten zu einer Verbindung der Teile führt. Unser Phasendiagramm zeigt, daß die Lötung nicht etwa mit Kupfer erfolgt, da dieses sogar etwas höher schmilzt als reines Gold. Die Temperaturkurven zeigen, daß eine Legierungsbildung vom Gold in Richtung Kupfer erfolgen muß, die den Schmelzpunkt erniedrigt. Im Gegensatz zum Legieren in der Schmelze erfolgt die Legierung hier aber im festen Zustand, also durch Diffusion des Kupfers in das massive Metall der zu verbindenden Teile.

Da man mit einem solchen Verfahren winzige, punktscharfe Lötungen ausführen kann, wurde es besonders zur Herstellung von feinen Ornamenten aus dünnen Drähten und kleinen Kugeln angewendet: Es ist das „Geheimnis“ der Filigran- und Granulations-Technik, für die die Etrusker besonders berühmt geworden sind. Das Verfahren scheint gegen Ende des dritten Jahrtausends v. Chr., vielleicht wieder in Mesopotamien, erfunden worden zu sein. Es hat sich rasch auf den florierenden Handelswegen ausgebreitet. Kurz nach dem Jahre 2000 v. Chr. finden sich prachtvolle Filigran- und Granulationsarbeiten sowohl im Kaukasus (Trialeti) als auch in Ägypten. Später übten Minoer, Griechen und Etrusker diese Technik. In den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung ist die Technik der Granulation offenbar weithin verlorengegangen. Erst in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts hat man die Technik wiederentdeckt. Die Kunst des Granulierens war zeitweise so stark außer Gebrauch gekommen, daß man sogar geglaubt hat, sie sei gänzlich verlorengegangen. Als 1934 in England ein verdienstvoller Amateur-Goldschmied ein Verfahren zur Granulation erfand, galt diese Technik für so „neu“, daß ihr das britische Patent Nr. 415 181 erteilt wurde. J. Wolters konnte aber in den letzten Jahren nachweisen, daß es über all die Jahrhunderte hinweg immer wieder einzelne Gold- und Silberschmiede gegeben hat, die die Granulations-Technik bei ihren Arbeiten verwenden konnten.

Die Eigenart dieser Technik erschließt sich am besten in einem Versuch.

Versuch 21: Granulation

Der Trick der Granulation und der Filigranarbeit besteht in der Herstellung eines „Goldleims“, auch Chrysocolla genannt. Das Mineral Crysocoll, ein Kupfersilicat, ist jedoch für diese Arbeit nicht geeignet.

Wir verwenden am besten Malachit, der sehr fein zerrieben werden muß. Dieses Pulver wird mit einem organischen Bindemittel angeteigt, das folgende Eigenschaften haben soll: Es muß die Goldkugeln auf das Blech aufkleben und festhalten können und es darf beim Erhitzen nicht flüssig werden, sondern muß unter Hinterlassung eines festen Kohlenstoff-Gerüsts verschwelen. Dieser Kohlenstoff soll dann die eingebetteten Malachit-Körner zu Kupfer reduzieren und so lange vor

erneuter Oxidation schützen, bis genügend Kupfer in das Gold eindiffundiert ist. Als solches organisches Bindemittel haben sich beim Verfasser pektin-reiche Extrakte von Apfel und Quitte bewährt.

Man koche eine faustgroße Quitte oder einen sauren Apfel, in Schnitzel geschnitten, mit etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser ein bis zwei Stunden, wobei man öfter Wasser nachfüllt. Sodann entfernt man die Schnitzel, filtriert durch ein Tuch und läßt den Sud vorsichtig auf ca. 10 cm³ einkochen. Mit ein paar Tropfen dieses Saftes teigt man etwas Malachit-Pulver an und verreibt nochmals gründlich zu größter Feinheit. Dieser Brei ist ein vorzüglicher „Goldleim“.

Wir schneiden nun aus einem Goldblech oder Draht einige kleine Stückchen, die wir auf einer Holzkohle zu kleinen Kugeln aufschmelzen. Man sollte diese Kugeln für den Anfang nicht zu klein machen, etwa $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser ist für eine schöne Arbeit günstig.

Auf ein kleines, sehr dünn gehämmertes Goldblech klebt man nun die Kugeln einzeln auf. Dazu faßt man die Kugeln mit einer Pinzette und tupft mit einem sehr feinen Pinsel einen winzigen Fleck unseres Malachit-Breies auf. Die betupfte Kugel wird sofort auf das Goldblech ge-

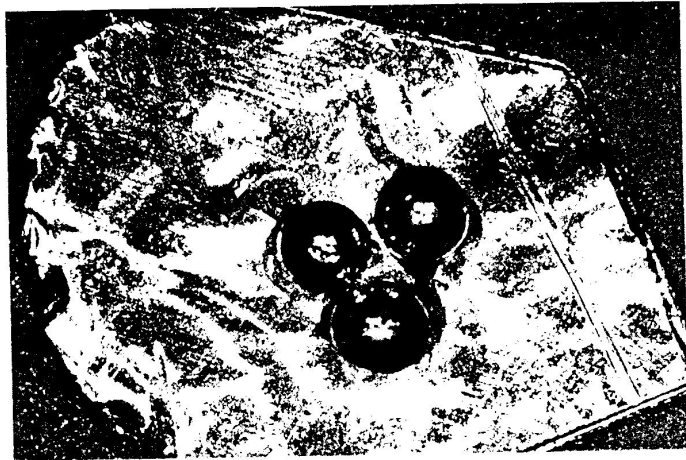


Abb. 38. Mit Malachit-Brei aufgelötete Granulation. Durchmesser der Kugeln 0,6 mm

setzt, wo sie leicht haftet. So kann man Kugel an Kugel zu einem kleinen Ornament zusammensetzen. Man vermeide aber peinlich, das Grundblech mit dem Brei zu verschmutzen.

Ist das Ornament fertig geklebt, legt man das Blech auf ein Stück Kohle und erhitzt vorsichtig mit der äußersten Spitze der Flamme des kleinen Brenners auf beginnende Gelbglut. Einige Minuten dieser Temperatur genügen, um die Kugeln verläßlich auf das Blech zu löten. Nach dem gleichen Prozeß kann man auch Ornamente aus dünnem Draht auf dem Blech auflöten, die sog. Filigranarbeit. Granulation und Filigran kann man bei etwas vorsichtiger Flammenführung auch mit Silber ausführen.

Schlaglichter

Das Grab Tut-ench-Amuns (1332-1323) hat uns die wundervollsten Belegstücke für die ägyptische Gold-Technik des Neuen Reiches geliefert. Wir wollen uns hier auf einige technische Hinweise beschränken:

Die Maske der Mumie ist aus einem Gesichtsteil von fehlerfreiem Guß mit hoher Politur und den Haarteilen zusammengelötet. Die Lötung zwischen Zopf und den über die Schulter herabfallenden Haarteilen ist mit starkem Materialauftrag „gespachtelt“ worden, ohne daß das bloße Auge einen Farbunterschied zwischen Lot und Formmaterial wahrnehmen könnte. Der Schmelzpunkt des Lotes muß daher recht nahe beim Schmelzpunkt der Teile gelegen haben.

Der Griff des goldenen Dolches des Tut-ench-Amun zeigt Granulation mit relativ großen Körnern, die offensichtlich mit einer Lehre festgehalten wurden.

Ein ebenso schönes wie interessantes Stück ist eine Gürtelschnalle (Ägyptisches Museum, Kairo, JE 87847). Sie zeigt in durchbrochener Arbeit den von einem Feldzug siegreich heimkehrenden König. Das Gold der Schnalle ist an einigen Stellen wie von einem leuchtenden roten Firnis überzogen. Es handelt sich um einen hauchdünnen Film, der angeblich durch Auflegen von Eisenoxid oder Pyrit erzielt worden sein soll. Diese Art der Färbung erscheint aber völlig unmöglich, es wäre zu wünschen, daß dieser ungemein wirkungsvolle Farbeffekt genauer geklärt würde.

Ketten aus gelöteten Ringen, eine Kette aus geflochtenem Gold-

16 Karat, und hängt stark von Geschicklichkeit und Erfahrung des Prüfers ab.

Man muß zwei Fälle unterscheiden: Geht es um die Prüfung einer Münze, wird man den Strich der zu prüfenden Münze mit dem Strich einer anerkannt „guten“ Münze vergleichen. Bei diesem Vergleich kann ein geübter Probierer Abweichungen erkennen, die weniger als 10% im Goldgehalt ausmachen. Da bei einer Fälschung der Goldgehalt, wenn überhaupt vorhanden, stärker abweichen dürfte, kann man die Strichprobe in diesem Anwendungsfall als eine recht sichere und effektive Methode ansehen. Diese Art des Probierens hat sich rasch über die ganze damalige Welt verbreitet und ist mehr als 1000 Jahre unverändert in Gebrauch geblieben. Erst kürzlich hat Zedelius in Merowinger-Gräbern zwischen Krefeld und Koblenz eine Anzahl „schwarzer Kieselsteine“ als Probiersteine identifizieren können. Einige dieser Steine trugen noch erkennbare Reste von Goldstrichen. Diese Art der Strichproben zieht sich weiter durch die Geschichte. 1260 wird in den Statuten der Pariser Goldschmiede-Vereinigung der von allen Goldarbeitern einzuhaltende Feingehalt kurz als „touche de Paris“ (Pariser Strich) mit $\frac{800}{1000}$ oder 19 $\frac{1}{4}$ Karat festgelegt. Um 1300 erläßt König Eduard I von England ein Statut, in dem der „touche de Parys“ als Feingehalt für alle in England hergestellten Goldwaren vorgeschrieben wurde. Geprüfte Goldwaren, die diesem Standard entsprachen, wurden mit einem Leopardenkopf gestempelt. Verantwortlich für die Einhaltung des Statuts waren die Goldschmiede im Kollektiv. Dies führte 1327 zur Gründung der „The Worshipful Company of Goldsmiths“, die noch heute besteht und für die richtige Punzierung von Gold und Silber zuständig ist.¹

Schwieriger ist es, den Gehalt einer unbekannten Legierung zu bestimmen. Hierzu braucht der Probierer einen Satz von Vergleichslegierungen, sogenannte „Probiernadeln“, in möglichst eng abgestuften Goldgehalten, mit denen Vergleichsstriche neben den Strich der unbekannten Legierung gesetzt werden. Solche Sätze von Probiernadeln sind aus dem vorchristlichen Altertum unbekannt. Die älteste bekannte bildliche Darstellung stammt von Agricola aus dem Jahr 1556.

¹ „hallmarking“ nach dem Sitz der Gesellschaft, der Goldsmith's Hall

Seit dem 12. oder 13. Jh. n. Chr. sind Salpetersäure (aqua fortis) und Königswasser (aqua regia) bekannt, werden aber erst im 17. Jh. zur Verbesserung der visuellen Strichprobe nachweislich angewendet.

Man bringt seitdem Tropfen verschieden konzentrierter Salpetersäure mit und ohne Zusatz von Salzsäure (bzw. Kochsalz) auf die zu vergleichenden Striche auf und kann so außer der Farbe auch die Löslichkeit der Striche zur Unterscheidung heranziehen. Zusammen mit einem feinabgestuften Satz von Probiernadeln lassen sich Genauigkeiten um 3% Goldgehalt bequem erzielen, manche Quellen halten für den geschickten Probierer 0,5% Genauigkeit für möglich. Unter 15‰ und über 90‰ Goldgehalt versagt aber auch jetzt die Strichprobe. Da die meisten Goldgegenstände jedoch innerhalb des genannten Bereiches liegen, der materielle Aufwand für die Prüfung gering und die Methode nahezu zerstörungsfrei ist, hat sich die Strichprobe (unter Anwendung von Säuren) bei Juwelieren und beim Zoll bis auf den heutigen Tag erhalten.

Vermerkt sei noch, daß das bei der Strichprobe erforderliche Reiben auf dem Stein zu dünne Goldauflagen auf vergoldeten Gegenständen durchdringt und das Grundmetall aufdeckt. Betrügerische Vergoldungen müssen also eine gewisse Mindestdicke aufweisen. Im Leydener Papyrus um 300 n. Chr. wird hierauf ausdrücklich hingewiesen, ein Zeichen für die weite und allgemeine Verbreitung der Strichprobe im Altertum.

Versuch 22: Strichprobe

Von alters her verwendet man als Probierstein einen harten, von Bitumengehalt schwarz gefärbten Kieselsteiner. In neuerer Zeit sind auch unglasiertes, schwarzes Porzellan und schwarz gefärbter Achat verwendet worden.

Einen brauchbaren Probierstein kann man sich beim Mineralienhandel, beim Goldschmied oder besser beim Handel für Juwelierbedarf beschaffen. Je nach Wohnort bietet Flußgeröll eine stilgerechte Auswahl geeigneter Kiesel (ein merowingischer Probierstein war ursprünglich ein kleines neolithisches Steinbeil). Der Stein soll möglichst schwarz, homogen in der Farbe, frei von Adern, feinkörnig und nicht kleiner als etwa ein halber Handteller sein. Diesem Stein schleift man eine Fläche an (Schleifstein, Handschuhe und Schutzbrille tragen!).

und gibt dieser Fläche mit 200er Naßschleifpapier ein samtartig mattes Aussehen. Verreibt man auf dieser Fläche einen kleinen Tropfen Öl, kann das Probieren beginnen.

Münzen und Schmuckstücke, besonders Ringe, bieten eine erste Gelegenheit, Farbunterschiede auf dem Stein kennenzulernen. Alle Ergebnisse unserer folgenden Raffinationsversuche kann man auf dem Stein sehr sinnfällig kontrollieren.

Probieren im Feuer

Verkauft heute ein Unternehmen der Schmuckindustrie seine goldhaltigen Abfälle an eine Scheideanstalt oder haben sich beim Handel mit Gold irgendwelche Zweifel ergeben, so bestellt man eine Schiedsanalyse. Eine solche Analyse muß nach einer Methode erfolgen, die allgemein anerkannt, genau und zuverlässig ist.

Die sogenannten „Großgeräte“ (von 200 000 DM aufwärts) Atomabsorption, Spektralanalyse, Massenspektrometer, Röntgenfluoreszenz und Mikrosonden, sind aus der heutigen analytischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Mit welchem Gerät führt man nun heute eine Schiedsanalyse auf Gold aus? Die Antwort: „Mit dem Ofen des Burnaburiasch, König von Babylonien um 1350 v. Chr.“ ist beinahe richtig!

Der bereits erwähnte Brief des Burnaburiasch (Seite 114) ist der älteste bekannte Hinweis auf ein Verfahren zur Prüfung und Reinigung des Goldes und darf wohl auch als Hinweis verstanden werden, daß auch die Verfälschung des Goldes der damaligen Zeit nicht unbekannt war. Im Brief ist schlicht ein „Ofen“ als Prüfgerät genannt. Wann immer in den alten Schriften die Eigenschaften des Goldes erwähnt werden, nimmt seine Feuerbeständigkeit einen besonderen Platz ein, es ist das einzige Metall, welches „im Feuer“ nicht verzehrt, sondern immer schöner und reiner wird. Einlegierte, unedle Metalle wie Blei, Kupfer und Eisen werden im Feuer rasch oxidiert und können so entfernt werden. Diese Metalle kommen in natürlichem Gold aber nur in sehr geringen Mengen vor. (Die Extraktion geringer Goldgehalte aus Kupfer- oder Bleierzen ist erst sehr viel später erfunden worden.) Das in natürlichem Gold manchmal in hohen Anteilen enthaltene Silber kann nicht durch einfache Oxidation entfernt werden.

Von den Amarna-Briefen bis in die Zeit des Nabonidus (ca. 500

v. Chr.) besitzen wir Keilschrift-Texte aus Mesopotamien mit Abrechnungen über die Goldraffination im Ofen. Eine solche Abrechnung über einen zweistufigen Prozeß lautet:

„5 Minen Gold ... wurden ins Feuer getan. Beim ersten Kochen verschwanden $\frac{1}{6}$ Minen 5 Shekel; Es verringerte sich auf 4 Minen 15 Shekel. Beim zweiten Kochen gingen $\frac{1}{2}$ Mine 2 Shekel verloren und es ergaben sich $3\frac{1}{3}$ Minen 3 Shekel Gold“.

(Levey)

Eine chaldäisch-assyrische Mine wird von Maréchal auf 504,6 g angesetzt, unterteilt in 60 Shekel zu etwa 8,4 g (??) 60 Minen wiederum ergaben das kleine babylonische Talent von 30,25 kg.

Die Scheidung von Gold und Silber ist aus den bisher bekannten Texten für Mesopotamien nicht nachzuweisen, wohl aber die Kunst des Legierens mit Kupfer und Eisen in Form vom Hämatit schon im Beginn des 2. Jahrtausends v. Chr. Zahlreiche Adjektive werden zur Charakterisierung des Goldes gebraucht, sie spiegeln Farbe, Raffinationsgrad und Gebrauchswert und zeigen eine große Vielfalt von gebräuchlichen Materialsorten des Goldes, seien es zufällige oder gezielte Legierungen. Da in den Keilschrift-Texten stets nur ein „Ofen“ und bei den zahlreichen Abrechnungen nie irgendwelche Zuschläge erwähnt werden, muß man wohl annehmen, daß es sich bei dem mesopotamischen Prozeß um eine schlichte Oxidation unedler Metalle wie Zinn, Blei, Eisen und Kupfer gehandelt hat. In der archäologischen Literatur wird dieser Prozeß fälschlich unter dem Sammelbegriff „Kupellation“ eingereiht.

Genau betrachtet ist der mesopotamische Prozeß so, wie er aus den Urkunden sich ergibt, nur eine Vorstufe der Kupellation. Letzterer Begriff sollte eigentlich auf einen Prozeß beschränkt bleiben, bei dem dem Rohmaterial gezielt Blei zugesetzt wird, damit es beim Schmelzen die anderen Metalle „sammelt“ und dann in die Bleiglätte bzw. Schlacke überführt.

Da auch bei der einfachen Oxidation Überraschungen vorkommen können, wollen wir uns eine gewisse Stoffkenntnis durch einfache Versuche verschaffen.

Versuch 23: Gold im Feuer

Aus Ton stellen wir einige flache Näpfchen her, ca. 10 mm weit und 2–3 mm tief bei 2–3 mm Dicke der Wandung. Die Näpfe werden ge-

trocknet und danach mit der Flamme kurz gegläht. Auf einem solchen Napf schmelzen wir etwa 1 mm³ Gold (ca. 20 mg) zu einer Kugel. Hatten wir gering legiertes Gold (mehr als 20 Karat oder mehr als 833), können wir die Flamme beliebig lange einwirken lassen, ohne daß Farbe oder Menge sich erkennbar ändern.

Stärkerer Kupfer-Gehalt läßt eine schwarze Oxid-Kruste entstehen, die man bei einem größeren Stück mit einer Bürste oder auch mit Salzsäure entfernen kann. Wiederholt man das oxidierende Blasen und das Entfernen der Oxid-Kruste einige Male, so kann man erreichen, daß das Gold sich schließlich nur noch wenig verfärbt oder ganz rein glänzend übrigbleibt.

Diese Art Reinigung läßt sich bei Kupfer und Eisen als Verunreinigung durchführen, wobei wir wissen, daß schon im alten Mesopotamien gelegentlich Eisen ins Gold legiert wurde, vielleicht um Glanz oder Farbe zu beeinflussen. Allerdings wurde nicht metallisches Eisen der Goldschmelze zugesetzt (wie heute gelegentlich bei technischen Legierungen), sondern Hämatit, der bei reduzierendem Feuer natürlich die gleiche Wirkung hat.

Etwas ganz anderes geschieht im Falle einer für natürliches Seifengold charakteristischen Verunreinigung, dem Zinn. Die Wirkung hoher Zinn-Anteile ist dramatisch und wird im nächsten Versuch vorgestellt.

Versuch 24: Die „Zinnkatastrophe“

Wir fügen zu unserer mit dem Maßstab nach Abb. 40 gemessenen Goldperle etwa die gleiche bis doppelte Menge eines guten Lötzinns (Blei-Zinn-Legierung) hinzu und erhitzen möglichst hoch. Plötzlich bildet sich eine rissige Kruste und das Korn verbrennt, falls genügend Zinn zugegeben wurde, auch ohne weiteres Erhitzen spontan und unter Feuererscheinung zu einer grau-grünen Asche. Bei den hier eingesetzten Mengenverhältnissen geht die Verbrennung meist restlos vor sich. Die Asche ist leicht zu zerkrümeln und mit unserer Flamme nicht schmelzbar. Chemisch handelt es sich um ein Gemisch von Blei- und Zinnoxiden mit feinst verteiltem Gold, welches mit dem Auge nicht mehr erkennbar ist.

Die Asche wird für einen späteren Versuch sorgfältig aufbewahrt. (Versuch 26).

Diese Verbrennung einer Zinn-Gold-Legierung mit den daraus folgenden hohen Goldverlusten könnte die Ursache für den angeblich so erheblichen Goldverlust bei Burnaburiasch sein (nur 5 Minen Gold von 20 Minen Legierung seien aus dem Ofen herausgekommen, so klagt Burnaburiasch). Ein hoher Zinn-Gehalt muß nicht unbedingt auf eine vorsätzliche „Streckung“ des Goldes zurückgehen, es könnte sich auch um Gold aus einer sehr zinn-reichen Seife handeln, das nur liederlich gewaschen wurde. Letzteres würde ein recht schlechtes Bild auf die ägyptische Verwaltung werfen.

Fügt man statt des Lötzinns dem Goldkorn eine etwa gleichgroße Perle Blei hinzu, so erhält man bei kurzem Aufschmelzen ein Bleilegierung in einem silbrigen Farbton. Erhitzt man diese Legierung mit den äußeren Flammenteilen bei gutem Luftzutritt längere Zeit auf Schmelztemperatur oder darüber, scheidet sich aus dem Korn ein farbloses bis honiggelbes „Glas“ ab. Die Entstehung dieser „Bleiglätte“, PbO, zeigt die Verschlackung des Bleis an und damit die wachsende Reinheit des Goldes.

Versuch 25: Die Kupellation des Goldes

Wir setzen einer Goldperle die drei- bis fünffache Menge Blei zu. Ferner bereiten wir mehrere Kupellen vor, wie es schon beim Silber beschrieben wurde (Versuch 17). Wie beim Silber legen wir das legierte Korn auf eine gut ausgeheizte Kupelle und erhitzen auf 800 bis 900° C, was einer signal- bis hellroten Glut entspricht.

Man beobachtet, wie das Korn schnell an Größe verliert. Die Kupelle selbst verfärbt sich bei sehr reinem Blei gelb (in der Hitze rötlich) oder bei unreinem Blei grünlich oder schwärzlich. Der geübte Probierer kann an der Verfärbung der Kupelle erkennen, ob und welche Verunreinigungen noch im Blei enthalten sind.

Man muß die Schmelze so führen, daß sich möglichst nie eine erstarrende Schlackenhaut auf dem Korn bildet. Manche Verunreinigungen, vor allem Nickel, führen zur Ausbildung sehr schwer schmelzender Häute, in einem solchen Fall hilft man sich am besten durch Zugabe von neuem Blei und erneutem Oxidieren auf einer frischen Kupelle.

Wenn das Korn annähernd die Größe des ursprünglich eingesetzten Goldkornes erreicht hat, kann man bei hoher Aufmerksamkeit ein sehr schönes Phänomen sehen: Den „Blick“. Der Blick besteht in einem

plötzlichen, manchmal sehr hellen grünlichen Aufleuchten des Kornes, welches anschließend erstarrt. Bei dieser Leuchterscheinung handelt es sich um das Freiwerden der Schmelzwärme des Goldes in dem Augenblick, in dem das letzte Blei oxidiert und in der Kupelle verschwunden ist. In diesem Augenblick geht nämlich das in der Legierung flüssig gewesene Gold unter einer Lichterscheinung in reines, festes Gold über, deren Mechanismus keineswegs richtig aufgeklärt ist. Voraussetzung für die Beobachtung des Blickes ist natürlich, daß die Temperatur während der Oxidation des Bleies, dem „Treiben“, weit unter dem Schmelzpunkt des Goldes gelegen hat. Man muß daher, wozu aber einige Übung erforderlich ist, die Temperatur des Kornes kurz vor dem Erstarren etwas absinken lassen. Dieses Prinzip findet sich in einem alten Regelspruch der Probierer: „Heiß getrieben/kalt geblickt ist des Probierers Meisterstück.“

Waren nur geringe Mengen von Unedelmetallen im Gold enthalten, kann man sie mit dieser einfachen Kupellation gut entfernen. Sind größere Mengen an Verunreinigungen vorhanden, was man auch an einer starken Verfärbung der Kupelle beim ersten Treiben merken kann, muß man im Prinzip die Kupellation mit immer neuer Bleizugabe mehrmals wiederholen.

Seit dem Mittelalter kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, daß man die Probe mit Blei und Borax schmilzt und dabei möglichst heiß werden läßt. Der Probierer spricht von „Ansieden“. Dabei läßt man auf das erste Überhitzen („erstes Heißtun“) eine Periode folgen, bei der unter etwas niedrigerer Temperatur mit starkem Luftzutritt verstärkt oxidiert wird („Kalt-tun“). Danach kann nochmals erhitzt werden. Bei diesem Verfahren, welches noch heute in kohlegeheizten Muffelöfen ausgeführt wird, werden die Unedelmetalle weitgehend in die Borax-Schmelze überführt, die sich im Falle von Kupfer schön grün färbt.

Auch mit dem Lötrohr kann man mit Borax ansieden.

Die Abbildung 39 zeigt einen Siedescherben mit der grünen Borax-Schicht (Kupfer) und dem Bleiregulus sowie eine Kupelle mit dem am Ende des Abtreibens verbliebenem Goldkorn. Die gezeigten Beispiele stammen aus einer im Institut für Edelmetalle und Metallforschung in Schwäbisch-Gmünd durchgeführten Schiedsanalyse (Dr. Ch. J. Raub).



Abb. 39. Ansiedescherben und Kupelle mit Edelmetallkorn. Institut für Edelmetalle, Schwäbisch-Gmünd, Dr. Ch. J. Raub

Abb. 40. Kornmaß nach Plattner. Links laufende Nummerierung, rechts Korngewicht in mg bzw. Prozentgehalt in Silber für eine Erzmengung von 100 mg. Die Umrechnung auf das Gewicht von Goldkörnern erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 2,136

50	3,48
49	3,27
48	3,08
47	2,89
46	2,71
45	2,54
44	2,37
43	2,22
42	2,06
41	1,92
40	1,78
39	1,65
38	1,53
37	1,41
36	1,30
35	1,19
34	1,09
33	1,00
32	0,91
31	0,83
30	0,75
29	0,68
28	0,61
27	0,55
26	0,49
25	0,43
24	0,38
23	0,34
22	0,30
21	0,26
20	0,22
19	0,19
18	0,16
17	0,14
16	0,11
15	0,10
14	0,08
13	0,06
12	0,05
11	0,04
10	0,03
9	0,02
8	0,014
7	0,009
6	0,006
5	0,0035
4	0,0018
3	0,0008
2	0,0002
1	0,00003
0	

Schriftsteller das komplizierte Verfahren recht verstanden, noch daß es den Archäologen möglich wäre, aus den schwer zu deutenden Resten alter Werkstätten diesen Prozeß zu entschlüsseln. So wollen wir die Behauptung Harrisons lediglich als plausible Vermutung werten, da ja die Erze von ihrer Zusammensetzung her einen solchen Prozeß möglich erscheinen lassen und die Kupellation der damaligen Zeit gut bekannt war.

Mit Sicherheit ist die Extraktion des Goldes aus armen Erzen durch die Schriften des Agricola aus der Renaissance bekannt. In den verschiedensten Bergbaugebieten wurde das Verfahren auf eine Vielzahl verschiedener Erze angewandt, was dafür spricht, daß das Verfahren an sich zu Agricolas Zeiten auf eine längere Tradition zurückblicken konnte.

Das Verfahren läuft in groben Zügen wie folgt: Ein Erz mit geringem Goldgehalt, zum Beispiel Kupferkies, wird normal auf Kupfer verhüttet. Der Goldgehalt des Erzes geht dabei nicht in die Schlacken, sondern bleibt im Kupfer. Da man das Kupfer selbst nicht kupellieren kann, läßt man es aus dem Schmelzofen in einen „Vorherd“ laufen. Dieser Vorherd besteht aus einer flachen, schüsselförmigen Vertiefung vor dem Stich des Ofens und wird teilweise mit flüssigem Blei gefüllt. Auf dieses Blei läßt man nun das flüssige Kupfer laufen, in manchen Fällen auch den Kupferstein oder sogar noch die Schlacke.

Das Blei sammelt die im Kupfer oder im Stein enthaltenen Edelmetalle bei genügendem Kontakt mit hoher Ausbeute auf. Dann wird das Kupfer oder der Stein entfernt und wie gewohnt weiterverarbeitet. Die nächste Charge des Ofens läßt man wieder mit dem gleichen Blei in Kontakt treten, und so weiter, bis eine Probe des Bleies einen genügend hohen Gehalt an Edelmetall aufweist, daß sich die Gewinnung des letzteren lohnt. Solches Blei wird „Reichblei“ genannt.

Die Abbildung 41 zeigt eine typische Ofenanlage aus den vielen Beispielen, die Agricola zu diesem Verfahren anführt. Man erkennt deutlich den blei-gefüllten Vorherd und bereits entfernte Stücke von Reichblei.

Das Reichblei wird durch Kupellation weiterverarbeitet. Die entstehende Glätte wird entweder wieder zu Werkblei reduziert oder sogar als unbehandelte Glätte zusammen mit den Erzen wieder in den Ofen eingegeben um erneut als Sammler für Edelmetalle zu wirken.



Abb. 41. Ofenanlage mit Vorherden zur Edelmetallextraktion. Der linke Ofen wird beschickt, der mittlere Ofen wird gerade abgestochen, damit die Schmelze mit dem am Böden des Vorherdes erkennbaren Blei in Kontakt tritt. Am rechten Ofen wird das mit Edelmetall angereicherte Blei in Formen ausgeschöpft (nach Agricola)

Dieser, für das frühe 16. Jahrhundert belegte kunstvolle Prozeß zeigt deutlich, welch hohen Stand die Hüttentechnik zu Agricolas Zeiten erreicht hatte. Man sollte sehr vorsichtig sein, die Beschreibungen Agricolas zur Grundlage einer Diskussion „primitiver“ Verfahren zu machen.

Versuch 26: Extraktion von Gold

Eine der wichtigsten und bis in die Neuzeit geübten Anwendungen der Kupellation ist die Extraktion von Gold aus anderen Erzen. Um den Effekt deutlich zu machen, verwenden wir die goldhaltige Zinnasche aus Versuch 24, als Modell für ein Erz, dessen Goldgehalt dem Auge nicht erkennbar ist.

Wir füllen diese Asche in einen unserer kleinen Tiegel und geben soviel Blei dazu, daß etwa ein Drittel des Tiegels mit geschmolzenem Blei gefüllt wird. Der Tiegel wird erhitzt ohne zu Glühen, so daß das Blei

leicht flüssig wird. Mit einem Eisendraht, den man unter Umständen mit der Flamme erhitzen muß, werden Blei und Asche für einige Minuten gut durchgerührt, so daß das Blei mit allen Teilen der Asche in innigen Kontakt gerät. Sobald man das Rühren einstellt, scheidet sich die Asche wieder vom Blei.

Man teilt, je nach der Menge des eingesetzten Metalles, das Blei in mehrere Portionen so ein, daß jede Portion eine Schmelzkugel von nicht mehr als 2 bis 3 mm Durchmesser ergibt. Jede dieser Portionen wird unter Verwendung der bereits beschriebenen Knochenasche-Kupellen (s. S. 83) soweit abgetrieben, daß ein noch bequem zu handhabendes kleines Bleikorn von 0,5 bis 1 mm Durchmesser übrig bleibt.

Diese, jetzt „reicheren“ Bleikörner werden vereinigt und gemeinsam abgetrieben bis alles Blei verschwunden ist. Je nach Einsatz von Gold bei Versuch 24 erhält man leicht ein verhältnismäßig großes Goldkorn und kann mit dem Plattnerschen Maßstab die Ausbeute der Extraktion bestimmen. Die Extraktion verläuft erstaunlich glatt und mit hoher Ausbeute.

5 Die Zementation – ein erstes Scheiden von Gold und Silber

Durch Schmelzen mit Blei und anschließende Kupellation kann man die unedlen Metalle aus Gold entfernen. Wir haben gesehen, daß man mit Blei auch in der Lage ist, Gold aus geringhaltigen Erzen „auszuwaschen“. Nicht möglich dagegen ist es, mit der Kupellation das edle Metall Silber vom etwas edleren Gold zu trennen. Beide Metalle werden im Blei annähernd gleich gut aufgelöst und beim Oxidieren des Bleies während der Kupellation nicht – oder fast nicht – oxidiert. Zur Trennung von Gold und Silber, die besonders für die vielen natürlichen Vorkommen von Gold-Silber-Legierungen (Elektron) wichtig ist, bedarf es stärkerer chemischer Mittel. Das früheste Verfahren zur Abtrennung von Silber aus Gold ist die „Zementation“. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Tatsache, daß gewöhnliches Kochsalz bei heller Rotglut Silber in Silberchlorid überführen kann, während Gold von einer Kochsalzschmelze nicht nennenswert angegriffen wird.

Die Verwendung von Salz zur Reinigung des Goldes geht in Ägypten wohl auf die Zeit um 500 v. Chr. zurück. Das Auftreten dieser

Technik trifft etwa mit der Zeit der persischen Eroberung zusammen. Ob diese Technik von Persien nach Ägypten oder umgekehrt übertragen wurde, ist ungewiß.

Agatharchides fährt in seinem bereits zitierten Bericht über den ägyptischen Gold-Bergbau (S. 108) folgendermaßen fort:

„Diesen (nämlich den gewaschenen Gold-Schlich) übernehmen andere Werkmeister, schütten ihn in irdene Tiegel, setzen ihm nach einem bestimmten Gewichtsverhältnis Blei, Salz, ein wenig Zinn und Gerstenkleie zu, schließen die Tiegel mit Deckeln, die sie genau mit Lehm verstreichen und halten sie fünf Tage und fünf Nächte im Feuer eines Schmelzofens, nach dessen Erkalten findet man im Tiegel reines Gold, mit einem geringen Abgange, aber nichts mehr von den Zuschlägen. Auf diese Art wird das Gold an der Grenze Ägypten gewonnen. Die Entstehung dieser Bergwerke ist uralte und die Könige der Vorfahren (Pharaonen) sind die Urheber derselben“.

Der chemische Inhalt des Rezeptes ist verwirrend und könnte auf eine Vermischung zweier Prozesse durch den ja mit der Metallurgie nicht besonders vertrauten Schriftsteller hindeuten.

Blei als Zuschlag deutet auf einen oxidativen Prozeß, auf Kupellation. Dem widerspricht der Luftabschluß und die Zugabe von organischem Material, welches eine reduzierende Atmosphäre herstellt. Kochsalz dagegen bildet bei hoher Temperatur Chloride aus dem Silber- und Kupfer-Gehalt des Goldes. Silberchlorid ist flüchtig, die Behauptung, daß man am Ende des Prozesses nichts mehr von den Zuschlägen findet, entspricht genau der chemischen Erwartung.

Notton hat 1974 den Prozeß des Agatharchides nachgearbeitet und kommt zu folgendem Schluß: Das Blei kann höchstens als Flußmittel für Sandreste gedient haben. Zinn als Zugabe verschlechtert den Wirkungsgrad in so starkem Maße, daß die ägyptischen Handwerker es eigentlich nur erwähnt haben können, um den Fremden bewußt irreführen. Das einzig wirksame Agens ist das Kochsalz. Notton kam bei seinen Zementations-Versuchen in einem einzigen Schritt von einer Gold-Silber-Legierung mit 37,5% Gold auf eine Legierung mit 93% Gold (22,3 Karat), wenn nur reines Kochsalz zugesetzt wurde. Zuschläge von Kohle, Blei und Zinn verschlechterten die Reinigung erheblich. Goldverluste traten bei Notton's Versuchen nicht auf.

Daß Kochsalz nicht nur Silber, sondern auch Kupfer aus dem Gold entfernt, zeigt der nächste Versuch.

Versuch 27: Zementation von Gold

Wir nehmen ein kleines Stück Gold und schmelzen mit der kleinen Düse auf einem Stück Kohle. Ein etwa hirsekorngroßer Regulus ist die richtige Menge. Zu diesem Goldregulus schmelzen wir bei Feingold die doppelte Menge Kupfer, bei Schmuckgold nur etwa die gleiche Menge. Der neue Regulus wird beim Erkalten schwarz und unansehnlich. Anfeilen oder leicht abschrägen zeigt ein kupferfarbenes Metall. (Falls vorhanden, kann man mit Salzsäure die Oxid-Haut wegätzen.)

Den Regulus schlagen wir zu einem möglichst dünnen Blech aus, wobei wir mehrmals zwischenglühen. Ein Teil des Bleches bewahren wir für den späteren Vergleich auf.

Nun füllt man einen Tiegel mit Kochsalz und schmilzt dieses auf. Der Tiegel soll ca. 3 mm hoch mit Salzschnelze gefüllt sein. Auf diese Salzschnelze packen wir ein Stück des vorbereiteten goldhaltigen Bleches und eine Prise gewöhnlichen roten Ziegelstaubes. Darüber werden wieder etwa 2–3 mm Kochsalz aufgeschmolzen. Der erkaltete Tiegel wird mit Ton und Glaspulver gut verschlossen (s. Versuch 14).

Der Ofen wird so zusammengesetzt, daß das Tragegitter für den Tiegel wenigstens 5 cm über der Düse des Brenners liegt, der Tiegel soll nur kirsch- bis hellrot werden (900–1000°C). Bei dieser Temperatur wird der Tiegel 2 bis 3 Stunden bei nicht zu starker Flamme geglüht (Verbrauch ca. 150 g Gas). Beim vorsichtigen Zerbrechen des Tiegels fällt die grüne Farbe der Salzschnelze sofort auf. Sie zeigt, daß Kupfer vom Salz gelöst wurde. Das Gold findet sich, je nach Temperatur, noch als Blech oder als Regulus vor (s. Farbtafel 7).

Ist der Versuch richtig gelaufen, erkennt man den Erfolg auf den ersten Blick an der schönen hellen Goldfarbe des Regulus. Das gereinigte Gold ist sehr weich und manchmal so schwammig, daß man es mit einer Pinzette zerrupfen kann. Man reinigt das Metall vom anhaftenden Kochsalz und erschnilzt auf Kohle einen neuen Regulus, der zur späteren Gehaltsbestimmung aufbewahrt wird. Wiederholt man den Versuch mit Silber-Zugabe anstelle von Kupfer, so findet man am Ende der Glühzeit das Gold in einem sonst mehr oder minder leeren Tiegel vor. Salz und Silberchlorid sind durch feine Risse des Tiegels verdampft oder vom Ton adsorbiert (s. Farbtafel 8).

Setzt man die Scherben des Tiegels einige Zeit der Sonne aus, färben sich AgCl-Reste schwarz.

Bemerkung: Manches Zahngold enthält Rhodium oder andere Platinmetalle, die vom Prozeß nicht entfernt werden. Der Regulus behält dann einen silbrigen Farbton, die Extraktion des Kupfers oder Silbers verläuft aber ungestört.

Schnilzt man einen Brei aus Kochsalz und Ziegelstaub auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer silberfarbenen Gold-Legierung, führt das eben geschilderte Herauslösen des Silbers zu einer oberflächlichen „Vergoldung“ des Werkstückes, ohne daß Gold aufgetragen wird. Eine treffende Bezeichnung für diesen Prozeß finden wir im englischen Sprachgebrauch: „depletion gilding“, etwa mit „Vergoldung durch Verarmung“ oder „Abreicherung“ zu übertragen.

Beim Schnelzen und Gießen des Goldes haben wir technische Parallelen zwischen den Goldschmieden des vorderen Orients und ihren viel späteren vorkolumbianischen Kollegen in Amerika feststellen können. Faszinierend ist, daß solche Parallelen auch beim „depletion gilding“ zu beobachten sind. Die indianischen Goldschmiede erzeugten goldfarbige Ornamente auf silbrigem Untergrund durch Ätzen weißer Goldlegierungen mit Pflanzensäften und korrosiven Mineralien. Lechtman hat diese Technik erst kürzlich rekonstruiert. Danach wird auf die Goldlegierung im gewünschten Ornament eine Paste aus Alaun, Kochsalz und Salpeter oder einem anderen korrosiven Mineral (z. B. „Eisenvitriol“ = Eisensulfat) aufgetragen und geglüht. Danach wird die Paste abgewaschen und die dünne schwarze Kruste wird mit heißer Salzlauge entfernt. Die etwas schwammige, jetzt goldene, Oberfläche wird durch Erhitzen und Polieren mit einem Stein verfestigt. Eine hervorragend schöne und den zeitgenössischen europäischen Goldschmieden unbekannte Technik.

6 Geld und Gold

Kaum hatten die Lyder-Könige im 7. Jh. v. Chr. das Geld erfunden, als auch schon pfiffige Metallurgen begannen, am zur Herstellung der Münzen benötigten Gold zu sparen. Da das Gewicht der Münze eine leicht feststellbare Eigenschaft ist, kann man wirkungsvoller an Gold sparen, wenn man es durch Zugabe anderer Metalle ver-

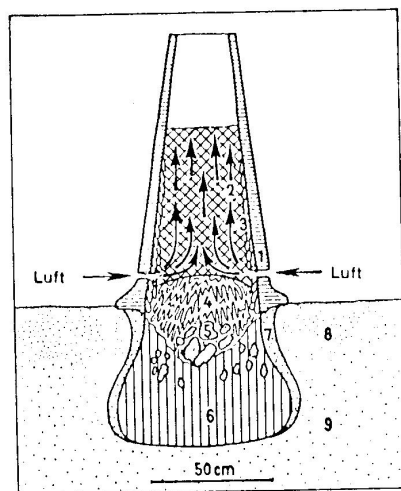


Abb. 42. Rekonstruktion eines Rennfeuer-Ofens aus Schleswig-Holstein (nach H. Hingst)
1 Ofenmantel, 2 Gemenge aus Holzkohle, Eisenschlacke und Erz, 3 Mantelschlacke, 4 Ofensau mit eingeschlossenen Eisenstücken, 5, 6 Holzkohle mit Schlackenstücken durchsetzt, 7 ausgeglühter Sand, 8, 9 anstehender Sand, bei 8 stark podsoliert

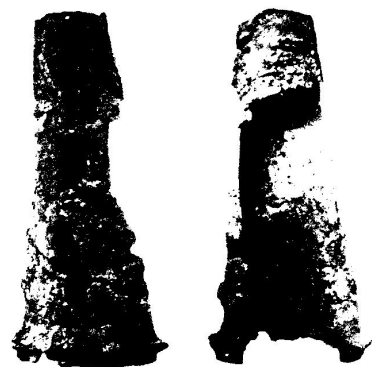


Abb. 43. Teilweise restaurierter Schacht eines Rennfeuer-Ofens aus Scharnbeck, Kreis Harburg (nach Wegewitz)

Personal: Ein „Schmied“, zwei ständige Gehilfen und einige Männer für den Betrieb der Blasebälge.

1. Tag: Anreise und Erzgewinnung, Roteisenstein, Arbeitszeit etwa 1 Stunde.
2. Tag: Herstellung der benötigten Holzkohle
3. Tag: Herstellung von Holzkohle und Bau der Ofengrube
4. Tag: Bereiten von Lehm und Bau der Schachtmauer bis etwa Kniehöhe
5. Tag: Fertigstellung der Schachtmauer und Herstellung von Düsen und Blasebälgen (Schläuche aus Tierhäuten)
6. Tag: Arbeit an den Blasebälgen und Transport der Holzkohle zum Ofen
7. Tag: Um den Ofen wird ein Stützgerüst aus Holz und Lianen errichtet. Am Nachmittag wird ein Grasfeuer im Ofen entzündet, entstehende Risse im Lehm des Schachtes werden ausgebessert. Nach einer halben Stunde Brenndauer wird die erste Holzkohle eingefüllt, nach weiteren 20 Minuten wird der Ofen mit einer ersten Schicht Erz beschickt, darauf folgt eine Lage Holzkohle, an jeder der vier Düsen wird ein Blasebalg angeschlossen und in seiner Lage mit Steinen fixiert. Etwa eine Stunde nach dem ersten Zünden werden die Bälge in Betrieb genommen. Vier Männer arbeiten an den Bälgen. Von nun an werden Holzkohle und Erz in Lagen nachgefüllt, sobald der Ofenschacht etwa zur Hälfte leerge worden ist. Dies wird etwa 2 Stunden fortgesetzt. Weitere zwei Stunden wird in steigendem Maße unter Singen und anfeuernden Rufen der Umstehenden an den Gebläsen gearbeitet. Schließlich, 5½ Stunden nach dem Anzünden wird die Arbeit eingestellt und die Gebläse werden abgebaut. Der Ofen wird durch eine seitliche Grube mit einer Hebelstange aufgebrochen und die heiße Luppe herausgezogen.
8. Tag: Die abgekühlte Luppe wird zerschlagen und das Eisen aussortiert. Es wird in dieser Form aufbewahrt und erst bei weiterer Verarbeitung durch Ausschmieden gereinigt.

Bleibt noch ein weiteres Beispiel frühgeschichtlicher Großindustrie zu erwähnen: Die Eisenhütten im Weichselbogen. Hier hat anfangs der siebziger Jahre die systematische Erforschung eines Bergbau- und Hüttengebietes begonnen, das laut ^{14}C -Datierung zwischen 150 vor und 150 nach Christus seine höchste Betriebsintensität gehabt haben muß. Das Gebiet erstreckt sich von wenigen Kilometern westlich Warschau bis in das Bergland östlich Kielce. Konzentriert auf mehrer Zentren in diesem Gebiet rechnet man mit einer Gesamtzahl von vorhandenen Öfen in der Größenordnung von 100 000

bis 200 000. Die Reste dieser Öfen zeigen zwei verschiedene Werkstatt-Typen an, nämlich die sog. „geordnete“ Werkstatt mit bis zu 100 regelmäßig angeordneten Öfen und die kleinere „ungeordnete“ Werkstatt. Das Ausmaß dieser alten Betriebe wird deutlich, wenn man erfährt, daß die alten Schlacken wegen ihres hohen Eisengehaltes an Hüttenwerke unserer Zeit verkauft wurden und daß ein einziges dieser Werke mehr als 100 000 Tonnen solcher Schlacken verarbeitet hat.

Eine „ungeordnete“ Werkstatt hat im Schnitt 18 Öfen, mit denen sie 3,8 t Erz und ca. 4 t Holzkohle zu ca. 360 kg Eisen verarbeitet. Eine geordnete Werkstatt mit durchschnittlich 95 Öfen soll etwa 19 t Erz, 20 t Kohle für ein Ergebnis von nahezu 2 t Eisen verbraucht haben. Rechnet man für ein Schwert 1,8 kg, für eine größere Pflugschar 1,5 kg, so entspricht die Produktion einer „ungeordneten“ Werkstatt etwa 250 Pflugscharen, die einer geordneten Werkstatt etwa 1000 Schwertern. Das Zentrum bei Warschau allein hat etwa 54 000 t Erz, über 60 000 t Kohle verbraucht und etwa 3800 bis 5400 t Eisen abgesetzt.

Die aus dem germanischen und polnischen Raum beschriebenen Rennfeuer sind späte Vertreter ihrer Art. Vor 1200 v. Chr. gab es schon Rennfeuer auch außerhalb des anatolischen Bereiches, so in Nevigata bei Manfredonia in Apulien und wahrscheinlich sogar auf Bornholm und Seeland. Auf die Eisenindustrie der Etrusker, der Hallstatt-Leute und der Kelten, die überall Rennfeuer verwendeten, kommen wir bei der Härtung des Eisens noch genauer zu sprechen. Auch ein in Ur III gefundener Ofen wird schon als Rennfeuer gedeutet.

Der folgende Versuch soll Wichtiges zeigen, nämlich die Leichtigkeit, mit der Eisen aus den am weitesten verbreiteten Erzen gewonnen werden kann. Wer in einer Gegend mit größeren Vorkommen von Sandstein lebt, kennt sicher die braunen Ausscheidungen von Eisen, die häufig eine Wabenstruktur an senkrechten Wänden begleiten. Raseneisenstein findet sich an vielen Stellen in Norddeutschland und in anderen Gegenden wird man vielleicht eine Quelle mit starkem braunen Rostansatz kennen. Alle diese „Eisenvorkommen“ lassen sich in unserem Versuch verwenden. So haben auch die Alten die verschiedensten Vorkommen verhüttet. Man darf aber nicht übersehen, daß man zwar alle solche Vorkommen verwerten kann, daß aber die Eigenschaften des erzeugten Eisens sehr

durch zufällige Gehalte an Nebenbestandteilen wie dem häufigen Mangan in ihren Eigenschaften mit beeinflußt werden.

Versuch 28: Das Rennfeuer

Aus Raseneisen-Erz und Limonit erhält man vor dem Lötrohr mit der reduzierenden Flamme sehr leicht winzige Eisenpartikelchen, die vom Magneten angezogen werden.

Etwas aufwendiger, aber lohnend ist der Versuch, ein richtiges Rennfeuer im Kleinen zu betreiben. Man benötigt zunächst einen etwas größeren Ofen. Einen solchen kann man, wie in der Grundanleitung beschrieben, aus gebohrten Schamotteplatten aufbauen. Gute Dienste liefert auch eine schmale Konservendose, etwa von Fertigsuppen, die man mit Ton auskleidet. In jedem Falle sollte die Ofenbohrung nicht kleiner als 5 cm im Durchmesser und etwa 8 cm hoch sein. Rund 2 cm über dem tiefsten Punkte des Brennraumes macht man seitlich ein Loch von knapp einem Zentimeter Durchmesser, das für das Windrohr bestimmt ist. Hierfür nimmt man ein kurzes Stück Eisenrohr von 3 bis 4 mm innere Weite und etwa 10 cm Länge, das lose in das Windloch paßt. Den erforderlichen Wind kann man mit einem Camping-Blasebalg erzeugen, bessere Dienste leistet eine Aquarienpumpe.

Man bereitet nun etwa einen Liter kleinstückige Holzkohle vor, indem man die grobstückige Grillkohle in einem Beutel mit dem Hammer kleinschlägt und nur Körner von 2 bis 3 mm Durchmesser ausliest. Man weiß aus der Technik, daß eine Kohlenschüttung etwa 10 bis 12 Korndurchmesser von der Lustdüse entfernt die heißesten Temperaturen erreicht, eine Dimensionierungsfrage, die übrigens bei den meisten vor- und frühgeschichtlichen Öfen bekannt gewesen sein muß. Kleinere Stücke in unserem Ofen verstopfen zu leicht den Luftzug, größere lenken zu stark ab. Wir füllen den ganzen Ofen mit Kohle, zunächst ohne Erz. Das Anzünden geschieht am Besten durch das Luftloch mit dem Butan-Gebläse.

Sobald die ersten Kohlen Feuer gefangen haben, wird das Gebläse durch das eiserne Windrohr ersetzt und vorsichtig geblasen. Nach wenigen Minuten ist das Feuer in Gang. Nun muß man eine längere Zeit unter ständigem Nachlegen von Kohle ein möglichst starkes Feuer unterhalten, damit auch die Wände des Ofens eine hohe Temperatur annehmen. Je nach Größe der Kohlenstücke und Intensität des Windes

ist das nach 15 bis 30 Minuten erreicht. Nun legt man eine erste Schicht Erz auf die Kohlen. Besonders empfehlenswert ist trockener Raseneisenstein, oder die eisenfarbigen Inkrustationen in manchen Sandsteinen, da sie von Natur aus eine reichliche Menge Kieselsäure mitbringen. Ist das Erz (Körnung wie die Kohle) etwa bis in die Mitte des Ofens abgesunken, wird der Ofen wieder mit Kohle nachgefüllt, darauf wieder Erz, wieder Kohle usw. Etwa 5 Lagen Erz von ca. 3 mm Höhe genügen für den Versuch. Ist das letzte Erz im Ofen abgesunken, betreibt man das Feuer noch etwa 20 Minuten weiter, wobei man versucht, ständig eine möglichst hohe Temperatur zu erhalten. Zum Schluß läßt man den Ofen erkalten, räumt alles aus und schlämmt mit viel Wasser.

Der Rückstand enthält, wenn alles richtig abgelaufen ist, mehrere deutlich zusammenlaufende traubenförmige Schlackenfladen von schwarzer Farbe mit glasig-blasier Struktur, in die deutlich erkennbare Eisenteilchen eingelagert sind. An manchen Stücken kann man nach dem Zerschlagen sehr schön sehen, wie der im Erz enthaltene Sand unter der Wirkung des Eisenoxids zusammengesintert ist, hervor sich der schwarze Fayalit gebildet hat.

Leider gelingt es nicht, die erhaltenen Eisenbrocken zu einem größeren Stück zusammenzuschmieden. Das ist eine Folge der Kleinheit unserer Proben. Das Schmieden müßte nämlich bei nahezu Weißglut erfolgen und unsere kleinen Stücke halten die Wärme einfach nicht lange genug, um auf einem Amböß einen Schlag auf hellglühendes Material zu führen. Bei den faustgroßen Stücken aus einem echten Rennfeuer dagegen ist dies leicht möglich. Unsere Proben zerfallen unter dem Hammer zu einem Eisenpulver. Dies liegt nicht etwa daran, daß unser Eisen nicht schmiedbar wäre, sondern daran, daß die noch im Eisen eingeschlossenen Schlacken unterhalb ihres Schmelzpunktes beim Hammerschlag das Eisen zerreißen.

3 Stahl

Stahl ist ein Eisen mit besonderen Eigenschaften. Die wichtigste Eigenschaft ist die Härbarkeit, also die Existenz von zwei Zuständen, nämlich eines weichen Zustandes, in dem sich das Eisen bearbeiten läßt und eines zweiten, wesentlich härteren Zustandes, der eine große Standfestigkeit einmal hergestellter scharfer Schneiden ge-

währleistet. Im harten Zustand ist Stahl höchstens noch durch Schleifen zu bearbeiten. Der praktische Wert des Eisens wird ganz wesentlich durch seine Härbarkeit bestimmt.

Erst mit mehr als 0,35% C ist Eisen sowohl schmied- als auch härbar. Schon ab etwa 1,5% wird es spröde, ein Schwert zerbricht bei einem harten Schlag. Solche geringen Gehalte waren in der Frühzeit, ohne wissenschaftliche Analytik, nur sehr schwer einzustellen. Um die unglaubliche Menge von Tricks, Künsten und Verfahren zu begreifen, die sich um dieses Problem entwickelt haben, ist es unerlässlich, sich zunächst mit dem Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff zu befassen, aus dem sich dann eine gewisse Einsicht in das Wie und Warum der einen oder anderen alten Technik ergibt. Nicht vergessen darf man dabei, daß dieses Zustandsdiagramm erst in unserem Jahrhundert befriedigend erforscht wurde, daß also alle die großen Leistungen der Stahlhersteller bis in unsere Zeit hinein rein empirische Hochleistungen von Naturbeobachtung und -beeinflussung darstellen.

Für unseren Zweck genügt das etwas vereinfachte Diagramm der Abb. 44.

Reines Eisen – die linke Ordinate des Bildes – hat von tiefen Temperaturen bis hinauf zu 906°C eine kubisch-raumzentrierte Struktur, d. h. die Atome sind in den Ecken eines Würfels angeordnet und ein weiteres Atom sitzt genau in der Mitte dieses Elementarwürfels. Diese Form des Eisens wird als α -Eisen bezeichnet.

Bei 906°C ordnen sich die Atome des Eisens unter dem Einfluß der Wärmebewegung so um, daß zwar wieder an jeder Ecke eines Würfels ein Eisenatom sitzt, aber auch gleichzeitig eines in der Mitte jeder Würfelfläche, während das Innere des Elementarwürfels kein Atom mehr enthält. Dieses kubisch-flächenzentrierte Eisen wird γ -Eisen genannt. Erwärmt man das Eisen weiter, so entsteht oberhalb 1400°C wieder eine neue, raumzentrierte Struktur, die für unsere Fragestellung aber ohne Bedeutung ist. Die Komplikationen treten auf, wenn dem reinen Eisen Kohlenstoff zugemischt wird. Das Radienverhältnis der Kohlenstoff- zu den Eisenatomen (0,6) ist gerade so groß, daß sowohl eine feste Lösung gebildet werden kann, bei der also der Kohlenstoff in Hohlräume des Eisengitters statistisch eingebaut ist, als auch schon das Auftreten des Eisencarbids Fe₃C, „Zementit“ energetisch möglich wird. Je nach Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlung können also eine feste Lösung, Zementit

VII. Grundanleitung für die Experimente

Die Grundlage der frühen Metallurgie ist das Holzkohlenfeuer. Die Flammengase des Feuers sind das eigentliche chemische Reagenz, das auf die eingebrachten Mineralien wirkt. Die Gase sind ein Gemisch aus Stickstoff, Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2), Wasserdampf und unverbrauchtem Sauerstoff. Um in einem Holzkohlenfeuer Temperaturen über 1000°C zu erreichen (Schmelzpunkt des Kupfers ca. 1080°C), muß es stark angefacht werden. Die Flammengase enthalten dann einen Überschuß an Sauerstoff und haben stark oxidierende Wirkung. Im Gegensatz dazu wirkt eine gelb leuchtende Kerzen- oder Gasflamme wegen ihres Kohlenstoff-Überschusses und ihres hohen Gehaltes an CO reduzierend, erreicht aber kaum die erforderlichen Temperaturen.

Flammen

Für die Simulation der alten Metallurgie kann man sich auf oxidierende Flammen beschränken, da diese dem stark angefachten Holzkohlenfeuer sehr nahe kommen. Solche Flammen kann man heute sehr bequem mit den billigen Butan-Gasbrennern erzeugen, die im Zeichen der Heimwerkerei überall erhältlich sind. Alle Experimente dieses Heftes sind auf solche Brenner, die auch der Anfänger leicht handhaben lernt, zugeschnitten.

Die handelsüblichen Brenner werden mit einer großen und einer kleinen Düse geliefert. Die Flamme soll stets so eingestellt werden, daß das brausende Geräusch am stärksten ist. Die höchste Temperatur herrscht dicht vor dem spitzen blauen Kegel im Innern der Flamme. Mit der kleineren Düse kann man an dieser Stelle der Flamme etwa streichholzkopfgröße Proben bis auf etwa 1200°C erhitzen.

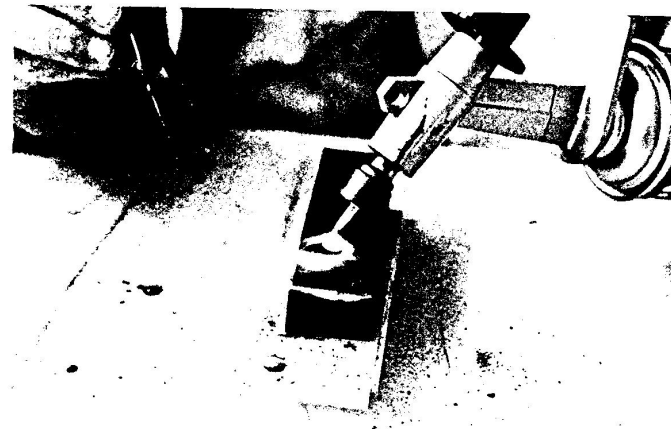


Abb. 45. Flammenführung bei einem Schmelzversuch mit dem Butan-Brenner

Vor der Erfindung des Butan-Brenners hat man seit den Zeiten der Ägypter bis in unser Jahrhundert das sogenannte „Lötrohr“ verwendet. Seine für die Untersuchung der Mineralien „klassische“ Ausführungsform hat Plattner, ein Lehrer an der Bergakademie Freiberg, um 1830 erfunden. Diese Form ist heute noch im Handel. Das Lötrohr zeichnet sich dadurch aus, daß man mit seiner Hilfe sowohl stark oxidierende als auch stark reduzierende Flammen erzeugen kann. Die bessere Definition der chemischen Bedingungen muß allerdings durch einige Mühe beim Erlernen seines Gebrauchs bezahlt werden. Da das Lötrohr aber gerade in der „Probierkunst“ eine wichtige Rolle gespielt hat, wollen wir auf seine Handhabung nicht gänzlich verzichten.

Das Lötrohr (Abb. 46) wird mit der rechten Hand etwa in der Mitte des langen Rohres fest ergriffen und der Ellenbogen sicher auf den Tisch gestützt. Das weite Mundstück wird von außen gegen die Lippen gedrückt. Nun kommt es darauf an, einen gleichmäßigen Luftstrom aus der Düse zu erzeugen. Dazu muß man lernen, mit aufgeblasenen Backen unter nicht zu hohem Druck zu blasen ohne die Flamme beim Einatmen zu unterbrechen. Das Einatmen durch die

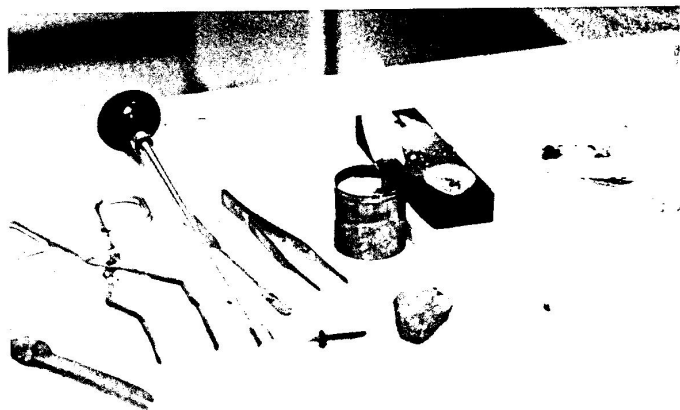


Abb. 46. Arbeitsplatz mit Lötrohr und Paraffin-Flamme

Nase, wobei man durch das Rachensegel die Mundhöhle vom Lungenraum absperrt, bedarf längerer Übung, die man am besten erreicht, wenn man die Düse des Lötrohrs in eine Schale mit Wasser hält. Dabei kann man am bequemsten Fehler beim Atmen bemerken.

Beherrscht man die Blastechnik einigermaßen, kann man mit einer kleinen Paraffin-Lampe nicht nur die hier beschriebenen Versuche durchführen, sondern auch zahlreiche qualitative Analysen an Mineralien und Erzen vornehmen.

Im Gegensatz zu vielen Behauptungen sind Bunsenbrenner und Spiritus-Lampen für die Arbeit mit dem Lötrohr ungeeignet. Eine geeignete „Lampe“ kann man sich leicht aus einer metallenen Filmbüchse herstellen. Man braucht einen ungefähr 3×5 mm breiten Docht von etwa 5 cm Länge. Diesen Docht kann man mit einem passend gebogenen Streifen aus dünnem Blech an der Innenwand der Blechbüchse befestigen. Man läßt ihn etwa 2 mm über den Rand der Büchse herausragen und füllt die Büchse mit Paraffin- oder Kerzenwachs. Vor dem Anzünden des Dochtes ist es zweckmäßig, die Paraffin- oder Kerzenfüllung auf einer Herdplatte aufzuschmelzen (Vorsicht!).

Eine *oxidierende* Flamme erzielt man durch Eintauchen der Düse auf etwa die halbe Breite des Dochtes und kräftiges Blasen (Abb. 47). Man achte darauf, daß die Spitze der Flamme reinblau und ohne gelbe Streifen erscheint.



Abb. 47. Oxidierendes Blasen mit dem Lötrohr. Man erkennt gut das Entstehen eines gelben Belages von Bleioxid. Der andere Belag ist ein Belag von Zinkoxid

Hält man die Düse außerhalb der Flamme und bläst etwas sanfter, so erhält man eine *stark reduzierende*, vollständig gelbe, spitze Flamme, die nicht rußt. Diese reduzierende Flamme gestattet unter anderem Malachit direkt zu Kupfer zu reduzieren. Abbildung 46 gibt einen Eindruck von der Einfachheit eines Lötrohr-Arbeitsplatzes.

Manche der Versuche kann man im *Grillfeuer mit einem Blasebalg* vornehmen. Die hierzu nötigen größeren Erzmengen sind aber nicht billig. Außerdem kann wegen der größeren Materialumsätze eine gewisse Gesundheitsgefährdung durch Gehalte der Erze an Arsen, Blei und anderen Schadstoffen nicht ausgeschlossen werden.

Geräte

Außer dem Brenner werden folgende Geräte benötigt:

1 Hammer, etwa 100 g

1 „Amboß“ – am besten eine runde Scheibe aus Stahl, 50–80 mm Durchmesser und 15–20 mm dick (aus Rundmaterial abgesägt, eine Seite abgeschmiegelt). Diesen Amboß stellt man auf eine weiche Gummiplatte von 3–5 mm Dicke.

1 Meßlöffel. Diesen kann man aus einem schmalen Streifen dünnen Blechs, etwa 6 mm breit und 70 mm lang herstellen, indem man an einem Ende eine Vertiefung von 5–6 mm Durchmesser und etwa 3 mm Tiefe einschlägt. Puppenlöffel sind ebenfalls gut zu gebrauchen.

1 Pinzette, nicht zu schwach

1 kleines Mikroskop, etwa 20× oder eine starke Standlupe.

Das Mikroskop wird stets mit von oben auf die Probe fallendem Licht benutzt. Man braucht daher noch eine seitlich gut abgeblendete Lampe, z. B. eine kleine Halogen-Punkt Lampe, wenn man sich nicht mit einer hellen Schreibtischlampe begnügen mag.

1 kleine Reibschale aus Stahl oder besser Achat

ca. 25 kleine farblose Pillenflaschen mit Schnappdeckel oder kleine Plastikbeutel mit „Reißverschluß“.

Ein dünnes Aluminiumblech, von der Größe einer Schreibtisch-Unterlage bildet den Arbeitsplatz und schützt auch empfindliche Tische (über einer Unterlage) zuverlässig bei allen Arbeiten.

Neben den genannten Materialien halte man einige Stücke Holzkohle und einige Handvoll Ton vorrätig. Die Holzkohle kann man aus Grillkohle aussuchen, wenn man auf besonders harte feinsporige Stücke achtet oder kann sie als „Lötrohrkohle“ im Mineralien-Fachhandel kaufen.

Fast weißer Modellier-Ton aus Geschäften für Freizeitbedarf ist gut geeignet. In vielen Gegenden findet man auch auf Spaziergängen geeignetes Material. Notfalls kann man einfachen Lehm verwenden. Ton oder Lehm muß in einer gut schließenden Büchse mit einem nassen Lappen aufbewahrt werden, um plastisch und feucht zu bleiben.

Schmelztiegel und Öfen

Für viele Versuche brauchen wir kleine Schmelztiegel. Aus Stil- und Kostengründen sollte man sie selbst herstellen. Zweckmäßig ist es, sich jeweils einen Vorrat von 15 bis 20 Tiegeln auf einmal anzufertigen. Für die Flammengröße des Lötbrenners (große Düse) sind Tiegel oder Nöpfe geeignet, die man herstellt, indem man mit nassen Fingern den Ton um das Ende eines Bleistiftes knetet. Sie sollten

ca. 10 mm Tiefe haben und so dünnwandig sein wie nur möglich. Je gerader man die Oberkante machen kann, umso besser. Hat man die Tiegel geformt, müssen sie mehrere Tage an einem warmen Ort trocknen. Danach brennt man sie mit der großen Düse des Lötbrenners etwa 5 Minuten bei heller Rotglut (vorsichtig anwärmen). Waren die Tiegel nicht ausreichend getrocknet, können kleine Scherben recht heftig abplatzen.

Nicht alle Arbeiten lassen sich in der offenen Flamme befriedigend ausführen. Daher ist der Selbstbau eines kleinen, dem Lötbrenner angepassten *Tiegelofens* zu empfehlen. Man braucht dazu 4 Schamotteplatten von etwa 1,5 bis 2 cm Dicke und einer Kantenlänge von 8 bis 10 cm. Im Handel (Bastelbedarf) kann man für Emaille-Öfen vorgesehene größere Platten kaufen, die man mit einer Trennscheibe auf der Handbohrmaschine schneiden kann. Sonst erledigen Grabsteingeschäfte oder Terrazzowerkstätten das Schneiden der Platten. In die Mitte jeder der vier zugeschnittenen Platten bohrt man ein Loch von etwa 25 mm Durchmesser. Bequem ist es, mit einem kleinen Widiabohrer und der Handbohrmaschine einen Kranz kleiner Löcher innerhalb des Umfanges des auf die Schamotteplatte gezeichneten großen Loches zu bohren, das Innenteil herauszudrücken und den Rand mit einer groben Rundfeile zu glätten.

Saubere Löcher kann man mit einer passenden Lochsäge bohren, wenn man die Handbohrmaschine in einen Bohrständler spannt. Da die Zähne der Lochsäge zu weich sind, muß man als Schneidmittel feinen Sand und viel Wasser aufgeben, ein seit dem Neolithikum bekanntes Verfahren.

Auf einer der fertig gebohrten Platten befestigt man mit etwas Ton zwei möglichst dünne Stäbchen aus Aluminiumoxid oder Magnesia oder Korund (Mineralienhandel, Laborbedarfshandel), auf die nachher der Tiegel gestellt werden kann. Die Montage des Ofens erfolgt so, daß die Flamme des Brenners die Löcher der übereinander gelegten Schamotte-Platten senkrecht von unten nach oben durchstreicht, die Haltestäbchen für den Tiegel liegen auf der untersten Platte. Mit der großen Brennerdüse kann man in diesem Ofen Kupfer oder Gold in wenigen Minuten aufschmelzen. Eine Variante dieses Ofens wird bei der Eisengewinnung beschrieben.

Für alle jene, die in ihrer Umgebung keine Mineralien für Experimente finden können bietet die Fa. Dr. F. Krantz, 5300 Bonn 1,

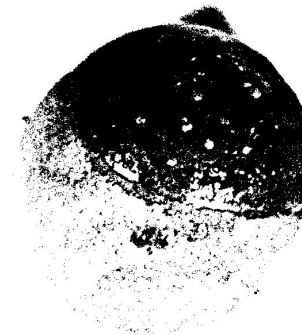
Fraunhofer-Straße 7, eine „Übungssammlung“ mit folgenden, reichlich bemessenen 10 Erzproben an:

1. Malachit, Zaire
 2. Hämatit, Kärnten/Österreich
 3. Limonit, Niedersachsen
 4. Kupferglanz, Morenci/Arizona
 5. Kupferkies, Bad Grund/Harz
 6. Cassiterit, Cornwall/England
 7. Galmei, Ballestos Helios/Peru
 8. Bleiglanz, Clausthal/Harz
 9. Cerussit, Mibladen/Marokko
 10. Raseneisenstein, Kärnten/Österreich.
- Diese Sammlung kostet (1982) DM 45,—.



Tafel 1. Schnitt durch eine Schlacke der Ramessiden-Zeit in Timna. Es handelt sich um ein Mangan-Glas (Mangan-Knollen anstelle von Hämatit als Zuschlag) mit Kupferperle. Durchmesser der Perle 0,8 mm

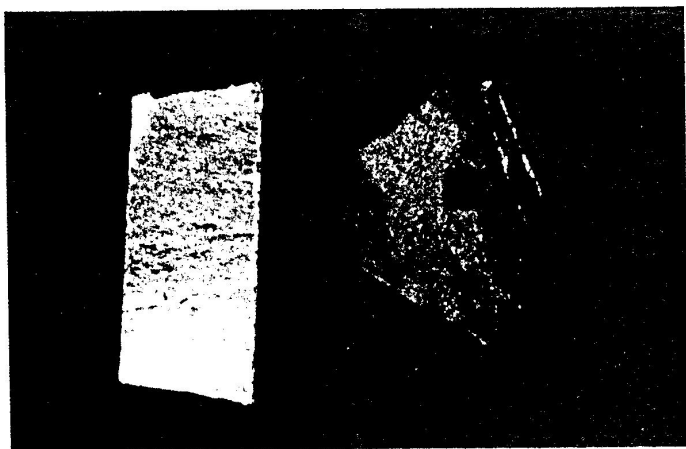
Tafel 2. Schmelzperle aus geröstetem Kupferkies bei Quarzzugabe. Man erkennt deutlich, wie sich Kupferstein und Schlacke (oben) aufgrund verschiedener Oberflächenspannungen und Dichte bei gleichzeitig mangelnder Mischbarkeit trennen





Tafel 7. Blick in den Tiegel nach der Zementation. Rechts im Tiegel erkennt man den Regulus; die grüne Farbe der erstarrten Kochsalzschmelze zeigt die Extraktion des Kupfers, die rötlichen Körner sind Ziegelmehl

Tafel 8. Zementation einer Silber-Gold-Legierung. Das rechteckige Blech zeigt die Silberfarbe der Ausgangslegierung (30 Gew.-% Gold), das unregelmäßig geschnittene Blech zeigt die gleiche Legierung nach dreistündiger Zementation unterhalb des Schmelzpunktes



Literaturverzeichnis

- Agricola, G.: 12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen, Basel 1556, Übersetzung 1928, Düsseldorf: VDI Verlag 1977.
- Bachmann, H.-G.: Frühe Metallurgie im Nahen und Mittleren Osten. *Chemie in unserer Zeit* 17, 120–128 (1983).
- Bass, G. F.: Cape Gelidonia: A Bronze Age Shipwreck, *Transactions of the American Philosophical Society, New Series* 57, part 8, 1967, Seite 22–122.
- Bill, J.: Früh- und mittelbronzezeitliche Höhensiedlung im Altenrheintal im Lichte der Bronzeproduktion. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 10, Heft 1, 17–21 (1980).
- Bill, J.: Zum Depot von Salez, *Jahresberichte des Instituts für Vorgeschichte der Universität Frankfurt/Main*, 200–206, (1977).
- Bill, J.: persönliche Mitteilung.
- Biringuccio: Biringuccios Pirotechnia, Venedig MDLX, übersetzt und erläutert von Dr. Otto Johannsen. Braunschweig: Vieweg 1925.
- Bosch, P. W.: Neolithic Flint Mine. *Scientific American* 6, 98, (1979).
- Braidwood, R. J., Burke, J. E., Nachtrieb, N. H.: Ancient Syrian Coppers and Bronzes, *Journal of Chemical Education* 28, 87–96 (1951).
- Bray, Warwick: Gold-working in Ancient America, *Gold Bulletin* 11, Heft 4, 136 (1976/78).
- Breasted, J. H.: Geschichte Ägyptens, Deutsch von H. Ranke, Stuttgart: Parkland Verlag.
- Breasted, J. H.: Ancient Records of Egypt, Band I–V, Chicago 1906.
- Brill, R., H., Wampler, J. M.: Isotope Studies of Ancient Lead, *American Journal of Archeology*, 71, 62–77 (1967).
- Champaud, Cl.: L'exploitation ancienne de Cassiterite d'Abbeville-Nozay (Loire-Inferieur), *Annales de Bretagne*, Tome LXIV, 46–96 (1957).
- Childe, G. V.: Archaeological ages as technical stages, *Journal of the Royal Anthropological Institute* 74 (1944).
- Coghlan, H. H.: Some Experiments on the Origin of Early Copper MAN, 106 (1939).
- Conrad, H. G.: Römischer Bergbau, *Berichte der Staatl. Denkmalspflege im Saarland*.
- Edelmetall-Analyse, Probierkunde und naßanalytische Verfahren, Hrsg.: Chemiker-Ausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Springer 1964.

Eibner-Persey, A., Eibner, C.: Erste Großgrabung auf dem bronzezeitlichen Bergbaugelände vom Mitterberg. *Anschnitt* 22, Heft 5, 12 (1970).

Eibner, C.: Mitterberg-Grabung 1971. *Anschnitt* 24, Heft 2, 3 (1972).

Eibner C.: Mitterberg-Grabung 1972. *Anschnitt* 26, Heft 2, 14 (1974)

Eiseman, C. J.: Greek Lead, University Museum Monograph Series, Philadelphia; Winter 1980.

Forbes, R. J.: Metallurgy in Antiquity, Leiden (1950).

Fuchs, P.: Eisen und Archäologie, Katalog der Ausstellung „Eisenerzbergbau und Verhüttung in der VR Polen. Deutsches Bergbaumuseum Bochum (1978).

Fuchs, P.: Die Verhüttung von Eisenerz im Rennfeuerofen bei den Bälern in der Südost-Sahara. *Der Anschnitt* 22, Heft 2, 3-9, (1970).

Gale, N. H., Stos-Gale, Z.: Lead and Silver in the Ancient Aegean. *Scientific American* 6, 142-152 (1981).

Gentner, W., Müller, O., Wagner, G. A.: Silver of Archaic Greek Coinage, *Naturwissenschaften* 65, 6 (1978).

Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. Hrsg. Gmelin Institut für Anorg. Chemie der Max-Planck-Gesellschaft.

Hartmann, A., Sangmeister, E.: Zur Erforschung urgeschichtlicher Metallurgie, *Angewandte Chemie*, 84, Nr. 14, 668 (1972).

Harrison, F. A.: Ancient Mining Activities in Portugal. *Mining Magazine* 45, 137 (1931).

Healy, J. F., Darling, A. S.: Microprobe Analysis and the Study of Greek Gold-Silver-Copper Alloys. *Nature* 231, 443 (1971).

Helck, H. W.: Die Beziehung Ägyptens zu Vorderasien im 3. und 2. Jahrtausend v. Chr., II. Aufl., Wiesbaden 1971.

Jovanovic, B.: The Origins of Copper Mining in Europe. *Scientific American*, 5, 114 (1980).

Key, C. A.: Ancient Copper and Copper-Arsenic Alloy Artefacts. *Science* 146, 1578-1580 (1964).

Kirchheimer, F.: Über das Rheingold. *J. Geol. Landesamt Baden-Württemberg* 7, 55-58 (1965).

Kirchheimer, F.: Das Rheingold. *Der Aufschluß*, 184-187 (1967).

Kirnbauer, F.: Das jungsteinzeitliche Hornsteinbergwerk in Mauer bei Wien. *Anschnitt* 14, Heft 5/6, 1962).

Klose, O.: Die prähistorischen Funde vom Mitterberg bei Bischofshofen im Stadt-Museum Carolino-Augustum zu Salzburg und zwei prähistorische Schmelzöfen auf dem Mitterberge. *Österreichische Kunsttopographie*, 17, Beitrag II, 27-33 (1912).

Klose, O.: Die prähistorischen Funde vom Mitterberg bei Bischofshofen. *Österreichische Kunsttopographie* 17, 196 (1912).

Kyrle, G.: Urgeschichte des Kronlandes Salzburg. Wien Anton Schroll: 1918.

Lamb, W.: Excavations at Thermi in Lesbos, in: *Antiquity* XVIII, No. 70, 87 (nach Wainwright).

Lauffer, S.: Die Bergwerkssklaven von Laureion. I. Teil: Arbeits- und Betriebsverhältnisse, Rechtsstellung. *Abhandlungen der Geistes- und Sozial-*

wissenschaftlichen Klasse, Jahrgang 1955, Nr. 12 der Akademie der Wissenschaften und Literatur München.

Levey, M.: Chemistry and Chemical Technology in Ancient Mesopotamia. New York: Elsevier 1959.

Lupu, A.: Copper Casting in Late Bronze Age Timna, The Extractive Metallurgy of Ancient Sinai, *Bulletin Institute for Archaeo-Metallurgical Studies* 1973, London.

Maréchal, J. R.: Zur Frühgeschichte der Metallurgie. Lammersdorf über Aachen: Otto Junker GmbH.

Marshall, J.: Mohenjo-Daro and the Indus Civilization, London 1931.

Mathar, J., Voigt, A.: Über die Entstehung der Metallindustrie im Bereich der Erzvorkommen zwischen Dinant und Stollberg, II. Auflage, 1969, Otto Junker GmbH, Lammersdorf über Aachen.

McLeod, B. H.: The Metallurgy of King Salomon's Copper Smelters in: *Palestine Exploration Quarterly*, 68-71 (1962).

Minns, E. H.: *Trialeti, Antiquity* XVIII, 129 (1943).

Moscato, S.: Die Phöniker. Essen: Magnus Verlag, 1975.

Much, M.: Die Kupferzeit, II. Auflage, Jena 1893.

Moosleitner, F.: Der inneralpine Raum in der Hallstattzeit in: *Die Hallstatt-Kultur. Symposium in Steyr* 1980.

Noeske, H. C.: Die vier Arbeitsverträge der Siebenbürgischen Wachstafeln, *Der Anschnitt* 31, 114 (1979).

Notton, J. H. F.: Ancient Egyptian Gold-Refining, *Gold Bulletin*, Vol. 7, No. 2 (1974).

Nowothnig, Zft. für Erzbergbau und Metallhüttenwesen 21, 355-360 (1968).

Oddy, A.: The Production of Gold Wire in Antiquity, *Gold Bulletin* 10, 79 (1977).

Otto, H., Witter, W.: Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa, Leipzig: Barth, 1952.

Pittioni, R.: Bergbau. In: *Real-Lexikon der Germanischen Altertumskunde*, 2. Aufl., Band 2 (1976). Berlin: de Gruyter.

Preuschen, E.: Zur neuzeitlichen Geschichte des Mitterberger Kupferbergbaues. *Anschnitt* 14, Heft 4, S. 11 (1962).

Preuschen, E.: Bronzezeitlicher Kupfererzbergbau im Trentino. *Anschnitt* 20, Heft 1, S. 3 (1968).

Quiring, H.: Vorgeschichtliche Studien in den Bergwerken Süd-Spaniens. *Zt. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen* 83, 492 (1932).

Renfrew, C.: The Autonomy of the South-East European Copper Age. *Proceedings of the Prehistoric Society* 35, 12-47 (1969).

Renfrew, C.: Cycladic Metallurgy and the Aegean Early Bronze Age. *American Journal of Archaeology* 71, 1-20, (1967).

Rothenberg, B.: Timna, Das Tal der biblischen Kupferminen, Gustav Lübbe Verlag 1973.*

* Das Bergbaumuseum, Bochum, vertreibt einige bergbauhistorisch interessante Beihefte zum *Anschnitt*: Beiheft 1: Antikes Kupfer im Timna Tal (1980), Beiheft 3: Silber, Blei und Gold auf Sifnos (1985), Beiheft 4: 5000 Jahre Kupfer in Oman (1985).

- Smith, C. S., An Examination of the Arsenic-rich Coating on a Bronze Bull from Horoztepe. Application of Science in Examination of Works of Art, Ed. W. J. Young, Museum of Fine Arts, Boston Mass. (1973).
- Stuiver, M. Suess, H. E.: On the relationship between radiocarbon dates and true sample ages, Radiocarbon 8, 534 (1966).
- Suess, H. E.: Bristlecone Pine calibration of the Radiocarbon time scale from 4100 BC to 1500 BC. Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting, S. 143ff. Wien International Atomic Energy Agency, 1967.
- Theophilus: De Diversis Artibus, translated from the Latin by C. R. Dodwell, London 1961.
- Tylecote, R. F.: Metallurgy in Archaeology, A Prehistory of Metallurgy in the British Isles. Edward Arnold (Publishers) Ltd.: London 1962.
- Wainwright, G. A.: Early Tin in the Aegean, Antiquity XVIII, No. 70, S. 57 (1944).
- Wainwright, G. A., Egyptian Bronze-Making, Antiquity XVII, 96-98 (1943)
- Wainwright, G. A., Egyptian Bronze-Making Again, Antiquity XVII, No. 70, 101 (1944)
- Whitehouse, D. and R.: Lübbers archäologischer Weltatlas, Gustav Lübbers Verlag 1976.
- Wild, H. W., Die Kupferlagerstätte und das Kupferbergwerk bei Fischbach/Nahe. In: P. Brandt (Hrsg.): Beiträge zur Geschichte des Bergbaues an der oberen Nahe, Charivari Verlag Idar Oberstein.
- Whitmore, F. E., Young, W. J.: The fabulous gold of the Pactolus valley. Boston Museum Bulletin, 70, No. 359.
- Wolters, J.: Zur Geschichte der Löttechnik, Degussa, Frankfurt 1976.
- Wooley, L.: Mesopotamien und Vorderasien. In: Kunst der Welt, Baden-Baden: Holle 1961, Paperback (1975).
- Young, J.: Application of Science in Examination of Works of Art, Museum of Fine Arts, Boston, Mass. (1973).
- Zedelius, V.: Merowingerzeitliche Probiersteine im nördlichen Rheinland, Anschnitt 33, s. 2-6 (1981).
- Zschocke, K., Preuschen, E.: Das Urzeitliche Bergbaugesamt von Mühlbach-Bischofshofen. Materialien zur Urgeschichte Österreichs 6 (1932).

Sachverzeichnis

- Abstich 25
- Abtreiben 83
- Afrika
 - , Eisenherstellung 158
 - , Kupferbarren 65
- Ägäis 46, 88, 91
- Ägypten
 - , altes Reich 13, 105, 107
 - , mittleres Reich 50
 - , neues Reich 25, 56, 113, 168
- Agatharchides 108, 143
- Analysen 19, 37, 44, 46, 49, 68
- Analytik 68, 89, 91
- Arbeitsvertrag 112
- Argonauten 106
- Arsen 41, 47, 48, 53, 148
- Arsenbronze 41ff, 47
- Asem 148
- Assiut, Schatz von 99
- Aufbereitung 19, 28, 95, 109
- Barren
 - , Spangen- 38
 - , Kupfer- 56
 - , Ochsenhaut 57, 65
- Beläge 98
- Bergbau
 - , Kupfer 8, 18, 68, 70
 - , Blei 94
 - , Gold 107
 - , römischer 67, 70, 109, 111, 139
- Blechherstellung 117
- Blei 64, 76ff
 - , Bergbau 92ff
 - , Erze 76
- , im Schiffsbau 99
- , Probieren mit - 135
- , Zuschlag 87
- Bleiglätte 80, 95
- Bleiglanz 76ff
- Burnaburiasch 114, 132
- Cassiterit 55, 67
- Cerussit 79
- Chalkolithikum 3, 13, 18
- Chronologien 4
- „Depletion Gilding“ 145
- Diodorus von Sizilien 108
- Diokletian 147
- Dokimasie 138
- Draht 119
- Edelmetalle, Extraktion 139
- Eisen 31, 128
 - , Erze 20, 152
 - , meteorisches 149
 - , tellurisches 150
- Eiserner Hut 7
- Elektron 100, 120
- Erze 6, 41, 53, 71, 76, 152
- Etrusker 39, 69, 125, 160, 169
- Extraktion
 - von Edelmetallen 139ff
 - von Eisen 31
- Fälschungen 146
- Fayalith 31
- Feuersetzen 26
- Feuerstein 6

Filigran 124
 Flußmittel 31, 55, 123
 Formen 11, 60, 74

Galmei 71
 Gelydonia, Kap 66
 Gießen
 -, Bronze 12, 60ff, 70
 -, Gold 114ff
 -, Kupfer 10, 11, 12, 40
 -, Messing 74
 -, Silber 80
 Gold
 -, Wert 84
 -, Seifen 101
 Goldschlagen 118
 Granulation 124
 Griechen 70, 99
 Gyges 105

Hallstatt 170
 Handel, s. Wirtschaftsbez.
 -, Kupfer 67
 -, Messing 74
 Härten 43, 163ff
 - Einsatz- 167
 Hatti 152
 Hethiter 85, 152, 167, 168
 Horoztepe 46
 Hüttenrauch 46, 73, 96

Indus-Kultur 13, 85
 Isotopen-Analyse 88ff
 Israel 128

Kelten 70, 160, 170
 Kohlenstoff-Uhr 4
 Kolumbien 117
 Kreta 65
 Kupellation 79, 82, 86, 135, 140
 Kupfer 20, 37
 - gediegenes 8, 9
 - Handel 65
 - Stein 31
 Kupfererze 6, 19
 Kupferkies 6, 26
 - Verhüttung 30, 34, 46

Laurion 92, 99
 Legierungen 50, 41ff
 -, Gold 122, 130, 143, 148
 Legion, römische 18, 70, 156
 Leydener Papyrus 98, 131, 147
 Lötten
 -, Hartlöten 120
 -, Diffusionslöten 124
 Luppe 153, 166

Malachit 14, 15, 19, 23, 32, 126
 Mesopotamien 11, 13, 65, 79, 85,
 133, 149, 150
 Messing 71, 98, 148
 Mischerze 50
 Mitterberg 26ff
 Münzen 85, 99, 105, 128, 130, 145

Neolithikum 2
 Nero 71, 84
 Newton, Isaak 139

Ochsenhaut-Barren 57, 65
 Oxidation 30, 40, 81, 123

Pactolus 104
 Perser 128, 143
 Phönizier 39, 65, 96, 128
 Platin-Iridium 104
 polen 40
 Portugal 109, 139
 Probieren 132ff
 Probierstein 129
 Probierzentner 82

Reduktion 15, 21, 40, 123
 Reichblei 140
 Rennfeuer 153ff
 Rheingold 104
 Römer 18, 70, 71
 Röstreaktion 22
 Röstung 30, 33, 77
 Rom 170
 Rudna Glavo 6

Salomo, König 69
 Sardis 104

Sedimentation 8
 Schiffbau 99
 Schifffahrt 68, 88
 Schlacke 20, 25, 29, 32, 54, 87
 Schlich 103
 Schmelzofen 19, 25, 29, 96, 115,
 133, 140, 159
 Schmelztemperaturen 33, 53, 122,
 151
 Schmiedbarkeit
 - Eisen 155, 162
 - Kupfer 16, 39
 - Bronze 52, 59
 Seife 8, 55, 101
 Silber 79, 143
 Silberblick 83
 -, Wert 84
 Spurenelemente 38, 45
 Stahl 162ff
 Strichprobe 129
 Stufen, technologische 2, 13, 28,
 152
 Sumerer 13

Theophilus 74, 148
 Timna 17

Transmutation 73
 Treibarbeit 70
 Trialeti 104, 107, 125
 Troja 49, 85, 104, 121
 Tutanchamun 114, 127

Ur 13, 80, 91, 105, 120

Verwitterungserze
 - Blei 77
 - Kupfer s. Malachit
 Vlies, goldenes 106

Waschen 28, 95, 101, 109
 Wachs ausschmelzverfahren 12,
 61, 116
 Wirtschaftsbeziehungen 6, 24, 67,
 84, 100, 106, 113, 128

Zeiten, archäologische 1, 10
 Zementation 100, 142
 Zinn 49
 - bronze 48ff
 - in Gold 134
 Zypern 41, 65