

90

Ma 8952-4

G.2000.743

AdR-Schriftenreihe
zur Restaurierung und Grabungstechnik
Band 4

KILIAN ANHEUSER

Im Feuer vergoldet

Geschichte und Technik
der Feuervergoldung und
der Amalgamversilberung




AdR

THEISS

pp

Mit freundlicher Unterstützung von



seit 1876
NORIS
BLATTGOLDFABRIK
Noris Blattgoldfabrik
Rennmühle 3 · 91126 Schwabach
<http://www.noris-blattgold.de>

AdR-Förderkreis
Konstrivierung - Grabungstechnik e.V.



Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen stammen vom Autor,
mit Ausnahme von Abb. 22 und 25,
deren Abdruck mit freundlicher Genehmigung
des Verlages (ASM International) erfolgt.

Die Deutsche Bibliothek – CIP Einheitsaufnahme

Anheuser, Kilian:

Im Feuer vergoldet: Geschichte und Technik
der Feuervergoldung und der Amalgamversilberung/
Kilian Anheuser. – Stuttgart : Theiss, 1999
(AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik; Bd. 4)
ISBN 3-8062-1404-2

Impressum:

AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik
Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren,
Museen – Denkmalpflege – Grabungstechnik e.V.

Redaktion: Professor Dr. Gerhard Eggert

Produktion: Verlagsbüro Wais & Partner Stuttgart

Kommission: Konrad Theiss Verlag Stuttgart

© AdR Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren,
Museen – Denkmalpflege – Grabungstechnik e.V.

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt.
Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes
(auch Fotokopien, Mikroverfilmung und Übersetzung) ist ohne Zustimmung der AdR
unzulässig und strafbar. Dies gilt auch ausdrücklich für die Einspeicherung
und Verarbeitung in elektronischen Systemen jeder Art und von jedem Betreiber.

Vorwort

Es gibt wohl kaum Gebiete, in denen ein fächerübergreifender Forschungsansatz fruchtbringender und notwendiger ist als in einer Arbeit zur Kunsttechnologie. Die naturwissenschaftliche Analytik hat sich heute bei der Untersuchung von Kunstgegenständen ihren festen Platz erworben. Häufig beschränken sich jedoch derartige Arbeiten auf das reine Sammeln von Zahlen und Messwerten von Materialanalysen, vielleicht noch verbunden mit einer statistischen Auswertung. Diese Frage nach den verwendeten Materialien hat zweifellos in vielen Fällen auch zu interessanten Ergebnissen geführt. Viel weiter reicht jedoch die seltener angestellte, sich daran anschließende Überlegung, *warum* jeweils ein bestimmtes Material in einer ganz bestimmten Art und Weise und nicht anders verarbeitet wurde. Hier gilt es, vielerlei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Neben materialwissenschaftliche Überlegungen muss unabdingbar die Praxis treten. Erst durch eigene handwerkliche Replikationsversuche wird man oft auf entscheidende Kleinigkeiten aufmerksam, erst hier zeigt sich genau, was zu guten Ergebnissen führt, oder umgekehrt, welches Vorgehen zwar vielleicht theoretisch möglich wäre, in Praxis aber viel zu umständlich ist. Immer wieder stößt man dann auf die Frage, ob denn in einem bestimmten Kulturkreis ein Material, ein Werkzeug oder eine Technologie bereits bekannt waren. Neben der Untersuchung von Fundgegenständen kann hier das Quellenstudium weiterhelfen. Eine Hauptschwierigkeit bei der Deutung antiker Schriften sind allerdings die Begriffe. Was war mit einem bestimmten Wort genau gemeint? Hat es vielleicht im Laufe der Zeit eine Bedeutungsveränderung erfahren? Auch bei der Textdeutung kann man durch Heranziehung von Analysen und Replikationsversuchen manchen Zweifelsfall klären und Irrtümer vermeiden. So stützt sich die vorliegende Arbeit zur Feuervergoldung und Amalgamversilberung auf diese drei Säulen: Quellentexte, Analysen und Replikationsversuche, deren

Verbindung, wie der Autor hofft, für den Leser mehr und sicherere Erkenntnis zu Tage fördert als eine einfache Summe der Einzelteile.

Das vorliegende Werk ist aus der Dissertation hervorgegangen, die der Autor im Zeitraum 1993–1996 am Research Laboratory for Archaeology and the History of Art der Universität Oxford angefertigt hat. Zur Veröffentlichung in Buchform wurde der Text überarbeitet, ins Deutsche übersetzt und auf den letzten Stand gebracht. Der Dank des Autors gilt zunächst einmal dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, der durch ein Promotionsstipendium des Hochschulsonderprogrammes II diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat. Es war ein Privileg, drei Jahre lang mit ganzem Einsatz ohne anderweitige Verpflichtungen forschen zu können. Ohne die interessierte Zusammenarbeit vieler Museen und Sammlungen in England und den USA, deren Restauratoren und Kustoden bereitwillig Gegenstände und Proben als Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellten, wäre die Arbeit in der vorliegenden Form ebenfalls nicht möglich gewesen. Vor allen anderen ist hier das Ashmolean Museum (Oxford) zu nennen. Nicht zuletzt dankt der Autor schließlich auch Gerhard Eggert für seine Hilfe bei der Redaktion des Manuskriptes.

Die Internationale Fachmesse für Museumswesen, Sammlungen, Restaurierung und Ausstellungstechnik MUTEK (München), die Firma Noris Blattgold (Schwabach) sowie der AdR-Förderkreis haben durch ihre großzügige finanzielle Unterstützung der AdR die Herausgabe dieses Werks erleichtert.

Cardiff, im Januar 1999

Kilian Anheuser
School of History & Archaeology
Cardiff University

**HEU PRODIGA INGENIA,
QUOT MODIS AUXIMUS PRETIA RERUM!¹**

Plinius, *naturalis historia* 33, 4

¹ „Ach Einfallsreichtum, auf wie viele Arten vergrößern wir den Wert der Dinge!“

Inhalt

1.	Einführung: Techniken der Vergoldung und Versilberung von Metall im Kunsthandwerk	7
1.1	Vergoldung	7
1.2	Versilberung	11
1.3	Frühere Untersuchungen zur Amalgamvergoldung und -versilberung	13
2.	Die Feuervergoldung	15
2.1	Geschichte der Feuervergoldung	15
2.2	Schriftquellen	17
2.3	Untersuchung von Gegenständen und Analysen	23
2.3.1	Feuervergoldungen auf Kupferlegierungen	23
2.3.2	Feuervergoldungen auf Silber	26
2.3.3	Feuervergoldungen auf Eisen und Stahl	28
2.4	Replikationsversuche zur Feuervergoldung	31
2.4.1	Feuervergoldungsversuche auf Kupfer	32
2.4.2	Feuervergoldungsversuche auf Silber	39
2.4.3	Feuervergoldungsversuche auf bleihaltigen Bronzen	40
2.4.4	Feuervergoldungsversuche auf Stahl	43
2.4.5	Kalte Amalgamvergoldung	44
3.	Die Amalgamversilberung	46
3.1	Schriftquellen	46
3.2	Untersuchung von Gegenständen und Analysen	46
3.2.1	Antike chinesische Amalgamversilberungen	47
3.2.2	Versilberte Münzen	48
3.2.3	Europäisches Kunsthandwerk	49
3.3	Replikationsversuche zur Versilberung	51
3.3.1	Amalgamversilberung	51
3.2	Anreiberversilberung	51
4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	53
5.	Anhang	55
5.1	Methoden zur quantitativen Analyse von Plattierungen	55
5.2	Messdaten	58
6.	Literatur	60
6.1	Quellen	60
6.2	Modernes Schrifttum	60

1. Einführung: Techniken der Vergoldung und Versilberung von Metall im Kunsthandwerk

1.1 Vergoldung

Durch seinen Glanz, seine Farbe und Dichte, seine Bearbeitungsmöglichkeiten und die Korrosionsbeständigkeit war das Gold für den Menschen seit frühester Zeit ein ganz besonderes Material. Die ältesten bekannten Gegenstände aus Gold wurden in Schichten des mittleren oder späten 5. Jt. v. Chr. in der Nähe von Varna (Bulgarien) und im Zweistromland bei Ur und Tepe Gaura gefunden (Pernicka 1990). Aus dem Grabfund von Varna stammen auch die frühesten Beispiele von Vergoldungen, ein Teller und ein Gefäß, verziert mit natürlich vorkommendem Goldstaub aus Gewässern (Eluère und Raub 1991). Dabei handelt es sich wohlgerne jedoch um die Vergoldung von Keramik, nicht von Metall. Zur Geschichte der Vergoldung von Metallen sind in der Vergangenheit mehrere Übersichtsartikel erschienen (z. B. Lechtman 1971, Oddy 1981, 1988, 1991a und 1993, Oddy und Cowell 1993). Die frühesten archäologischen Funde aus vergoldetem Metall sind mehr als tausend Jahre jünger als die Funde von Varna. Es handelt sich um Silbernägel aus Tell Brak in Syrien (frühes 3. Jt. v. Chr.) und Kupfernägel aus Abu Sharain im Irak (mittleres 3. Jt. v. Chr., Oddy 1993). Diese Nägel waren einfach in **Goldfolie** eingewickelt. Gleichzeitige folienvergoldete Gegenstände sind auch aus dem Alten Reich in Ägypten bekannt (Lucas und Harris 1962). Die Goldfolie wurde mitunter durch Niete gehalten, z. B. auf einem Paar etruskischer getriebener Beschläge aus Perugia (6. Jh. v. Chr., Oddy 1988). Die Kanten der Goldfolie können auch in Rillen gehalten werden, die in das Grundmaterial geschnitten wurden, wie etwa an einer achämenidischen Silber-schüssel aus dem 5./4. Jh. v. Chr. (Oddy 1991a). Auf die gleiche Weise wurde auch der auf der Athener Agora gefundene Kopf einer Nike-Statue vergoldet (5. Jh. v. Chr., Thompson 1940, Oddy 1991a), sowie ein am selben Ort gefundenes Bruchstück eines Reiterstandbildes (spätes 4. Jh. v. Chr., Oddy 1993). Alternativ dazu konnten überlappende Kanten der Goldfolie durch Polieren miteinander kalt verschweißt werden. Frühe Beispiele dazu finden sich im Oxusschatz (5. Jh. v. Chr., Oddy 1981). Auf kleinen Gegenständen konnte die Folie mit Punzmarken befestigt werden, mit denen ihre Kanten

in den Untergrund eingeschlagen wurden. Auch hierfür gibt es im Oxusschatz Beispiele (Oddy 1993). Goldfolie wurde auch zur Anfertigung von Falschmünzen verwendet: Die Nachahmung einer lydischen Elektronmünze des ausgehenden 7. Jh. v. Chr. bestand aus einem in Goldfolie eingewickelten Silberkern (Pászthory 1980). Oddy und Cowell (1993) nennen 20 weitere folienvergoldete Falschmünzen. Der Gebrauch eines nicht identifizierten Lotes oder Klebstoffes wurde im Falle von Goldfolie auf Pferdegeschirr der frühen Eisenzeit aus Stanwick, North Yorkshire, angenommen (Oddy 1993).

Scott (1986) und Bray (1993) wiesen durch metallographische Untersuchungen eine **Schmelzvergoldung** auf Kupfergegenständen aus dem präkolumbischen Südamerika nach, d. h. die Aufbringung einer geschmolzenen Gold-Kupfer-Silber-Legierung entweder durch Eintauchen des Gegenstandes in die Schmelze oder durch Aufschmelzen des Edelmetalles auf seiner Oberfläche. Dieses Vorgehen war mit erheblichen praktischen Schwierigkeiten verbunden: Der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten von Kupfer und der Edelmetalllegierung beträgt weniger als 200 Grad, was ein sorgfältig dosiertes Erhitzen bei einer Temperatur von ungefähr 1000 °C notwendig macht. Eine Tauchplattierung zunächst durch Eintauchen in ein Bad aus geschmolzenem Silber, dann in Elektron (eine natürlich vorkommende Gold-Silber-Legierung) wurde von Oddy *et al.* (1979) auch für eine vergoldete kleine ägyptische Figur aus einer Silber-Zinn-Legierung (um 1000 v. Chr.) angenommen. Da Elektron jedoch höher schmilzt als reines Silber (und erst recht eine Silber-Zinn-Legierung) kann dies nicht stimmen. Außerdem erhält man bei der in der Praxis für das Kunsthandwerk ungeeigneten Tauchvergoldung ungleichmäßige und viel dickere Schichten als bei der Folienvergoldung. Die im Falle der ägyptischen Statuette gezeigten mikroskopischen Querschnitte weisen viel eher auf eine Diffusionsbindung hin.

Natürlich vorkommendes Gold enthielt je nach seiner Herkunft bis zu 30% Silber. Erst die Entwicklung von Scheideverfahren ermöglichte die Gewinnung reinen Goldes und damit die Herstellung dünnsten Blattgoldes. Von Blattgold im Gegensatz zu Goldfolie spricht man häufig, wenn das Gold sein eigenes Gewicht nicht mehr trägt, die beiden Begriffe sind aber nicht immer klar voneinander abgegrenzt. Blattgold war bereits in Ägypten im 14. Jh. v. Chr. in Gebrauch. Aus dieser Zeit hat sich ein goldverzierter Papyrus erhalten, der an den »Vorsteher der Blattgoldschläger« erinnert (Alexander 1965). Plinius er-

wähnte Blattgold von 0,3–0,4 µm Dicke (*naturalis historia* 33, 62).² Zum Aufbringen des Blattgoldes wurde wohl häufig ein Klebstoff verwendet.³ Nach mehreren tausend Jahren sind dessen Spuren weitgehend biologisch abgebaut oder mit Verunreinigungen aus dem umgebenden Erdreich vermischt und daher schwer nachzuweisen. Die modernen analytischen Methoden der Massenspektrometrie, Molekularbiologie und Immunologie könnten hier weiterhelfen (Loy 1991). Blattgold wurde zuerst zur Verzierung nichtmetallischer Materialien verwendet (z. B. Stein oder Holz), die zuvor mit einer mineralischen Grundierung versehen wurden. Als die Technik auf Gegenstände aus Metall übertragen wurde, behielt man die Grundierung in Ägypten zunächst bei. Sie findet sich regelmäßig auf frühen ägyptischen blattvergoldeten Gegenständen zwischen Untergrund und Plattierung. Beispiele sind ein vergoldeter Bronzekopf (um 1000 v. Chr.) mit einem Gipsgrund (Oddy 1993) oder ein kupfernes Blatt aus Rhodos (5. Jh. v. Chr.) mit einer Grundierung aus Ton (Oddy *et al.* 1979). Weiterhin findet man Grundierungen aus dolomitischem Kalkstein (Oddy 1981) und Calcit (Oddy 1993). Außerhalb Ägyptens wurde das Blattgold jedoch stets direkt auf das Metall aufgebracht. Abgenutzte Blattvergoldungen z. B. auf Statuen können häufig daran erkannt werden, dass das Gold an den Überlappungsstellen der Blätter durch die doppelte Dicke besser erhalten ist (Abb. bei Oddy *et al.* 1979 und Oddy 1988).

Eine Haftung von Goldfolie auf Silber konnte auf einfache Weise ohne Klebemittel auch durch heißes Aufpolieren (bei etwa 300 °C) erreicht werden. Dabei entstand eine im metallographischen Querschliff deutlich erkennbare schmale Diffusionsschicht an der Grenzfläche zwischen Gold und Silber und damit eine feste Bindung der beiden Metalle. Erhitzte man zu stark, so diffundierte das Silber bis an die Oberfläche und bewirkte ein Ausbleichen des Goldes. In der Tat ist diese **Diffusionsvergoldung** auf Silber häufig an einer hellen Farbe des Goldes zu erkennen. Auch mikroskopisch kleine Blasen in der Goldfolie (durch unzureichenden Kontakt) sind für diese Technik charakteristisch. Zu den naturwissenschaftlich untersuchten frühen Beispielen zählen eine elamitische Zierscheibe (etwa 14./13. Jh. v. Chr., Oddy *et al.* 1981) und eine parthische Silberschüssel (Oddy und Meeks 1978). Die Diffusionsvergoldung war bis zur Erfindung der Feuervergoldung die häufigste Vergoldungstechnik für Silber und wurde auch noch danach und bis heute verwendet. Sie ermöglichte auf einfache Weise abriebfeste, flächige Vergoldungen hoher Qualität, die auch einer weite-



Abb. 1: Diffusionsgebundene Folienvergoldung auf einer parthischen Silberschüssel, J. Paul Getty Museum, 1. Jh. v. Chr. Bildausschnitt ca. 3,3 cm x 5 cm

ren Verzierung durch Punzmarken und Ziselierung standhielten. Ihr Nachteil gegenüber der Feuervergoldung war, dass sich feine Muster oder stark gewölbte Oberflächen nur schwer vergolden ließen. Bei komplizierten Ornamenten vergoldete man daher mitunter zunächst die gesamte Fläche, aus der im Muster der silberne Untergrund durch Kratzen wieder freigelegt wurde, gut sichtbar z. B. auf der parthischen Silberschüssel in Abb. 1. Für Kupferlegierungen war die Diffusionsvergoldung weniger gut geeignet, da Kupfer im Gegensatz zu Silber beim Erhitzen an der Luft oxidiert. Die sich bei mehr als nur vorsichtigem Erwärmen zwischen Untergrund und Gold bildende schwarze Oxidschicht störte die Ausbildung der Diffusionsschicht und verhinderte damit die Bindung. Blattgold wurde daher auf Kupfer auch aufgeklebt oder Goldfolie rein mechanisch befestigt. Die Einführung der Feuervergoldung ermöglichte hier einen Qualitätssprung hinsichtlich Beständigkeit und Abriebfestigkeit.

Die **Feuervergoldung** (auch Amalgamvergoldung genannt) wurde auf zwei verschiedene Arten ausgeführt, entweder durch Aufbringen eines pastösen Gemisches aus festem Goldamalgam und flüssigem Quecksilber auf eine blank, sorgfältig gereinigte Metalloberfläche (Kupfer, Kupferlegierung oder Silber) oder durch Benetzen (Verquicken) der blanken

2 Zum Vergleich: Handelsübliches Blattgold heute ist etwa 0,1 µm stark.

3 Auf einem griechischen Keramikfragment des 14./13. Jh. v. Chr. war Zinnfolie mit Harz oder einem verwandten organischen Klebemittel aufgebracht (Gillis 1994). Plinius (um 70 n. Chr.) erwähnte Eiklar zum Aufkleben von Blattgold (NH 33, 100, siehe auch Kapitel 2.2). Mittelalterliche Rezeptbücher empfahlen Eiklar oder tierischen Leim zur Blattvergoldung von Pergament (Alexander 1964/65).

Metalloberfläche mit reinem Quecksilber⁴, auf das Blattgold aufgelegt wurde, wobei sich das Goldamalgam erst dort bildete (Blatt-Feuervergoldung). In beiden Fällen war es notwendig, den Gegenstand zu erhitzen, um das überschüssige Quecksilber zu verdampfen, wobei sich wie bei der Diffusionsvergoldung eine Diffusionsschicht zwischen Untergrund und Gold bildete, die für die ausgezeichnete Haftung der Plattierung verantwortlich war. Die Rolle des Quecksilbers bestand darin, für den notwendigen innigen Kontakt zwischen den Metallen zu sorgen. Im Falle von Kupfer als Untergrund verhinderte die Quecksilberschicht auch dessen Oxidation durch den Luftsauerstoff. Die Feuervergoldung ist also im Grunde eine Variante der Diffusionsvergoldung. Mitunter liest man, dass die Amalgamvergoldung auch kalt durchgeführt wurde, indem man so lange wartete, bis das überschüssige Quecksilber bei Raumtemperatur verdampft war, wofür ein Zeitraum von wenigen Tagen oder Wochen angenommen wurde (Vittori 1978 und 1979, Oddy 1993). Im vorliegenden Werk wird gezeigt, dass eine solche **kalte Amalgamvergoldung** nicht möglich war (Kap. 2.2 und 2.4.5). Eine detaillierte Beschreibung der Feuervergoldung bei traditionell arbeitenden japanischen Kunsthandwerkern unserer Zeit findet sich bei Oddy (1991b). Durch die teilweise Verdampfung des aufgetragenen Quecksilbers besitzt die Feuervergoldung nach dem Erhitzen zunächst eine stark poröse Struktur, die durch diffuse Reflexion des Lichtes matt erscheint. Erst durch Polieren wird diese zu einer kompakten, spiegelglänzenden Oberfläche. Ein erheblicher Anteil des Quecksilbers bleibt in der Vergoldung zurück und stellt ein wichtiges Erkennungsmerkmal dieser Technik dar. Dabei muss berücksichtigt werden, dass das Gold auch Quecksilber aus der Umgebung sehr leicht bindet und man daher mit der Möglichkeit einer Kontamination bei der Verarbeitung, im Gebrauch oder im Falle von archäologischen Funden aus dem Erdboden rechnen muss. Goldamalgam kommt in der Natur als Mineral vor (Palache *et al.* 1944, Dunn *et al.* 1985), Quecksilber wurde laut Vitruv (1. Jh. v. Chr., *de architectura* VII, 8, 4) in der Antike zur Rückgewinnung von Gold aus Abfällen benutzt, und die Verwendung von Silberamalgam zur Reparatur eines zerbrochenen römischen Löffels aus dem Mildenhall-Schatzfund ist ebenfalls nachgewiesen (Lang und Hughes 1988). Von Becker *et al.* (1996a und b) wurden bei der EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop stets 1–2% Quecksilber an der Oberfläche massiver Goldgegenstände und in ohne Verwendung von Quecksilber diffusionsgebundener Goldfolie auf germanischen Silberpressblechen ge-

funden. Auch wenn ein Quecksilbergehalt in dieser Höhe in Einzelfällen als Verunreinigung der Oberfläche nicht ausgeschlossen ist, z. B. bei der Verwendung von Feuervergoldung und Folienvergoldung am selben Gegenstand (Faßbender *et al.* 1997), so liegt bei Becker *et al.* wohl eher ein systematischer Messfehler durch die unzureichende Trennung der Gold- und Quecksilberlinien im energiedispersiven Detektor vor. Eine eindeutige Unterscheidung der Vergoldungstechniken ist dennoch möglich, da echte Feuervergoldungen wesentlich mehr, nämlich 5–25% Quecksilber enthalten (siehe Kap. 2.3).

Rezepte zur **stromlosen galvanischen Vergoldung** von Silber und Stahl durch Ladungsaustausch mit Hilfe von Goldchloridzubereitungen findet man in einem anonym erschienenen deutschen Rezeptbuch aus dem frühen 18. Jahrhundert (Der Künstliche Gold- und Silber-Arbeiter 1708, S. 58) und in einem englischen Rezeptbuch aus der gleichen Zeit, das ursprünglich aus dem Deutschen übersetzt wurde (Smith 1738, S. 130). Dabei wurde das elektrochemische Gesetz angewandt, nach dem sich ein edleres Metall (Gold) aus seinem Salz metallisch abscheidet, wenn man es mit einem unedleren Metall (dem zu vergoldenden Untergrund) in Kontakt bringt. Nach demselben Prinzip funktionierte die Tauchverkupferung von Eisen in einer Kupfersalzlösung (siehe Kap. 2.3.3 und 2.4.4). Voraussetzung war die Möglichkeit zur Auflösung des Goldes mit Hilfe von Königswasser (einem Gemisch aus Salz- und Salpetersäure). Obwohl die Destillation von Salpetersäure in Europa spätestens seit dem 15. Jh. bekannt war, wurden jedoch ein Jahrhundert später in den Schriften von Biringuccio und Benvenuto Cellini als Vergoldungstechniken immer noch lediglich die Feuervergoldung und die Blattvergoldung erwähnt. Eine Alternative zur Verwendung von Königswasser könnte grundsätzlich in der Verwendung einer Paste oder Lösung korrosiver Salze (z. B. einem Gemisch aus Kochsalz, Salpeter und Alaun) bestanden haben, die seit alters her zur Verfügung standen. Die stromlose galvanische Vergoldung mit Hilfe derartiger Pasten wird für das präkolumbische Peru angenommen (für eine allgemeine Übersicht über Vergoldungen im präkolumbischen amerikanischen Kunsthandwerk siehe Bray 1993). Lechtman (1979) unternahm Replikationsversuche, in denen

4 Alternativ dazu konnte eine Quecksilbersalzlösung aufgetragen werden (z. B. Quecksilbernitrat), aus der im Kontakt mit dem unedleren Untergrund metallisches Quecksilber freigesetzt wurde. Durch Abreiben der Metalloberfläche mit Zinnober (Quecksilbersulfid) ließ sich der Untergrund ebenfalls mit Quecksilber benetzen.

sie nur unter Verwendung von Kochsalz, Salpeter, Alaun und Soda, die alle in den Trockengebieten der peruanischen Küstenregion in großen Mengen vorkommen, aus Blattgold eine Goldchloridlösung herstellte. Durch Eintauchen von Kupfer in diese Lösung und nachfolgendes Erhitzen ließen sich extrem dünne präkolumbische Vergoldungen genau reproduzieren. Es gibt auch chinesische Rezepte, die darauf hindeuten, dass dort spätestens seit dem 6. Jh. n. Chr. Gold durch Reaktion mit natürlich vorkommendem Iodat und mit grünem Vitriol (Eisen[II]sulfat) als Reduktionsmittel in Form von Iodokomplexen in Lösung gebracht wurde (Butler *et al.* 1987). Diese Texte beschreiben jedoch die Herstellung einer alchemistischen oder medizinischen Zubereitung. Es gibt keinerlei Hinweise darauf, dass derartige Lösungen zur kunsthandwerklichen Vergoldung von Metallen dienten. Dies ist ein Beispiel dafür, dass man sich vor dem Schluss hüten muss, alles was grundsätzlich möglich war, habe auch eine entsprechende Anwendung gefunden.

Ein völlig anderer Ansatz, um zu einer goldreichen Metalloberfläche zu gelangen, lag der **Abreicherungsvergoldung** zugrunde. Hier handelte es sich nicht um eine Plattierung, sondern man ging von einer Legierung mit einem relativ geringen Goldgehalt aus (teilweise unter 10%), auf deren Oberfläche nach Oxidation und oberflächlichem Herauslösen der unedleren Legierungsbestandteile (Kupfer, Silber) mit Hilfe von Säuren oder sauren Salzen eine dünne goldreiche Schicht zurückblieb. Diese Technik wurde von indianischen Kunsthandwerkern im vorkolumbischen Südamerika mit einer *tumbaga* genannten Kupfer-Gold-Legierung häufig angewendet (Lechtman 1984, Bray 1993). Neuerdings wurden auch in der Alten Welt Beispiele für solche Abreicherungsvergoldungen gefunden. Es handelt sich um vier goldene Meißel aus einem Grab des 3. Jt. v. Chr. aus Ur in Mesopotamien, deren sorgfältig polierte Oberflächen zum Schluss führten, dass die Abreicherung absichtlich und bei der Herstellung durchgeführt wurde (La Niece 1995). Eine Abreicherungsvergoldung bei der Herstellung wurde auch im Falle von in Israel gefundenen Ringen der zweiten Hälfte des 4. Jt. v. Chr. aus einer Gold-Silber-Legierung angenommen (Shalev 1993). Grundsätzlich muss man hier mit der Beurteilung vorsichtig sein, denn derartige oberflächliche Abreicherungen an unedlen Metallen sind genauso das Ergebnis der natürlichen Korrosionsvorgänge dieser Legierungen oder auch restauratorischer Reinigungsarbeiten. In Gegenwart oxidierender und komplexierender Ionen kann metallisches Gold und Silber unter natürlichen

Bedingungen gelöst werden, und die Metalle können sich anschließend an anderer Stelle wieder abscheiden (Wedepohl 1974, Giusti 1986). Derartige An- und Abreicherungsverfahren findet man häufig an silberhaltigem Seifengold aus Bach- und Flussläufen (Desborough 1970) und ebenso an Edelmetallgegenständen aus dem Erdboden (Ogden 1983, Oddy und Cowell 1993). Eine Unterscheidung zwischen absichtlicher Abreicherung und einer Korrosionserscheinung kann schwierig sein. Ein elektrochemischer Mechanismus zu Erklärung der häufig an der Oberfläche von Seifengold und an vergrabenen Goldmünzen vorgefundenen schwammartig porösen Oberflächen wurde von Möller (1995) vorgeschlagen. Goldatome in den obersten Atomlagen abgereicherter Oberflächen sind sehr beweglich, wodurch eine strukturelle Umlagerung unter Bildung einzelner, voneinander getrennter Goldinseln begünstigt wird (Forty und Durkin 1980). Auch einige Pflanzen und Mikroorganismen sind in der Lage, Gold in Form von Cyano- oder Aminosäurekomplexen in Lösung zu bringen (Rapson 1982). Eine Wiederabscheidung biologisch gelösten Goldes, erkennbar an der Form und einem erhöhten Silbergehalt der untersuchten Goldteilchen, wurde in südafrikanischen Goldlagerstätten festgestellt (Hallbauer 1978). Man sollte als ein Kennzeichen für eine kunsthandwerkliche Abreicherung vor der Benutzung eines Gegenstandes Unterschiede zwischen abgenutzten und nicht abgenutzten Oberflächen erwarten. Im Gegensatz dazu sollte die Korrosion im Boden eine weitgehend gleichmäßige Abreicherung bewirken. Derartige Unterschiede sind jedoch in der Praxis bislang noch nirgendwo wahrgenommen worden (Ogden 1993).

In den 1840er Jahren wurde mit der **elektrolytischen Vergoldung** eine neue Technik verfügbar, die sehr bald die Feuervergoldung als bedeutendste Methode ablöste (Krusenstjern 1970, Raub 1993a). Ihre wichtigsten Vorteile waren die Möglichkeit zur Massenproduktion in großen Tanks, wobei die aufwendige Handarbeit des Polierens entfiel und auch kompliziert geformte Teile keine Schwierigkeiten boten, sowie die Goldersparnis durch die mögliche viel geringere Stärke und verbesserte Gleichmäßigkeit elektrolytischer Vergoldungen (typischerweise 0,01–0,1 µm verglichen mit 3–10 µm). Auch der Umgang mit dem giftigen Quecksilber entfiel nun, wiewohl er gegen die Arbeit mit cyanidhaltigen Goldbädern eingetauscht wurde. Damit wurden Vergoldungen auch an preiswerten Gebrauchsgegenständen (z.B. Kugelschreiber, Modeschmuck) möglich und Bestandteil unserer Alltagskultur. Spe-

kulationen über frühe elektrolytische Vergoldungen wurden ausgelöst durch als galvanische Zellen gedeutete Funde aus parthischer und sassanidischer Zeit in Mesopotamien. In Versuchen zeigte sich, dass man aus Kirsch- und Bittermandelkernen elektrolytische Goldcyanidlösungen erhalten konnte, mit denen sich in einer solchen einfachen galvanischen Zelle Silber vergolden ließ (Pászthory 1985, Jansen *et al.* 1987/1993). Gleichwohl kamen sowohl Pászthory als auch Jansen *et al.* zum Schluss, dass die fraglichen Gegenstände wohl eher magischen oder medizinischen Zwecken als der Stromerzeugung gedient haben mögen. In jedem Falle gibt es keine Funde aus parthischer oder sassanidischer Zeit, die eine galvanische Vergoldung tragen, ebenso wenig gibt es Hinweise darauf in zeitgenössischen alchemistischen Schriften (Pászthory 1985). Es gibt daher keinerlei Anzeichen dafür, dass die elektrolytische Vergoldung, wie sie bei den Bagdader Silberschmieden um 1930 in Gebrauch war, vor Elkingtons Patent zur elektrolytischen Vergoldung von 1840 zurückreichte (Eggert 1996).

1.2 Versilberung

Die Geschichte der zur kunsthandwerklichen Versilberung von Kupfer, Bronze und Messing verwendeten Techniken findet man bei La Niece (1990 und 1993a) zusammengefasst. Die meisten der Methoden entsprechen den Vergoldungstechniken, wenn gleich Silber in mancher Hinsicht andere mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften aufweist, die dabei berücksichtigt werden müssen. So ist Silberfolie spröder als Goldfolie (d. h. sie lässt sich nicht ganz so dünn ausschlagen) und läuft durch Luftschadstoffe an. Im Gegensatz zu Gold-Kupfer-Legierungen bilden Silber-Kupfer-Legierungen ein Zweiphasengemisch. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis (72% Silber, 28% Kupfer) durchläuft ihr Schmelzpunkt ein Minimum (Eutektikum) von 780 °C. Diese eutektische Legierung wurde seit frühester Zeit als Lot verwendet. Eine rein mechanische Versilberung durch Einwickeln von unedlen Metallen in **Silberfolie** entsprechend den frühen Folienvergoldungen wurde z. B. bei Gegenständen des 3. Jt. v. Chr. aus Ur gefunden (La Niece 1990). Die Folie wurde durch einen Klebstoff, durch Nadeln oder durch Einschlagen der Kanten in entsprechende Vertiefungen der Oberfläche gehalten. Genau wie auf einigen ägyptischen vergoldeten Bronzen fand sich ein Untergrund aus Calcit auf ei-

nem mit Silberfolie verzierten illyrischen Bronzehelm des späten 6. Jh. v. Chr. (La Niece 1993a). Eine **Diffusionsbindung** von bis zu 50 Lagen Blattsilber auf Kupfer oder Eisen konnte durch vorsichtiges Erwärmen des Gegenstandes und Aufpolieren des Silbers erreicht werden. In den Untergrund wurden dabei mitunter für eine verbesserte Haftung kreuzweise Linien eingraviert, wie z. B. im 12. Jh. vom deutschen Mönch und Kunsthandwerker Theophilus beschrieben (*de diuersis artibus* III, Kap. 91, Hrsg. Brepohl 1987). Dieses sogenannte **French plating** beruhte (im Gegensatz zum Sheffield plating) rein auf Festkörperdiffusion, d. h. es kam zu keinem Zeitpunkt zum Aufschmelzen. Die Haftung der Plattierung auf dem Untergrund war wegen der Bildung von Oxidschichten auch bei sorgfältiger Arbeit vergleichsweise mäßig. Insbesondere für stark gewölbte, unregelmäßige Oberflächen war die Methode weniger geeignet. Dennoch wurde das heiße Aufpolieren von Blattsilber im Kunsthandwerk häufig angewendet. Man erkennt es daran, dass die Folienstruktur des Silbers erhalten blieb, und im Gegensatz zur Versilberung mit Pasten das Silber nicht in mikroskopische Vertiefungen der Oberfläche (z. B. bei Gussfehlern) eindrang. An Fehlstellen löst sich die Folie als Ganzes ab.

Die Haftung ließ sich durch **Anlöten der Silberfolie** verbessern. Dazu fanden sowohl Hartlote (d. h. Silber-Kupfer-Legierungen nahe der eutektischen Zusammensetzung) als auch Weichlote aus Zinn und/oder Blei Verwendung. Weichlote waren seit römischer Zeit sehr verbreitet. Ging die Silberfolie verloren, so blieb eine verzinnete Oberfläche zurück. Einige spätrömische und mittelalterliche Falschmünzen bestanden aus zwei geprägten Silberfolienscheiben, die das Münzbild zeigten, verfüllt mit einem Weichlot (La Niece 1993b). Das Hartlöten von Silberfolie auf Kupfer ist grundsätzlich nicht vom gemeinsamen Aufschmelzen der beiden Metalle ohne Lotzugabe bei Erreichen der eutektischen Temperatur von 780 °C zu unterscheiden. In beiden Fällen bildete sich an der Grenzfläche eine geschmolzene und wieder erstarrte Schicht mit der eutektischen Zusammensetzung (72% Ag, 28% Cu). Dieser selbstlötende Effekt wurde seit alters her von Silberschmieden genutzt und 1742 als **Sheffield plating** wiederentdeckt. Dabei bildete sich zwischen Untergrund und Plattierung eine feste metallische Bindung aus, und auf diese Weise versilbertes Kupfer konnte anschließend wie massives Silber weiterverarbeitet werden. Derartiges Sheffield plating wurde angeblich bei der Versilberung einer Kupferniete in einem minoischen Bronzedolch aus dem mittle-

ren 2. Jt. v. Chr. verwendet (Charles 1968), wenn gleich der ebenfalls mögliche Gebrauch eines Hartlotes nicht bedacht wurde. Zwicker *et al.* (1993) untersuchten in Folienversilberungsversuchen von Kupfer die Dicke der aufgeschmolzenen Schicht in Abhängigkeit von Temperatur und Erhitzungsdauer. Bei 800 °C, d. h. knapp über der eutektischen Temperatur, wurde die Folie innerhalb von nur fünf Minuten durch Legierungsbildung völlig aufgeschmolzen. Reines Silber schmilzt erst bei 961 °C. Das Aufschmelzen oder Hartlöten von Silberfolie auf einen Kupferkern war in der Antike eine verbreitete Technik zur Herstellung von Münzfälschungen. Zur genauen Herstellung dieser Falschmünzen gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen (z. B. Campbell 1933, Kalsch und Zwicker 1968, Zwicker *et al.* 1993, La Niece 1993b, Anheuser und Northover 1994).

Als Alternative zum Hartlöten oder Aufschmelzen einer Silberfolie bei der Münzplattierung wurde die **Tauchversilberung** durch Eintauchen des Kupferkernes in ein Bad aus geschmolzenem Silber (Picon und Guey 1968) oder besser Silberchlorid (Cope 1972) vorgeschlagen. Cope zeigte experimentell, dass sich auf diese Weise die sehr dünnen Versilberungen römischer Falschmünzen des späten 3. Jh. reproduzieren ließen. Es ist jedoch fraglich, ob solche Tauchversilberungen für die Massenproduktion der Münzen geeignet waren. Eine derartige dünne Versilberung konnte viel einfacher kalt durch eine Anreibeversilberung mit einer Paste auf Silberchloridbasis erhalten werden. Versuche des Autors mit einem Tauchbad aus metallischem Silber zeigten die Schwierigkeit, plattierte Münzrohlinge eines genau vorgegebenen Gewichtes zu erhalten (Anheuser und Northover 1994). Auch die Frage nach Zangenspu ren auf dem Rohling nach dem Eintauchen in ein geschmolzenes Silberbad wurde gestellt (Darmstaedter 1929, Barb 1930, La Niece 1993b). Insgesamt erscheint eine heiße Tauchversilberung vielleicht theoretisch möglich, aber kaum praktikabel. Fast alle versilberten Münzen haben einen Kupferkern. Eine interessante Ausnahme sind ungefähr dreißig plattierte römische Denare des 1. Jh. n. Chr. mit Eisenkern (Zedelius 1988, Zwicker *et al.* 1993). Eine metallographische Untersuchung der Plattierungen zeigte, dass es sich dabei stets nicht um reines Silber, sondern um Silber-Kupfer-Legierungen mit einem Silberanteil um 70 % handelte, die zur Aufbringung aufgeschmolzen worden war. Silber ist mit Eisen im festen Zustand nicht mischbar. Auf einer Eisenoberfläche geschmolzenes Silber benetzt diese im Gegensatz zu einer Oberfläche aus Kupfer nicht, sondern perlt ab. Dies stellte ein erhebliches prakti-

sches Problem bei der Herstellung dieser Eisenmünzen dar, das sich nur durch besonderes handwerkliches Geschick, den Gebrauch eines Flussmittels auf Boratbasis und durch die Verwendung einer Silber-Kupfer-Legierung anstelle von Feinsilber lösen ließ (Anheuser 1999a). Eisenkerne waren wegen dieser Schwierigkeiten für die Massenproduktion plattierter Silbermünzen ungeeignet.

Die **Amalgamversilberung** entsprach der Feuervergoldung. Durch Verreiben von Silberfolie mit Quecksilber, unter Umständen mit Zusatz von einigen Prozent Gold, wurde ein Silberamalgam hergestellt und auf eine sorgfältig gereinigte Kupferoberfläche aufgebracht. Anschließend wurde zur Verdampfung des überschüssigen Quecksilbers erhitzt und schließlich die Oberfläche poliert. Die Amalgamversilberung und Einlagen aus Silberamalgam findet man als Verzierung chinesischer Gürtelhaken der ausgehenden Östlichen Zhou und der Han Dynastie (3.–1. Jh. v. Chr.) sehr häufig. In China wurde immer als Untergrund eine Feuervergoldungsschicht aufgetragen, eine Beobachtung für die bisher nur spekulative Erklärungen angeboten wurden (Oddy *et al.* 1979, La Niece 1990, Bunker *et al.* 1993). Aus den Replikationsversuchen der vorliegenden Arbeit ergab sich, dass sich durch die Goldschicht die Haftung der Versilberung entscheidend verbesserte. In Analogie zur Feuervergoldung wurden Amalgamversilberungen stets durch den Nachweis von Quecksilber identifiziert. Anders als in China waren im europäischen Kunsthandwerk Amalgamversilberungen erst seit dem ausgehenden Mittelalter bekannt und ausgesprochen selten, zumal im Vergleich mit der allgegenwärtigen Feuervergoldung. Man findet sie auf einigen Pferdegeschirrtellen und Wappenschildern, sowie auf astronomischen Instrumenten (La Niece 1993a). Auch im Falle von Münzfälschungen liest man von Amalgamversilberungen, wobei hier jedoch Vorsicht angebracht ist (siehe Kap. 3.2.2). Der Gebrauch von Silberamalgam in der Antike wurde auch bei der Reparatur eines zerbrochenen römischen Löffels aus Mildenhall, Suffolk, nachgewiesen (Lang und Hughes 1988).

Nach der Erfindung der **elektrolytischen Plattierung** um 1840, mit der sich eine haltbare und dabei sehr dünne Silberschicht erzeugen ließ, traten wie bei der Vergoldung die übrigen Versilberungstechniken in den Hintergrund. Im Ergebnis davon kaum zu unterscheiden sind **Anreibeversilberungen** durch Ladungsaustausch mit Hilfe von Pasten auf Silberchloridbasis. Auch letztere waren zur Erzeugung einer dünnen Silberschicht (< 1 µm) auf kompliziert

geformten Gegenständen und in Massenproduktion geeignet. Ein früher Gebrauch solcher Pasten im vorkolumbischen Amerika wurde von Lechtman (1979) beschrieben. In Europa waren Silberchloridpasten seit dem 17. Jh. verbreitet (für ein zeitgenössisches Rezept siehe Stalker und Parker 1688/1960). Diese Technik ist auch für viele Münzfälschungen aus jener Zeit anzunehmen, die bislang wohl fälschlich als amalgamversilbert bezeichnet werden. Man erkennt die Anreiberversilberung daran, dass sie in mikroskopische Vertiefungen der Oberfläche eingedrungen und dort besser erhalten ist als an den erhabenen Stellen. Als das früheste Beispiel einer Anreiberversilberung wurde eine plattierte sardinische Pferdekopfmünze aus Bronze genannt, die als karthaginische Silbermünze des 3. Jh. v. Chr. überprägt wurde (La Niece 1990). Silberchlorid stand in der Antike spätestens seit Mitte des 1. Jt. v. Chr. als Nebenprodukt der Feingoldgewinnung zur Verfügung.

Die Oxidation des Kupfers in Silber-Kupfer-Legierungen durch Erhitzen an der Luft und anschließendes Herauslösen mit Säuren oder korrosiven Salzen führte zur **Abreicherungsvergilberung**. Diese wurde wie die entsprechende Abreicherungsvergoldung im vorkolumbischen Südamerika verwendet (Bray 1993). Im 1. und 2. Jh. n. Chr. wurde dem regulären römischen Münzsilber immer mehr Kupfer zulegiert. Ein solcher Schrötling war nach dem Erhitzen an der Luft stets mit einer schwarzen Kupferoxidschicht überzogen. Cope (1972) nahm daher an, dass die Schrötlinge vor der Prägung mit organischen Säuren gereinigt wurden. Dies, wie überhaupt jede Heißverformung von mit Kupfer legiertem Silber, war unweigerlich mit einer Abreicherungsvergilberung verbunden, da durch das anschließend notwendige Reinigen der Oberfläche stets eine dünne silberreiche Zone entstand. Ob dies mit Absicht geschah oder als willkommener Nebeneffekt der Bearbeitung hingenommen wurde, lässt sich im nachhinein nicht mehr unterscheiden. Die Beurteilung einer solchen Oberfläche wird zusätzlich dadurch erschwert, dass bei der Lagerung im Erdboden ebenfalls zuerst das Kupfer als das unedlere Metall angegriffen wird, wodurch eine Abreicherungsvergilberung auch als Korrosionserscheinung auftritt.

1.3 Frühere Untersuchungen zur Amalgamvergoldung und -versilberung

Die Geschichte und Technologie der kunsthandwerklichen Vergoldung erweckten bereits das Interesse der Historiker des 19. Jh. Diese frühen Studien mussten sich allerdings in Ermangelung geeigneter Analysemethoden auf eine genaue mikroskopische Untersuchung und eine Diskussion der Quellen und alten Arbeitsvorschriften beschränken (Blümner Bd. 4, 1887, Möller 1924). In der archäologischen Literatur findet man auch heute noch Versuche einer rein visuellen Unterscheidung zwischen Feuer- und Blattvergoldung, die zwar mit entsprechender Erfahrung oft möglich ist, aber nicht immer zu einem eindeutigen und sicheren Ergebnis führt. Erst jüngst wurde die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit von Feuer- und Blattvergoldungen in systematischer Weise rasterelektronenmikroskopisch untersucht und photographisch festgehalten (Becker *et al.* 1996a). Seit den 1970er Jahren gab es von Oddy am Britischen Museum Reihenuntersuchungen an Feuervergoldungen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie Emissionsspektrometrie. Er unternahm dabei jedoch keine quantitativen Quecksilberbestimmungen oder metallographische Untersuchungen zur näheren Charakterisierung der Vergoldungsschichten. Die in Oddys grundlegenden Arbeiten durchgeführten Analysen waren vielmehr reine Messreihen an Museumsobjekten, deren Vergoldungen er qualitativ auf Quecksilber untersuchte, um auf diese Weise zwischen Feuervergoldung und Blattvergoldung unterscheiden zu können (Lins und Oddy 1975, Oddy 1988). Qualitative Analysen von Feuervergoldungen wurden auch von Lechtman (1971) unternommen, und zwar mit der Elektronenmikrosonde an Querschnitten, verbunden mit einigen kurzen eigenen Vergoldungsversuchen.

Erst vor wenigen Jahren wurden erste quantitative Analysen durch Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenmikrosonde durchgeführt, z. B. die Messung von Element-Konzentrationsprofilen an einem Querschnitt durch die Vergoldung eines byzantinischen Silberkelches aus dem Schatz von Sion (6. Jh., Newman und Lie 1992), Analysen von Vergoldungen an germanischen Silberpressblechen des 3. Jh. (Becker *et al.* 1996a und b) und an gallorömischem und merowingischem Schmuck und einem Helm des 15. Jh. (Beck *et al.* 1990/91 und 1993) sowie Analysen an vergoldeten Ordosbronzen und chinesischen Bronzegefäßen (Bunker *et al.* 1993, Jett 1993). Einige der in diesen Veröffentli-

chungen hinsichtlich der Technologie der Feuervergoldung gezogenen Schlussfolgerungen haben sich jedoch jetzt als zweifelhaft oder sogar unrichtig erwiesen (siehe Kap. 4). Eine umfassendere Behandlung des Themas unter Verbindung von quantitativer Analyse und mikroskopischer Charakterisierung von Feuervergoldungen unterschiedlicher Herkunft und Entstehungszeit sowie der Auswertung von Replikationsversuchen und eine mehr als nur oberflächliche Diskussion von Texten und Arbeitsvorschriften war überfällig. Dies bot den Anlass zur Anfertigung der dem vorliegenden Werk zugrundeliegenden Dissertation. Ende der 1970er Jahre, nachdem durch die ersten analytischen Arbeiten das Interesse an Fragen der Feuervergoldung geweckt worden war, nahm Vittori (1978 und 1979) die Existenz einer kalten Amalgamvergoldung an, bei der wie bei der Feuervergoldung ein Goldamalgam aufgetragen, anschließend der Gegenstand jedoch nicht erhitzt wurde. Er stützte dies mit einer völlig neuen Deutung einiger Abschnitte der *historia naturalis* des Plinius sowie mit einigen kurzen eigenen Laborversuchen. Vittoris Ansichten wurden von Oddy in dessen grundlegenden Arbeiten zu kunsthandwerklichen Vergoldungstechniken übernommen (z. B. Oddy 1993, Oddy und Cowell 1993) und sind seitdem herrschende Forschungsmeinung. In der vorliegenden Arbeit wird kritisch untersucht, welche Grundlage es für die Annahme einer kalten Amalgamvergoldung wirklich gibt.

Vergoldungen auf antiken Bronzestatuen waren Gegenstand zahlreicher naturwissenschaftlicher Untersuchungen. Oddy *et al.* (1990) bemerkten, dass feuervergoldete römische Bronzen üblicherweise deutlich weniger als 5% Blei in der Bronze enthielten, verglichen mit 5–30% Blei in blattvergoldeten Bronzen. Eine entsprechende Beobachtung wurde von Moran (1969) für vergoldete japanische Bronzen gemacht. Es gab jedoch auch Ausnahmen von dieser Regel (Boucher 1990, Oddy *et al.* 1990). Oddy nahm als Grund die viel höhere Löslichkeit von Blei in Quecksilber an als von Kupfer und zitierte Theophilus' Warnung, dass zur Vergoldung vorgesehenes Messing kein Blei enthalten dürfe, ohne dies

jedoch durch eigene Versuche zu untermauern. Dagegen fanden Jett und Douglas (1992), Bunker *et al.* (1993) und Jett (1993) Feuervergoldungen auf stark bleihaltigen chinesischen Bronzen. Jett zeigte experimentell, dass sich eine Bronze mit 13% Zinn und 9% Blei durchaus feuervergoldet ließ. Zur Klärung dieser widersprüchlichen Aussagen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine systematische Untersuchung der Feuervergoldung auf bleihaltigen Bronzen unternommen, um praktisch wie metallkundlich-theoretisch herauszufinden, von welcher Art die mögliche Störung der Vergoldung durch das Blei war. Abgesehen von zwei kurzen Mitteilungen von Williams (1977 und 1991) gab es bislang keine technischen Untersuchungen zur Feuervergoldung auf Eisen und Stahl. Zahlreiche mittelalterliche und neuere Arbeitsvorschriften und Rezeptsammlungen beschrieben eine vor dem Aufbringen des Goldamalgames notwendige Tauchverkupferung durch Eintauchen des eisernen Gegenstandes in eine Kupfersalzlösung. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Schriftquellen zum ersten Male mit Ergebnissen praktischer Versuche verglichen und mit der Analyse von Originalproben verbunden.

Die ersten und bislang einzigen technischen Untersuchungen zur Amalgamversilberung stammten von La Niece (1990 und 1993a). In ihren Arbeiten verband sie die metallographische Untersuchung und die qualitative Analyse einiger in den letzten Jahren entdeckter Amalgamversilberungen mit einigen kurzen Replikationsversuchen und einem Überblick über die entsprechenden Schriftquellen und Rezepte. Dies geschah allerdings im Rahmen einer breiteren und allgemeiner angelegten Übersicht zu Versilberungstechniken, in der Fragen der Amalgamversilberung nur am Rande erwähnt wurden und daher nicht erschöpfend behandelt werden konnten. Die hier vorgestellte Arbeit beruht auf einer ausführlicheren praktischen Versuchsreihe und zielt mit der Analyse weiterer versilberter Gegenstände und einer Neubewertung der Schriftquellen auf eine kritische Neueinschätzung der Bedeutung der Amalgamversilberung unter den kunsthandwerklichen Techniken.

2. Die Feuervergoldung

2.1 Geschichte der Feuervergoldung

Die Anfänge der Feuervergoldung liegen immer noch weitgehend im Dunkeln. Dies gilt insbesondere für den Zeitpunkt ihrer Einführung in der westlichen Welt. Abgesehen von zwei rätselhaften Ausnahmefällen aus Europa, von denen noch die Rede sein wird, stammten die frühesten eindeutig datierten Feuervergoldungen von Bronzegegenständen aus **China**, wo Zinnober und Quecksilber in großen Mengen verfügbar waren. Amalgamvergoldungen verwendete man dort von der ausgehenden Östlichen Zhou-Dynastie an (3. Jh. v. Chr.) insbesondere zur Verzierung von Gürtelhaken. Diese Gegenstände waren oft auch mit Einlagen aus Gold- und Silberamalgam geschmückt (Jacobsen 1988). Im Unterschied zur nur wenige hundert Jahre lang verwendeten Amalgamversilberung blieb die Feuervergoldung auch später durchgehend in Gebrauch. Nach Einführung des Buddhismus in China wurden vom 5. Jh. an bis in die Zeit der Tang-Dynastie (7. – Anfang 10. Jh.) große Mengen von im ganzen feuervergoldeten buddhistischen Bronzeskulpturen hergestellt. Mit dem Ende der Tang-Dynastie gab es im Kunsthandwerk eine Rückwendung zu klassischen vorbuddhistischen Traditionen, wodurch wieder Gold- und Silbereinlagen zur Verzierung gegossener Bronzegefäße verwendet wurden. Nach dem Verbot des Buddhismus wurden vergoldete Figuren kaum noch angefertigt. Frühe Feuervergoldungen sind auch von der Nordgrenze des Chinesischen Reiches aus dem **Ordosgebiet** bekannt, heute Grenzgebiet zur inneren Mongolei. Es gibt eine große Anzahl (echter und weniger echter) gegossener Bronzebeschläge mit Tiermotiven, die auf einen Zusammenhang mit dem zentralasiatischen und skythischen Kunsthandwerk hinweisen. Diese wurden zunächst ab ungefähr dem 8. Jh. v. Chr. als einfache Bronzezüge hergestellt, ehe mehrere hundert Jahre später Plattierungen als Verzierung hinzukamen. Ab dem 5. Jh. v. Chr. wurden Verzinnungen verwendet, und im 3. und 2. Jh. v. Chr. wurden viele dieser Beschläge im Ganzen feuervergoldet (Bunker *et al.* 1993). Ob die Ordosbronzen von den dortigen Nomadenstämmen selbst hergestellt oder von der benachbarten chinesischen Bevölkerung als Tauschware angefertigt wurden, ist umstritten, wobei letzteres als wahrscheinlicher angesehen wird. Im **vorderen Orient**, dem Bindeglied zwischen Chi-

na und Europa, traten die ersten Feuervergoldungen plötzlich mit der Ausbreitung der Sassanidenherrschaft Anfang des 3. Jh. n. Chr. auf. Die Edelmetallverarbeitung erfolgte dort zentralisiert unter Kontrolle der sassanidischen Könige. Aus dieser Zeit gibt es ausnahmslos feuervergoldetes Silbergeschirr mit königlichen Jagdszenen. Zuvor, unter den Achämeniden und im Partherreich, wurden dagegen fast ausschließlich diffusionsgebundene Folienvergoldungen verwendet (Gunter und Jett 1992).

Aus **Westeuropa** gibt es zwei rätselhafte, angeblich bronzezeitliche feuervergoldete Funde. Dabei handelt es sich um ein Bruchstück einer Bronzezierescheibe aus Rathgall (Irland) und um ein angeblich am Niederrhein gefundenes bronzenes Vollgriffschwert. Das scheibenförmige Bruchstück aus Rathgall wurde im Labor des Britischen Museums durch Metallographie und qualitativen Quecksilbernachweis durch Röntgenfluoreszenz als feuervergoldet erkannt.⁵ Nach dem Bericht erscheint diese Analyse dem Autor des vorliegenden Werkes verlässlich. Unklar sind jedoch bislang die genauen Fundumstände und damit die Datierung, da die Grabungsergebnisse bis heute nicht veröffentlicht sind. Das Vollgriffschwert, heute im Rheinischen Landesmuseum Bonn, stammte ebenfalls aus ungesicherten Fundumständen, wurde jedoch von Driehaus (1968) mit großer Sorgfalt auf seine Herstellungstechnik hin untersucht und aufgrund vieler Einzelbeobachtungen für echt befunden. Dabei wurde auch eine halbquantitative Röntgenfluoreszenzanalyse der Vergoldung durchgeführt, die mit etwa 7% Quecksilber einen für die Feuervergoldung typischen Wert ergab. Der Autor des vorliegenden Werkes hatte Gelegenheit, die Vergoldung unter dem Mikroskop zu begutachten. Es handelte sich ohne Zweifel um eine Feuervergoldung, die bei der Herstellung des Schwertes aufgebracht wurde. Eine nachträgliche Vergoldung ist ausgeschlossen. Einstweilen muss die Frage, wie sich diese Beobachtungen miteinander vereinbaren lassen, offen bleiben. Abgesehen von diesen beiden Ausnahmen traten die ersten europäischen Feuervergoldungen wohl bei den **Kelten** auf, und zwar auf Münzfälschungen und Schmuck. Zwicker (1973) fand Quecksilber auf einer vergoldeten Kupfermünze der Vindeliker aus Manching (Bayern), Oddy und Cowell (1993) berichteten von Feuervergoldungen auf einer Silbermünze und einer Münze aus einer Gold-Kupfer-Legierung aus Britannien sowie auf einer spani-

⁵ Interner Untersuchungsbericht vom 25. 9. 1981, file no. 4542, BMRL 13 755 Y.

schen Silberbrotsche des 2./1. Jh. v. Chr. Bruchstücke zweier Bronzearmreifen (um 50 v. Chr.) aus Snettisham (Norfolk) sollen ebenfalls feuervergoldet gewesen sein.⁶ Der Autor hatte in diesen Fällen nicht die Gelegenheit, sich persönlich von der Richtigkeit der Angaben zu überzeugen. Insgesamt jedoch scheint die Feuervergoldung auf eisenzeitlichen Gegenständen des keltischen Raumes, wenn überhaupt, dann zumindest selten verwendet worden zu sein. Hier besteht allerdings noch Forschungsbedarf. In **Germanien** traten Feuervergoldungen bis in die späte römische Kaiserzeit weitgehend nur an römischer Importware auf. Die in germanischen Fürstengräbern gefundenen silbernen Pressbleche und andere Schmuckgegenstände des 3. Jh. n. Chr. waren dagegen durchgehend ohne Quecksilber durch heiß aufpoliertes diffusionsgebundenes Blattgold vergoldet (Becker *et al.* 1996a und b, Becker pers. Mitteilung 1998). Die von Carnap-Bornheim (1994) angenommene Möglichkeit der Ersetzung des Quecksilbers durch Harz, welches sich ebenfalls durch Erhitzen verflüchtigen sollte, ist ganz sicher irrig, da Harz verkohlt und nicht etwa wie Quecksilber rückstandslos verdampft wäre.

Für den **Mittelmeerraum** gibt es eine eigenartige Abweichung von Quellen- und Fundlage. Obwohl die Feuervergoldung durch Vitruv und Plinius bereits für das 1. Jh. v./n. Chr. bezeugt ist (siehe Kap. 2.2) belegen die Funde einen relativ plötzlichen Übergang von der Blatt- zur Feuervergoldung von Gefäßen, Schmuck, Figuren und Falschmünzen erst im 2./3. Jh. (Lins und Oddy 1975, Oddy 1993, Oddy und Cowell 1993). Vor dem 2. Jh. war die weit überwiegende Zahl der vergoldeten römischen Metallobjekte ohne Quecksilber blattvergoldet. Damit begann die Verwendung der Feuervergoldung im Mittelmeerraum ungefähr zur gleichen Zeit wie im vorderen Orient. Zu den wenigen gesicherten früheren Ausnahmen gehört der feuervergoldete Kopf einer Statue des Kaisers Nero (Born und Stemmer 1996). Bei einigen weiteren Ausnahmen (aufgeführt bei Oddy 1988) erwies sich entweder die Identifizierung der Vergoldungstechnik oder die zeitliche Einordnung der Objekte als zweifelhaft. So gab z. B. Craddock an, Feuervergoldungen auf hellenistischem Silberschmuck gefunden zu haben (Craddock 1977, Williams und Ogden 1984, Kat. Nr. 194). Oddy (1993) zeigte, dass in einigen dieser Fälle die Analysen unrichtig waren, in anderen die Gegenstände in Wirklichkeit aus römischer Zeit stammten, und dass die verbliebenen zwei Objekte möglicherweise im Kunsthandel des 19. Jh. neu vergoldet wurden. Assimenos (1983) berichtete auf einer Ta-

gung über den Nachweis von Quecksilber in Vergoldungen auf Silber aus dem sogenannten Grab Philipps II von Makedonien (4. Jh. v. Chr.). Dies wäre das früheste bislang für Feuervergoldungen aus dem Mittelmeerraum vorgeschlagene Datum. Nach den Angaben aus dem Tagungsband, denen nie eine ordentliche Veröffentlichung folgte, fand er jedoch nur Quecksilberspuren mit Hilfe der sehr empfindlichen Methode der Atomabsorptionsspektrometrie, weit unter dem zu erwartenden Quecksilbergehalt echter Feuervergoldungen. Insgesamt bleibt zu sagen, dass Berichte von vorrömischen Feuervergoldungen aus dem Mittelmeerraum mit großer Skepsis aufgenommen und sorgfältig auf ihre Verlässlichkeit hin überprüft werden sollten.

Der in großen Mengen gefundene vergoldete Schmuck der **Angelsachsen und Merowinger** aus dem frühmittelalterlichen Westeuropa war fast immer feuervergoldet mit nur wenigen Ausnahmen von Blattvergoldungen. Höchstes kunsthandwerkliche Niveau zeigte sich z. B. am Helm und den Schildbeschlägen aus dem Schiffsgrab von Sutton Hoo (Suffolk), die sowohl durch Vergoldungen als auch Verzinnungen verziert waren (Oddy 1980). Durch das ganze europäische Mittelalter hindurch und darüber hinaus blieb die Feuervergoldung die vorherrschende Vergoldungstechnik, was sich auch in einer Reihe von Beschreibungen und Arbeitsvorschriften in zeitgenössischen Texten niederschlug (siehe Kap. 2.2). Vom frühen 15. bis Mitte des 17. Jh. war die Feuervergoldung häufig Bestandteil der Verzierung hochwertiger stählerner Rüstungen. Diese wurden vor Auftragen des Goldamalgame tauchverkupfert (siehe Kap. 2.3.3). Seit den 1840er Jahren wurde die Feuervergoldung dann zunehmend durch elektrolytische Vergoldungen ersetzt.

Die Technik der Feuervergoldung soll aus China über den vorderen Orient nach Europa gekommen sein (Oddy 1993). So schön dies klingen mag, es gibt dafür keine schlüssigen Anhaltspunkte. Im Gegenteil: Die Tatsache, dass in Europa die ersten Feuervergoldungen anscheinend bei den Kelten zu finden waren, und auch dass römische Feuervergoldungen aus einer Zeit sicher belegt sind, als im vorderen Orient noch ausschließlich blattvergoldet wurde, sprechen viel eher für einen eigenständigen Ursprung. Gerade hier ist aber noch viel Forschungsarbeit zu leisten, bevor wir zu einem sicheren und bleibenden Urteil gelangen können.

⁶ Unveröffentlichte Analysen von Peter Northover, Oxford.

2.2 Schriftquellen

Obwohl viele antike Schriften Vergoldungen auf Metallen und nichtmetallischen Oberflächen erwähnten (z. B. 1. Könige 6, Homer K 294 und γ 432–437, und zahlreiche weitere Stellen bei antiken Autoren wie Herodot, Flavius Josephus, Plinius, Plutarch, Pausanias und anderen), gibt es dort kaum Angaben zu technischen Einzelheiten. **Athenaeus** (2. Jh. n. Chr., der Kallixeinos aus dem 2. Jh. v. Chr. zitierte, Hrsg. Gulick 1957) wurde gelegentlich als die früheste Schriftquelle zur Feuervergoldung genannt. Die betreffende Passage $\eta \delta' \epsilon \nu \eta \lambda \omega \sigma \iota \varsigma \dots \kappa \alpha \iota \tau \alpha \rho \acute{o} \pi \tau \rho \alpha \epsilon \xi \epsilon \rho \upsilon \theta \rho \acute{o} \upsilon \gamma \epsilon \gamma \nu \acute{o} \tau \alpha \chi \alpha \lambda \kappa \acute{o} \upsilon \tau \eta \nu \chi \rho \acute{\upsilon} \sigma \omega \sigma \iota \nu \epsilon \kappa \pi \upsilon \rho \acute{o} \varsigma \epsilon \iota \lambda \acute{\eta} \phi \epsilon \iota$ (*Deipnosophistae* V, 205 b)⁷ kann sich jedoch genauso auf die ältere Technik der Diffusionsbindung bezogen haben oder auch nur auf eine goldene Anlauffarbe, die sich auf Kupfer durch Erhitzen an der Luft auf ungefähr 250 °C bildet. Die früheste Erwähnung metallischen Quecksilbers, obgleich in einem völlig anderen Zusammenhang, findet sich im 4. Jh. v. Chr. bei **Aristoteles**: $\phi \eta \sigma \iota \gamma \alpha \rho$ [$\Phi \acute{\iota} \lambda \iota \pi \pi \circ \varsigma \delta \kappa \omega \mu \mu \phi \delta \delta \iota \delta \acute{\alpha} \sigma \kappa \alpha \lambda \omicron \varsigma$] $\tau \acute{o} \nu \Delta \alpha \acute{\iota} \delta \alpha \lambda \omicron \nu \kappa \iota \nu \omicron \upsilon \mu \acute{\epsilon} \nu \eta \nu \pi \omicron \iota \eta \sigma \alpha \iota \tau \eta \nu \xi \upsilon \lambda \acute{\iota} \nu \eta \nu$ 'Aφροδίτην, ἐγγέαντ' ἄργυρον χρυτόν⁸ (*de anima* I, 3, 406 b, Hrsg. Hicks 1965). Unter dem Namen des **Theophrast**, Schüler des Aristoteles und sein Nachfolger als Direktor der Athener Akademie, hat sich dann ein mineralogischer Lehrtext des späten 4. oder frühen 3. Jh. v. Chr. erhalten, in dem die Herkunft und der Abbau von Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS) beschrieben werden sowie die Gewinnung des Quecksilbers aus diesem Erz (*de lapidibus* [= fragment 2], 58–60, Hrsg. Caley and Richards 1956). Demnach wurde Zinnober aus Colchis an der Ostküste des Schwarzen Meeres, aus dem Gebiet von Ephesos in Kleinasien und aus Ἰβηρία importiert. **Plinius** benutzte diesen Text um 70 n. Chr. für sein enzyklopädisches Werk, die *historia naturalis*, in der er Ἰβηρία als *Hispania*, d. h. Spanien, übersetzte (NH 33, 113–114). In der Antike gab es jedoch noch ein zweites, im Kaukasus gelegenes Gebiet gleichen Namens. Die Kommentatoren sind uneins, welches der beiden Gebiete bei Theophrastus gemeint war. Archäologische Funde zeigen, dass der Zinnoberabbau in Spanien bereits um 700 v. Chr. im Gange war (Healy 1978). Weitere europäische Zinnobervorkommen gab es in Serbien, wo eine jungsteinzeitliche und bronzezeitliche Nutzung nachgewiesen ist (Milojčić 1943), in Slowenien, der Toskana sowie der Pfalz.

Im Zusammenhang mit der Vergoldung wurde Quecksilber erstmals erwähnt bei **Vitruv**, dem römi-

schen Architekten und Ingenieur, um 35 v. Chr. Verfasser eines zehnbändigen Lehrbuches über Architektur und verwandte Gebiete. Dort schrieb er in einem Kapitel über Zinnober und Quecksilber: *Id [= argentum vivum] autem multis rebus est ad usum expeditum. Neque enim argentum neque aes sine eo potest recte inaurari* (*de architectura* VII, 8, 4; Hrsg. Fensterbusch 1964)⁹. Vitruv beließ es bei dieser Bemerkung, ohne weiter auf Einzelheiten der Durchführung einzugehen. Dennoch bietet er den sicheren Beleg, dass die Feuervergoldung im 1. Jh. v. Chr. bereits in Gebrauch war, und dass ohne Quecksilber aufgeklebtes Blattgold demgegenüber als minderwertige Vergoldung angesehen wurde. Letztere Einschätzung wurde durch **Plinius** geteilt. Plinius' *historia naturalis*, geschrieben um 70 n. Chr., enthält im den Abbau und die Verhüttung von Gold und Silber sowie von Zinnober und Quecksilber behandelnden Band 33 die bedeutendste Schriftquelle zur Feuervergoldung in römischer Zeit. In seinem Werk verband Plinius Auszüge aus Schriften verschiedener, oft nicht anderweitig überlieferter antiker Autoren mit eigenen Beobachtungen, die er während seines zweijährigen Prokuratorenamtes in Spanien gesammelt haben konnte. Die Schrift des Plinius stellt die früheste erhaltene detaillierte Beschreibung der Blatt-Feuervergoldungstechnik dar. Es ist jedoch nicht einfach, einen Text zu finden, der durch die mittelalterlichen Manuskripte belegt wird und gleichzeitig technologisch sinnvoll ist. Da der Text mancher Manuskripte stellenweise keinen klaren Sinn ergibt, stellt sich die Frage, ob schon Plinius Dinge missverstanden und falsch beschrieben hat, oder ob der Fehler in der Textüberlieferung zu suchen ist. Dies hat vielfach zu Überlegungen und Spekulationen geführt, wie die betreffenden Abschnitte verstanden werden müssen. Wegen der herausragenden Bedeutung des Textes soll hier auf die philologischen Schwierigkeiten etwas näher eingegangen werden, insoweit es für seine richtige Deutung notwendig ist. Die beiden Abschnitte, die hauptsächlich betrachtet werden sollen, sind NH 33, 64–65 und 100.

Zehnacker (1983) entschied sich bei NH 33, 64–65 für folgenden Text: *...Aes inaurari argento uiuo aut certe hydrargyro legitimum erat, de quis dicemus ill-*

7 „Die Ziernägel und die Türklopfer, aus rotem Kupfer hergestellt, erhielten ihre Vergoldung vom Feuer.“

8 „Denn er sagt, Daidalos habe die hölzerne Aphrodite in Bewegung versetzt, indem er Quecksilber eingoss.“

9 „Dieses [= Quecksilber] wird aber für viele Dinge verwendet. Weder Silber noch Kupfer können nämlich ohne es richtig vergoldet werden.“

orum naturam reddentes. Excogitata fraus est, namque aes cruciatur in primis accensumque restinguitur sale, aceto, alumine, postea exharenatur, an satis recoctum sit, splendore deprehendente, iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum mixtis pumice, alumine, argento uiuo inductas accipere bratteas¹⁰. In diesem Text bezieht sich die Beschreibung des Vergoldungsvorganges auf *fraus*, d. h. es würde hier eine fälschende Nachahmung der Feuervergoldung beschrieben. Die einzelnen Arbeitsschritte, das sorgfältige Reinigen der zu vergoldenden Oberfläche gefolgt vom Auftragen des Quecksilbers und des Blattgoldes, beschreiben jedoch eine echte Blatt-Feuervergoldung hoher Qualität. Satzzeichen in modernen Ausgaben antiker Texte stammen stets vom Herausgeber und sind gemäß dessen Textverständnis gesetzt. Einen ganz anderen Sinn erhielt der Abschnitt daher bei Rackham und Warmington (1952), die *excogitata fraus est* zum vorhergehenden Satz zogen. Dort liest man: ...*de quis, ut dicemus illorum naturam reddentes excogitata fraus est. Namque...*¹¹ Diese Lesart vermittelt richtig, dass die Fälschermethode später im Text behandelt wird (nämlich in NH 33, 100). *Ut* musste zur Einleitung des Nebensatzes hinzugefügt werden, was durch eines der Manuskripte gestützt wird. Dieses steht dabei allerdings alleine gegen die sechs anderen, und es ist darüber hinaus spät (15. Jh. gegenüber den übrigen aus dem 10.–13. Jh.). Außerdem zeigt dieses eine Manuskript auch anderweitig willkürliche Abänderungen des Textes. Wir müssen daher annehmen, dass der Schreiber dieses einen Manuskriptes den inhaltlichen Widerspruch erkannte und seinen Text entsprechend veränderte. Einen weiteren Punkt gilt es zu erwähnen: *exharenatur* in NH 33, 65 ist ein *hapaxlegomenon*, d. h. der Ausdruck kommt nirgendwo sonst vor. Es handelte sich wohl um einen Fachbegriff, den Plinius übernahm. Die Heranziehung von Vergleichsbeispielen aus dem modernen süddeutschen Dialekt zur Erläuterung der Wortbildung (Projektgruppe Plinius 1993) wirkt allerdings einigermaßen weit hergeholt. Die Bedeutung des Wortes ist jedoch hinreichend klar (*harena* bedeutet Sand) und eine Verbesserung in *examinatur*¹² daher nicht angebracht. Der Text von NH 33, 64–65 und die weiteren Ausführungen des Plinius zur Feuervergoldung im gleichen Band (siehe unten) vermitteln den Eindruck, dass er die Vorgehensweise nicht vollständig verstanden hatte, als er die verschiedenen Quellen zu seinem Text verarbeitete. Es war bereits Plinius selbst, der hier die Beschreibung der echten Feuervergoldung mit einer billigen Fälschung verwechselte.

Die wahre *fraus* beschreibt Plinius in NH 33, 100 im Anschluss an einen Abschnitt über die Eigenschaften des Quecksilbers und seine Verwendung zur Reinigung des Goldes: *Ergo et cum aera inaurantur, [argentum uiuum] sublitum bratteis pertinacissime retinet, uerum pallore detegit simplices aut praetenuas bratteas. Quapropter id furtum quaerentes oui liquore candido usum eum adultauere, mox et hydrargyro, de quo dicemus suo loco*¹³. Vittori (1978 und 1979) und Oddy (1993) bezogen sich bei der Diskussion dieses Abschnittes nicht auf den lateinischen Text, sondern auf die englische Übersetzung von Rackham und Warmington (1952), die an entscheidender Stelle einen Fehler aufweist: Das Subjekt zu *detegit* ist *uerum [argentum uiuum]*, und Plinius schrieb daher, dass es das Quecksilber war, welches eine geringe Stärke des Goldes verriet, nicht umgekehrt¹⁴. Dies führte dazu, dass Vittori und Oddy den Sinn dieses Abschnittes völlig missverstanden. Nach Vittoris Deutung von NH 33, 100 war eine blasse weiße und nicht etwa eine goldgelbe Farbe der Vergoldung beabsichtigt, um den Gebrauch des wertvollen Quecksilbers deutlich werden zu lassen (Vittori 1978). Plinius erwähnte den Schritt des Erhitzens nicht, woraus Vittori folgerte, dass er nicht unbedingt notwendig gewesen sei. Laut Vittori beschrieb Plinius hier eine kalte Amalgamvergoldung, bei der Blattgold auf einen mit Quecksilber benetzten Kupferuntergrund aufgelegt wurde. Auf der dabei erhaltenen silberfarbigen Oberfläche befand sich dann Goldamalgam vermischt mit metallischem Quecksilber. Diese silberne Farbe identifizierte Vittori mit Plinius' *pallor*, und er

10 „Kupfer mit natürlichem oder zumindest mit künstlich gewonnenem Quecksilber zu vergolden war rechtmäßig, wovon wir sprechen wollen, wenn wir auf deren Eigenschaften eingehen. Es wurde auch ein Betrug erfunden, bei dem das Kupfer zunächst stark erhitzt und glühend mit Salz, Essig und Alaun abgelöscht wird. Danach wird es mit Sand gereinigt, wobei man am Glanz erkennt, ob es ausreichend erhitzt worden ist, und wiederum im Feuer getrocknet, damit es, poliert mit einer Mischung aus Bimsstein und Alaun, das mit Quecksilber aufgetragene Blattgold annehmen kann.“

11 „...hinsichtlich dessen ein Betrug erdacht worden ist, wie wir berichten werden, wenn wir auf die Eigenschaften jener Stoffe eingehen.“

12 So bei Rackham und Warmington (1952), die übersetzten „...and afterwards put to a test, its brilliance of colour showing whether it has been sufficiently heated.“

13 „Bei der Vergoldung von Kupfer also hält das Quecksilber unter dem Blattgold dieses höchst dauerhaft fest, verrät aber durch blasse Farbe nur einfach aufgetragene oder zu dünne Blättchen. Deswegen verfälschen diejenigen, die einen solchen Betrug beabsichtigen, seine Anwendung mit Eiklar oder auch mit künstlich hergestelltem Quecksilber, von dem wir an seinem Ort sprechen werden.“

14 Rackham übersetzte dagegen „...but if the gold-leaf is put on in one layer or is very thin it reveals the quicksilver by its pale colour.“

nahm ohne experimentellen Nachweis an, dass sie durch langsame Verdampfung des überschüssigen Quecksilbers bei Raumtemperatur allmählich einen goldenen Ton annehmen würde. Die von Plinius erwähnte betrügerische Methode bestünde dagegen darin, Blattgold ohne Verwendung von Quecksilber durch Diffusionsbindung aufzubringen, wobei das von Plinius erwähnte Eiklar laut Vittori anschließend auf die Goldoberfläche aufgestrichen (also nicht etwa als Klebemittel verwendet) wurde, wo es durch Erhitzen eine blasse Schicht bilden sollte, die das angeblich blassgoldene Amalgam imitierte. Der Betrug bestünde dann darin, dass auf die Verwendung von Quecksilber verzichtet wurde. Zur Erklärung des Wunsches nach einer Imitation des Quecksilbers führte Vittori aus, dass dieses Metall im Altertum selten und wertvoll gewesen sei. Oddy (Oddy 1993, Oddy und Cowell 1993) sowie Raub (1986) folgten Vittori und übernahmen seine Idee einer kalten Amalgamvergoldung. Dabei nahmen sie (ebenfalls ohne experimentellen Nachweis) an, dass zur Verflüchtigung des Restquecksilbers bei Raumtemperatur ein Zeitraum von einigen Wochen ausreichend sei. Dies erwies sich jetzt als unrichtig (siehe Kap. 2.4.5).

Geht man dagegen vom Wortlaut des lateinischen Textes aus anstelle von Rackhams Übersetzung, so wird Vittoris und Oddys Deutung die Grundlage entzogen. *Id furtum* kann sich auf nichts anderes beziehen als auf den Gebrauch von *simplices aut prae-tenues bratteas*. Es war in Wirklichkeit die viel geringere Dicke des mit Eiklar aufgeklebten Blattgoldes gegenüber der Feuervergoldung und damit die geringere verwendete Goldmenge, die den Betrug darstellte. Nicht Quecksilber war der eigentlich wertvolle Bestandteil der Vergoldung, sondern das Gold selbst. Dies wird auch daran deutlich, dass es im Gegensatz zu Gold keinen Hinweis auf eine antike Rückgewinnung des Quecksilbers aus Abfällen gibt¹⁵. Die erwünschte Farbe einer Vergoldung war daher auch selbstverständlich golden, nicht etwa blass oder silbern. Wir finden bei Plinius keine Vorschrift zur Feuervergoldung, die genau so in der Werkstatt nachgearbeitet werden konnte. Vielmehr ging es ihm um den Vergleich zweier unterschiedlicher Vergoldungstechniken (Feuervergoldung und geklebte Blattvergoldung), die er durch die dabei verwendeten Hilfsmittel (Quecksilber bzw. Eiklar) charakterisierte. Es war in diesem Zusammenhang nicht unbedingt notwendig, bei der Feuervergoldung das Erhitzen zu erwähnen, falls Plinius die Technik überhaupt hinreichend gut kannte, um davon zu wissen. Zu Beginn von NH 33, 64, bevor Pli-

nius zur Beschreibung der Feuervergoldung überging, erwähnte er die Blattvergoldung von *marmor et iis, quae candefieri non possunt*¹⁶, sowie von Holz mit Hilfe von Eiklar oder Leim. Die unmittelbar folgende Beschreibung der Amalgamvergoldung von Metall implizierte, dass es dabei um Gegenstände ging, die erhitzt werden konnten. Das Ergebnis dieser Betrachtungen ist, dass mit Plinius' *furtum* die Unterschlagung von Gold durch den Handwerker gemeint war, nicht etwa die Einsparung von Quecksilber, und dass die fehlende Erwähnung des Erhitzens keinerlei Hinweis oder gar Beleg für eine kalte Amalgamvergoldung darstellt. Raub (1993b) übersetzte *hydrargyrum* mit Quecksilberoxid (HgO) anstelle von Quecksilber und deutete NH 33, 100 als Beleg für die Aufbringung von Blattgold auf eine Paste aus HgO, wobei das Quecksilberoxid beim Erhitzen in die Elemente zerfallen und dadurch den Untergrund oxidieren würde, was zu einer minderwertigen Vergoldung führen sollte. Abgesehen davon, dass die thermische Zersetzung der Paste und die damit verbundene Gasentwicklung die dünne Blattgoldschicht notwendigerweise zerstören müsste und diese Technik daher völlig unbrauchbar wäre, ist jedoch klar, dass Plinius mit *hydrargyrum* metallisches Quecksilber meinte, und nicht etwa das Oxid. Dies findet man z. B. in NH 33, 123 belegt, wo von Plinius Theophrast und Dioscurides zitiert wurden, die die Destillation von flüssigen Tropfen des *hydrargyrum* aus Zinnober beschrieben.

Wie also muss man NH 33, 100 verstehen, damit sich ein Sinn ergibt? Bei einer zu dünnen Feuervergoldung auf Kupfer gelangte durch Diffusion dessen rötliche Farbe zum Vorschein, die Plinius wohl kaum als *pallor* bezeichnet haben würde. Die Lösung ist, dass Plinius in Wirklichkeit die Vergoldung von Silber beschrieb, auch wenn er selbst von Kupfer sprach. Dieser Fehler muss Plinius selbst zugeschrieben werden, nicht der Textüberlieferung, wenngleich in fünf der sieben wichtigsten Manuskripte *rara*, seltene Objekte, anstelle von *aera*, Kupfer, steht. Jedoch unterstützt das älteste und in vieler Hinsicht verlässlichste der Manuskripte die Lesart *aera*. Diese neue Deutung, dass nämlich Plinius die Feuervergoldung von Silber beschrieb, wird durch NH 33, 125 gestützt, wo er ausführte: *hydrargyro argentum inauratur solum nunc prope, cum et*

15 Dagegen beschrieb Vitruv in *de architectura* VII, 8, 4 (Hrsg. Fensterbusch 1964), wie Gold aus Goldfäden in abgetragener Bekleidung durch Amalgamierung mit Quecksilber zurückgewonnen werden konnte.

16 „Marmorfiguren und jene [Materialien], die nicht zur Glut erhitzt werden können...“

*in aerea simili modo duci debeat*¹⁷. Eine zu dünne Vergoldung auf Silber verblasst in der Tat beim Erhitzen des Gegenstandes durch die rasche Diffusion des Silbers in die Goldschicht und umgekehrt. Diese Tatsache ist auch heute den Goldschmieden wohlbekannt und setzt der Erhitzung von vergoldetem Silber enge Grenzen. Da es sich um einen reinen Diffusionseffekt zwischen Gold und Silber handelt, bei dem das Quecksilber keine Rolle spielt (was Plinius offensichtlich nicht klar war), gilt dies übrigens nicht nur für feuervergoldetes Silber, sondern ebenso für die gewöhnliche Diffusionsbindung von Goldfolie auf Silber. Dieses von Plinius in NH 33, 100 als *pallor* beschriebene Ausbleichen, durch das sich eine zu dünne Goldauflage bei der Feuervergoldung verrät, wurde durch kaltes Aufkleben des Blattgoldes ohne Quecksilber vermieden, da eine merkliche Diffusion zwischen Silber und Gold erst bei Temperaturen um etwa 200 °C einsetzt. Der von Plinius erwähnte Betrug bestand also in der Unterschlagung von Gold, das in der Antike stets vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt wurde.

Man sieht hier, wie Plinius als Quellenschrift zur Geschichte der Feuervergoldung gelesen werden muss: Seine Angaben stützten sich auf technische Texte oder Auskünfte von Handwerkern, die das richtige Vorgehen im Detail kannten und beschrieben. Plinius selbst hat diese Quellen dann referiert, ohne sie vollständig verstanden zu haben (wie das ja auch heute nicht selten der Fall ist, wenn Journalisten über restauratorische und kunsthandwerkliche Fragen schreiben), wodurch sich die oben erwähnten Fehler und Missverständnisse ergaben. So wird der *pallor*, die blasse Farbe einer zu dünnen Feuervergoldung, nicht durch die Farbe des Quecksilbers (wie Plinius annahm), sondern durch den silbernen Untergrund hervorgerufen. Genauso lässt sich NH 33, 64–65 verstehen, wo (wie oben dargelegt) unklar bleibt, ob Plinius die echte Feuervergoldung oder ihren billigen Ersatz beschrieb: Aus seinen Quellen erhielt er die genaue Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte bei der Feuervergoldung, aber er selbst verwechselte die Techniken bei der Zusammenstellung. Der Gebrauch von Fachbegriffen wie *exharenatur*, die zweifellos vom Handwerker selbst oder aus einem Text für Fachleute stammten, stützt dieses Modell für seinen Umgang mit den Quellen. Trotz dieser Entstellungen finden wir bei Plinius höchst wertvolle Detailinformationen über die damals übliche Vorbehandlung des zu vergoldenden Gegenstandes (die Reinigung mit Salz, Alaun und Essig, gefolgt von der Benetzung mit Quecksilber), und wir erkennen, dass die Quellen des Plinius

nur vom Auflegen von Blattgold auf eine amalgamierte Oberfläche berichteten, nicht jedoch vom Aufstreichen einer vorbereiteten Goldamalgampaste.

Die zweite antike Quelle, aus der wir handwerkliche Details der Feuervergoldung erfahren, ist der **Papyrus Leiden X** (Hrsg. Halleux 1981). Von antiken alchemistischen Schriften haben sich nur wenige Auszüge erhalten, vollständige Werke besitzen wir leider nicht. Dieser Papyrus jedoch enthält eine Sammlung von 99 Arbeitsvorschriften hauptsächlich zur Imitation von Gold, Silber, Edelsteinen und Purpur, dazu zehn Auszüge der *materia medica* des Dioscurides. Manche Rezepte sind mit nur geringfügigen Abweichungen mehrmals enthalten. Über die Fundumstände (wahrscheinlich im ägyptischen Theben) ist nichts sicher bekannt, der Papyrus befand sich einst im Besitz des schwedischen und norwegischen Konsuls in Alexandria, der ihn 1829 der holländischen Regierung verkaufte. Aufgrund der Handschrift wird er allgemein dem späten 3. oder dem 4. Jh. n. Chr. zugeordnet und wäre damit zeitgleich mit dem frühesten mit Gewissheit zeitlich einzuordnenden Alchemisten, Zosimos von Panopolis. Teile des Papyrusinhaltes sollen bis auf Bolos von Mendes zurückgehen, der angeblich um 200 v. Chr. lebte. Diese Angaben der philologischen Forschung zum Papyrus Leiden X erscheinen jedoch weitgehend spekulativ, auch ist es nicht möglich, im Text verschiedene Schichten zu unterscheiden. Ob es sich um das Rezeptbuch eines Handwerkers oder um einen alchemistischen Text handelt, ist kontrovers diskutiert worden. Die Verwendung spezialisierter Werkzeuge und Gerätschaften in den einzelnen Rezepten sowie das Fehlen jeglicher spekulativer Inhalte zeigen jedoch, dass sich der Text zumindest auf eine Grundlage von echtem Handwerkswissen stützt. Der Papyrus selbst wurde jedoch, anders als von Caley (1926) angenommen, mit Sicherheit nicht als Laborhandbuch benutzt. Vielmehr vermittelt er den Eindruck einer um Vollständigkeit bemühten Sammlung von jedem verfügbaren Rezept (daher die vielen fast gleichen Wiederholungen), wobei der Schreiber die Inhalte selbst nicht verstand, da sonst offensichtliche Fehler berichtigt worden wären¹⁸. Darin erinnert er an mittel-

17 „Mit Quecksilber wird gegenwärtig fast nur Silber vergoldet, doch sollte es auch für kupferne Gegenstände in ähnlicher Weise eingeführt werden.“

18 Z. B. in Rezept 19, in dem die Zeilen 129 und 130 als Bruchstück aus einem anderen Quellentext hineingeraten sind und im neuen Zusammenhang keinen Sinn ergeben, oder in Rezept 56, wo in Zeile 334 das η („oder“) in der Aufzählung der Zutaten an sinnwidriger Stelle steht.

alterliche Rezeptsammlungen wie z. B. die *Mappae Clavicula* (siehe unten). Die Rezepte 52 und 69 des Papyrus Leiden X beschreiben die Herstellung von Goldamalgam aus Blattgold und Quecksilber. In Rezept 41 wird die Oberfläche von Kupfer durch Amalgamierung silbern eingefärbt. Am interessantesten ist jedoch ein vollständiges Rezept zur Feuervergoldung, Nr. 55: Ἄλλη. [= Χρυσίου ποίησις.] Ἀργύρεον χρύσειον ποιῆσαι εἰς αἰῶνα μόνιμον. λαβὼν ὑδρ<άρ>γυρον καὶ πέταλα χρύσεια ποίησον κηρῶδες καὶ λαβὼν ἀργύρεον σκευὸς σμῆξον αὐτὸ στυπητήριον καὶ λαβὼν ἐκ τοῦ κηρώδους χρίε αὐτὸ λεαντηρίῳ καὶ ἕα αὐτὸ παρῆναι. Τοῦτο ποιεῖ πεντάκις. Κράτει δὲ αὐτὸ λινῶ ῥάκει καθαρῶ ἵνα μὴ πιτυρίση καὶ λαβὼν μαρίλια ποίησον τέφραν, λέαινε λεαντηρίῳ καὶ χρῶ ὡς σκεύει νομίμῳ. Πεπεύραται¹⁹. Diese Arbeitsvorschrift voller praktischer Einzelheiten geht zweifellos auf einen Kunsthandwerker zurück, auch wenn die Überlieferung am Schluss des Rezeptes verdorben ist. Anders als bei Plinius (bei dem das Blattgold direkt auf die amalgamierte Oberfläche aufgelegt wurde) wird hier zunächst eine Paste aus Gold und Quecksilber hergestellt und dann aufgestrichen. Dies sind die beiden Varianten der Feuervergoldung, die bis Anfang des 19. Jh. nebeneinander verwendet wurden. Aus diesem und anderen Rezepten des Papyrus erfahren wir ausserdem, dass die Behandlung mit Alaun, Salz, Essig und λίτρον (einem in Ägypten natürlich vorkommenden Gemisch aus Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat mit Chloriden und Sulfaten als weiteren Bestandteilen) die übliche Methode zur Reinigung von Metalloberflächen darstellte. Die Verwendung solcher korrosiver Salze war in der Tat notwendig, um auf einer Kupferoberfläche eine gleichmäßige Quecksilber- bzw. Amalgambenetzung zu erzielen, wie sie Voraussetzung für eine gelungene Feuervergoldung war.

Die Giftigkeit des Quecksilbers und die mit der Feuervergoldung verbundene Gesundheitsgefährdung waren seit der Antike wohlbekannt. **Dioscurides** (Hrsg. Wellmann 1907, Übers. Berendes 1902/1983), im 1. Jh. n. Chr. griechischer Militärarzt im römischen Heer, war Autor der *materia medica*, des bedeutendsten Werkes zur Pharmakologie in der Antike, das unter anderem eine Beschreibung verschiedener Mineralien und Gesteine unter medizinischen Gesichtspunkten enthielt. Dort verwechselte er zwar Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS) mit der ebenfalls roten Mennige (Bleioxid, Pb₃O₄), beschrieb jedoch genau die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Erzes und wies ausdrücklich auf seine Giftigkeit hin. Nach seinem

Verständnis war die hohe Dichte des Quecksilbers Ursache der Giftwirkung, da es nach dem Verschlucken die Eingeweide durchbräche (*de materia medica* V, 95). Eine weitere unter seinem Namen veröffentlichte medizinische Schrift empfahl die Einnahme feingeschnittenen Blattgoldes als wirksames Gegenmittel zum Binden verschluckten Quecksilbers (*de simplicibus* II, 168). Die arabische Monographie über Gold und Silber von **al-Hamdānī Kitāb al-Ġauharatāin** (Mitte 10. Jh., Hrsg. Toll 1968) beschrieb in Kapitel 33 die verschiedenen Symptome einer Quecksilbervergiftung, warnte vor dem Einatmen von Quecksilberdämpfen und empfahl das Trinken von Wein und Öl als Gegengift. **Theophilus**, deutscher Mönch und Goldschmiedemeister in der ersten Hälfte des 12. Jh., Verfasser des bedeutendsten mittelalterlichen Handbuchs zur kunsthandwerklichen Metallbearbeitung, gab dort eine genaue Anleitung zur Ausführung der Feuervergoldung (Hrsg. Brepohl 1987). Wegen der Giftigkeit des Quecksilbers riet er, diese nicht mit nüchternem Magen durchzuführen und als Gegenmittel Zitwer (aus der Curcumawurzel), Lorbeeren, Pfeffer und Knoblauch einzunehmen (*de diuersis artibus* III, Kap. 37). Gänzlich wirkungslos mögen diese Gegengifte nicht immer gewesen sein, da die Geschwindigkeit der Quecksilberaufnahme in den Körper durchaus unterschiedlich sein kann. Auch der deutsche Bergbauingenieur und Metallurge **Agricola** beschrieb Mitte des 16. Jh. die Destillation des Quecksilbers und warnte vor dem Einatmen des Ofenrauches (*de re metallica*, Buch IX). Sein Zeitgenosse, der italienische Bildhauer und Goldschmied **Benvenuto Cellini** (Hrsg. Ferrero 1971), ließ sich zunächst ausführlich darüber aus, was für ein hervorragender Handwerker und Vergolder er sei und empfahl den Lesern dann, wegen der damit verbundenen Gesundheitsgefährdung die Feuervergoldung nicht selbst auszuführen, sondern sie den spezialisierten Vergoldern zu überlassen (*dell'oreficeria*, Kap. 25). Und doch scheint man selbst im 18. Jh. unter den Vergoldern noch wenig wirksame Schutzvorkehrungen getroffen zu haben. Ein italienisches Rezeptbuch riet dringend, das Abdampfen des Quecksilbers möglichst im Freien durchzuführen oder

19 „Anderes [Rezept] [= Herstellung von Gold]. Um Silber golden zu machen, so dass es ewig hält, nimm Quecksilber und Blattgold, mache daraus eine wachsartige Masse. Nimm einen silbernen Gegenstand und reibe ihn mit Alaun ein, nimm von der wachsartigen Masse, bestreiche ihn mit einem Spatel und lasse anhaften. Dies tue fünfmal. Halte den Gegenstand mit einem sauberen Leinentuch, damit er nicht verschmutzt, nimm glühende Kohlen und stelle Asche her. Glätte mit einem Polierer und gebrauche ihn wie einen gewöhnlichen Gegenstand. Erprobt.“

zumindest für gute Lüftung zu sorgen. Es folgt die seltsame und höchstens einem Wunschdenken entsprungene Empfehlung, zur Absorption des Quecksilbers aus der Atemluft bei der Arbeit ein Goldstück im Munde zu tragen, das gelegentlich ausgeglüht und dadurch wieder aufnahmefähig gemacht werden sollte (Longobardo 1781, Nr. 141). Der Stich einer Vergolderwerkstatt in einem zeitgenössischen Lexikon zeigt, dass das Abrauchen des Quecksilbers auf einer Feuerstelle im Innenraum erfolgte, wobei nur die Türe zur Belüftung halb offen stand (Chapman 1994). Viele Tätigkeiten brachten einst ihre spezifischen Berufskrankheiten mit sich, und es scheint, dass die Vergolder ihre langsame Vergiftung als Teil ihrer Arbeit hinnehmen mussten.

Die Vorschrift aus dem Leidener Papyrus deckt sämtliche Arbeitsschritte ab: Herstellung des Amalgams aus Blattgold und Quecksilber, Reinigung des zu vergoldenden Silbers, Auftragen des Amalgams, Erhitzen sowie Polieren. Eine Anzahl von Beschreibungen aus dem europäischen Mittelalter und aus späterer Zeit belegen die im wesentlichen unveränderte Vorgehensweise von der Antike bis in das 19. Jh. Beispiele findet man in der unter dem Namen **Mappae Clavicula** bekannten Rezeptsammlung des 9.–12. Jh. (Übers. Smith und Hawthorne 1974, z. B. Rezepte 55 und 219), weiterhin im 12. Jh. bei **Theophilus** (*de diuersis artibus* III, Kap. 38 and 68, Hrsg. Brepohl 1987) oder im 16. Jh. in **Cellinis** Buch über Goldschmiedetechniken (*dell'oreficeria*, Kap. 26, Hrsg. Ferrero 1971). Ein entsprechendes Rezept aus dem 18. Jh. liest man bei **Smith** (1738). Das in diesen Rezepten empfohlene Mischungsverhältnis von Gold und Quecksilber reicht von 1:4 bis 1:8. In der Praxis ist das Verhältnis jedoch unkritisch, da es sich bei der entstehenden Amalgampaste in jedem Falle um ein Gemenge aus festen Teilchen von Au_2Hg (34% Hg) und metallischem Quecksilber handelt. Durch eine Änderung des Mischungsverhältnisses ändert sich lediglich der relative Anteil von fester und flüssiger Phase, d. h. die Masse wird unterschiedlich steif. Nach Bedarf kann jederzeit Quecksilber hinzugefügt oder durch Auspressen wieder entfernt werden. Am besten lässt sich die Amalgampaste in einem teigartigen Zustand verarbeiten (siehe Kap. 2.4). Die bei Plinius beschriebene Blatt-Feuervergoldung blieb in den folgenden Jahrhunderten neben dem Auftragen einer Amalgampaste gleichfalls in Gebrauch. Beide Alternativen wurden 1540 vom Italiener **Biringuccio** beschrieben (*Pirotechnia* IX, Kap. 4, Übers. Smith und Gnudi 1990). Auch **Stalker und Parker** (1688, Kap. 22) gaben beide Rezepte an. In allen ausführ-

lichen Beschreibungen der Feuervergoldungstechnik findet man den Gebrauch von korrosiven Salzen (z. B. Alaun) oder von Salpetersäure erwähnt. Diese waren zum flächenhaften Benetzen der Metalloberfläche mit Quecksilber notwendig, dem sogenannten Verquicken. Eine salpetersaure Quecksilbernitratlösung erfüllte denselben Zweck. Korrosive Salze wurden auch zum Einfärben der Vergoldung nach dem Polieren verwendet, wenn ein altertümliches Aussehen gewünscht wurde. Durch diese sogenannte *mise en couleur* wurde die Oberfläche schwach angeätzt und in der Farbe dunkler (Bildung von dunklem Kupferoxid aus dem beim Erhitzen in die Vergoldung diffundierten Kupfer des Untergrundes). **Theophilus** (*de diuersis artibus* III, Kap. 40) empfahl zu diesem Zweck eine Paste aus gebranntem Vitriol, Salz und Wein oder Urin. **Cellini** (*dell'oreficeria*, Kap. 27–32) nannte mehrere Rezepte für Mischungen aus Eisen- und Kupfersalzen, Borax, Ammoniumchlorid und Nitraten, die entweder als Lösungen oder als Pasten in Verbindung mit Wachs aufgetragen wurden. Ähnliche Rezepturen wurden auch im 17. und 18. Jh. verwendet (Chapman 1994).

Im 16. Jh. wurde die Feuervergoldung vielfach auch zur Verzierung von Eisen und Stahl eingesetzt, insbesondere auf Rüstungen und Waffen. Quecksilber ist in Eisen jedoch völlig unlöslich, weder benetzt es eine eiserne Oberfläche, noch reagieren die beiden Metalle unter Amalgambildung, weswegen Quecksilber in eisernen Behältern aufbewahrt werden kann. Daher musste die traditionelle Feuervergoldungstechnik angepasst werden, indem zunächst durch Eintauchen in eine Kupfersalzlösung eine dünne Kupferschicht auf dem Eisen abgeschieden wurde. Dazu finden sich mehrfach Rezepte in der mittelalterlichen und späteren Literatur. So enthält die **Mappae Clavicula** fünf verschiedene Versionen der gleichen Vorschrift (Nr. 146-G und H, 219-A, 245, 291 und 292). 146-G lautet: *Eris pulvis, vel limatura, teritur cum aceto in eneo mortario, cum sale et alumine, usque ad mellis spissitudinem. Aliqui pro aceto aqua utuntur. Denique bene purgatum ferum, et leviter calefactum, hac mixtura inungitur, et fricatur, donec colorem eris accipiat: tunc aqua abluitur, et teritur; et, sicutes, vel argentum, deauratur, et calefactum, recedente vivo argento, sicut mos est, ut splendorem accipiat ferro defricatur*²⁰. Wört-

20 „Kupferpulver oder Feilspäne werden mit Essig im Bronzemörser verrieben, zusammen mit Salz und Alaun, bis zur Konsistenz von Honig. Manche gebrauchen anstelle des Essigs Wasser. Dann wird das gut gereinigte und leicht erwärmte Eisen mit dieser Mischung bestrichen und eingerieben, bis (Fortsetzung siehe nächste Seite.)

lich dasselbe Rezept steht ebenfalls in der unter dem Namen des **Eraclius** bekannten spätmittelalterlichen Sammlung (Hrsg. Merrifield 1849, Buch III, Nr. XVII und XVIII). Im Manuskript aus dem 12. Jh. der *Mappae Clavicula* wird noch eine weitere Methode zur Vergoldung von Eisen genannt, das Aufkleben von Blattgold mit Hilfe erhitzten Harzes (Rezept 64). Es lässt sich nur schwer beurteilen, wie weit diese Rezepte zeitlich zurückreichen. Einige unter ihnen finden sich bereits in der ältesten Handschrift der *Mappae Clavicula*, dem in das frühe 9. Jh. datierten Schlettstädter Manuskript. Wie schon beim Leidener Papyrus erweist die Tatsache, dass fast wortgleiche Rezepte mehrfach in der Sammlung zu finden sind, die *Mappae Clavicula* als eine einfache Zusammenstellung aller verfügbaren Texte. Damit können die einzelnen Rezepte jedes Alter von spätrömisch bis zu zeitgenössisch mit den Handschriften haben. Theophilus kannte interessanterweise das Geheimnis der Feuervergoldung von Eisen noch nicht, denn er schrieb: ...[*ferrum*] *tamen nullo modo deauratur*²¹ (*de diuersis artibus* III, Kap. 92).

Im 16.–18. Jh. waren derartige Rezepte zur Verkupferung und Feuervergoldung von Eisen allgemein verbreitet. **Biringuccio** beschrieb dies 1540 (*Pirotechnia* IX, Kap. 6) in der Übersetzung von Smith and Gnudi (1990): »...use the virtue of another acid made of verdigris, tartar, and common salt for moistening iron that you wish to gild either wholly or in part, then having dried and moistened it again while still warm, you cause it to take the mercury, above which the amalgam of gold is rubbed or gold leaf is applied and the iron remains gilded.« Bei der Beschreibung der Verkupferung mit Hilfe einer Kupfersalzlösung (»acid made of verdigris«) erwähnte er auch das Erwärmen, das sich in den Replikationsversuchen als wirksam zur Verbesserung der Haftung der Kupferschicht erwies (»...having dried and moistened it again while still warm...«). Die anonyme deutsche Rezeptsammlung *Der Künstliche Gold- und Silber-Arbeiter* (1708) führte mehrere Abwandlungen derselben Grundvorschrift auf (S. 159–170). Wenig später wurde die Feuervergoldung auf Eisen dann erst durch die stromlose galvanische Vergoldung durch Ladungstausch mit Goldsalzlösungen und schließlich auch durch elektrolytische Plattierungen abgelöst.

2.3 Untersuchung von Gegenständen und Analysen

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war der Vergleich feuervergoldeter Oberflächen unterschiedlicher zeitlicher und geographischer Herkunft mit modernen Proben und mit zeitgenössischen technischen Beschreibungen. Damit sollte bestimmt werden, auf welche Art und Weise die jeweilige Vergoldung genau ausgeführt worden war, und ob es im Laufe der Jahrhunderte Veränderungen in der Arbeitsweise gab. In den meisten Fällen lässt sich eine Feuervergoldung schon bei Betrachtung unter einem Binokularmikroskop bei niedriger Vergrößerung (6–50fach) von anderen Vergoldungstechniken unterscheiden. Die Spanne der für die vorliegende Arbeit untersuchten feuervergoldeten Gegenstände reichte von chinesischen Gürtelhaken des 2. Jh. v. Chr. über römischen, byzantinischen und angelsächsischen Schmuck, byzantinisches Kirchensilber, stählerne Rüstungen des 16. Jh. bis hin zu französischen Möbelbeschlägen des 18. Jh. Für die Analysen wurden von 24 Gegenständen mit einem Skalpell kleine Proben der Vergoldung entnommen (0,5–1 mm²). Diese wurden in Epoxidharz eingebettet, angeschliffen und poliert, so dass sie einen metallographischen Querschnitt durch die Vergoldung zeigten, der dann unter dem optischen und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht wurde. Mit der Elektronenmikrosonde wurde außerdem eine quantitative Analyse der Vergoldungen durchgeführt. Nähere Angaben zur analytischen Methode sowie die Einzelergebnisse finden sich im Anhang (Kapitel 5.2).

2.3.1 Feuervergoldungen auf Kupferlegierungen

Der Restquecksilbergehalt in den untersuchten Feuervergoldungen auf Kupfer und Kupferlegierungen lag zwischen 7 und 25%. Abb. 2 und 3 zeigen als typisches Beispiel den Querschnitt durch die Vergoldung einer angelsächsischen Brosche. Die Probe wurde vom Rande der Brosche genommen. In Abb. 2 sieht man dunkelblaue Korrosionsprodukte

(Fortsetzung von Fußnote 20)

es die Farbe des Kupfers annimmt. Dann wird es mit Wasser abgespült und abgerieben, und es wird wie Kupfer oder Silber vergoldet und zum Entfernen des Quecksilbers erhitzt, wie es üblich ist. Damit es Glanz erhält, wird mit einem Stahl poliert.“

21 „...[Eisen] kann jedoch auf keine Weise vergoldet werden.“

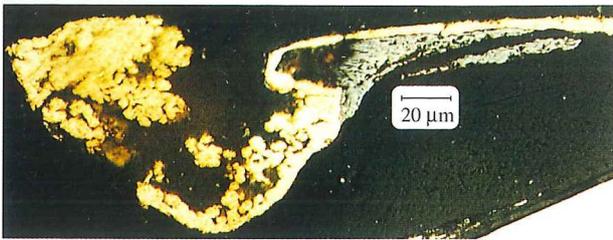


Abb. 2: Angelsächsische Brosche aus Berinsfield (Oxfordshire), 5.–7. Jh. Ashmolean Museum, Inv. Nr. 1989.418 (MacGregor und Bolick 1993, Kat. Nr. 13.12). Querschnitt durch die Feuervergoldung. Die Abbildung zeigt Korrosionsprodukte des Bronzeuntergrundes (blau) mit polierter und nicht polierter Vergoldung.

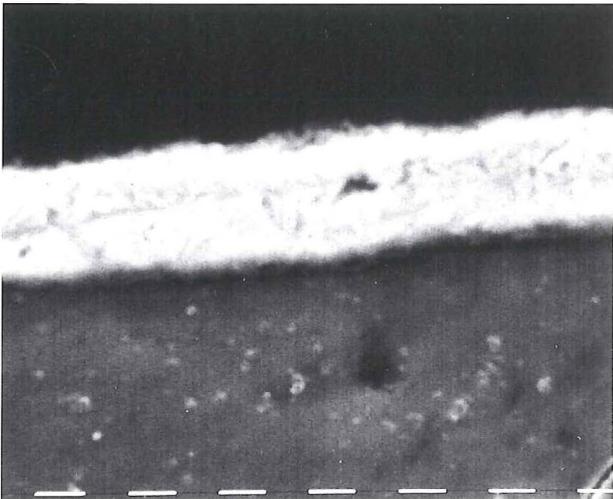


Abb. 3: Wie Abb. 2. Querschnitt durch die polierte Feuervergoldung. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 1 µm.

des Untergrundes (einer Bronze mit wenigen Prozent Zinn) und eine kompakte, polierte Vergoldung der Stirnfläche. Der poröse Bereich an der Kante zeigt die Mikrostruktur der Feuervergoldung im unpolierten Zustand. An der polierten Stirnfläche beträgt die Stärke der Vergoldung ungefähr 3 µm. Abb. 4 zeigt den Querschnitt der Vergoldung einer anderen angelsächsischen Brosche mit einer geringfügig höheren Schichtdicke des Goldes von etwa 7 µm. Hier ist auch nach dem Polieren die ursprüngliche körnig-poröse Struktur noch erkennbar. Die Dicke der Feuervergoldungen lag bei allen untersuchten Querschnitten normalerweise zwischen 2 und 10 µm. Die bislang von anderen Autoren veröffentlichten metallographischen Aufnahmen von Feuervergoldungen zeigten in der Regel nur die unpolierte, poröse Mikrostruktur (Mello 1986; Raub 1993b; Bunker *et al.* 1993). Dies ist wohl durch die Strategie der Probenahme zu erklären, wenn zur

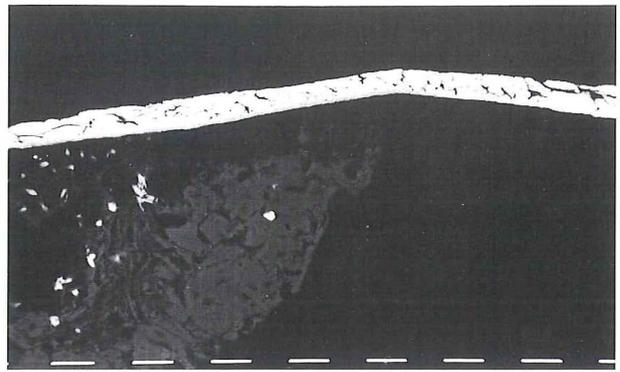


Abb. 4: Angelsächsische Brosche aus Bury St. Edmunds (Suffolk). Ashmolean Museum, Inv. Nr. 1909.437 (MacGregor und Bolick 1993, Kat. Nr. 13.13). Querschnitt durch die polierte Feuervergoldung auf korrodierter Bronze. Die hellen Punkte sind Bleieinschlüsse in der Bronze. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 µm.

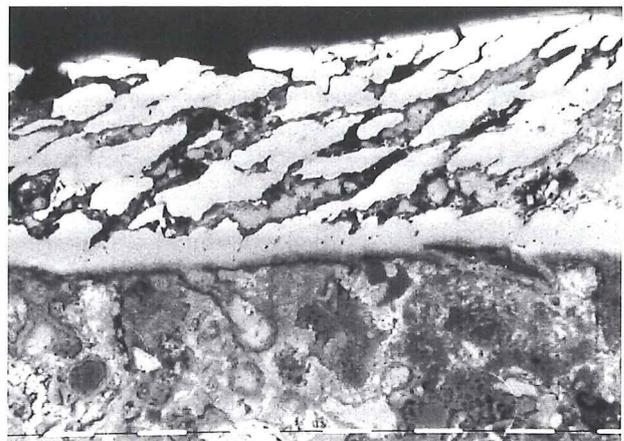


Abb. 5: Koreanisches Reliquiar, 8. Jh. Privatbesitz, Probe JPN 903. Querschnitt durch die polierte Feuervergoldung auf korrodierter Bronze. Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuungselektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 µm.

Vermeidung sichtbarer Spuren die Probe an einer verborgenen und daher auch nicht polierten Stelle entnommen wurde. Abb. 5 schließlich zeigt einen Querschnitt der durch eingedrungene Kupferkorrosionsprodukte aufgeweiteten Feuervergoldung auf einem koreanischen Reliquiar des 8. Jh. Die linsenförmige Verformung der einzelnen Amalgamkörner ist das Ergebnis des Polierens, ursprünglich sah die Vergoldung wohl aus wie in Abb. 4. Eine solche Aufweitung durch Korrosionsvorgänge ist jedoch nicht typisch und wurde nur an dieser einen Probe beobachtet. Vor dem europäischen Mittelalter wurden vergoldete Oberflächen in der Regel gleichmäßig auf Spiegelglanz poliert. Später, hier am Beispiel von französischen Möbelbeschlägen des 18. Jh. dargestellt, finden wir mitunter einen zusätzlichen dekorativen Kontrast zwischen hochglänzenden und halbmatten Flächen. Dazu wurden die Oberflächen der im Sandgussverfahren hergestellten Rohlinge, die



Abb. 6: Feuervergoldeter Möbelbeschlag eines Tisches von Jean-Henri Riesener, Paris, 1777, von Königin Marie-Antoinette für den Palast in Versailles in Auftrag gegeben. J. Paul Getty Museum, Inv. Nr. 71.DA.102. Bildausschnitte der Abb. 7 und 8 markiert.

weniger glänzend verbleiben sollten, vor der Vergoldung mit feinen Punzmarken aufgeraut und nach dem Erhitzen nicht poliert, sondern lediglich mit der Drahtbürste gebürstet (Abb. 6 und 7). Eine matte Oberfläche konnte aber auch durch Ätzen erzielt werden.

Aus dem Querschnittsbild einer Feuervergoldung lässt sich, abgesehen von der normalerweise viel geringeren Stärke der Blatt-Feuervergoldung, nicht bestimmen, ob diese durch Auftragen einer Goldamalgampaste oder durch Auflegen von Blattgold auf die mit Quecksilber benetzte Oberfläche erfolgte. Eine sichere Unterscheidung ist jedoch mitunter

Abb. 7: Detail aus Abb. 6 mit hochglänzend polierten und matt punzierten und gebürsteten Bereichen.



von der Oberfläche her möglich, wie in Abb. 8 und 9 dargestellt. Abb. 8 zeigt einen kleinen Goldamalgameklumpen, Überrest der Goldamalgamepaste. Er

Abb. 8: Detail aus Abb. 6 mit porösem Goldamalgame an einer Lötnaht.

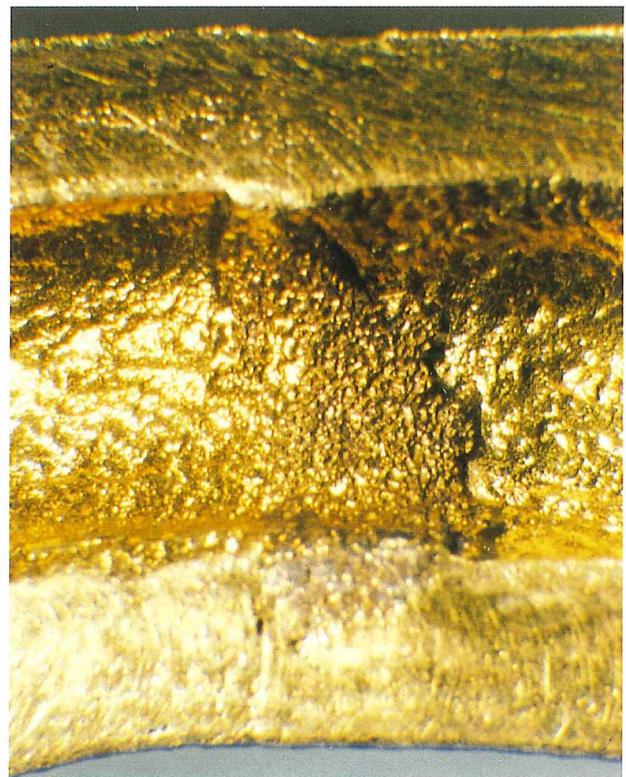




Abb. 9: Feuervergoldeter Möbelbeschlag eines Eck-schränkchens von Jacques Dubois, Paris, um 1755. J. Paul Getty Museum, Inv. Nr. 78.DA.119.1. Gerade Kanten zeigen die Verwendung von Blattgold an. Maßstab in cm.

hat sich nur deshalb erhalten, da an dieser Stelle durch eine Löt-naht eine kleine Stufe im Untergrund bestand, und weil die matte Oberfläche nicht poliert, sondern wie oben beschrieben lediglich gebürstet wurde. Auf dem in Abb. 9 gezeigten Möbelbeschlag sind dagegen die geraden Kanten des aufgelegten Blattgoldes zu erkennen sowie die Überlappungsstellen, an denen sich die Vergoldung durch die doppelte Dicke besser erhalten hat. Eine bloße spätere Nachvergoldung mit Blattgold ist nach dem Erscheinungsbild auszuschließen. Der Querschnitt durch die Vergoldung einer byzantinischen Brosche aus Ungarn zeigt eine Blattvergoldung über einer Feuervergoldung (Abb. 10). Mit Hilfe der Elektronenmikrosonde wurde Quecksilber zwar in der inneren Goldschicht nachgewiesen, nicht jedoch in der äußeren. Das Blattgold, vermutlich heiß aufpoliert, wurde erst nach dem Abdampfen des Quecksilbers durch Erhitzen des Amalgames aufgebracht, da es bei Kontakt mit metallischem Quecksilber so-

fort mit der Amalgamschicht verschmolzen wäre. Nach dem Erscheinungsbild handelt es sich sicher nicht um eine moderne Neuvergoldung. Blattgold über einer Feuervergoldung fand sich auch auf anderen byzantinischen Gegenständen, ist jedoch bislang sonst nicht bekannt. Ein weiteres Beispiel dafür ist der sogenannte Attarouthi-Schatz im Metropolitan Museum (New York), eine Gruppe vergoldeten Kirchensilbers des 6.–7. Jh. aus Nordsyrien²². Lechtman (1971) untersuchte einen byzantinischen Bucheinband aus vergoldetem Silber (um 570, Dumbarton Oaks Collection, Washington). Ihre mikroskopischen Querschliffbilder und Analysen mit der Elektronenmikrosonde zeigen, dass dort gleichfalls mehrere Blattgoldlagen und eine Amalgamvergoldung aufgetragen wurden. Lechtman deutete den Befund als reine Blatt-Feuervergoldung. Dies erscheint dem Autor des vorliegenden Werkes nicht zutreffend, da das in Faltungen bis zu sechs Lagen übereinander liegende Blattgold im Kontakt mit Quecksilber sofort eine einzige Amalgamschicht gebildet hätte, wie Lechtman es auch selbst in ihren Replikationsversuchen beobachtete. Der Grund für diese doppelten Vergoldungen mochte in der verbesserten Farbwirkung liegen, da eine dünne Feuervergoldung auf Silber beim Erhitzen durch Diffusion zwischen den beiden Metallen sehr leicht ausbleichte.

2.3.2 Feuervergoldungen auf Silber

Ein silberner Untergrund erlaubt den Nachweis der Verquickung durch Aufstreichen von reinem Queck-

²² Der Autor dankt Pete Dandridge (Metropolitan Museum, New York) für den Hinweis und die Möglichkeit zur Untersuchung der Gegenstände.

Abb. 10: Querschnitt durch die Vergoldung einer byzantinischen Brosche aus Ungarn. Ashmolean Museum, Inv. Nr. 1927.144. Gelbe Blattvergoldung (1) und blassgelbe Feuervergoldung (2) auf blauen Korrosionsprodukten des Untergrundes (Kupferlegierung). Zur Probenfixierung wurde Silberlack verwendet (Pfeil).



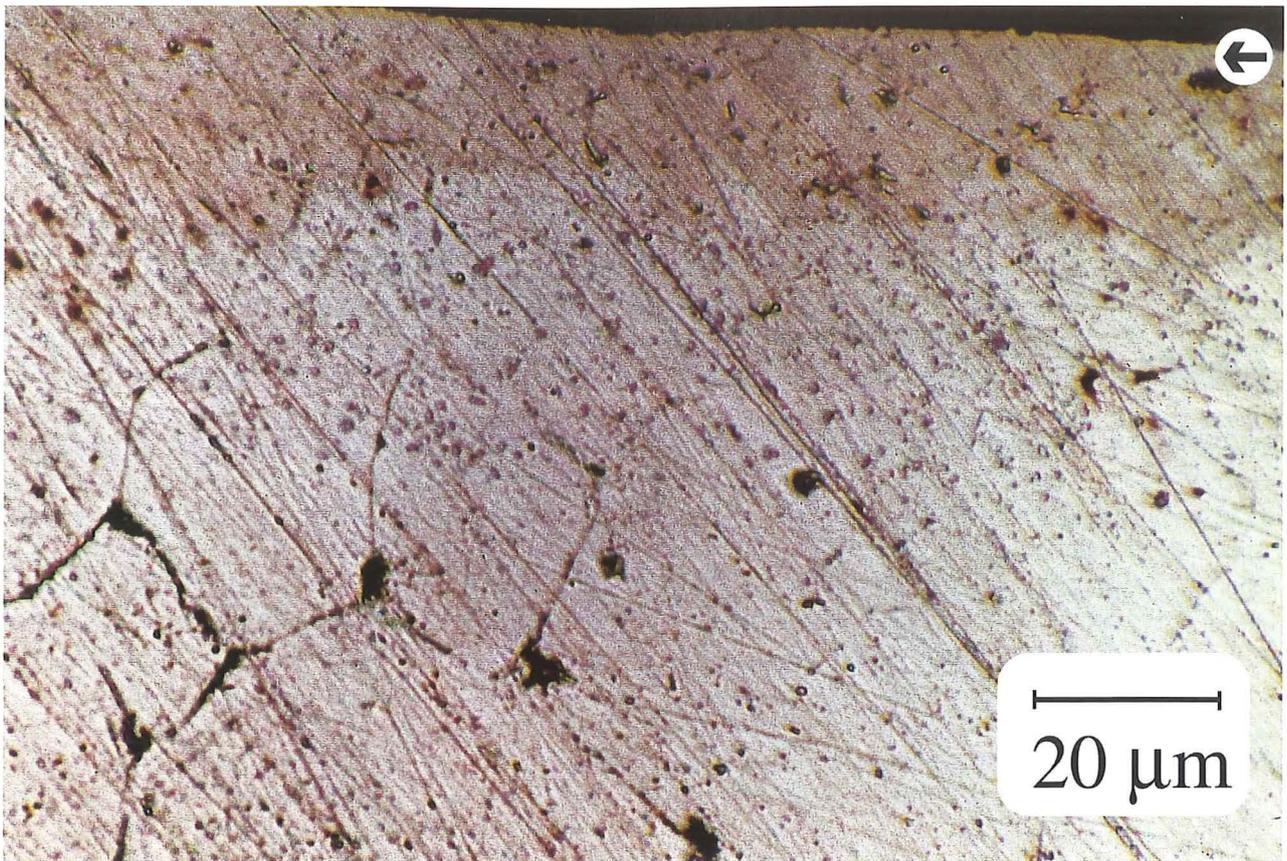


Abb. 11: Querschnitt durch die Blatt-Feuervergoldung eines japanischen Ohrringes, etwa 6.–8. Jh., Freer & Sackler Galleries. Dünne Blattgoldschicht (Pfeil) über einer Silberamalgamschicht (ca. 15 μm Stärke) auf Silber.

silber vor der eigentlichen Vergoldung. Wegen der guten Löslichkeit von Quecksilber in Silber unter Amalgambildung bildet sich beim Aufstreichen des Quecksilbers sofort eine Silberamalgamschicht, die unter der Feuervergoldung erhalten bleibt (siehe Kap. 2.4.2). Abb. 11 zeigt einen Querschnitt durch die Feuervergoldung auf einem japanischen Silberohrring (etwa 6.–8. Jh.). Man sieht unter der sehr dünnen Goldschicht von Blattgoldstärke eine etwa 15 μm starke graue Silberamalgamschicht (um 30% Hg) und dann das Silber des Untergrundes. Eine solche mehr als 10 μm starke Silberamalgamschicht mit 25–50% Quecksilber weist eine Verquickung mit metallischem Quecksilber bei der Vergoldung nach. Grundsätzlich kann die Verquickung allerdings bei beiden Varianten der Feuervergoldung vorkommen. So gibt z. B. Theophilus an, dass auch vor dem Auftragen einer Goldamalgampaste die zu vergoldende Oberfläche mit Quecksilber benetzt werden sollte (*de diuersis artibus* III, 38, Hrsg. Brepohl 1987). Umgekehrt allerdings zeigt eine fehlende oder höchstens wenige μm starke Silberamalgamschicht sicher an, dass mit einer Goldamalgampaste vergoldet wurde. Mitunter wurde nach der Verquickung die amalgamierte Oberfläche nicht ganz vollständig mit Blattgold abgedeckt. In Randbereichen der Vergol-

dung kann dann immer noch das Silberamalgam an der Oberfläche liegen und dort z. B. durch Röntgenfluoreszenzanalyse auch ohne Probenahme nachgewiesen werden. So fand sich Silberamalgam mit 34 bzw. 38% Hg am Rande der feuervergoldeten Flächen auf der Platte mit Jagdmotiven des Schatzes von Sevso aus dem 4. Jh. n. Chr. (Mango und Bennett 1994). Die Verwendung einer Goldamalgampaste lässt sich dagegen manchmal an Spritzern, Zerfließungen und Übermalungen erkennen, bei denen Goldamalgam beim Auftragen in benachbarte, offensichtlich nicht zur Vergoldung vorgesehene Bereiche geriet. Anders als auf Kupfer haftet das Goldamalgam auf Silber sehr rasch. Auch können die Kanten der vergoldeten Flächen diffuser sein als dies beim Auflegen von Blattgold der Fall ist. Gute Beispiele dafür findet man bei sassanidischem Silbergeschirr (Gunter und Jett 1992, z. B. S. 36). Gleichwohl ließen sich scharfe Kanten durch die Verwendung von Abdeckpasten erhalten, für die es eine Reihe verschiedener historischer Rezepte gibt. Empfohlen wurden z. B. Pasten aus Mehl, Knochenasche oder Gesso und Leim, oder aus pulverisierter Keramik und Eiklar (Berthelot und Ruelle 1888/1967, V. I, Rezepte 21, 23 und 29; Cellini *dell'oreficeria*, Hrsg. Ferrero 1971, Kap. 33).

2.3.3 Feuervergoldungen auf Eisen und Stahl

Auf hochwertigen stählernen Prunkrüstungen des 16. Jh. findet man vielfach feuervergoldete Verzierungen. Diese sind in der Regel gegen einen geätzten und gebläuten Hintergrund abgesetzt, der die Farbe des Goldes vorteilhaft hervorhebt. Beispielfolgend sollen hier Vergoldungen von vier solchen Rüstungen aus den britischen Royal Armouries (Leeds) betrachtet werden. Im einzelnen wurden untersucht:

Nr. 1: Helm für Sir Henry Lee, Inv. Nr. IV 43, Greenwich, um 1580.

Nr. 2: Rüstung für Sir John Smythe, Inv. Nr. II 84, Unterteil des linken Oberschenkelpanzers, wohl in Augsburg hergestellt und in Greenwich verziert, um 1580.

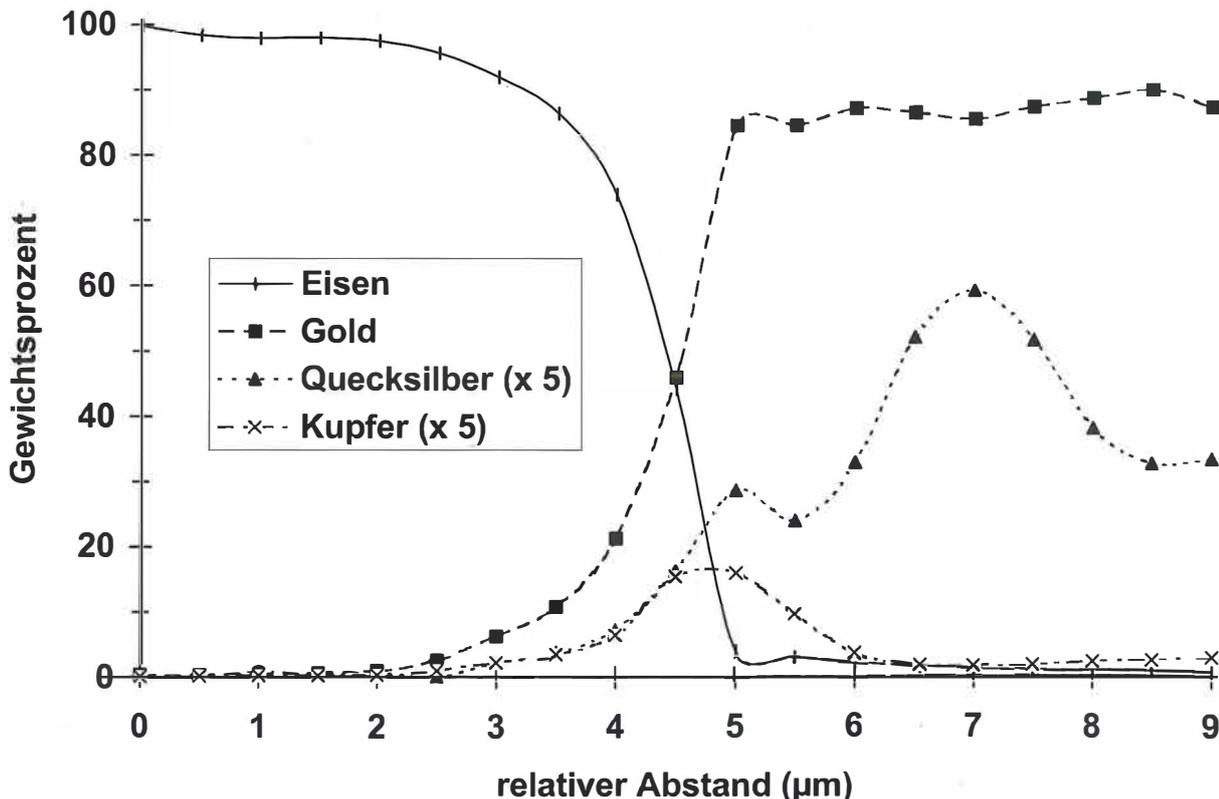
Nr. 3: Dreiviertelrüstung eines Jungen, Inv. Nr. II 178, rechter Oberschenkelpanzer, Greenwich, um 1550.

Nr. 4: Dreiviertelrüstung, gefertigt möglicherweise für William Herbert, 1st Earl of Pembroke, Inv. Nr. II 137, linker Handschuh, Greenwich, um 1550.

Abbildungen der Stücke findet man bei Dufty (1968). Die mit der Elektronenstrahlmikrosonde an Quer-

schnitten durch die Vergoldung gemessenen Elementkonzentrationsprofile wiesen in den ersten beiden Fällen eindeutig eine Kupferschicht zwischen Stahl und Gold nach (Abb. 12 und 13). Dies entsprach den historischen Beschreibungen und Rezepten zur Feuervergoldung von Eisen (siehe Kap. 2.2) und wurde auch durch die Tatsache gestützt, dass auf der vergoldeten Oberfläche von Nr. 1 rotes Kupferoxid (Cuprit, Cu_2O) als Korrosionsprodukt gefunden wurde. Beide Konzentrationsprofile stimmten gut mit den Ergebnissen der Replikationsversuche überein (Abb. 34). Der im Vergleich etwas höhere Quecksilbergehalt in der Replikationsprobe (12–16% Hg gegenüber 5–10% in den vier Originalproben) war die Folge ihrer etwas niedrigeren Erhitzungstemperatur (290 °C). Nr. 3 und 4 zeigten kein eindeutiges Kupfermaximum an der Grenzfläche von Stahl und Gold. Die insgesamt einheitlich erhöhte Kupferkonzentration im Gold von Nr. 3 deutete auf eine völlige Homogenisierung beim Erhitzen hin (Abb. 14). Der Kurvenverlauf bei Nr. 4 mit einem nur sehr schwach ausgeprägten Kupfermaximum war wenig aussagekräftig, auch hier ist es zu einer weitgehenden Homogenisierung gekommen (Abb. 15). Eine Verkupferung des Eisens vor der Feuervergoldung war jedoch unvermeidlich, da Eisen durch Quecksilber nicht benetzt wird und

Abb. 12: Helm für Sir Henry Lee, Royal Armouries, Inv. Nr. IV 43, Greenwich, um 1580. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Elementkonzentrationsprofil eines Querschnittes durch die Feuervergoldung. Die Kurven für Kupfer und Quecksilber sind in Abb. 12–15 zur Verdeutlichung jeweils 5fach überhöht dargestellt.



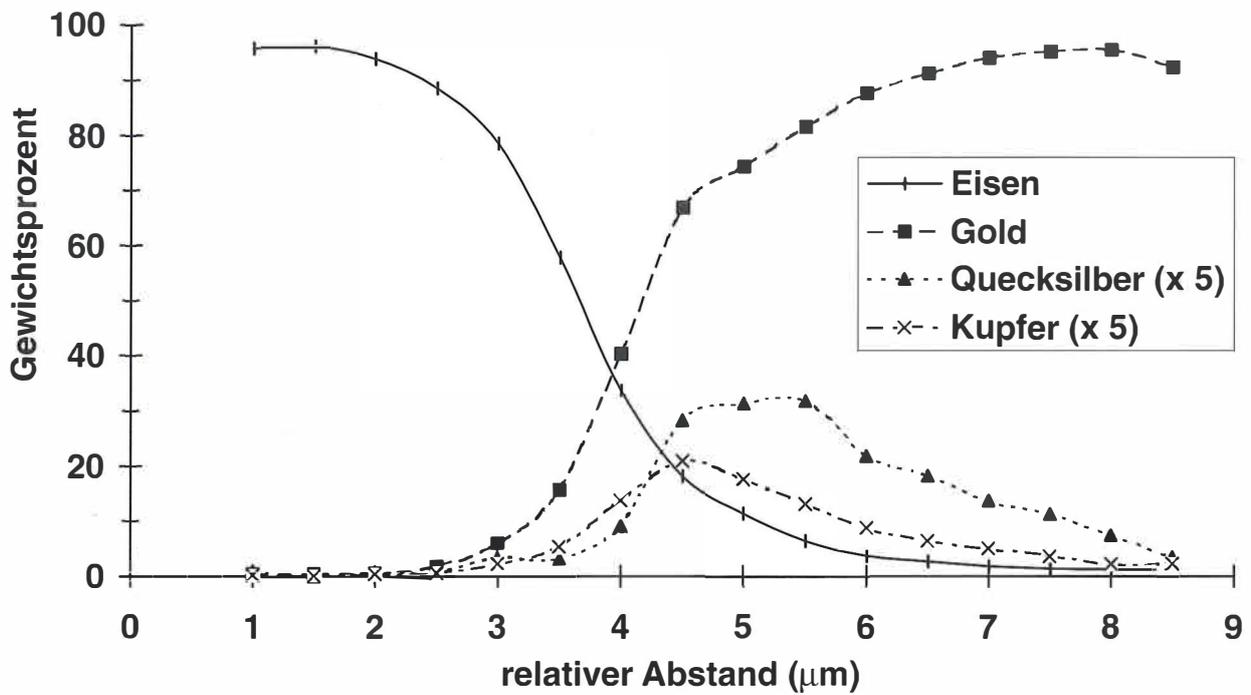
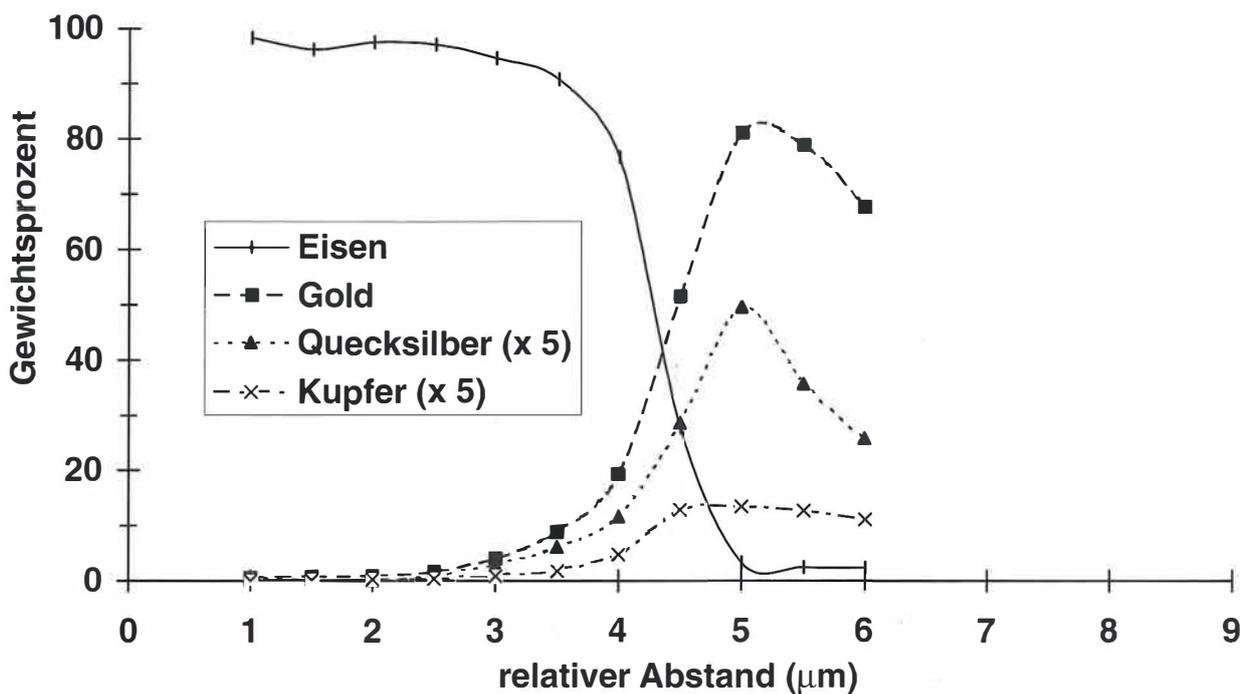


Abb. 13: Rüstung für Sir John Smythe, Royal Armouries, Inv. Nr. II 84, Unterteil des linken Oberschenkelpanzers, wohl in Augsburg hergestellt und in Greenwich verziert, um 1580. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Elementkonzentrationsprofil eines Querschnittes durch die Feuervergoldung.

Abb. 14: Dreiviertelrüstung eines Knaben, Royal Armouries, Inv. Nr. II 178, rechter Oberschenkelpanzer, Greenwich, um 1550. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Elementkonzentrationsprofil eines Querschnittes durch die Feuervergoldung.



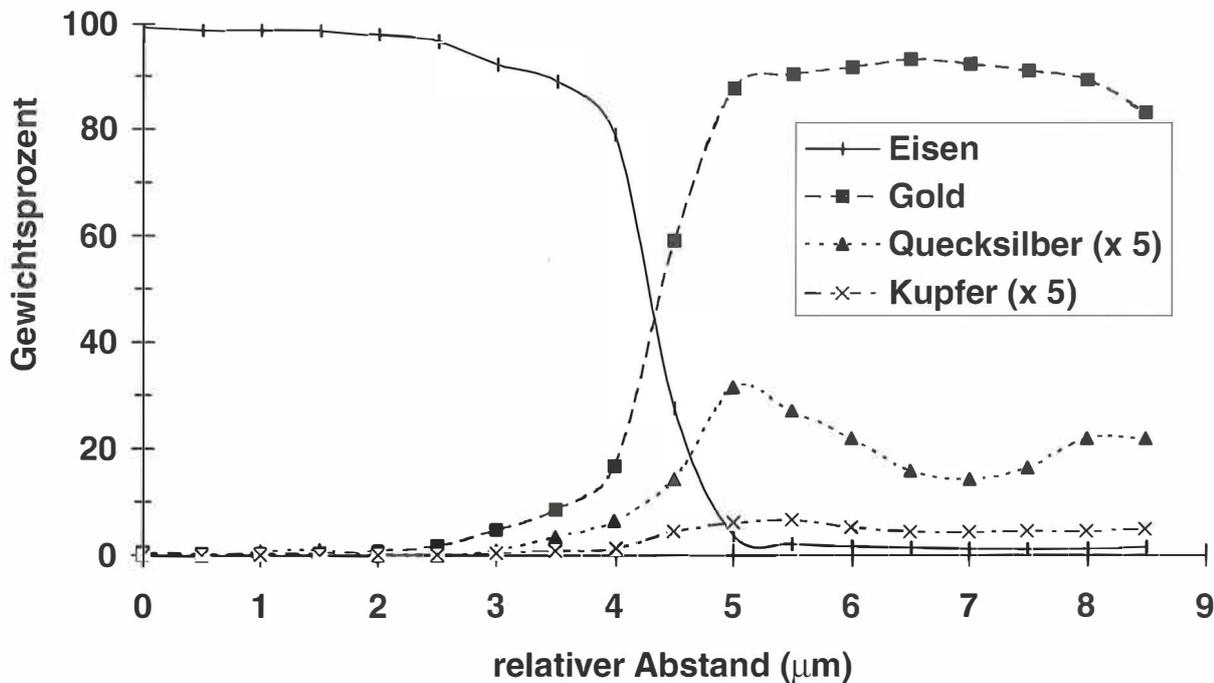


Abb. 15: Dreiviertelrüstung, gefertigt möglicherweise für William Herbert, 1st Earl of Pembroke, Royal Armouries (Leeds), Inv. Nr. II 137, linker Handschuh, Greenwich, um 1550. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Elementkonzentrationsprofil eines Querschnittes durch die Feuervergoldung.

daher direkt aufgetragenes Goldamalgam nicht haftete.

Mitunter ist die Verkupferung unter Feuervergoldungen auf Eisen noch direkt mit dem bloßen Auge sichtbar. Abb. 16 zeigt eine teilweise vergoldete Eisenschüssel aus Herregrund (Slowakei). Gefäße dieser Art wurden zwischen dem späten 16. und dem 19. Jh. gefertigt zum Andenken an die Kupfer-

Abb. 16: Eisenschüssel aus Herregrund (Slowakei) mit Feuervergoldung. Victoria & Albert Museum, Inv. Nr. 796-1891. Die Inschrift lautet: „In Herren=grunden Schacht. Ich stañe her von Eissen, doch eines Wassers Macht, Hat mich zu Kupffer beissen.“ Unter der Vergoldung sieht man die Verkupferung hervortreten (Pfeil).



gewinnung aus dem Grundwasser der dortigen Kupferminen mittels eingetauchter Eisenstäbe, auf denen sich das gelöste Kupfer stromlos galvanisch abschied und anschließend abgestreift wurde. Die meisten dieser Schüsseln und anderer Gegenstände tragen Inschriften, die sich auf ihre Tauchverkupferung und die anschließende Vergoldung beziehen. Eine genaue Beschreibung des Herregrunder Zementationsverfahrens, seiner Geschichte und eine Liste der verschiedenen Gefäßinschriften findet man bei Egger (1979). Am Rande der Vergoldung sieht man Reste der Kupferschicht deutlich hervortreten (Abb. 16, Pfeil). Der Restquecksilbergehalt in Feuervergoldungen auf Eisen und Stahl ist mit 4–10% etwas niedriger als auf Kupfer oder Silber (7–23%), da im Falle von Eisen höher erhitzt wurde. Eisen überzieht sich beim Erhitzen an der Luft mit einer dünnen festhaftenden Oxidschicht, die je nach Schichtdicke unterschiedliche Interferenzfarben von grau über blauschwarz und purpur bis hin zu Bronzetönen annimmt (sogenannte Anlauffarben). Bei der Feuervergoldung der Rüstungsteile wurde das Abdampfen des Quecksilbers und das Bläuen des Hintergrundes in einem Arbeitsgang durchgeführt. Erhitzt wurde bis zum gewünschten blauen oder dunklen Farbton des Hintergrundes, wodurch ein Temperaturbereich von 300–380 °C vorgegeben war (An-

heuser 1997). Das Bläuen des Stahles war ein unvermeidlicher Nebeneffekt der Feuervergoldung. Falls ausnahmsweise ein heller Hintergrund gewünscht wurde, musste die Oxidschicht nachträglich durch Polieren wieder entfernt werden. Dagegen wurde bei der Feuervergoldung von Kupfer und Silber die Temperatur zur Verhinderung von Oxidation (Kupfer) und übermäßiger Diffusion (Silber) möglichst niedrig gehalten, d. h. normalerweise zwischen 250 und 350 °C (siehe Kap. 2.4).

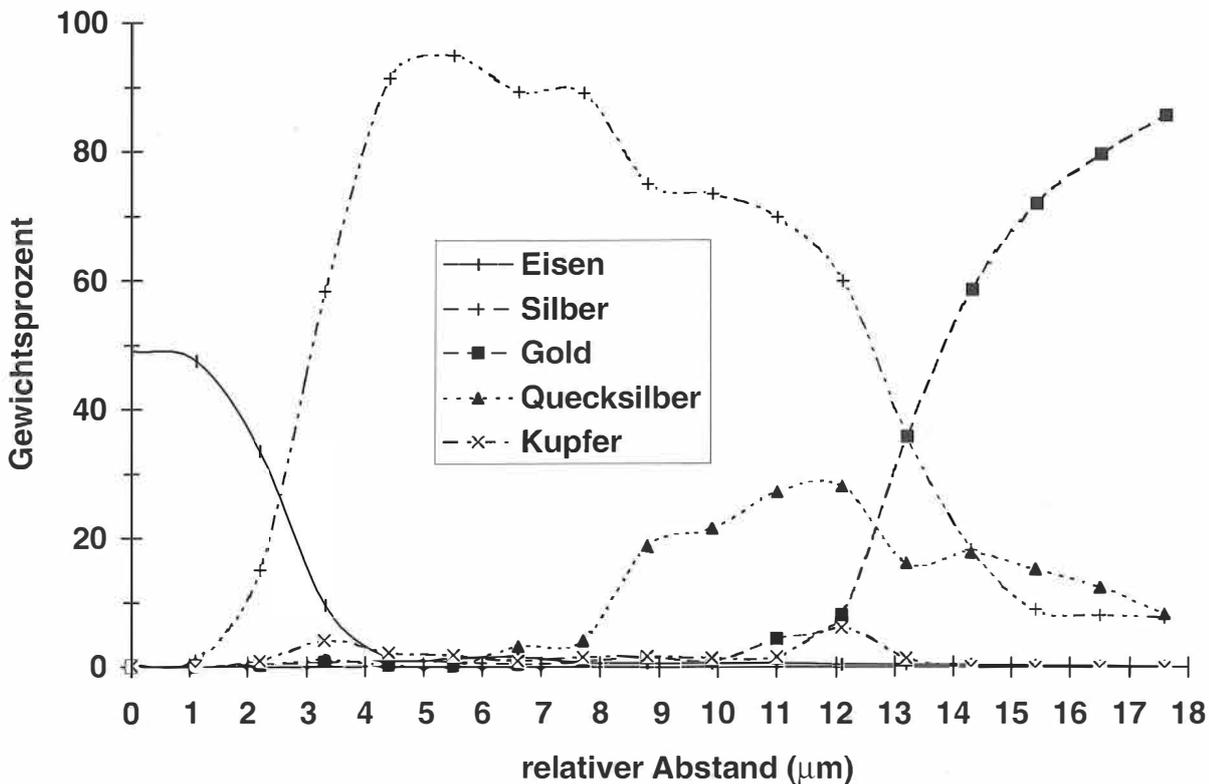
Feuervergoldungen auf tauchverkupferten Eisen und Stahl sind bislang nur auf Rüstungen des 16. Jh. naturwissenschaftlich nachgewiesen. Dies steht in auffälligem Gegensatz zu den Schriftquellen, von denen diese Technik schon spätestens seit dem 12. Jh. bezeugt wird (Kap. 2.2). Vor kurzem wurde in Berlin-Spandau ein Stiefelsporenpaar aus feuervergoldetem Eisen gefunden (Museum für Vor- und Frühgeschichte Berlin, Inv. Nr. If 22 943 und 22 944), das aus einem dendrochronologisch auf Anfang des 12. Jh. datierten Fundzusammenhang stammte. Die Analyse eines Querschnittes durch die Vergoldung mit der Elektronenstrahlmikrosonde (Abb. 17) zeigte jedoch, dass zunächst eine etwa 10 µm starke Silberfolie auf den eisernen Untergrund aufpoliert wurde (Diffusionsbindung). Auf dem Silber wurde dann mit einer Goldamalgampaste feuervergoldet (An-

heuser 1999b). Diese Folienversilberung anstelle einer Tauchverkupferung ist bislang ohne Vergleichsbeispiel und wird auch in der zeitgenössischen Literatur nicht erwähnt. Gegenwärtig sind überhaupt keine weiteren hoch- oder spätmittelalterlichen Feuervergoldungen auf Eisen bekannt. Daher bleibt die Frage nach der Erfindung und Entwicklung der Tauchverkupferung zur Feuervergoldung von Eisen offen bis weitere Funde und Untersuchungen neue Erkenntnisse zutage fördern.

2.4 Replikationsversuche zur Feuervergoldung

Zur Feuervergoldung von Kupfer, Kupferlegierungen, Silber und Stahl wurden vom Autor Replikationsversuche unternommen. Neben dem Sammeln eigener praktischer Erfahrungen dienten diese zur Anfertigung von Vergleichsproben, um den Zusammenhang zwischen Erhitzungstemperatur und Restquecksilbergehalt untersuchen zu können. Auch die von Vittori (1978 und 1979), Raub (1986) und Oddy (1993) angenommene kalte Amalgamvergoldung wurde dabei auf ihre Durchführbarkeit geprüft.

Abb. 17: Eiserner Stiefelsporn aus Berlin-Spandau (Burgwall), Museum für Vor- und Frühgeschichte Berlin, Inv. Nr. If 22944, Anfang 12. Jh. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Elementkonzentrationsprofil eines Querschnittes durch die Feuervergoldung.

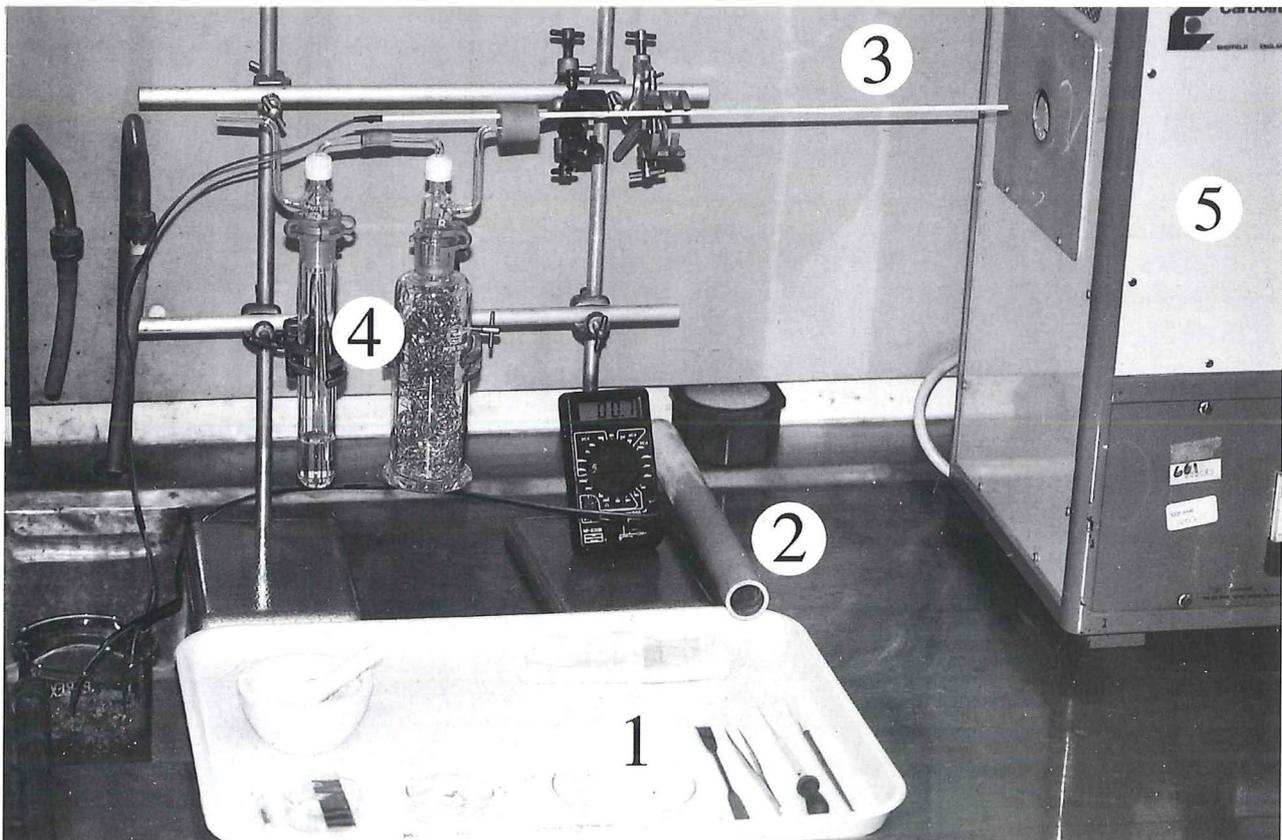


2.4.1 Feuervergoldungsversuche auf Kupfer

Für die Feuervergoldungsversuche wurde durch Verreiben von reinem Gold (24 Karat) mit der fünffachen Gewichtsmenge Quecksilber (99,99%, Fa. Aldrich) eine Amalgampaste hergestellt. Im Falle von Blattgold verbanden sich die beiden Metalle sofort unter Bildung von silberfarbenem Goldamalgam (Au_2Hg). Verwendete man stattdessen Golddraht oder dickere Folie, so reagierte das Gold zunächst nur oberflächlich, und es musste durch längeres Erhitzen oder mechanische Zerkleinerung für eine vollständige Umsetzung gesorgt werden. Bei der entstandenen Amalgampaste handelte es sich um eine Suspension von festem Au_2Hg in überschüssigem flüssigem Quecksilber. Die Paste wurde durch teilweises Auspressen des Quecksilbers durch ein Leinentuch auf eine geeignete weiche, aber nicht zerfließende Konsistenz gebracht. Zur Handhabung ließ sich ein Kupferspatel oder ein kleiner Messingdrahtbesen verwenden, an denen die Amalgampaste jeweils haftete. Auch Holz- oder Stahlspatel, die nicht benetzt wurden, waren geeignet. Als Untergrund wurden Kupferblechstücke von etwa $30 \times 10 \times 0,75$ mm Größe verwendet, deren Oberfläche mit Sandpapier blank geschliffen wurde. Zur vollständi-

gen und gleichmäßigen Benetzung des Kupfers beim Auftragen der Amalgampaste war es auch auf dem blanken Metall notwendig, das Amalgam zusammen mit einer Lösung korrosiver Salze oder mit verdünnter Salpetersäure zu verreiben. Dadurch wurde die an der Luft gebildete dünne Oxidhaut des Kupfers zerstört und die Bindung des Quecksilbers ermöglicht. Bevor im ausgehenden Mittelalter mit der Erfindung der Destillation die Mineralsäuren verfügbar wurden, verwendete man Gemische aus Alaun, Salz und Essig. Dies ist durch die Schriftquellen vielfach belegt (siehe Kap. 2.2). In den hier behandelten Versuchen wurden mit einem Gemisch von 5% Kochsalz (NaCl) und 5% Alaun ($\text{KAl}[\text{SO}_4]_2$) in 5%iger Essigsäure oder auch mit 10%iger Salpetersäure gute Ergebnisse erzielt. Alternativ zum unmittelbaren Auftragen der Amalgampaste konnte das Kupfer auch zunächst mit reinem Quecksilber benetzt werden, das ebenfalls mit Salzen bzw. verdünnter Salpetersäure aufgerieben wurde (Verquickung). Heute nimmt man zu diesem Zweck Quecksilbernitratlösungen, aus denen durch die sofortige elektrochemische Reaktion mit dem unedleren Kupfer metallisches Quecksilber an Ort und Stelle freigesetzt wird (Untracht 1985). Auch durch Anreiben mit Zinnober (HgS) ließen sich Kupfer und Silber verquicken.

Abb. 18: Apparatur zur experimentellen Feuervergoldung. (1) Porzellantiegel mit zu vergoldendem Kupferblech, (2) Keramikrohr; (3) Thermoelement zur Temperaturmessung im Rohr, (4) Quecksilberdampfzangen, (5) Rohrofen.



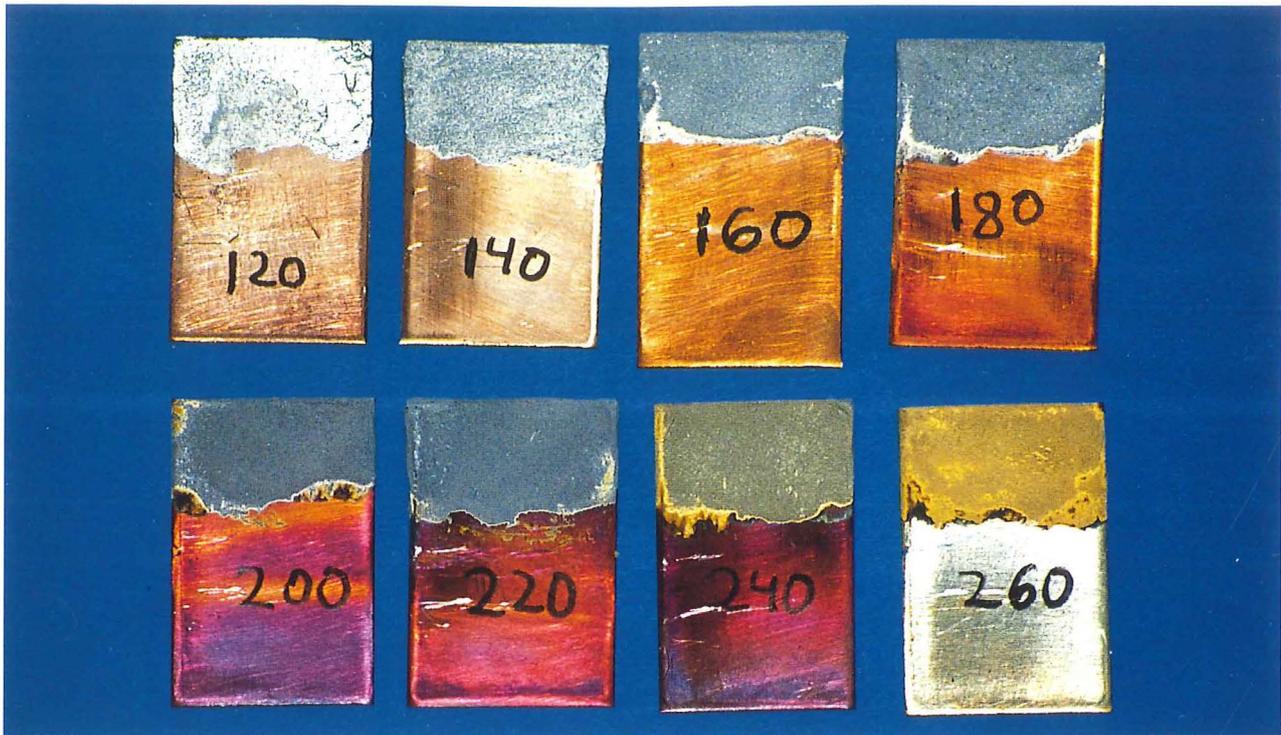
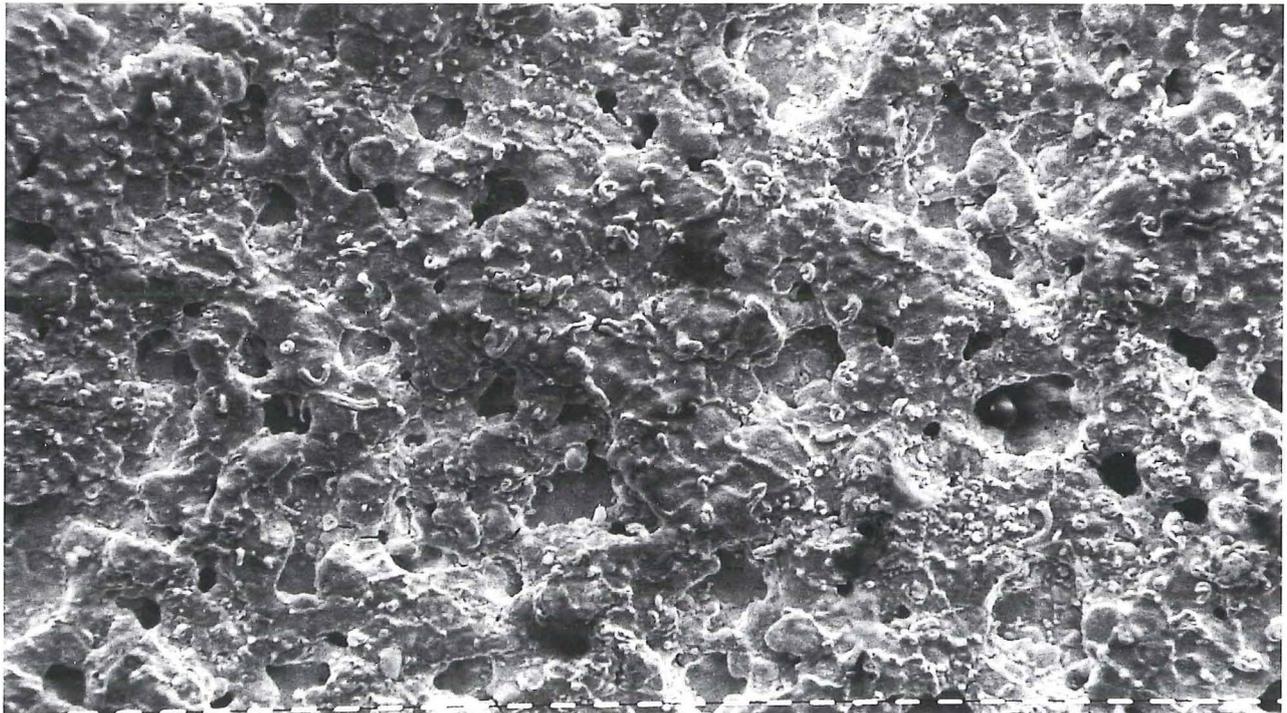


Abb. 19: Farbumschlag bei der Feuervergoldung. Goldamalgam auf Kupferblech, 10 min lang bei der jeweils angegebenen Temperatur (in °C) erhitzt.

Nach dem Auftragen der Amalgampaste wurden die Kupferbleche in einen Porzellantiegel gelegt und mit diesem in ein Keramikrohr eingeschoben, welches zur Erhitzung in einen Rohrofen eingebracht wurde. Die Temperatur wurde dabei durch ein Thermoelement direkt an der Probe gemessen (Abb. 18). Das

verdampfende Quecksilber schlug sich am kalten Ende des Rohres außerhalb des Ofens nieder. Nach einer 5–6 minütigen Aufheizphase wurden die Proben je 10 min lang bei der im Bereich 200–650 °C vorgewählten und auf ± 20 Grad konstant gehaltenen Temperatur erhitzt, dann wurde das Rohr aus

Abb. 20: Poröse, matte Oberfläche einer Feuervergoldungsprobe nach dem Erhitzen vor dem Polieren. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 μm .



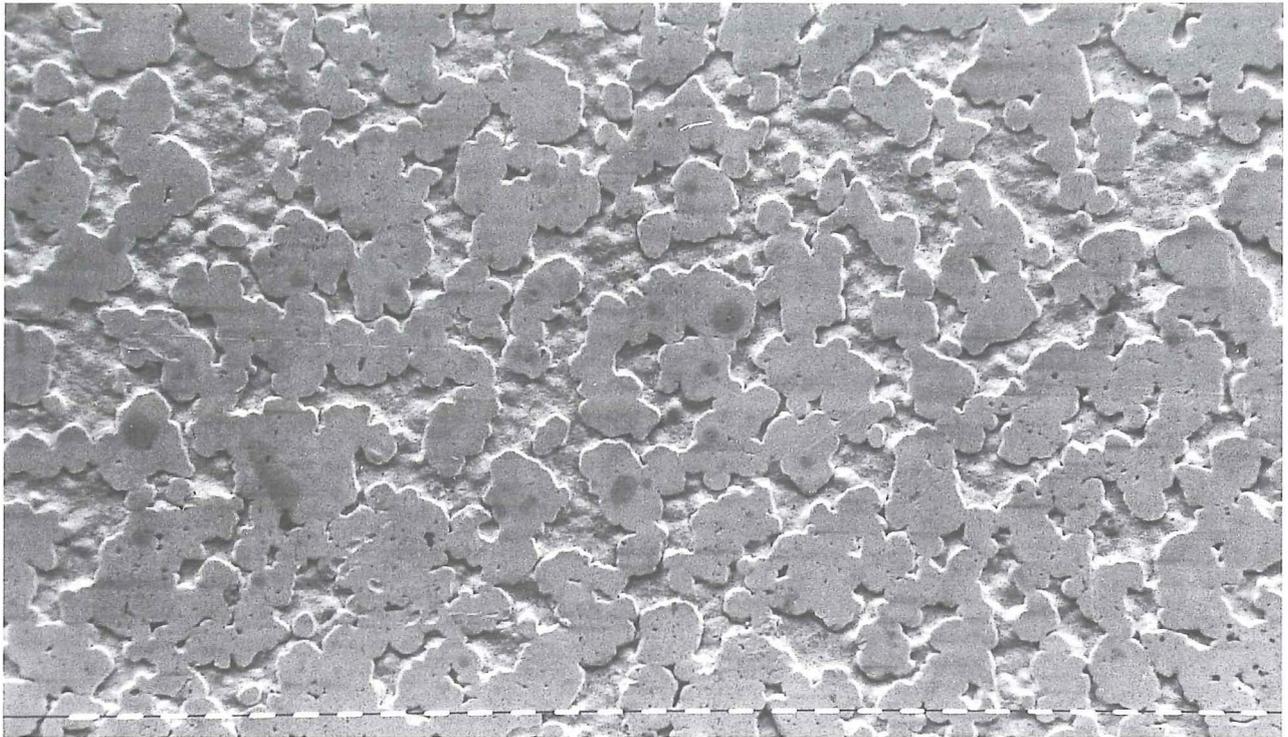


Abb. 21: Glatte, glänzende Oberfläche einer Feuervergoldungsprobe nach dem Polieren. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 µm.

dem Ofen gezogen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Alternativ dazu wurde statt des Rohres ein kleiner Glaskolben verwendet, in dem die Probe an einem Thermoelement aufgehängt und mit der Gasflamme bis maximal 250 °C erhitzt wurde. Letztere Anordnung hatte den Vorteil, dass sich der Farbumschlag der Probe beim Erhitzen direkt beobachten ließ. Beim Erhitzen kam es zu einer Farbänderung des Amalgames, zunächst allmählich von silberglänzend nach mattgrau, dann recht plötzlich nach mattgelb (Abb. 19). Dieser Umschlag nach gelb erfolgte schon bei Temperaturen um 150–250 °C, abhängig von der Dicke des Amalgamauftrages. Damit war die Vergoldung ausreichend erhitzt. Höhere Temperaturen führten lediglich zur Oxidation des Kupfers, die bei Temperaturen ab etwa 350 °C rasch voranschritt. Es bildete sich dann unter der Vergoldung eine schwarze Kupferoxidschicht, auf der das Gold nicht mehr haftete. Durch derartiges Überhitzen wurden die Vergoldungen verdorben. Die besten Ergebnisse wurden durch Erhitzen nur wenig über den gelben Farbumschlag hinaus erzielt, d. h. bei Temperaturen von 250–350 °C. Auch eine über 10 Minuten hinaus verlängerte Erhitzungsdauer führte zu verstärkter Oxidation des Kupfers und damit einem schlechteren Ergebnis. Durch das Verdampfen des Quecksilbers und den damit verbundenen Masseverlust von mehr als zwei Dritteln wurde die Amalgamschicht porös und war wegen der Rauheit der Oberfläche nicht

goldglänzend, sondern mattgelb (Abb. 20). Zur Erzielung einer glatten, glänzenden Oberfläche war es daher notwendig, diese unter kräftigem Druck mit einem Achat zu polieren (Abb. 21).

Zur näheren Untersuchung des Farbumschlages und zur Charakterisierung der grauen und gelben Goldamalgame wurde deren Zusammensetzung und Kristallstruktur durch quantitative Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde (Gerätedaten siehe Anhang) und durch Röntgenbeugung mit einer Debye-Scherrer-Kamera ermittelt. Bei der grauen Phase handelt es sich um das beim Verreiben von Gold und Quecksilber zunächst gebildete γ -Goldamalgame (Au_2Hg , Indexierung bei Rolfe und Hume-Rothery 1967). Beim Erhitzen verdampfte zuerst das bei der Herstellung der Amalgampaste im Überschuss zugesetzte metallische Quecksilber. Je nachdem, wieviel Quecksilber im Gemisch noch vorhanden war, variierte die Farbe des Amalgames von silberglänzend bis mattgrau. Nach der völligen Verdampfung des metallischen Quecksilbers kam es zu einer Festkörperreaktion, bei der das graue γ -Goldamalgame (Au_2Hg) unter Freisetzung weiteren Quecksilbers in gelbes ζ -Goldamalgame (etwa Au_3Hg , JCPDS-Strukturdatei Nr. 4–808) umgewandelt wurde. Eine gerade bis zum Farbumschlag erhitze Probe enthielt noch 25% Hg in der Vergoldung, was genau der Stabilitätsgrenze der ζ -Phase im Gold/Quecksilber-Phasendiagramm entsprach

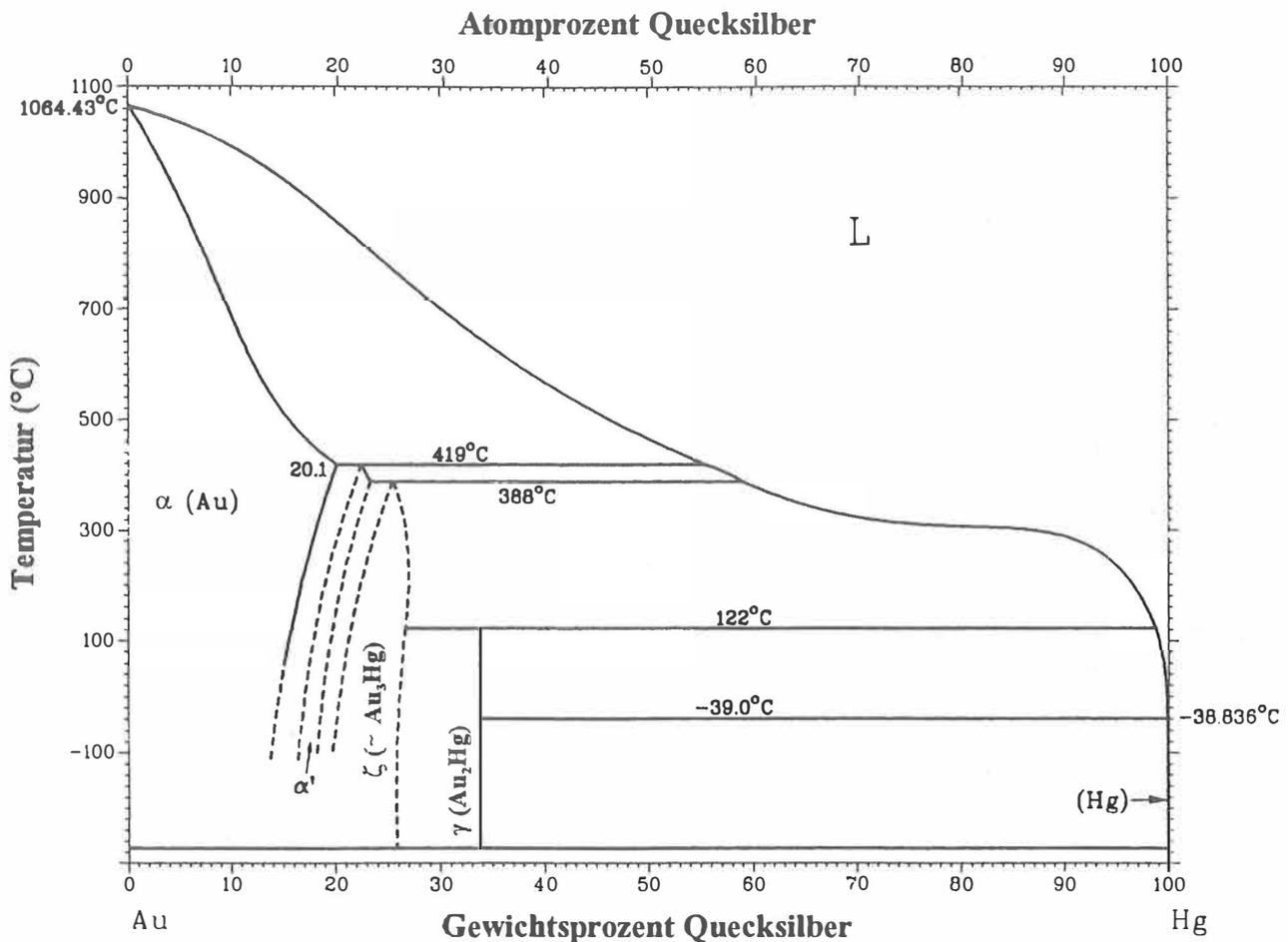


Abb. 22: Phasendiagramm Gold/Quecksilber nach Massalski (1990).

(Abb. 22). Durch höheres Erhitzen verringerte sich der Restquecksilbergehalt weiter, und es wurden Mischungen aus ζ - und α -Goldamalgam bzw. ausschließlich die α -Phase (feste Lösung von Quecksilber in Gold, JCPDS Nr. 4-781) erhalten. Die α - und ζ -Phasen sowie deren Mischung ließen sich nur analytisch voneinander unterscheiden, da sie genau gleich aussehen. Die im Phasendiagramm ebenfalls vorhandene α' -Phase wurde nicht beobachtet. Dass es sich bei der Feuervergoldung um eine Festkörperreaktion handelte, wurde auch aus dem mikroskopischen Bild deutlich. Auch noch nach dem Erhitzen waren auf der porösen Oberfläche röhrenförmige Amalgamteilchen zu erkennen, die beim Zerreiben der Amalgampaste im Mörser entstanden waren (Abb. 23). Die Tatsache, dass diese Teilchen ihre Form während des Erhitzens bewahrten, belegte, dass das Amalgam zu keiner Zeit geschmolzen war.

Zur Untersuchung des Restquecksilbergehaltes in

Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur wurden Vergoldungen von etwa 10 μm Stärke jeweils 10 min lang bei Temperaturen von 150–600 °C erhitzt. Die Zusammensetzung der Vergoldung wurde anschließend mit der Elektronenmikrosonde bestimmt (siehe auch Anhang). Das Ergebnis zeigt Abb. 24. Man sieht, dass die in den historischen Feuervergoldungen auf Kupferlegierungen beobachteten Quecksilbergehalte von 7–25% den in der Praxis beobachteten idealen Erhitzungstemperaturen von 250–350 °C direkt entsprachen. Der Kurvenverlauf in Abb. 24 zeigte, dass sich das metallische und auch das in der grauen γ -Phase gebundene Quecksilber durch Erhitzen relativ leicht vertreiben ließ. In der α -Phase, d. h. bei weniger als etwa 15% Hg, war das Restquecksilber jedoch erheblich fester gebunden, so dass eine weitere Verringerung des Quecksilbergehaltes eine viel stärkere Temperaturerhöhung erforderte (flacher Kurvenverlauf). Eine nachträgliche Verflüchtigung des Quecksilbers aus der Vergoldung bei Raumtemperatur oder bei ar-

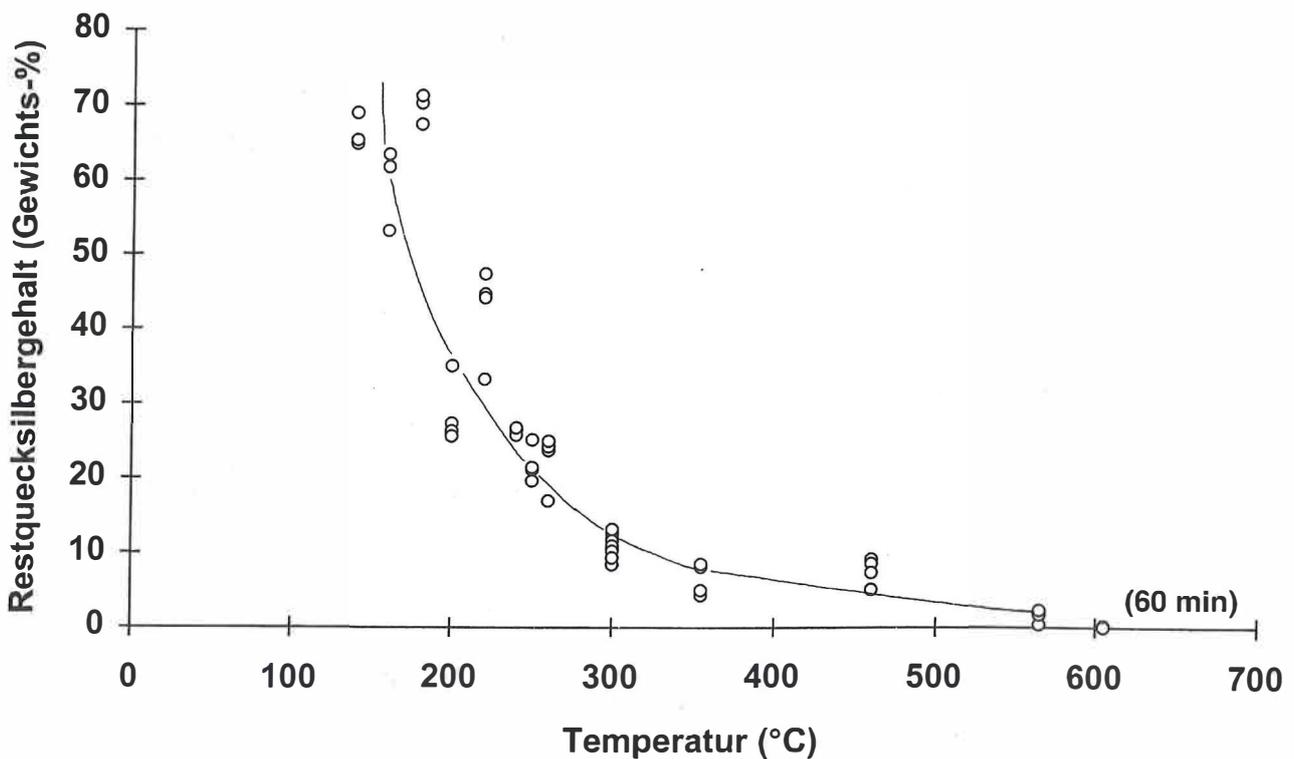


Abb. 23: Detailvergrößerung aus Abb. 20. Poröse Oberfläche einer Feuervergoldungsprobe nach dem Erhitzen vor dem Polieren. Die verformten röhrenartigen Amalgamteilchen entstanden durch das Zerreiben der Amalgampaste bei ihrer Herstellung. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 μm .

chäologischen Funden dessen Auslaugung im Erdboden erfolgt nicht, da das Restquecksilber chemisch fest gebunden ist. Deutlich wurde dies ins-

besondere an den untersuchten meist stark korrodierten angelsächsischen Broschen, bei denen dennoch mehrfach nahe am theoretischen Höchstwert

Abb. 24: Restquecksilbergehalt in Feuervergoldungen in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur, gemessen an Probenquerschnitten mit der Elektronenmikrosonde. Die Proben wurden jeweils 10 min lang bei der angegebenen Temperatur erhitzt.



von etwa 25% Hg liegende Quecksilbergehalte in den Vergoldungen gefunden wurden. Da es sich bei der Verdampfung des Quecksilbers bei der Feuervergoldung nicht um eine Reaktion im chemischen Gleichgewicht handelte, hing der Restquecksilbergehalt grundsätzlich nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Erhitzungsdauer ab. Insbesondere war dies bei Temperaturen unter 300 °C der Fall, bei denen sich der Quecksilbergehalt rasch veränderte. Bei 360 °C gab es dagegen keinen signifikanten Unterschied zwischen Proben, die 10, 30 oder 60 min lang erhitzt wurden. In allen diesen Fällen lagen die Restquecksilbergehalte bei 5–10%. Jedoch führte eine verlängerte Erhitzungsdauer zu verstärkter unerwünschter Oxidation des Kupfers. Die besten Ergebnisse wurden stets bei möglichst kurzer Erhitzung erzielt. In der Praxis bedeutete dies, dass die Gegenstände möglichst bald nach erfolgtem Farbumschlag nach gelb aus dem Feuer genommen werden sollten.

Gute Feuervergoldungen ließen sich ebenfalls mit der Variante der Blatt-Feuervergoldung erzielen, dem Auflegen von Blattgold auf eine mit Quecksilber benetzte Oberfläche. Erhitzungstemperaturen und -bedingungen waren dann dieselben wie bei Anwendung der Amalgampaste. Wurden mehrere Lagen Blattgold aufgelegt, so verbanden sie sich in Gegenwart von metallischem Quecksilber stets sofort zu einer einzigen Amalgamschicht, was zuvor auch schon von Lechtman (1971) beobachtet worden war. Eine nachträgliche Unterscheidung der beiden Varianten war bei dicker Goldauflage nicht mehr möglich (siehe jedoch Kap. 2.3.1). Wenn man im Querschnitt einer Vergoldung einzelne Blattgoldlagen beobachtet, wie dies bei verschiedenen byzantinischen Gegenständen der Fall war, so wurden diese notwendigerweise ohne Quecksilber aufgebracht. Die normale Stärke der historischen Feuervergoldungen lag zwischen 2 und 10 µm und war damit um ein Vielfaches höher als bei geklebten Blattvergoldungen und vielen Blatt-Feuervergoldungen. In den Replikationsversuchen zeigte sich, dass Feuervergoldungen mit einer Schichtdicke von mehr als 10 µm schwierig zu polieren waren und oft eine unebene Oberfläche hinterließen. Die von den Vergoldern aufgetragenen Schichtdicken stellten damit ein Optimum hinsichtlich Abriebfestigkeit und Oberflächenglanz dar. Wurde zur Goldersparnis eine dünnere Plattierung gewünscht, so konnte man auf die Blatt-Feuervergoldung ausweichen.

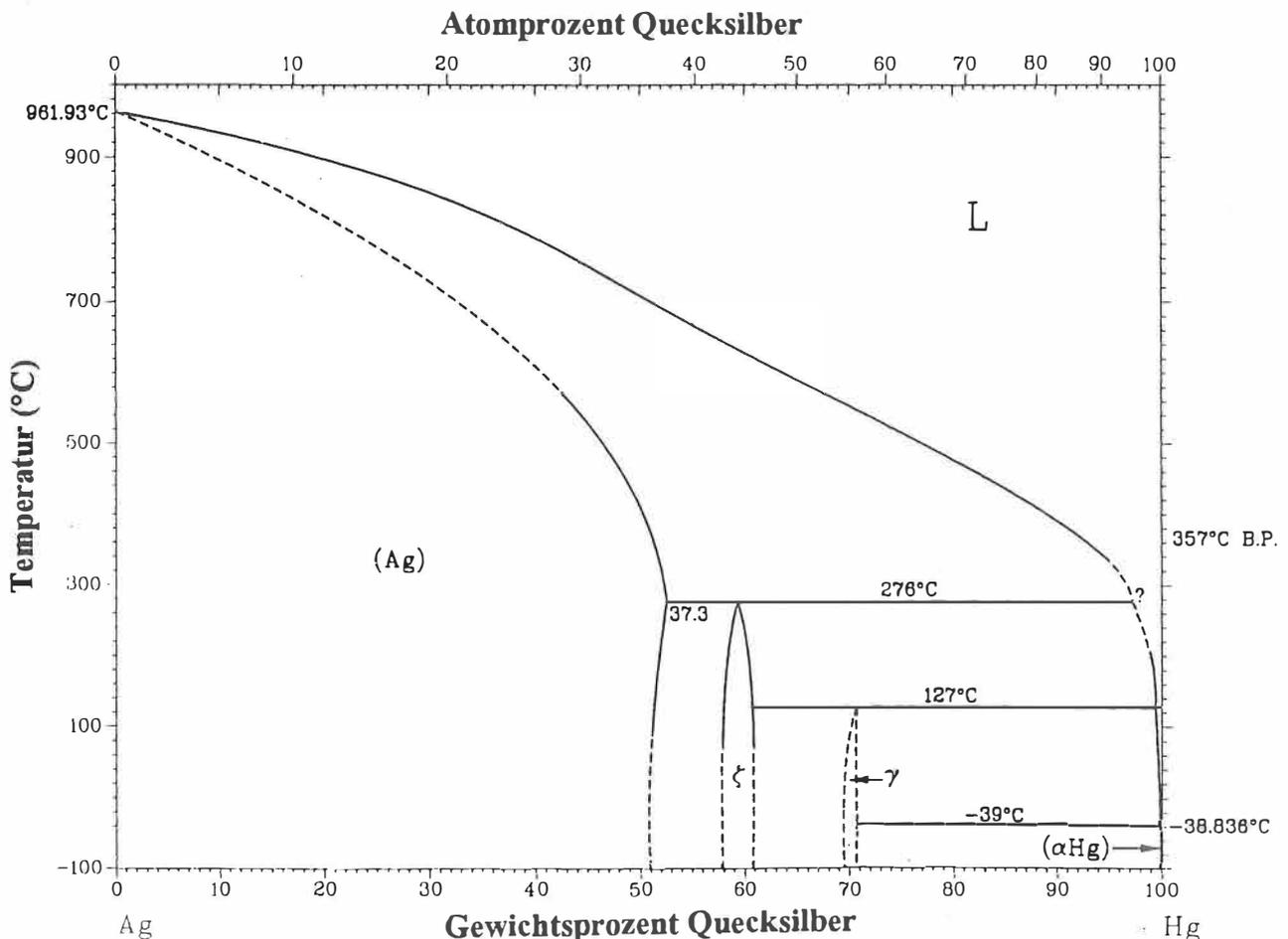
Bunker *et al.* (1993) und Twilley (1995) diskutierten die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Feuervergoldung auf der Grundlage des Gold/Quecksilber-Phasendiagrammes (Abb. 22). Twilley wies durch Röntgenbeugung sowohl α - als auch ζ -Goldamalgam in der Vergoldung eines buddhistischen emailverzierten Opfergabenhalters (China, 15. Jh.) nach. Er ging davon aus, dass das Goldamalgam bei der Feuervergoldung unter Gleichgewichtsbedingungen aufschmolz und dass bei einer Kristallisation oberhalb 419 °C nur α -Phase entstände. Bei Absinken der Temperatur unter 419 °C sollte sich nach seiner Ansicht in einer sogenannten peritektischen Reaktion (Umwandlung einer festen Phase in eine andere durch Reaktion mit einer flüssigen Phase im Gemisch) daraus α' -Phase bilden. Außerdem nahm er an, dass wegen des großen Abstandes zwischen Solidus- und Liquiduskurve um das (α -Phase + Schmelze)-Feld diese peritektische Reaktion kinetisch gehemmt sei und dass unter den sich ergebenden Nichtgleichgewichtsbedingungen bevorzugt die ζ -Phase gebildet würde. Aus diesen Überlegungen folgerte Twilley, dass die Feuervergoldung im vorliegenden Fall bei 400–500 °C ausgeführt wurde, was er für eine ungewöhnlich niedrige Temperatur hielt. Bunker *et al.* stellten ähnliche Überlegungen zur Deutung quantitativer Elektronenmikrosondenanalysen an. Sie untersuchten Feuervergoldungen auf Bronzebeschlägen aus dem Ordosgebiet und auf chinesischen Bronzegefäßen des 3.–1. Jh. v. Chr. Dabei fanden sie Restquecksilbergehalte zwischen 9 und 17% in den Vergoldungen, d.h. weitgehend im Bereich der festen Lösung (α -Phase) liegende Werte. Auch sie setzten wegen des Phasendiagrammes voraus, dass das Goldamalgam beim Erhitzen aufschmolz. Aus den Analyseergebnissen nahmen sie ein Fehlen der α' - und der ζ -Phase an, ohne dies jedoch durch Röntgenbeugung zu überprüfen. Auch diese Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass sich die reine α -Phase nur aus einer Schmelze von mehr als 419 °C gebildet haben könnte. Ein zur Oberfläche hin leicht abnehmender Quecksilbergehalt führte sie zum Schluss, dass die Feuerungstemperaturen um oder sogar oberhalb von 500 °C lagen.

Die vorliegende Arbeit bestätigte die Beobachtung von Twilley (1995), dass Feuervergoldungen aus α - oder ζ -Goldamalgam oder einer Mischung dieser beiden Phasen bestehen. Auch die quantitativen Analysen von Bunker *et al.* (1993) stehen völlig mit den hier vorgestellten Ergebnissen in Einklang. In ihren Überlegungen zur Höhe der Erhitzungstemperatur wurden die genannten Autoren allerdings durch den Irrtum fehlgeleitet, dass das Gold/Quecksilber-Phasendiagramm die Grundlage zur Deutung

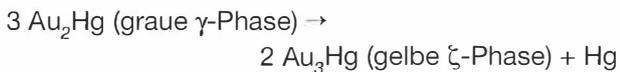
des Prozesses darstellen müsse. Ein Phasendiagramm beschreibt jedoch stets den Zustand chemischen Gleichgewichtes und damit ein geschlossenes System. In diesem herrscht der Gleichgewichtsdampfdruck des Quecksilbers, bei 500 °C entspricht dies mehr als 8-fachem Atmosphärendruck. Nur unter Bedingungen eines solchen hohen Druckes kann Goldamalgam überhaupt unzersetzt schmelzen. Diese hohen Drucke sowie der zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeitraum von mitunter mehreren Monaten stellten bei der Erforschung des Gold/Quecksilber-Phasendiagrammes ernsthafte experimentelle Probleme dar (Stenbeck 1933, Rolfe und Hume-Rothery 1967). Die Reaktionen der bei Atmosphärendruck ausgeführten Feuervergoldung verliefen daher oberhalb von Raumtemperatur weit entfernt vom Gleichgewichtszustand. Unter diesen Bedingungen konnte das Goldamalgam nicht unzersetzt schmelzen, sondern es zerfiel unter Quecksilberabgabe in einer Festkörperreaktion, bei der aus der ursprünglich vorhandenen γ -Phase zunächst die ζ - und schließlich die α -Phase entstand, wie es auch in den hier beschriebenen Replikationsversuchen stets beobachtet wurde. Dass bei der Feuervergoldung kein Auf-

schmelzen stattfand, wurde auch durch die Beobachtung belegt, dass das Amalgam beim Erhitzen nicht über schräggestellte Oberflächen rann, und dass beim Zerreiben der Amalgampaste entstandene mikroskopische röhrenförmige Teilchen noch nach dem Erhitzen ihre Form bewahrten (Abb. 23). Der von Twilley und Bunker *et al.* diskutierte Verlauf von Liquidus- und Soliduskurve im Phasendiagramm ist für die Feuervergoldung völlig ohne Bedeutung, da das Diagramm einen ganz anderen Zustand beschreibt, nämlich die Bedingungen hohen Druckes und eines geschlossenen Systemes. Auf die Feuervergoldung ist der Hochtemperaturbereich des Phasendiagrammes schlicht nicht anwendbar. Lediglich für Raumtemperatur, bei der die Flüchtigkeit des Quecksilbers so gering ist, dass man näherungsweise von einem geschlossenen System sprechen kann, aus dem kein Quecksilber durch Verdampfung verlorengeht, beschreibt das Phasendiagramm in guter Näherung auch den realen Zustand im offenen System unter Atmosphärendruck. Die von Twilley sowie von Bunker *et al.* angenommenen Erhitzungstemperaturen von um 500 °C liegen viel zu hoch. Auch sonst ist in der Literatur, z. B. bei Lechtman (1971) oder Oddy (1981),

Abb. 25: Phasendiagramm Silber/Quecksilber nach Massalski (1990).



die irrige Ansicht weit verbreitet, bei der Feuervergoldung müsse notwendigerweise über den Siedepunkt des Quecksilbers (357 °C) hinaus erhitzt werden. Diesem Gedanken liegt die falsche Vorstellung zugrunde, eine Flüssigkeit bleibe beim Erhitzen zunächst flüssig und verdampfe dann plötzlich bei Erreichen ihres Siedepunktes. Tatsächlich wirkt sich die Flüchtigkeit von Flüssigkeiten schon bei weit niedrigeren Temperaturen aus. Ein anschauliches Beispiel sind Pfützen nach einem Regen, aus denen schon nach wenigen Stunden das Wasser wieder verdunstet ist, weit unter seinem Siedepunkt. Schon ab 200–250 °C ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers hinreichend hoch, um den Ablauf der Feuervergoldungsreaktion zu ermöglichen:



2.4.2 Feuervergoldungsversuche auf Silber

In der gleichen Weise wurden auch Feuervergoldungsversuche auf Silberblech (> 99,5% Ag) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Silber viel leichter durch Quecksilber bzw. die Amalgampaste benetzt wurde als Kupfer. Selbst auf leicht angelaufenen Oberflächen stellte die gleichmäßige Benetzung kein Problem dar. Ein Quecksilbertropfen wurde von Silber rasch unter Amalgambildung aufgenommen, während er auf einem Kupferblech stehen blieb. Auch war auf Silber die Verwendung von Salpetersäure oder korrosiven Salzen als Benetzungshilfsmittel nicht unbedingt notwendig. Als Edelmetall kann reines Silber im Gegensatz zu Kupfer an der Luft zur Rotglut erhitzt werden, ohne dass es oxidiert. Die Obergrenze der Feuervergoldungstemperatur wurde daher bei Silber nicht durch die Oxidation des Untergrundes bestimmt, sondern durch die Diffusion zwischen Silber und Gold. Überhitzte Feuervergoldungen auf Silber verblassten, oder die goldene Farbe verschwand sogar vollständig. In der Praxis gaben wie auf Kupfer möglichst niedrige Erhitzungstemperaturen (250–350 °C) die besten Ergebnisse. Der physikalische Grund für die leichtere Benetzbarkeit des Silbers durch Quecksilber im Ver-

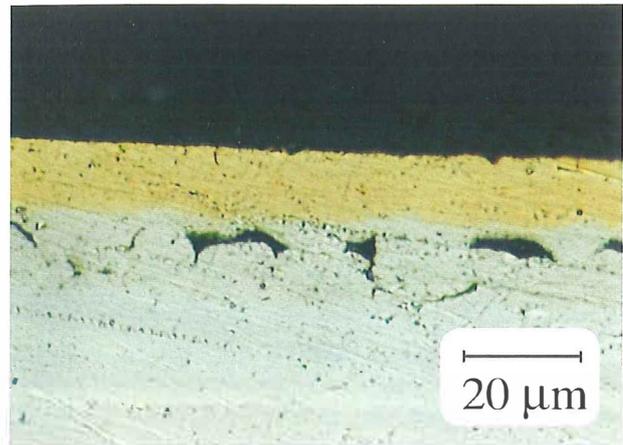
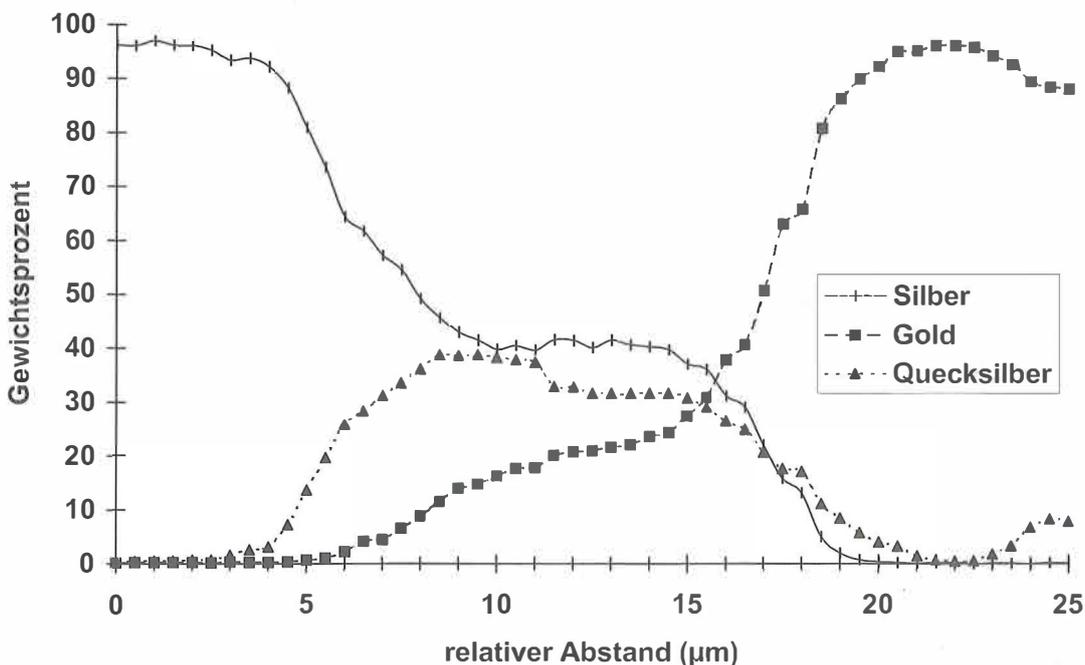


Abb. 26: Querschnitt durch eine Feuervergoldung, bei der Goldfolie auf eine mit Quecksilber benetzte Silberoberfläche aufgelegt wurde. 10 min bei 300 °C erhitzt und poliert. Unter dem Gold befindet sich eine etwa 10 μm dicke Silberamalgamschicht.

mittel nicht unbedingt notwendig. Als Edelmetall kann reines Silber im Gegensatz zu Kupfer an der Luft zur Rotglut erhitzt werden, ohne dass es oxidiert. Die Obergrenze der Feuervergoldungstemperatur wurde daher bei Silber nicht durch die Oxidation des Untergrundes bestimmt, sondern durch die Diffusion zwischen Silber und Gold. Überhitzte Feuervergoldungen auf Silber verblassten, oder die goldene Farbe verschwand sogar vollständig. In der Praxis gaben wie auf Kupfer möglichst niedrige Erhitzungstemperaturen (250–350 °C) die besten Ergebnisse. Der physikalische Grund für die leichtere Benetzbarkeit des Silbers durch Quecksilber im Ver-

Abb. 27: Konzentrationsprofil durch den Vergoldungsquerschnitt von Abb. 26, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Die 10 μm dicke Silberamalgamschicht unter der Vergoldung enthielt 30–40% Hg.



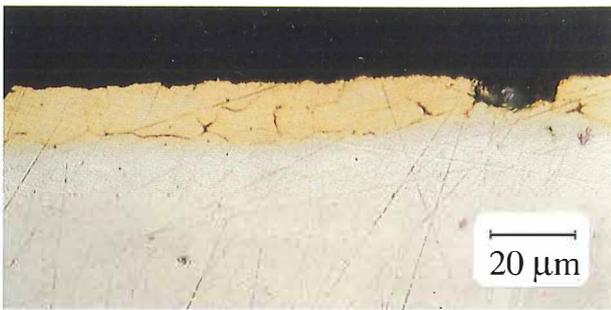


Abb. 28: Querschnitt durch eine auf Silber mit Amalgampaste ohne Verquicklung ausgeführte Feuervergoldung. 10 min bei 300 °C erhitzt und poliert. Die in Abb. 26 vorhandene Silberamalgamschicht fehlt.

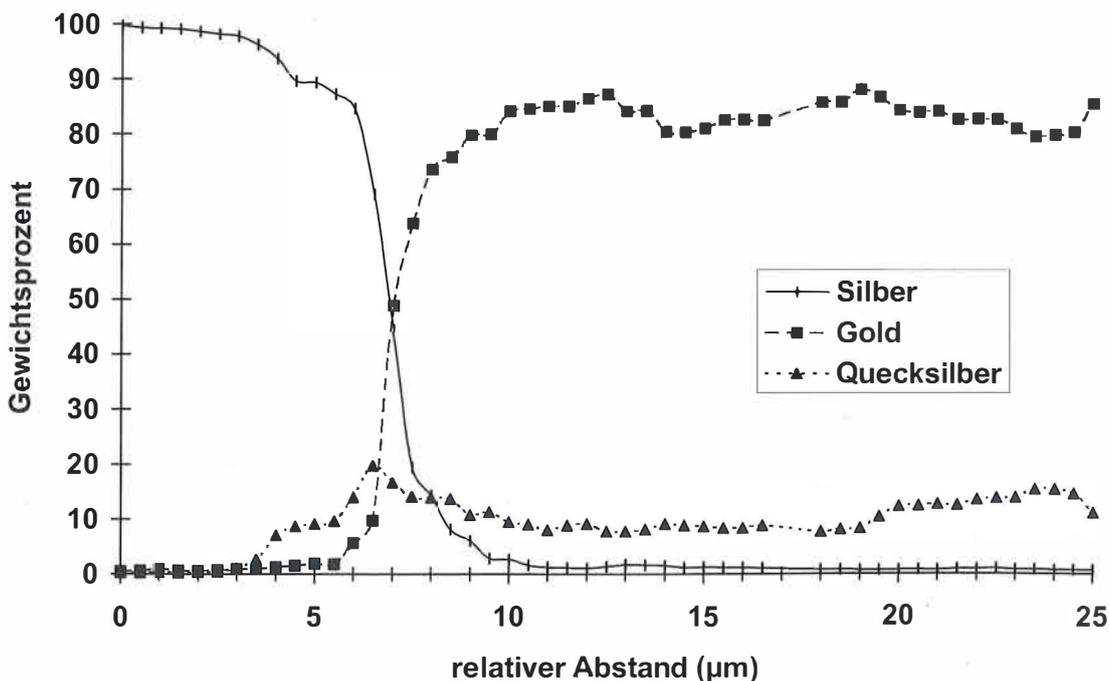
gleich zu Kupfer liegt in den Atomradien und damit den Abmessungen des Metallgitters. Das Silberatom, das im Periodensystem unter dem Kupfer steht und damit eine zusätzliche Elektronenschale aufweist, ist größer als das Kupferatom, wodurch auch in den Zwischengitterplätzen mehr Raum zum Einbau von Fremdatomen zur Verfügung steht. Das Eindringen der noch größeren Quecksilberatome ist daher im Silbergitter viel leichter möglich als bei Kupfer. Aus dem Silber/Quecksilber-Phasendiagramm (Abb. 25) ist ersichtlich, dass Silber sein eigenes Gewicht an Quecksilber in fester Lösung aufnehmen kann. In Kupfer dagegen gibt es nur eine verschwindend geringe feste Löslichkeit von Quecksilber. Im Gegensatz zu Kupfer blieb bei feuervergoldetem Silber erkennbar, ob vor dem Amalgamauftrag eine Verquicklung der Oberfläche mit rei-

nem Quecksilber stattgefunden hatte oder nicht. Durch den Auftrag von metallischem Quecksilber bildete sich unter der eigentlichen Vergoldungsschicht eine typischerweise 10–15 μm dicke Silberamalgamschicht mit 25–50 % Hg (Abb. 26 und 27). Diese Schicht fehlte bei mit einer Amalgampaste durchgeführten Feuervergoldungen ohne vorherige Verquicklung (Abb. 28 und 29).

2.4.3 Feuervergoldungsversuche auf bleihaltigen Bronzen

Zur Verbesserung der Schmelzeigenschaften wurde zum Guss vorgesehenen Kupferlegierungen schon seit prähistorischer Zeit häufig Blei zugesetzt. Oddy *et al.* (1990) bestimmten die Zusammensetzung von 44 gegossenen Bronzegegenständen mit Blatt- oder Feuervergoldung aus römischer Zeit. Sie fanden dabei, dass in den feuervergoldeten Objekten mit nur drei Ausnahmen der Bleigehalt der Bronzen unter 5% lag, meist sogar deutlich darunter. In den ohne Quecksilber blattvergoldeten Bronzen lag dagegen der Bleigehalt zwischen 5 und 30%. Der Zinngehalt der Bronzen war in beiden Gruppen vergleichbar, zwischen 1 und 8%. Ähnliche Beobachtungen machten Moran (1969) bei japanischen vergoldeten Bronzen und Oddy *et al.* (1986) bei mittelalterlichen feuervergoldeten und unvergoldeten Metallgegenständen. Zur Erklärung zitierten Oddy *et al.* (1990) das Goldschmiedehandbuch des

Abb. 29: Konzentrationsprofil durch den Vergoldungsquerschnitt von Abb. 28, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde. An der scharfen Grenzfläche zwischen Silber und Gold gab es nur ein wenig ausgeprägtes Quecksilbermaximum von < 20% Hg.



Theophilus aus dem 12. Jh. mit der Warnung, dass für die Feuervergoldung vorgesehenes Messing kein Blei enthalten dürfe (*de diuersis artibus* III, Kap. 62 und 66, Hrsg. Brepohl 1987). Sie führten als Begründung die im Vergleich zum Kupfer bessere Löslichkeit von Blei, Zinn und Zink in Quecksilber an, gingen aber nicht der Frage nach, was eigentlich bei dem Versuch einer Feuervergoldung auf bleihaltigem Kupfer geschah. Insbesondere führten sie keine eigenen praktischen Versuche zur Bestätigung ihrer Annahmen durch. Dagegen fanden Jett und Douglas (1992) sowie Bunker *et al.* (1993) Feuervergoldungen auf einer Reihe von chinesischen Bronzen mit 5–15% Bleigehalt. Jett (1993) berichtete von eigenen kurzen Feuervergoldungsversuchen, in denen er eine dicke und ungleichmäßige Vergoldung auf einer Bronze mit 13% Zinn und 9% Blei erzeugte. Auch für die feuervergoldeten französischen Möbelbeschläge des 17.–19. Jh. wurden traditionell Kupferlegierungen mit 1–4% Blei verwendet. Eine metallkundliche Untersuchung, verbunden mit einer Reihe systematischer Replikationsversuche zur Klärung dieser widersprüchlichen Ergebnisse war überfällig und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit unternommen. Zu diesem Zweck wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente im Graphittiegel unter Argon in einem Induktionsofen drei Legierungen der folgenden nominellen Zusammensetzung hergestellt:

- 1) 92,9% Cu; 7,1% Sn
- 2) 79,7% Cu; 10,3% Pb; 10,0% Sn
- 3) 69,9% Cu; 20,1% Pb; 10,0% Sn.

Aus dem Metall wurden jeweils Scheiben von etwa 1 mm Stärke gesägt, diese durch Schleifen mit Sandpapier geglättet und gereinigt, und schließlich wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben durch Auftragen ei-

Abb. 30: Oberfläche einer fehlgeschlagenen Feuervergoldung auf bleihaltiger Bronze (70% Cu, 20% Pb, 10% Sn) nach 25-minütigem Erhitzen bei 300 °C. Das Bild zeigt Kristalle des Gold-Blei-Amalgames in einer quecksilberreichen flüssigen Phase. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 µm.



Abb. 31: Fehlgeschlagene Feuervergoldung auf bleihaltiger Bronze (70% Cu, 20% Pb, 10% Sn). Oberfläche derselben Probe wie in Abb. 30 nach weiterem 10-minütigen Erhitzen bei 400 °C. Das Bild zeigt die Kristalle des Gold-Blei-Amalgames mit nur noch vereinzelt Tropfen der quecksilberreichen flüssigen Phase (Pfeil). Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 µm.

ner Goldamalgampaste feuervergoldet. Die bleifreie Legierung 1 ließ sich ohne Schwierigkeiten vergolden. Dagegen erwiesen sich die beiden bleihaltigen Legierungen als zur Vergoldung ungeeignet. Nach dem üblichen Erhitzen auf 250–300 °C waren die Proben nicht gelb, sondern immer noch von einer silberfarbenen quecksilberreichen flüssigen Phase bedeckt, in der sich Kristalle eines Gold-Blei-Amalgames bildeten (Abb. 30). Während des Erhitzens schmolz die Amalgamschicht auf und sammelte sich an der tiefliegenden Seite des schräggestellten Probenbleches. Nach einem zweiten Erhitzen bei höherer Temperatur (400 °C) war das restliche flüssige Quecksilber verdampft. Zurück blieb eine silbergraue (nicht gelbe), aus Kristallen eines Gold-Blei-Amalgames bestehende Oberfläche (Abb. 31). Abb. 32 zeigt ein mit der Elektronenmikrosonde gemessenes Konzentrationsprofil durch einen Querschnitt dieser Gold-Blei-Amalgamschicht.

Wie die Versuche zeigten, ergaben sich bei der Feuervergoldung bleihaltiger Kupferlegierungen in der Tat Schwierigkeiten. Blei ist in festem Kupfer unlöslich und scheidet sich beim Erkalten aus der Schmelze in Form von Bleieinschlüssen ab. Bei der Feuervergoldung wurde das oberflächennahe Blei durch das Quecksilber aus dem Kupfer gelöst. Das dabei gebildete Bleiamalgam hatte einen Schmelzpunkt unter 300 °C, so dass hier tatsächlich ein Aufschmelzen stattfand, was am Verrinnen des Amalgams über die geneigte Oberfläche deutlich erkennbar war. Durch das in die Amalgamschicht aufgenommene Blei bildete sich dort ein silbergraues Gold-Blei-Amalgam anstelle des erwünschten gelben Goldamalgames. Das ternäre Phasendia-

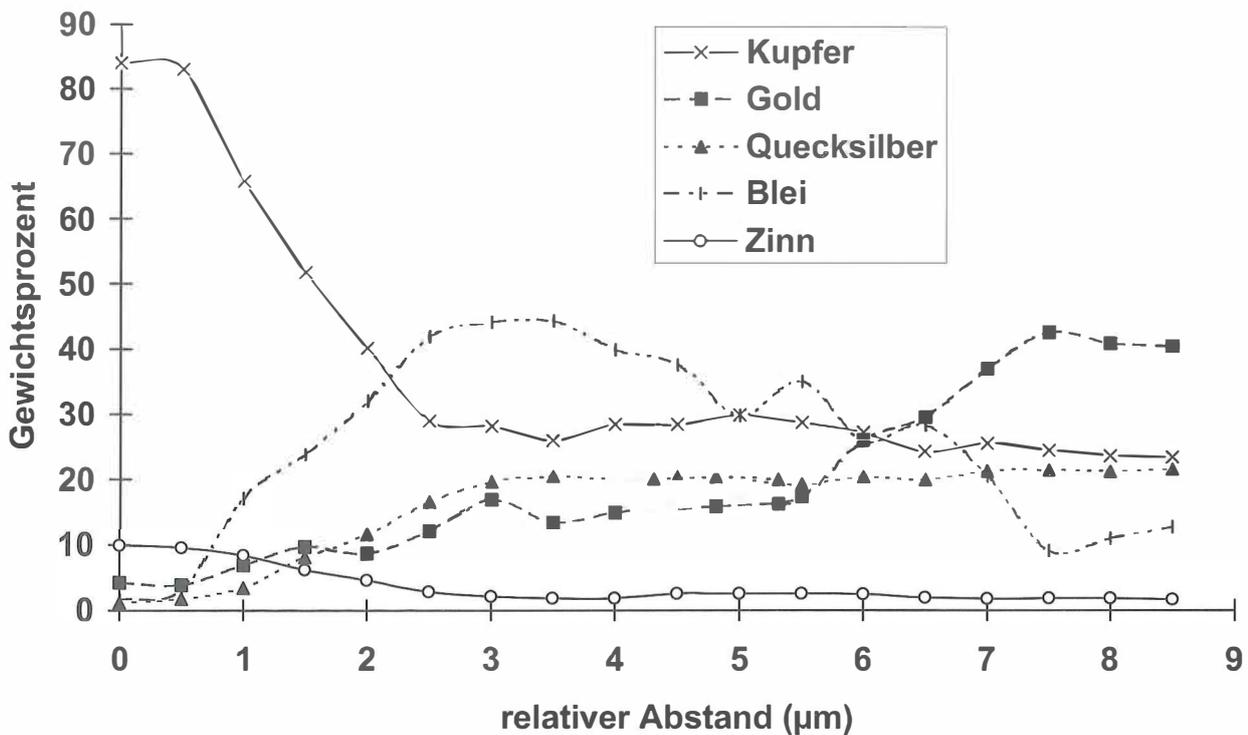


Abb. 32: Fehlgeschlagene Feuervergoldung auf bleihaltiger Bronze (70% Cu, 20% Pb, 10% Sn). Konzentrationsprofil über einen Querschnitt durch das Gold-Blei-Amalgam der Oberfläche in Abb. 31, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde.

gramm Gold/Blei/Quecksilber, aus dem man Auskunft über Zusammensetzung und Struktur der gebildeten Phasen erhalten könnte, ist bislang noch nicht verfügbar. Dies alles ist mit den angeblich erfolgreichen Feuervergoldungsversuchen von Jett vereinbar. Auch er erhielt zunächst die graue Oberfläche und musste zwei weitere Goldamalgamschichten auftragen, bis er zu einer goldenen Farbe gelangte. Damit wurde seine Vergoldung jedoch eingeständenermaßen zu dick und uneben. Das in Abb. 32 dargestellte Konzentrationsprofil durch den Querschnitt eines solchen Gold-Blei-Amalgames zeigte einen Quecksilbergehalt um 20%. In einer gewöhnlichen Feuervergoldung nach Erhitzen auf die gleiche Temperatur (400 °C) wäre nur ein Bruchteil dieses Wertes zu erwarten gewesen. Die Bildung von Bleiamalgam setzte daher die Flüchtigkeit des darin gebundenen Quecksilbers herab. Die Zusammensetzung des Gold-Blei-Amalgames schwankte zwischen jeweils 10 und 45% Gold bzw. Blei, ohne dass eine bestimmte Stöchiometrie erkennbar bevorzugt war. Der durch Diffusion aus dem Untergrund verursachte Kupferanteil von 20–30% in der Oberflächenschicht verdeutlichte die für eine gewöhnliche Feuervergoldung erheblich zu hohe Erhitzungstemperatur.

In den hier vorgestellten Versuchen machte ein Bleigehalt von 10% im Kupfer dessen Feuervergoldung

unmöglich. Das war jedoch nicht notwendigerweise der Fall, wie die bereits erwähnten Analysen von Jett und Douglas (1992) sowie von Bunker *et al.* (1993) zeigten. Auch Boucher (1990) fand Bleigehalte von über 20% in feuervergoldeten gallorömischen Bronzestatuen. Wie lässt sich dies erklären? Da sich Blei in Kupferlegierungen beim Erstarren der Schmelze als eigene Phase abscheidet, kann es je nach Abkühlungsgeschwindigkeit zu einer sehr ungleichmäßigen Bleiverteilung kommen. Besonders ausgeprägt sind Entmischungserscheinungen bei langsamem Erstarren, wenn sich das Blei durch seine hohe Dichte im unteren Teil der Gussform anreichern kann. Bleianalysen einzelner Proben können daher, auch wenn die Analyse selbst nicht fehlerhaft ist, zu völlig irigen Annahmen über den Gesamtbleigehalt eines Gegenstandes führen. Fortschritte in der rechnerischen Simulation von Erstarrungsvorgängen werden vielleicht zukünftig eine bessere Beschreibung und Vorhersage der Bleiverteilung ermöglichen (Moeinipour *et al.* 1995, Ratka und Sahn 1997). Wegen des großen Schmelzpunktunterschiedes zwischen Kupfer und Blei kommt es auch vor, dass das bis zuletzt flüssige Blei von der Erstarrungsfront des Kupfers in das Innere des Gussteiles gedrängt wird, wodurch eine Oberfläche mit geringerem Bleigehalt entsteht, als dies nominell der Fall ist (Hughes *et al.* 1982). Damit bliebe selbst bei einem insgesamt höheren Bleigehalt die Oberfläche

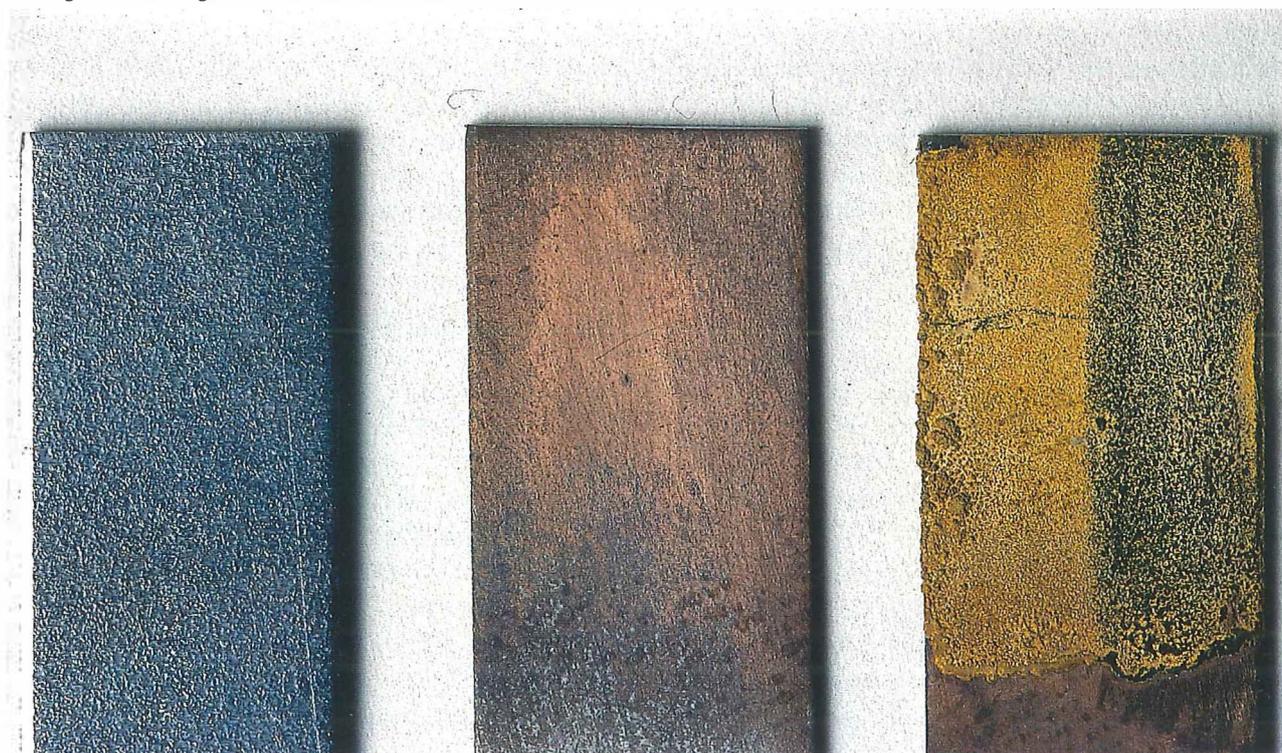
bleiarm und zur Feuervergoldung geeignet. Andererseits wurde durch Abschleifen der Oberfläche, wie es zur Reinigung nach dem Guss stets notwendig war, oberflächlich vorhandenes Blei in einem dünnen Film über die gesamte Oberfläche verbreitet und konnte so flächenhaft die Feuervergoldung stören. Lutz und Pernicka (1996) beobachteten einen derartigen Effekt an Bohrproben verbleiter Bronzen, die bei der Röntgenfluoreszenzanalyse der Oberfläche wegen Filmbildung des Bleies auf dem Bohrspan systematisch zu hohe Bleiwerte ergaben. Auch durch chemische Behandlung ließ sich das Blei aus der Oberfläche entfernen. Theophilus beschrieb in seinem Goldschmiedehandbuch des 12. Jh. was zu tun war, wenn ein Gefäß aus bleihaltigem Messing feuervergoldet werden sollte. Der Gegenstand wurde an der Luft erhitzt, wobei die unedlen Metalle Blei, Zink und Zinn vor dem Kupfer oxidierten. Die Oxide wurden dann mit der Drahtbürste entfernt, zurück blieb eine gereinigte Kupferoberfläche (*de diuersis artibus* III, Kap. 68, Hrsg. Brepohl 1987). Im gleichen Zusammenhang erklärte Oddy (1982) die Zusammensetzung der feuervergoldeten Pferde von San Marco in Venedig (Kupfer mit nur je 1% Zinn und Blei) mit der Notwendigkeit einer bleiarmeren Legierung für die Vergoldung. Dieses fast reine Kupfer war jedoch äußerst schwierig

zu gießen wegen seines hohen Schmelzpunktes von über 1000 °C, seiner Zähflüssigkeit und der Neigung, Feuchtigkeit in der Schmelze aufzunehmen, die im erstarrenden Metall zu Gasblasen und damit Gussfehlern führte. Auch wenn der Verzicht auf Blei im Licht der hier vorgestellten Ergebnisse einleuchtet, hätte doch ein höherer Zinngehalt den ohnehin anspruchsvollen Guss erheblich erleichtert, und die genauen Gründe für die Wahl der Legierung bleiben im Dunklen.

2.4.4 Feuervergoldungsversuche auf Stahl

Zur praktischen Überprüfung der aus den Schriftquellen und Analysen angenommenen Notwendigkeit einer Tauchverkupferung bei der Feuervergoldung von Eisen und Stahl wurden auch hierzu Replikationsversuche durchgeführt. Dazu wurden Stahlblechstreifen (unlegiert, etwa 0,2% C) mit Sandpapier gereinigt und in eine wässrige Kupferchloridlösung getaucht. Getestet wurden Lösungen zwischen 1 und 50% $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von 20–70 °C. Daraus ergaben sich große Unterschiede in der Abscheidungs geschwindigkeit des Kupfers. In allen Fällen schied es sich jedoch schwammartig und leicht abwischbar ab, nicht wie

Abb. 33: Feuervergoldung auf tauchverkupferem Stahl. Links unbehandeltes Stahlblech, Mitte nach der Tauchverkupferung, rechts vergoldet vor und nach dem Polieren.



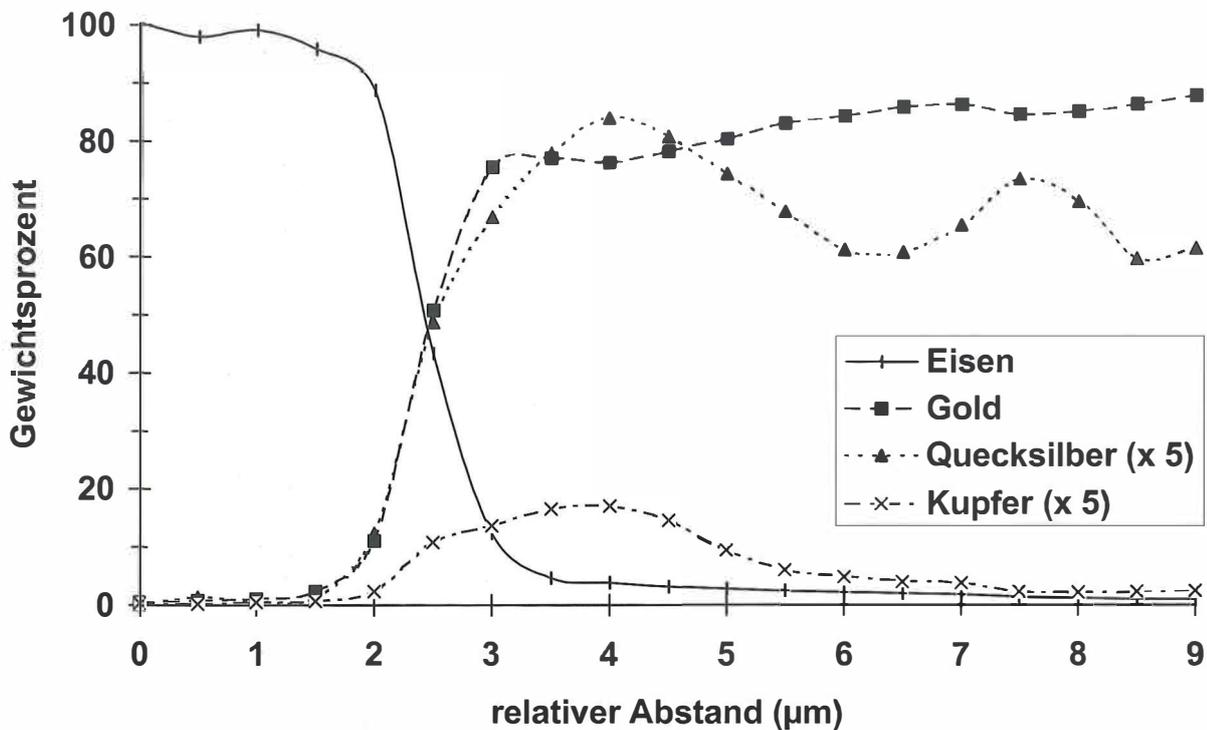


Abb. 34: Feuervergoldung auf tauchverkupferten Stahl. Konzentrationsprofil über einen Querschnitt durch die Vergoldung, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde.

gewünscht als fest haftender Film. Eine Feuervergoldung über dieser porösen Kupferschicht löste sich spätestens beim Polieren vom Untergrund. Versuche einer Anreibeverkupferung des Stahlbleches mit einer Paste aus feuchtem basischem Kupfercarbonat (gefällt durch Zugabe einer Natriumcarbonatlösung zur einer Kupferchloridlösung) waren ebenso erfolglos. Bessere Ergebnisse wurden mit Tauchverkupferungen in verdünnten (etwa 5%igen) Lösungen von Kupfersulfat und Kupfernitrat erzielt, insbesondere wenn letztere mit Salpetersäure schwach angesäuert wurde. Eintauchen in die Kupfersalzlösung führte zu gleichmäßigeren Plattierungen als Abreiben der Oberfläche mit einem in der Lösung getränkten Wattebausch. Die Haftung des Kupfers konnte durch anschließendes vorsichtiges Erwärmen in der Gasflamme auf etwa 400 °C (weit unterhalb Rotglut) noch deutlich verbessert werden. Dabei bildete sich eine feste Diffusionsbindung zwischen Kupfer und Stahlblech. Die heißen Bleche wurden in Ethanol abgeschreckt, wodurch die beim Erhitzen entstandene Oxidschicht zum blanken Metall reduziert wurde. Die auf diese Weise verkupferten Stahlbleche ließen sich wie Kupferbleche feuervergolden (Abb. 33). Im in Abb. 34 gezeigten über einen Vergoldungsquerschnitt gemessenen Konzentrationsprofil war das an der Grenzfläche zwischen Stahl und Gold befindliche Kupfer deutlich erkennbar. Ohne diese Verkupferung ließ sich Stahlblech nicht feuervergolden. Da Eisen und Stahl von

Quecksilber überhaupt nicht benetzt werden und keine Amalgame bilden, haftete eine solche Vergoldung nicht. Die Amalgampaste perlte auf dem Stahl ab wie Wasser von einer gewachsenen Oberfläche. Wurde die Amalgampaste trotzdem ausgebreitet und erhitzt, so löste sich anschließend die Vergoldung im Ganzen ab.

2.4.5 Kalte Amalgamvergoldung

Die Möglichkeit einer kalten Amalgamvergoldung wurde von Vittori (1978 und 1979) und Oddy (1993) angenommen. Diese behaupteten, auf das Erhitzen bei der Feuervergoldung könnte verzichtet werden, wenn man Blattgold auf eine mit Quecksilber benetzte Oberfläche auflegte und überschüssiges Quecksilber anschließend bei Raumtemperatur verdampfen ließ. Vittori und Oddy bezogen sich dabei auf die Beschreibung der Feuervergoldung bei Plinius, dessen Text sie jedoch in einer fehlerhaften Übersetzung diskutierten, wie in Kapitel 2.2 dargelegt wurde. Vittori beschrieb auch eigene Vergoldungsversuche mit Blattgold auf amalgamiertem Kupfer und Bronze (7% Sn). Dabei beobachtete er in Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Ergebnissen zunächst die Bildung des grauen Au_2Hg . Diese graue Oberfläche identifizierte Vittori mit Plinius' *pallor* und behauptete, sie sei das erwünschte Endergebnis. Er nahm an, dass die Farbe durch Ver-

dampfen des Restquecksilbers bei Raumtemperatur bald in einen goldenen Farbton umschlagen würde, bezog dies jedoch nicht in seine Versuche ein. Oddy übernahm später die Vorstellungen Vittoris ohne weitere Prüfung. Da gerade diese letzte Annahme einer Farbveränderung von grau nach golden bei Raumtemperatur dem Autor des vorliegenden Werkes zweifelhaft schien, wurde zur Klärung des Sachverhaltes eine Versuchsreihe zur kalten Amalgamvergoldung durchgeführt. Kupferblechstreifen wurden wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben mit Sandpapier gereinigt und dann mit Hilfe von 10%iger Salpetersäure oder einer Lösung von 5% Alaun ($KAl[SO_4]_2$) und 5% Kochsalz ($NaCl$) in 5%iger Essigsäure gleichmäßig mit Quecksilber benetzt. Die Salzlösungen wurden mit Wasser abgewaschen, die Oberfläche durch Abtupfen mit Zellstoff getrocknet und anschließend bis zu zehn Lagen Blattgold (Schichtdicke jeweils etwa $0,1 \mu m$) aufgelegt. Wie schon in Kapitel 2.4.1 erwähnt, reagierte das Blattgold sofort mit dem überschüssigen Quecksilber unter Bildung von grauem Au_2Hg , wobei die einzelnen Blattgoldschichten miteinander verschmolzen. In einem anderen Versuch wurden 100 Blattgoldlagen aufpoliert. Die letzten dieser Lagen hafteten nicht mehr gut. Die Oberfläche brach beim Polieren auf und wurde ungleichmäßig, war jedoch trotzdem einheitlich grau gefärbt. Diese Proben wurden bei Raumtemperatur an der Luft stehen gelassen. Auch nach zwölf Monaten war kein Farbumschlag feststellbar, die Proben blieben grau. Daneben wurde der Gedanke von Raub (1986) überprüft, dass Quecksilber in der Art eines Klebstoffes verwendet worden sein könnte, d. h. in dünner Schicht, ohne dass das Gold bis an die Oberfläche in Amalgam umgewandelt wurde und daher seine Farbe beibehielt. Dazu wurde Kupferblech so dünn wie möglich mit Quecksilber benetzt und mit Goldfolie von $100 \mu m$ Stärke belegt. Obwohl die Goldfolie viel dicker als in der Praxis brauchbar gewählt wurde, schlug das Quecksilber unvermeidlich zumindest an einzelnen Stellen bis an die Oberfläche durch und bildete dort graue Amalgamflecken. Auch hier waren die Flecken nach zwölfmonatiger Lagerung nicht verschwunden, es war dann sogar die gesamte Oberfläche durch Diffusion des Quecksilbers in das Gold grau gefärbt. Dabei war die Goldfolie so dick gewählt, dass sie sich beim Auflegen nicht mehr wie Blattgold an das Kupfer anschmiegte. Es zeigte sich daran, dass Quecksilber als kalter Klebstoff für Gold eindeutig ungeeignet war. Die gleichen Versuche

wurden auch auf Silber anstelle des Kupfers ausgeführt mit genau denselben Ergebnissen.

Die Versuche zeigten, dass bei Raumtemperatur keine Amalgamvergoldung möglich war. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei Raumtemperatur wurde von Vittori und Oddy weit überschätzt. Feuervergoldungen enthielten außerdem nie freies, metallisches Quecksilber. Der Restquecksilbergehalt war stets in Form eines Amalgames gebunden. Im übrigen wäre selbst bei einem Verdampfen des Quecksilbers nur eine raue, mattgelbe Oberfläche entstanden, wie es bei der Feuervergoldung beobachtet wurde. Keinesfalls hätte sich dabei ohne Politur allmählich die von Vittori erwartete glänzende Goldoberfläche bilden können. Auch beruhte die hohe Abriebfestigkeit der Feuervergoldung ja auf der Bildung einer Diffusionsschicht zwischen Plattierung und Untergrund, zu deren Bildung ein Erwärmen zwingend notwendig war. Oddy (1993) führte als Beleg für die kalte Amalgamvergoldung eine mündliche Mitteilung an, dass diese Technik noch heute bei der Vergoldung der kupfernen Turmspitzen bayerischer Kirchen Anwendung fände. Dies ließ sich auf Nachfrage nicht bestätigen. Dem Autor des vorliegenden Werkes erscheint schon der bloße Gedanke an eine großflächige Amalgamvergoldung im Freien in Mitteleuropa aus Gründen der Umweltschutzgesetzgebung völlig abwegig. Vielmehr werden moderne Vergoldungen für den Außenbereich entweder mit aufgeklebtem Blattgold ausgeführt oder durch galvanische Vergoldung der Einzelteile vor der Montierung. Gleichermaßen bleibt unverständlich, wie Vittori (1979) zu der Behauptung kommen konnte, das Aussehen des grauen Goldamalgames auf einem Gegenstand sei »sehr ähnlich« einer eingebraunten Eiweißschicht auf durch Diffusionsbindung vergoldetem Kupfer. Auch gab Vittori an, dass eine Feuervergoldung auf Bronze mit 7% Zinn nicht möglich sei, da das Zinn zu einer Versprödung des Goldes führen würde. In Wirklichkeit sind Feuervergoldungen auf Bronzen mit vergleichbarem Zinngehalt nicht selten, und sie wurden vom Autor im Rahmen der Feuervergoldungsversuche ohne Schwierigkeiten reproduziert. Nach den quellenkundlichen Untersuchungen und dem Ergebnis der Replikationsversuche bleibt festzustellen, dass an den Theorien Vittoris zu einer kalten Amalgamvergoldung kein wahres Wort ist. Es ist seltsam, dass diese von der weiteren Forschung so kritiklos übernommen wurden.

3. Die Amalgamversilberung

3.1 Schriftquellen

Verglichen mit den zahlreichen Schriftquellen zur Feuervergoldung ist die Quellenlage zur Verwendung von Silberamalgamen ausgesprochen dürftig. Der schon erwähnte arabische Text aus der Mitte des 10. Jh., **al-Hamdâni's Kitâb al-Ġauharatain** (Kap. 19, Hrsg. Toll 1968), beschrieb die Behandlung von zerkleinertem Silbererz mit Quecksilber zur Extraktion des Edelmetalles. Die Amalgamversilberung wurde dabei nicht angesprochen, obwohl derselbe Text ausführlich die Feuervergoldung behandelte. Das Goldschmiedehandbuch des **Theophilus** aus der ersten Hälfte des 12. Jh. enthielt im Zusammenhang mit der Beschreibung der Feuervergoldung ein Rezept zur Herstellung von Gold- oder Silberamalgam (*de diuersis artibus* III, Kap. 36, Hrsg. Brepohl 1987), wobei das Silber nur am Ende kurz erwähnt wurde. Auch ging Theophilus nicht auf die Verwendung des Silberamalgames ein. **Biringuccio** beschrieb in seinem metallurgischen Handbuch von 1540, der *Pirotechnia*, ebenfalls hauptsächlich die Feuervergoldung und erwähnte die Amalgamversilberung lediglich als mögliche Variante (IX, Kap. 4, Übers. Smith und Gnudi 1990). Dort heißt es: *The art of the goldsmith...often makes a thing appear what it is not, as is seen in...gilding things that are really of silver, brass or copper but appear to be of gold. They also make things appear to be of good and fine silver when they are not. In doing this they follow two ways. One is with beaten gold leaf attached after the object has been activated with quicksilver. The other is by making a mixture of fine gold with mercury and spreading it on the object with a copper rod. The mercury applied on the work in both these ways is then evaporated with fire and the gold remains. If it is gold it is quenched in urine; and if it is silver on brass or copper, it is thrown in oil and heated with bran flames.*

Aus dem 18. Jh. findet man Rezepte zur Anreiberversilberung unedler Metalle mit Silberchloridpasten in vielen Varianten. Nirgendwo wird jedoch als Alternative dazu eine Amalgamversilberung erwähnt. Auch bei dem von La Niece (1990) angeführten Beispiel aus einer anonymen deutschen Rezeptsammlung von 1708 handelte es sich um ein solches Rezept, das wegen des angegebenen Zusatzes von Quecksilberchlorid (*Mercurium Sublimatum*) von La

Niece als Vorschrift zur Amalgamversilberung missverstanden wurde. Zur Veranschaulichung soll hier das ausführlichste unter den vielen ähnlichen Rezepten aus diesem Buch zitiert werden (Der Künstliche Gold- und Silber-Arbeiter 1708, S. 145): *Eine Versilberung von Lübeck/ die gar gut seyn soll. Man nimmt fein Silber 1. und ein viertels Quint. Glas-Gall 1. halb Loth. Guten Salmiac 1. halb Loth. Gemein Küchen-Saltz 1. halb Loth. Mercurii Sublimati 3. viertels Quint. Diss alles gepulvert/ auf einen Reibstein/ damit betragen dreymal das Wasser/ darinn das Silber solviret ist/ mit warmem Wasser/ und ein wenig Saltz darein vermischet/ und eine Stunde oder 2. ruhen lassen/ damit sich das Silber setzet/ wann die Arbeit aus dem Feuer kommt/ lösch in Weinstein-Wasser ab/ dreymal versilbert/ zum letzten mit kleinen weissen Weinstein ausgesotten.* Dieses Rezept übergeht das Auflösen des Silbers in Salpetersäure, das man dafür in anderen Vorschriften findet, beschreibt dann aber das Ausfällen des Silberchlorides (*Silber-Kalch*) mit Kochsalz (*Gemein Küchen-Saltz*). Quecksilberchlorid (*Mercurium Sublimatum*), Ammoniumchlorid (*Salmiac*) sowie Abscheidungen aus der Glasschmelze (*Glas-Gall*) findet man als Zusätze in vielen der Rezepte. Mitunter wurde anschließend noch erwärmt, was zur Ausbildung einer Diffusionsbindung mit dem Untergrund und damit einer verbesserten Haftung der Versilberung führte. Durch Kochen und Abschrecken mit dem reduzierend und komplexbildend wirkenden Tartrat (*Weinstein*) wurde die Oberflächenfarbe verbessert. Nach Lektüre der Quellen bleibt der Eindruck, dass die Amalgamversilberung sowohl im Vergleich mit anderen Versilberungstechniken als auch mit der Feuervergoldung völlig ohne Bedeutung war. Wenn die Amalgamversilberung überhaupt je erwähnt wurde, so geschah dies in einer Randbemerkung zur Feuervergoldung. Später, in Texten des 18. Jh., findet man ausschließlich die Anreiberversilberung beschrieben, jedoch kein Wort über eine mögliche Amalgamversilberung.

3.2 Untersuchung von Gegenständen und Analysen

Im Gegensatz zu den zahlreich und überall vorkommenden Feuervergoldungen war es nicht einfach, überhaupt originale Amalgamversilberungen zur Untersuchung zu finden. In früheren Arbeiten wurden Amalgamversilberungen an drei Gruppen von Gegenständen beschrieben. Dies waren Schmuck-

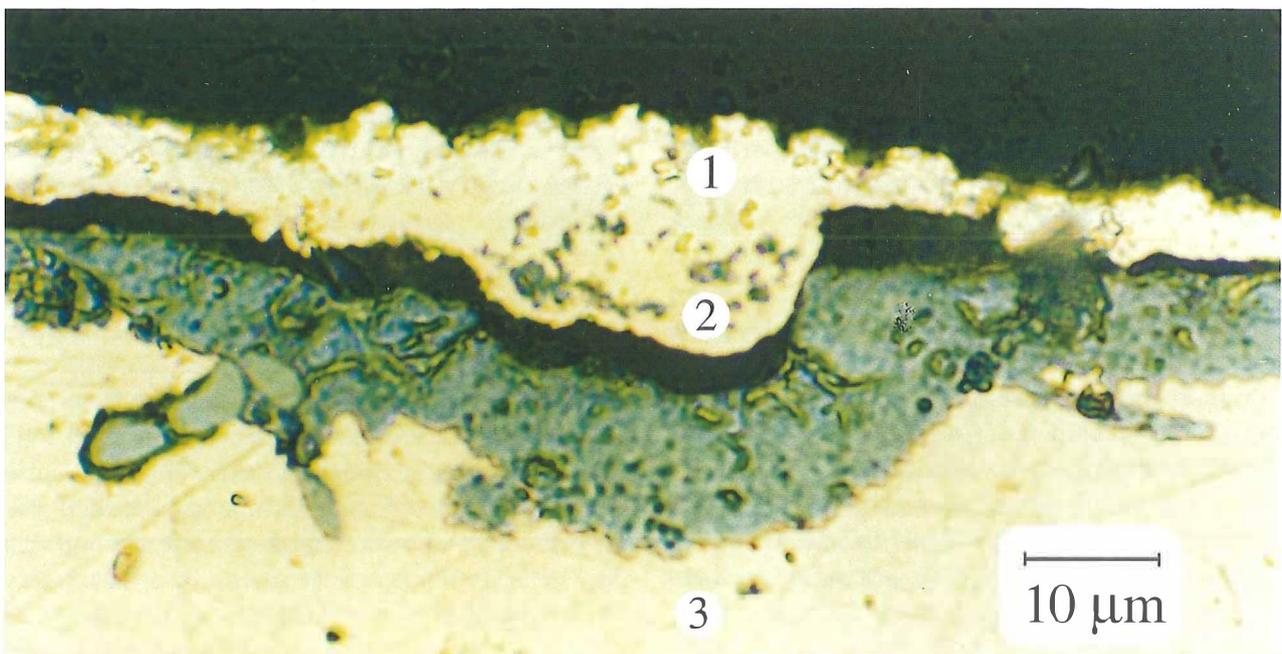
und Gebrauchsgegenstände aus dem antiken China, europäische plattierte Münzen sowie spätmittelalterliche und neuere Gegenstände des europäischen Kunsthandwerkes und astronomische Instrumente (La Niece 1993a). Die frühesten europäischen Amalgamversilberungen wurden dabei nicht vor dem ausgehenden Mittelalter hergestellt, obwohl zu dieser Zeit die Feuervergoldung und damit die entsprechende Technologie schon seit einem Jahrtausend bekannt und in ständigem Gebrauch war.

3.2.1 Antike chinesische Amalgamversilberungen

Aus dem antiken China kennt man Amalgamversilberungen und Silberamalgameinlagen als Verzierung von Gürtelhaken aus Kupfer oder aus Bronze mit geringem Zinngehalt der ausgehenden Östlichen Zhou- und der Westlichen Han-Dynastie (3.–1. Jh. v. Chr.). Sie kommen dort stets zusammen mit Feuervergoldungen oder Goldamalgameinlagen vor, oft auch in Verbindung mit Edelsteineinlagen aus Türkis. Für die vorliegende Arbeit wurden die Versilberungen von sechs Gürtelhaken (Inv. Nr. F 13.119, F 14.89, F 15.95, F 16.202, F 16.253 und F SC-547), eines Sarggriffbruchstückes (F 13.99) und einer Lampe (S 1987.339 a-c) aus dem genannten Zeitraum in den Freer & Sackler Galleries, Washington DC, untersucht. Die Oberflächen wurden dazu mit

dem Binokularmikroskop betrachtet und die vorhandenen chemischen Elemente durch qualitative Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Von Haken F 13.119, dessen Ende schon zu einem früheren Zeitpunkt abgesägt worden war, wurde mit einer Diamantsäge eine etwa 2 mm starke Scheibe geschnitten und wie bei den Vergoldungsproben beschrieben als Querschliff präpariert, ebenso eine mit dem Skalpell von der Oberfläche des Sarggriffbruchstückes F 13.99 abgenommene Probe von einigen zehntel mm² Größe. Durch die Untersuchungen wurden die Beobachtungen von Oddy *et al.* (1979), La Niece (1990) und Bunker *et al.* (1993) bestätigt, dass Silberamalgam in China ausnahmslos nicht direkt auf den Untergrund, sondern auf eine zwischengelegte Feuervergoldungsschicht aufgebracht wurde. Häufig wurde der gesamte Gegenstand vergoldet und danach an den zu versilbernden Stellen das Silberamalgam aufgetragen. Das Sarggriffbruchstück war über seine gesamte Oberfläche amalgamversilbert. Auch dort befand sich unter der Versilberung eine Feuervergoldung. Abb. 35 zeigt einen Querschnitt durch die Versilberung auf Haken F 13.119 mit Amalgamversilberung über einer Feuervergoldung auf einer korrodierten Bronze mit etwa 1% Zinn. Mit der Elektronenmikrosonde wurde in der Silberamalgamschicht ein Quecksilbergehalt von 25–38% gemessen. Dies sind Werte, die im großen Bereich der festen Lösung von Quecksilber in Silber liegen (Abb. 25). Das Quecksilber lag also auch hier wie bei der Feuervergoldung nicht frei,

Abb. 35: Chinesischer Gürtelhaken, Freer & Sackler Galleries, Inv. Nr. F 13.119, Mitte 3. Jh. v. Chr. Der Querschnitt durch die Versilberung zeigt eine Silberamalgamschicht (1) über einer Feuervergoldung (2) auf einem Bronzeuntergrund mit etwa 1% Sn (3).



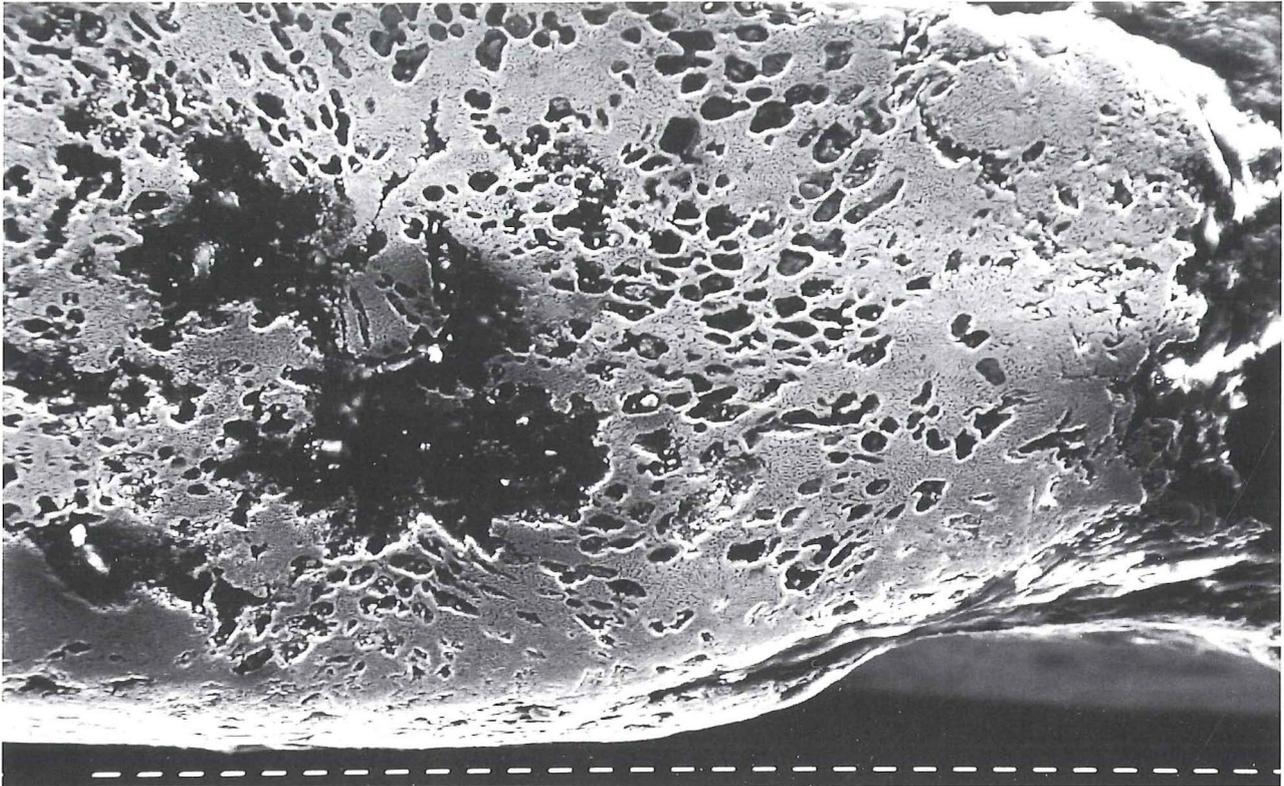


Abb. 36: Versilberter Denier, Pepin III, Ashmolean Museum, polierter Anschliff der Versilberung. Typische Mikrostruktur einer aus der Schmelze erstarrten Silber-Kupfer-Legierung. Anstelle der größtenteils durch Korrosion herausgelösten Kupferphase sind Löcher zurückgeblieben. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 μm .

sondern fest im Edelmetall gebunden vor. Über den Grund einer Vergoldung *unter* der Versilberung gab es bislang nur Vermutungen. Bei den hier durchgeführten Replikationsversuchen zeigte sich, dass die Haftung des Silberamalgames auf dem Untergrund durch die Vergoldung entscheidend verbessert wurde (Kap. 3.3.1).

3.2.2 Versilberte Münzen

Man liest, dass die Amalgamversilberung auch zur Herstellung plattierter, vorwiegend englischer Münzen des Mittelalters und der Neuzeit verwendet worden sein soll (Mitchiner und Skinner 1985, La Niece 1993b). Das angeblich älteste Beispiel einer solchen amalgamversilberten Münze war ein plattierter karolingischer Denier Pepins III aus dem 8. Jh. (Metcalf und Merrick 1967). Es würde sich dabei um die mit mehreren hundert Jahren Abstand früheste Amalgamversilberung in Europa handeln, da diese sonst erst ab dem ausgehenden Mittelalter (14./15. Jh.) zu finden ist (Kap. 3.2.3). Metcalf und Merrick stützten sich bei ihrer Identifizierung der Amalgamversilberung auf Röntgenfluoreszenz-Mikroanalysen an einem polierten Anschliff der Plattierung. Sie bestimmten dort Elementkonzentrations-

profile entlang einer Linie, die ihrer Annahme nach über die Grenze zwischen Kern und Plattierung führte und damit beide Bereiche analytisch erfassen sollte. In ihren veröffentlichten Ergebnissen erwähnten sie einen Quecksilbergehalt von bis zu 1% an der Grenzfläche, der jedoch nicht gleichzeitig an anderen Stellen im Silber zu finden war. Dieselbe Münze (im Ashmolean Museum, Oxford) wurde vom Autor des vorliegenden Werkes nochmals untersucht, und zwar am selben damals von Metcalf und Merrick vorgenommenen Anschliff. Anders als behauptet reichte dieser jedoch nicht bis zum Metall des Kernes. Metcalf und Merrick analysierten daher in ihrem Linienprofil lediglich Korrosionsprodukte im Inneren der porösen Plattierung, nicht den Kern selbst. Weder mit Röntgenfluoreszenz noch durch EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop konnte vom Autor Quecksilber nachgewiesen werden (Nachweisgrenzen 0,1–1%). Ausserdem lagen die angeblich gefundenen 1% Hg immer noch weit unter den für eine echte Amalgamversilberung zu erwartenden Werten, die im Bereich von 10–40% Hg angesiedelt sein müssten, und zwar überall in der Versilberung. Vielmehr zeigte der polierte Anschliff die typische Mikrostruktur einer aus der Schmelze erstarrten Silber-Kupfer-Legierung (Abb. 36). Derartige durch Aufschmelzen von Silberfolie auf einen

Rohling aus Kupfer oberhalb der eutektischen Temperatur von 780 °C erzeugte Plattierungen sind in großer Zahl von griechischen, römischen, keltischen und mittelalterlichen Münzen bekannt und wurden auch in modernen Replikationsversuchen erfolgreich nachgebildet (Campbell 1933, Zwicker *et al.* 1993, La Niece 1993b, Anheuser und Northover 1994). Es war dies die übliche Methode zur Herstellung versilberter Falschmünzen. Wie die poröse Oberfläche des hier untersuchten Deniers zeigte, wurde die Münze bei der Restaurierung im Säurebad gereinigt, wodurch die Kupferkorrosionsprodukte herausgelöst wurden und an den betreffenden Stellen Löcher zurückblieben.

La Niece (1993b) führte als weitere Beispiele amalgamversilberter Münzen englische Pennies des 13. Jh. und englische Silbermünzen des 17. und 18. Jh. an. Zur Identifizierung benutzte sie qualitative Röntgenfluoreszenz oder Emissionsspektrometrie, ohne experimentelle Einzelheiten zu nennen. Anscheinend bezeichnete sie jede positiv auf Quecksilber getestete Münze als amalgamversilbert, auch wenn sie gleichzeitig warnend auf historische Silberreinigungsmittel oder eine vorbereitende Verquickung bei der galvanischen Versilberung als mögliche Quecksilberquellen hinwies. Bei Mitchiner und Skinner (1985) findet man quantitative Röntgenfluoreszenzanalysen eines versilberten englischen Pennys des 13. Jh. (etwa 2% Hg) und eines Halfcrown des frühen 19. Jh. (Spuren Hg), aus denen auch diese Autoren auf Amalgamversilberungen schlossen. Eine metallographische Kontrolluntersuchung der Plattierungen erfolgte nicht. Diese geringen Quecksilbergehalte lassen in Wirklichkeit eine Amalgamversilberung äußerst unwahrscheinlich erscheinen. Für die vorliegende Arbeit wurde vom Autor aus dem Münzkabinett des Ashmolean Museum die zeitgenössische versilberte Fälschung eines Halfcrown Williams III, datiert 1697, untersucht (ohne Inv. Nr., 12.38 g). Diese Münze trug eine sehr dünne Versilberungsschicht ($\ll 1 \mu\text{m}$ Stärke), die an den erhabenen Stellen abgerieben war. Der Kern bestand aus Kupfer mit einem geringen Arsenanteil, der auf eine Größenordnung von wenigen Prozent abgeschätzt wurde (unkalibrierte EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop). Durch Röntgenfluoreszenz wurde in der versilberten Oberfläche eindeutig Quecksilber nachgewiesen. Der Quecksilbergehalt war jedoch viel geringer als bei echten Amalgamversilberungen (Wappenbeschlag 893/1, siehe unten, sowie Replikationsproben). Bei der EDX-Analyse lag der Wert nur knapp über der Nachweisgrenze, an vielen Stellen auch darunter. Die

äußerst geringe Stärke und die Oberflächenbeschaffenheit waren typisch für Anreiberversilberungen mit Silberchloridpasten, denen nach den Schriftquellen häufig Quecksilbersalze zugesetzt wurden.

Insgesamt ist zu den Münzversilberungen zu sagen, dass neben den eindeutig falschen Identifizierungen von Amalgamversilberungen in der Literatur auch die übrigen ausgesprochen zweifelhaft erscheinen. Ein bloßer positiver Test auf Quecksilber ist keinesfalls ausreichend für eine eindeutige Zuordnung. Die von La Niece erwähnte geringe Stärke ihrer angeblichen Amalgamversilberungen lässt sofort an eine quecksilberhaltige Anreiberversilberung denken. Gerade bei den von La Niece angeführten Münzen des späten 17. bis beginnenden 19. Jh. ist auch aufgrund der Schriftquellen keine Amalgamversilberung zu erwarten. Bei Münzen ist dazu noch die Notwendigkeit einer effizienten Herstellung größerer Stückzahlen zu berücksichtigen. Eine Amalgamversilberung, bei der jedes Stück vor der Prägung in Handarbeit einzeln poliert werden musste, war hier der Anreiberversilberung unterlegen, die sich rascher und wohl auch als Massenprodukt in größeren Gefäßen aufbringen ließ. Anders als bei La Niece (1990) zu lesen, ließ sich eine Amalgamversilberung keinesfalls nach dem Prägen einer Münze auftragen, da das Amalgam nach dem Erhitzen gleichmäßig unter kräftigem Druck poliert werden musste. Dies war auf einer mit feinsten Details im Relief verzierten Münzoberfläche nicht möglich. In den Vertiefungen hätte sich das Amalgam nicht hinreichend verdichten lassen, um einen über die gesamte Oberfläche gleichmäßigen Glanz zu erzielen. Die viel dünnere Anreiberversilberung, die nicht unter Druck poliert werden musste, wurde dagegen auf die fertige geprägte Münze aufgetragen. Auch dies ist ein Anzeichen dafür, dass die von La Niece als amalgamversilbert beschriebenen Münzen in Wirklichkeit eine Anreiberversilberung tragen. Der Autor bezweifelt bis zum eindeutigen Nachweis des Gegenteils, dass es überhaupt je Amalgamversilberungen auf Münzen gegeben hat.

3.2.3 Europäisches Kunsthandwerk

Auf der Suche nach europäischen Amalgamversilberungen wurde eine versilberte Cupidofigur aus Messing (22% Zn) an einem um 1740 in Paris hergestellten feuervergoldeten Kerzenleuchter untersucht (Wallace Collection, London, Inv. Nr. F 79). Bei Betrachtung unter dem Mikroskop wurde deutlich,

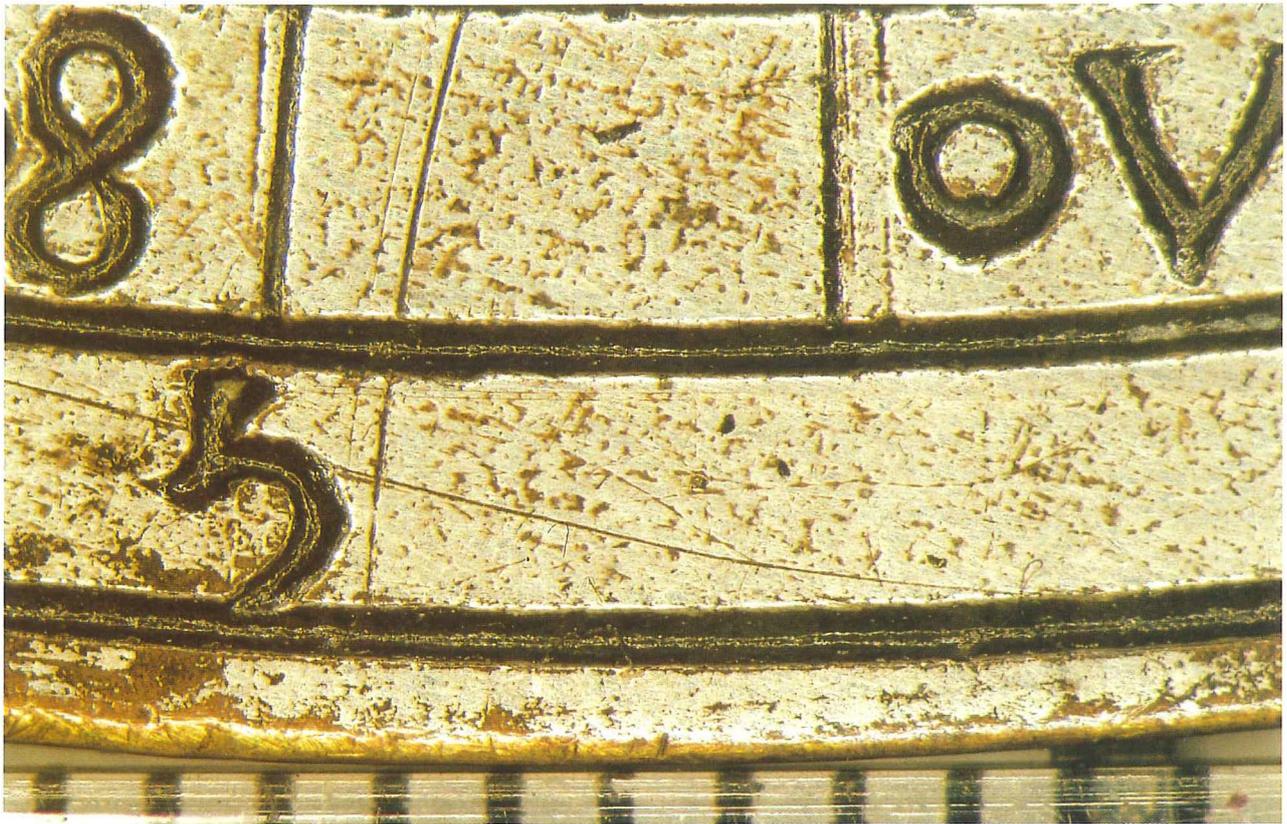


Abb. 37: Amalgamversilberte Oberfläche eines astronomischen Instrumentes, hergestellt in Wien 1491. Maßstab in mm (unterer Bildrand).

dass es sich um ein Beispiel von in vielen Lagen übereinander heiß aufpoliertem und damit diffusionsgebundenem Blattsilber handelte. Zu erkennen war dies an der Folienstruktur des Silbers, das im Gegensatz zu Versilberungen mit Hilfe von Pasten (Silberamalgam oder Silberchlorid) nicht in mikroskopische Vertiefungen der Oberfläche eingedrungen war, sondern über diese hinwegging. Spuren eines Lotes zwischen Messing und Silber wurden nicht gefunden, jedoch war der Untergrund aufgeraut worden. Dieses Beispiel zeigte, dass selbst an einem feuervergoldeten Gegenstand zur Versilberung nicht etwa die entsprechende Amalgamtechnik Anwendung fand, sondern eine grundsätzlich andere, ein weiteres Indiz für eine geringe praktische Bedeutung der Amalgamversilberung.

Echte Amalgamversilberungen fanden sich schließlich auf einem Satz von drei Wappenbeschlügen des 14. Jh., gefunden am Themseufer in London (Museum of London, Inv. Nr. <893> 1–3, Abb. bei Egan und Pritchard 1991, Kat. Nr. 933). Aus EDX-Analysen im Rasterelektronenmikroskop und Röntgenfluoreszenzanalysen wurde der Quecksilbergehalt im Silber zu 10–40% abgeschätzt. Dieser lag viel höher als bei Anreiberversilberungen und damit auch im für Amalgamversilberungen zu erwartenden Bereich.

Außerdem wiesen die Analysen einen Goldgehalt von einigen Prozent im Silber (nicht als eigenständige Schicht) nach. Der Goldanteil (geschätzt 5–10%) lag zu niedrig, um die Farbe des Silbers nennenswert zu beeinflussen, andererseits lag er weit über Werten für eine bloße Verunreinigung. Es war also von einer absichtlichen Zulegierung von Gold aus technischen Gründen auszugehen, vielleicht zur Verbesserung der bei reinem Silberamalgam schwachen Haftung auf dem Untergrund. Eine ebenfalls goldhaltige Amalgamversilberung auf einem in Edington (Wiltshire) gefundenen Anhänger des 14. Jh. aus Kupfer wurde von La Niece (1990) beschrieben. Weiterhin findet man echte Amalgamversilberungen gelegentlich auf astronomischen Instrumenten des 15. und 16. Jh. Zwei der von La Niece (1993a) angeführten Beispiele aus dem Britischen Museum (London) wurden dort für die vorliegende Studie mikroskopisch untersucht (Inv. Nr. ML 1894,6–15,1, hergestellt in Wien 1491, sowie ML 1857,5–23.2, hergestellt in Nürnberg 1582). Die mikroskopische Beschaffenheit der Oberflächen mit der durch Polieren eingeebneten körnigen Struktur des Silberamalgames (Abb. 37) entsprach vollständig den Replikationsproben und unterschied sich deutlich von Anreiberversilberungen. Eine Analyse der Oberflächenzusammensetzung oder die Entnahme

einer Probe zur metallographischen Untersuchung war hier jedoch nicht möglich. Obwohl es die Amalgamversilberung auch in Europa gab, spielte sie offensichtlich nicht annähernd die gleiche herausragende Rolle wie die Feuervergoldung. Wenn zur verbesserten Haftung auf dem Untergrund dem Silberamalgam Gold zugesetzt wurde, so verursachte dies gegenüber der Versilberung mit Blattsilber oder der Anreiberversilberung erhöhte Kosten. Die chinesische Technik der Vergoldung als Untergrund einer Amalgamversilberung kam in Europa nicht zur Anwendung. Auch in China gab es Amalgamversilberungen nur im kurzen Zeitraum des 3.–1. Jh. v. Chr., im Gegensatz zur Feuervergoldung, die in späterer Zeit durchgehend weiter verwendet wurde.

3.3 Replikationsversuche zur Versilberung

Wie zu den Feuervergoldungen wurden auch zur Versilberung Replikationsversuche durchgeführt, um einen unmittelbaren Eindruck der praktischen Durchführbarkeit und möglicherweise auftretender Schwierigkeiten zu gewinnen, und um Vergleichsproben zur Untersuchung zu erhalten. Außerdem wurden Versuche zur Anreiberversilberung unternommen um festzustellen, wie viel Quecksilber dabei durch den Zusatz von Quecksilberchlorid gemäß den Rezepten des 18. Jh. in der Versilberung zurückblieb.

3.3.1 Amalgamversilberung

Die Versuche zur Amalgamversilberung wurden in der gleichen Weise wie die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Feuervergoldungsversuche durchgeführt. Dazu wurde eine Silberamalgampaste hergestellt, indem kleine Stücke Feinsilberfolie von etwa 10 µm Stärke im Porzellanmörser mit Quecksilber verrieben wurden (Mischungsverhältnis 4:1 Gewichtsteile Hg:Ag). Das Silberamalgam entstand dabei spontan aus den beiden Metallen, in der gebildeten Paste lag wie bei der Goldamalgamherstellung ein Quecksilberüberschuss vor. Auf Blechstreifen aus Kupfer, aus Messing (70% Cu, 30% Zn) und aus Bronze (93% Cu, 7% Sn) wurde nach Reinigung der Oberflächen mit Sandpapier die Silberamalgampaste aufgetragen. Wie bei der Feuervergoldung wurde das Amalgam zur besseren Benetzung der Oberfläche mit einem in 10%iger Salpetersäure getränkten Wattestäbchen verstrichen und die Oberfläche anschließend mit destilliertem Wasser

abgespült. Nach dem Erhitzen auf 250 °C für einige Minuten kam es auch hier zu einem erkennbaren Farbumschlag von silberglänzend (durch die Anwesenheit metallischen Quecksilbers) nach mattgrau (poröse Oberfläche nach vollständiger Verdampfung des freien Quecksilbers). Das Restquecksilber lag ausschließlich im Silberamalgam gebunden vor. Mit der Elektronenmikrosonde wurde auf polierten Querschnitten der Restquecksilbergehalt quantitativ bestimmt. Dieser lag gleich nach dem Farbumschlag bei 45–50% Hg, gerade innerhalb des Bereiches einer festen Lösung von Quecksilber in Silber (α -Phase, Abb. 25). Die so erhaltenen Amalgamversilberungen hafteten ausgesprochen schlecht auf dem jeweiligen Untergrund, viel schlechter als unter genau gleichen Bedingungen ausgeführte Feuervergoldungen. Beim Polieren löste sich die Versilberung im ganzen ab. Das gleiche geschah im Falle von Blattsilber, das wie bei der Blatt-Feuervergoldung auf eine mit Quecksilber benetzte Kupferoberfläche aufgebracht wurde. Auch höheres oder längeres Erhitzen zur Verstärkung der Diffusionsbindung zwischen Silber und dem Untergrund führte nicht zu besseren Ergebnissen, da dann die schon von der Vergoldung her bekannten Schwierigkeiten mit der Oxidation des Untergrundes auftraten. Für die kunsthandwerkliche Praxis waren diese Versilberungen kaum brauchbar. Abb. 38 zeigt die Oberfläche einer Amalgamversilberung nach dem Verflüchtigen des Quecksilbers. Im Unterschied zur Feuervergoldung (Abb. 20) bildete die Versilberung keine zusammenhängende Schicht, was die unzureichende Haftung erklärte. Dagegen konnten hochwertige Amalgamversilberungen ohne Schwierigkeit nach chinesischem Vorbild auf feuervergoldetem Kupfer erzeugt werden. Die kalte Amalgamversilberung, von La Niece (1993a) als mögliche Alternative vermutet, gehört ebenso in das Reich der Fabel wie die kalte Amalgamvergoldung.

3.3.2 Anreiberversilberung

Anreiberversilberungen auf Kupferblech wurden mit Hilfe einer Paste aus frisch gefälltem, angefeuchtem Silberchlorid erzeugt. Das zuvor mit Sandpapier blank geschliffene Kupfer überzog sich sofort mit einer dünnen ($\ll 1$ µm Stärke), fest haftenden Silberschicht von überzeugendem Aussehen. Versuche mit gesättigter Silbernitratlösung in 5%iger Salpetersäure, die auf dem Kupferblech verrieben wurde, brachten weniger zufriedenstellende Ergebnisse, da hierbei das freigesetzte Silber schlecht auf dem Kupfer haftete und leicht abgerieben werden konnte.

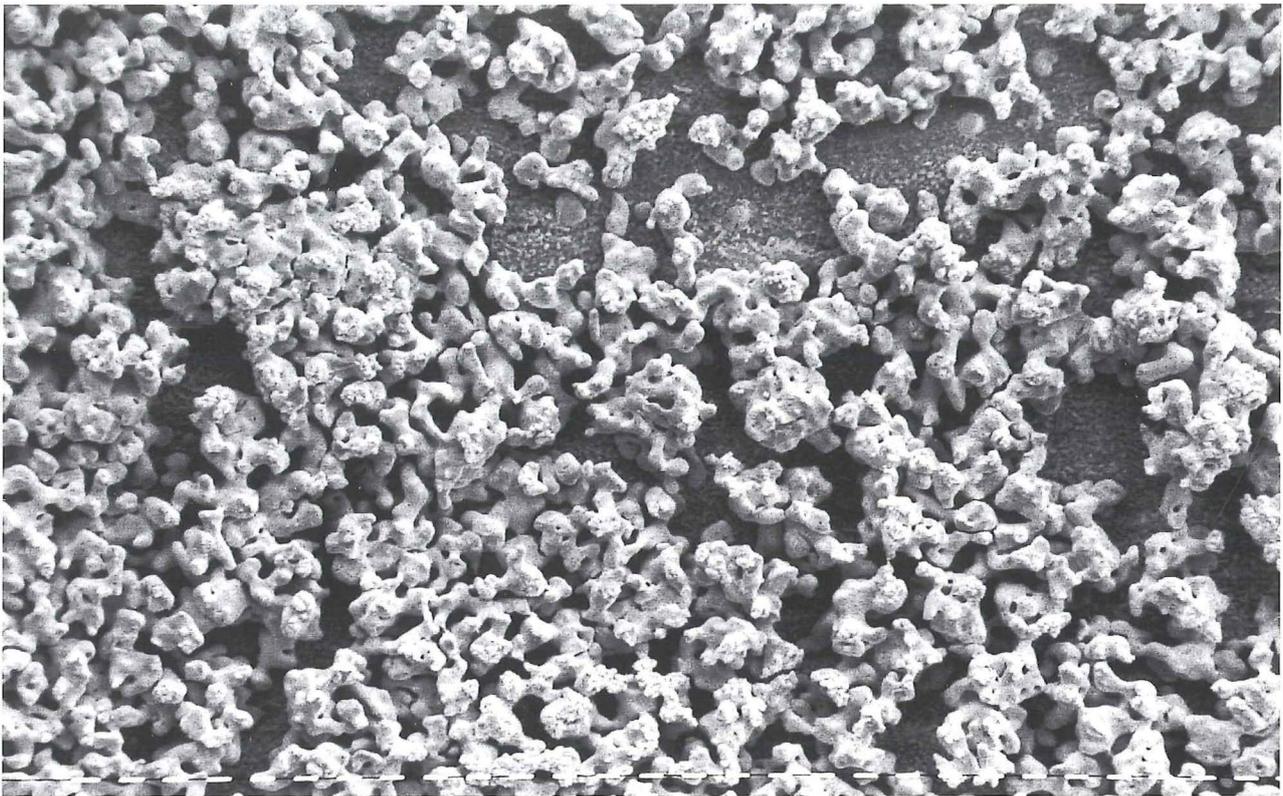


Abb. 38: Oberfläche einer Amalgamversilberung auf Kupfer nach dem Erhitzen vor dem Polieren. Rasterelektronenmikroskop, Sekundärelektronenbild. Ein weißer Balken entspricht 10 μm . Man vergleiche mit der geschlossenen Oberfläche einer Feuervergoldung (Abb. 20).

te. Gemäß den oben angegebenen Rezepten des 18. Jh. wurde weiterhin eine Paste zur Anreiberversilberung aus 2 Raumteilen Silberchlorid, 2 Raumteilen Ammoniumchlorid und einem Raumteil Quecksilber(II)nitrat hergestellt, wobei die Zutaten zusammen mit einigen Tropfen 10%iger Salpetersäure im Porzellanmörser verrieben wurden. Diese Paste wurde auf blankem Kupferblech verrieben, der Überschuss mit Wasser ab gespült, das Blech für 2 min über einer Gasflamme auf etwa 400 °C erwärmt (weit unter beginnender Rotglut) und in Wasser abgelöscht. Nachdem darauf noch ein zweites Mal Silber in der gleichen Weise aufgetragen worden

war, wurde das Kupferblech durch Eintauchen in warme (60 °C) 5%ige Essigsäure für etwa 3 min gereinigt und mit Wasser ab gespült. Durch Röntgenfluoreszenz und EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop wurde bei diesen Proben stets Quecksilber in der Versilberungsschicht nachgewiesen. Der Gehalt wurde aus den halbquantitativen Messungen auf wenige Prozent Hg abgeschätzt. Er lag weit unter den Quecksilbergehalten in Amalgamversilberungsproben. Gleichwohl zeigten die Ergebnisse, dass auch Anreiberversilberungen eindeutig positive Quecksilbernachweise erbringen können.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Feuervergoldung, auch Amalgamvergoldung genannt, war die wichtigste Vergoldungstechnik für Silber und Kupferlegierungen seit dem 3. Jh. v. Chr. in China und dem 3. Jh. n. Chr. in Europa und dem Nahen Osten, bis sie ab 1840 von den neuentwickelten elektrolytischen Methoden abgelöst wurde. Da heute Feuervergoldungen so gut wie nicht mehr hergestellt werden, ist die Ausführungspraxis weitgehend in Vergessenheit geraten. Die meisten modernen naturwissenschaftlichen Analysen an vergoldeten Kunstgegenständen aus Metall beschränkten sich bislang auf den qualitativen Nachweis der An- oder Abwesenheit von Quecksilber, um damit Feuervergoldungen zu erkennen und von anderen Vergoldungstechniken abzugrenzen. Im vorliegenden Werk wurde zum ersten Male in systematischer Weise die quantitative Quecksilberbestimmung in Feuervergoldungen unterschiedlichster geographischer und zeitlicher Herkunft unternommen und mit praktischen Feuervergoldungsversuchen und einer Auswertung antiker und neuerer Quellentexte verbunden.

In vielen früheren Arbeiten zur Feuervergoldung wurde von den Autoren angenommen, dass dabei auf Temperaturen jenseits 500 °C erhitzt werden musste, mindestens jedoch bis zum Siedepunkt des Quecksilbers von 357 °C (z. B. Lechtman 1971, Oddy 1980, Bunker *et al.* 1993, Twilley 1995). In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Feuervergoldungen tatsächlich bei nur 250–350 °C ausgeführt wurden. Auch kam es dabei nicht zum Schmelzen des Amalgames, sondern das verdampfende Quecksilber wurde in einer Festkörperreaktion freigesetzt, bei der sich Kristallstruktur, Quecksilbergehalt und Farbe des Amalgames änderten. Da es sich um eine ausgeprägte Nichtgleichgewichtsreaktion handelt, kann ihr Verlauf nicht im Gold/Quecksilber-Phasendiagramm beschrieben werden. Die Feuervergoldung war ein Spezialfall der Diffusionsbindung, bei der Plattierung und Untergrund in innigem Kontakt miteinander erhitzt wurden und durch Diffusion der Metalle ineinander eine feste Bindung erfolgte. Die Temperatur musste daher hoch genug sein, um die Entstehung einer Diffusionsschicht und gleichzeitig die Verflüchtigung des Quecksilberüberschusses aus der Plattierung zu ermöglichen. Bei Raumtemperatur war beides nicht der Fall, daher ist eine

kalte Amalgamvergoldung grundsätzlich ausgeschlossen. Die in der Literatur zu findenden Theorien über eine kalte Amalgamvergoldung beruhen auf einer Fehldeutung und -übersetzung der antiken Quellen. Andererseits durfte die Diffusionsschicht nicht bis an die Oberfläche reichen, um die Vergoldung nicht zu verfärben. Dies musste insbesondere auf Silber beachtet werden, da bei Feuervergoldungen auf Kupferlegierungen die nicht zu überschreitende Temperaturobergrenze bereits durch die Oxidation des Kupfers unter der Vergoldung beim Erhitzen an der Luft vorgegeben war. Überhitzte Feuervergoldungen bleichten daher aus (auf Silber) oder hafteten schlecht (auf Kupfer und seinen Legierungen). Der Vergolder konnte das Erreichen der notwendigen Temperatur leicht am Farbumschlag des Amalgames von grau nach mattgelb erkennen. Auch ein zu hoher Bleigehalt speziell in Gussbronzen führte zu Schwierigkeiten bei der Feuervergoldung, da oberflächennahes Blei unter Bildung eines grauen Gold-Blei-Amalgames aus dem Untergrund herausgelöst wurde. Dies war schon in der Antike bekannt und wurde bei der Materialauswahl entsprechend berücksichtigt.

Der Restquecksilbergehalt in Feuervergoldungen beträgt 5–25%, die fest im Gold gebunden sind und bei Raumtemperatur nicht freigesetzt werden können. Eine Gesundheitsgefährdung durch den Umgang mit feuervergoldeten Gegenständen ist daher nicht zu befürchten. Ein Quecksilbergehalt in dieser Höhe sollte insbesondere bei dicken, gut erhaltenen Vergoldungen durch Röntgenfluoreszenzanalyse der Oberfläche nachgewiesen werden können. Aus der Anwesenheit bloßer Spuren von Quecksilber, nachgewiesen mittels empfindlicherer Methoden wie Atomabsorptions- oder -emissionsspektrometrie, darf nicht sogleich auf eine Feuervergoldung geschlossen werden. Mit einiger Erfahrung lassen sich Feuervergoldungen meist auch anhand ihrer porösen Oberflächenstruktur an unpolierten Stellen bei einer mikroskopischen Untersuchung der Oberfläche erkennen. Die typische Stärke einer Feuervergoldung mittels Amalgampaste betrug 2–10 µm, um ein vielfaches dicker als mit oder ohne Quecksilber aufgebracht Blattgold oder moderne galvanische Vergoldungen. Eisen und Stahl konnten nur dann feuervergoldet werden, wenn die Oberfläche zunächst z. B. durch Eintauchen des Gegenstandes in eine Kupfersalzlösung kupferplattiert wurde, da das Amalgam sonst nicht auf der Oberfläche haftete. Diese Tauchverkupferung findet man schon in mittelalterlichen Rezeptbüchern beschrieben. Die Feuerver-

goldung wurde dann in der Regel etwas höher erhitzt als sonst (auf 300–380 °C), um gleichzeitig den nicht vergoldeten Stahl dekorativ und zum Korrosionsschutz zu bläuen. Zeitgenössische Dokumente belegen, dass die Vergoldung einen erheblichen Anteil der Gesamtkosten hochwertiger Rüstungen ausmachte (Pfaffenbichler 1992).

Erstaunlicherweise wirkte sich der sehr ausgedehnte Bereich möglicher Restquecksilbergehalte in Feuervergoldungen nicht auf die Farbe aus. Das war deshalb nicht selbstverständlich, weil die Vergoldungen je nach Quecksilbergehalt aus zwei Amalgamen unterschiedlicher Kristallstruktur bestehen bzw. aus einem Gemisch der beiden. Es handelt sich dabei um die feste Lösung von Quecksilber in Gold (bis etwa 15% Hg) und das ζ -Goldamalgam (Au_3Hg) mit 20–25% Hg. Beide Amalgame ließen sich nur analytisch voneinander unterscheiden. Dagegen wurde die Farbe der Vergoldungen je nach Erhitzungstemperatur und Stärke der Goldschicht durch eindiffundiertes Kupfer bzw. Silber aus dem Untergrund beeinflusst. Auch wurden die Vergoldungen nach dem Polieren von den Vergoldern vielfach noch durch Behandeln mit eingefärbtem Wachs oder korrosiven Salzgemischen in ihrem Farbton angepasst (*mise en couleur*). Die hohe mechanische Festigkeit der Feuervergoldung

erlaubte auch weitere Verzierungen der vergoldeten Oberfläche, z. B. durch Punzierungen und Ziselierungen. Feuervergoldete Münzen wurden immer vor dem Prägen vergoldet.

Amalgamversilberungen gab es im Gegensatz zur weit verbreiteten Feuervergoldung nur sehr selten. Der Grund lag in ihrer viel schlechteren Haftung auf Kupferlegierungen im Vergleich zur Vergoldung. Diese Schwierigkeit konnte durch Auftragen einer Feuervergoldungsschicht als Grundierung oder möglicherweise durch Zumischen von Gold zum Silberamalgam überwunden werden. Wie bei der Feuervergoldung wurde die Amalgamversilberung bisher meist durch den qualitativen Nachweis von Quecksilber im Silber nachgewiesen. Der bei der Anreiberversilberung mit Hilfe von Silberchloridpasten nach Rezepten des 18. Jh. übliche Zusatz von Quecksilberchlorid hinterließ jedoch ebenfalls Quecksilber im Silber. Dies kann bei rein qualitativen Analysen zu Verwechslungen führen, auch wenn der Restquecksilbergehalt in echten Amalgamversilberungen wesentlich höher war (10–50% gegenüber höchstens wenigen Prozent). Insgesamt hatte die Amalgamversilberung im Vergleich mit anderen Versilberungstechniken eine viel geringere Bedeutung als bislang angenommen.

5. Anhang

5.1 Methoden zur quantitativen Analyse von Plattierungen

Da sich die vorliegende Schrift vorwiegend an eine Leserschaft ohne naturwissenschaftliche Spezialausbildung richtet, soll an dieser Stelle ein vergleichender Überblick über häufig verwendete Analysemethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung von Plattierungen auf Metallgegenständen gegeben werden. In der Regel muss die Probenahme auf ein Mindestmaß beschränkt werden, weswegen zerstörungsarme Methoden der Materialuntersuchung von besonderer Bedeutung sind. Die einzelnen Methoden können an dieser Stelle nur kurz mit ihren jeweiligen Möglichkeiten und Grenzen vorgestellt werden, ansonsten sei auf die angegebene Spezialliteratur verwiesen.

Röntgenfluoreszenz (RFA, XRF) ist die wohl gebräuchlichste Methode zur zerstörungsfreien oder -armen Analyse von Metallobjekten in Numismatik, Kunstgeschichte und Archäologie. Gleichzeitig ist sie auch die am häufigsten missbrauchte Analysemethode, da sie wegen ihrer einfachen Anwendung zu raschen Messungen durch angeleitetes Personal verleitet. Solchen Bedientern fehlt notwendigerweise oft das Verständnis der grundsätzlichen Grenzen der Methode, und die Fähigkeit zur kritischen Einschätzung der Aussagekraft ihrer Ergebnisse. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird ein Röntgenstrahl auf die Oberfläche des Untersuchungsgegenstandes gerichtet, typischerweise auf eine Fläche von einigen mm^2 . Die Energie der auftreffenden Strahlung wird von der Probe aufgenommen und regt deren Atome vorübergehend zu höheren Energiezuständen an. Diese gespeicherte Energie wird sofort als in der Probe erzeugte Röntgenstrahlung wieder abgegeben, und die Probenatome kehren in ihren energetischen Ausgangszustand zurück. Energie und Intensität der in der Probe erzeugten Röntgenstrahlung werden gemessen. Unterschiedliche chemische Elemente in der Probe erzeugen Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energien, da Atome nicht beliebige Energiemengen aufnehmen und abgeben können, sondern nur diejenigen, die den feststehenden Abständen ihrer möglichen Energiezustände entsprechen. Diese Abstände zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen sind bei jedem chemi-

schen Element anders. Nur in wenigen Fällen gibt es zufällige Übereinstimmungen, die in der Praxis aber meist kein unüberwindliches Problem darstellen. Die Energie der erzeugten Röntgenstrahlung ist also charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Probe. Sie sagt qualitativ aus, was vorhanden ist. Die Intensität der gemessenen Strahlung birgt dagegen die quantitative Information, sie ermöglicht die Berechnung, wie viel von den einzelnen Elementen jeweils in der Probe vorliegen. Röntgenfluoreszenz spielt eine herausragende Rolle bei der Untersuchung von Kunstgegenständen und archäologischen Funden.

Alle Elemente oberhalb einer bestimmten Mindestatommasse können bestimmt werden, in der Praxis liegt die Grenze typischerweise bei Calcium. Die Ausrüstung ist vergleichsweise erschwinglich und daher vielerorts vorhanden. Die Messungen erfolgen schnell und einfach in Luft, dadurch ist die Größe der untersuchten Gegenstände grundsätzlich unbegrenzt. Heute gibt es sogar tragbare Geräte. Auf blanken Metalloberflächen oder mit Bohrproben lassen sich hervorragende Ergebnisse erzielen (Lutz und Pernicka 1996 mit weiteren Literaturangaben).

Gleichwohl sollten bei der Bewertung quantitativer Röntgenfluoreszenzanalysen von Metalloberflächen drei einschränkende Punkte unbedingt bedacht werden: Erstens ist die Umrechnung von gemessenen Zählimpulsen in Analysenprozente problembehaftet. Diese wird heutzutage vom mit dem Gerät verbundenen Rechner erledigt, was gerade den unbedarften Bediener dazu verleitet, jedes auf drei Stellen hinter dem Komma ausgedruckte Ergebnis unkritisch zu übernehmen. In Wirklichkeit ist diese Umrechnung alles andere als einfach und birgt mannigfaltige Fehlerquellen. So wird üblicherweise ein Rechenverfahren verwendet, das als Gesamtsumme stets 100% voraussetzt. Die Analyse kann völlig falsch werden, ohne dass dies aus den Ergebnissen offensichtlich oder überprüfbar ist, wenn in der Probe Elemente vorhanden sind, die nicht in das Analysenprogramm einbezogen wurden. Dies gilt z. B. auch für die in Korrosionsschichten oft vorhandenen Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff, die wegen ihrer zu geringen Atommasse grundsätzlich nicht erfasst werden können. Zweitens ist das Analyseergebnis lediglich eine Liste der in der Probe vorhandenen Elemente und ihres prozentualen Anteils. Röntgenfluoreszenz bietet keinerlei Informationen, auf welche Weise diese Elemente chemisch gebunden sind. So kann z. B. aus dem Analyseergebnis nicht zwischen metalli-

schem Kupfer und Kupfersalzen in Korrosionsprodukten unterschieden werden. Quantitative Analysen müssen immer auf dem blanken Metall ausgeführt werden, auch und gerade wenn dieses erst freigelegt werden muss. Da das Analyseergebnis ja in der Regel auf 100% normiert wird, sieht man es den Ergebnissen hinterher nicht an, ob sie aussagekräftig oder falsch sind. Auch bei einem Vergleich veröffentlichter Daten ist hier Vorsicht geboten. Drittens ist bei der Analyse von Plattierungen mittels Röntgenfluoreszenz eine Abschätzung der analysierten Schichtdicke unbedingt notwendig. Als erster grober Anhaltspunkt kann dienen, dass bei Metallobjekten die untersuchte Schichtdicke typischerweise bei mehreren 10 µm liegt. Der genaue Wert hängt stark von der Zusammensetzung des Metalles und der Energie der in der Probe erzeugten Röntgenstrahlung (d. h. der gemessenen Röntgenlinie) ab, er lässt sich berechnen. Röntgenstrahlung höherer Energie (K-Linien) kann aus tieferen Schichten an die Oberfläche dringen als die energieärmere Strahlung der L- und M-Linien. Durch Korrosionsvorgänge, Patinierung oder Plattierung ist die Zusammensetzung des oberflächennahen Materiales häufig erheblich anders als die der Hauptmasse des untersuchten Gegenstandes. Dies ist seit langem bekannt (z. B. Condamin und Picon 1972), wird aber mitunter immer noch übersehen. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse feuervergoldeter Oberflächen mit Plattierungsstärken von wenigen µm findet man immer auch einen deutlichen Beitrag des Untergrundes im Analyseergebnis. Eine quantitative Analyse dünner Oberflächenschichten mittels Röntgenfluoreszenz ist keine leichte Aufgabe. In den letzten Jahren wurde in den Materialwissenschaften die Totalreflektionsröntgenfluoreszenz erfolgreich für derartige Untersuchungen eingesetzt. Dabei trifft der Röntgenstrahl in spitzem Winkel von wenigen tausendstel Grad seitlich auf die Oberfläche und erzeugt ein Signal aus einer Schicht von nur wenigen nm Stärke (Klockenkämper *et al.* 1992).

Ionenstrahlmethoden wie die **protoneninduzierte Röntgenemission (PIXE)** funktionieren nach dem gleichen Prinzip wie die Röntgenfluoreszenz. Auch hier wird in der Probe Röntgenstrahlung erzeugt, nur dass zur Anregung ein Protonenstrahl anstelle von eingestrahelter Röntgenstrahlung dient. Für die Vorgänge, die zur Erzeugung der Röntgenstrahlung in der Probe führen, gilt im wesentlichen das oben bei der Beschreibung der Röntgenfluoreszenz gesagte. PIXE gehört zu den bei der Untersuchung

von Kunst- und Kulturgut zur zerstörungsfreien qualitativen und quantitativen Analyse öfters angewendeten Methoden (Demortier 1991 und 1992b, Jarjis 1995, Swann 1995). Nachteile der Methode sind, dass zur Erzeugung des Protonenstrahles ein Teilchenbeschleuniger notwendig ist, der nur an wenigen Instituten zur Verfügung steht, und dass die Probe zur quantitativen Analyse in der Regel in eine die Größe des Untersuchungsgegenstandes beschränkende Vakuumkammer gebracht werden muss. Für die Analyse dünner Oberflächenschichten kann PIXE geeignet sein, da die typische Eindringtiefe der Protonen 5–10 µm beträgt (Demortier 1992a). Sie hängt im Einzelfall jedoch stark von Protonenenergie und Probenmaterial ab. Eine Variante der PIXE, die **protoneninduzierte γ -Strahlungsemission (PIGE)**, bei der durch Kernreaktionen der eingestrahlenen Protonen mit den Probenatomen γ -Strahlung (= energiereiche Röntgenstrahlung) freigesetzt wird, wurde zur Tiefenprofilanalyse von Vergoldungen und in ihrer Zusammensetzung veränderten Oberflächenschichten an Kunstgegenständen verwendet (Beck *et al.* 1990/91 und 1993). Die erhaltenen Tiefenprofile und Analysenwerte sind jedoch sehr grob und wenig aussagekräftig. Weit bessere Tiefenprofile zur zerstörungsfreien Schichtdickenmessung von Plattierungen erhält man aus einem anderen ebenfalls durch den Protonenstrahl erzeugten Signal, der so genannten **Rutherford-Rückstreuung (RBS)** (Beck *et al.* 1990/91 und 1993). In atomaren Größenordnungen gesehen ist der weitaus größte Teil jedes Stoffes leerer Raum, während die Masse der einzelnen Atome in den sehr kleinen Atomkernen konzentriert ist. Ein Proton aus dem einfallenden Primärstrahl durchdringt zunächst diesen leeren Raum, bis es irgendwann auf einen der Atomkerne trifft und aus seiner Bahn abgelenkt (gestreut) wird. Diese Streuung lässt sich physikalisch als elastischer Stoß beschreiben, bei dem Impuls- und Energiesumme erhalten bleiben. Daraus folgt, dass die Energie eines Protons nach dem Stoß von der Masse des Stoßpartners abhängt, d. h. die Restenergie eines rückgestreuten Protons gibt an, mit welchem chemischen Element der Zusammenstoß erfolgte. Auch abgesehen von dem streuenden Stoß verlieren die Protonen umso mehr Energie, je tiefer sie in das Probenmaterial eindringen. Bei der RBS wird die Energie der rückwärts gestreuten (d. h. von der Probe reflektierten) Protonen gemessen. Aus deren Energieverteilung lässt sich die Stärke und ungefähre Zusammensetzung der Oberflächenschicht(en) bis zu einer Tiefe von einigen 10 µm berechnen. Die erreichbare Tiefe hängt

stark vom Probenmaterial und der Energie des Protonenstrahls ab. Die Berechnung ist aufwendig, man berechnet theoretische Rückstreuenspektren für unterschiedliche Schichtdicken und -zusammensetzungen und verändert diese so lange, bis das berechnete Spektrum mit dem gemessenen hinreichend gut übereinstimmt. Für die zerstörungsfreie Untersuchung von Plattierungen kann also eine Kombination von PIXE (zur quantitativen Analyse) und RBS (zur Schichtdickenbestimmung) gute Ergebnisse liefern. Mit RBS allein lassen sich anders als bei PIXE nur Haupt- und Nebenbestandteile bestimmen, jedoch keine Spurenelemente. Wenn als Querschliffe präparierte Proben der Plattierungen zur Verfügung stehen, ist PIXE mit einer Ortsauflösung um 1 μm eine hervorragend geeignete Methode zur Messung von Konzentrationen und Elementverteilungsbildern.

Für die im vorliegenden Werk vorgestellten Analysen von Vergoldungen und Versilberungen wurde die **Elektronenstrahlmikroanalyse** als Methode gewählt. Diese wird mit einem speziell für die quantitative Analyse ausgelegten Rasterelektronenmikroskop (Elektronenstrahlmikrosonde) durchgeführt. Für die Untersuchung ist eine kleine Probe der Plattierung notwendig ($< 1 \text{ mm}^2$), die als ein in Gießharz eingebetteter, polierter Querschliff präpariert wird. Der Querschnitt kann zunächst im Lichtmikroskop betrachtet werden, wobei man bereits Schichtdicke, eventuell Schichtenfolge, und Struktur der Plattierung ersieht. Bei der Analyse mit der Elektronenmikrosonde wird die Probe in einer Vakuumkammer durch einen Elektronenstrahl angeregt. Der Mechanismus ist vergleichbar mit PIXE und Röntgenfluoreszenz, ebenso die von der Probe erzeugte Röntgenstrahlung, deren Energie und Intensität gemessen und zur Berechnung der Probenzusammensetzung verwendet werden. Gleichzeitig mit der Analyse wird auch ein rasterelektronenmikroskopisches Bild erzeugt, man sieht also genau, an welcher Stelle diese ausgeführt wird. Zwei Typen von Detektoren für die Röntgenstrahlung sind gebräuchlich, energiedispersive (EDX) und wellenlängendispersive (WDX). Die EDX-Messung geht viel schneller (typischerweise benötigt man nur eine statt mehrerer Minuten pro Messung), da alle Elemente gleichzeitig gemessen werden. Dafür lässt sich die Röntgenstrahlung im Periodensystem benachbarter Elemente (z. B. Gold und Quecksilber) mitunter nicht vollständig voneinander trennen, und die Nachweisgrenzen liegen relativ hoch (Größenordnung 0,1%). EDX ist daher besonders gut für schnelle Überblicksmessungen

geeignet. Bei WDX-Systemen werden die Elemente einzeln nacheinander gemessen, wie bei der Atomabsorptionsspektrometrie findet man nur, was man sucht. Dafür ist die spektrale Auflösung viel besser und die Nachweisgrenze viel niedriger (Größenordnung 0,01%). WDX erfordert für brauchbare quantitative Messungen eine viel sorgfältiger glatt polierte Oberfläche als EDX. Viele Rasterelektronenmikroskope bieten die in der Praxis sehr nützliche Möglichkeit der EDX-Analyse, die aufwendigeren WDX-Systeme findet man seltener. Wenn an Querschnitten von Plattierungen gemessen wird, ist der Durchmesser des durch den Elektronenstrahl zur Emission von Röntgenstrahlung angeregten Probenvolumens entscheidend für die noch analytisch auflösbare Mindestschichtdicke. Diese bestmögliche Ortsauflösung liegt bei der Elektronenstrahlmikrosonde, vergleichbar mit PIXE, je nach Material und Elektronenstrahlenergie um 1 μm . Bei der Analyse von Querschnitten kann damit wie mit PIXE die Zusammensetzung einzelner Schichten und Bereiche gemessen und Elementverteilungsbilder erzeugt werden. Die Messungen können jederzeit wiederholt werden, da die als Querschliff präparierte Probe bei der Analyse kaum verändert wird.

Die Zusammensetzung von Plattierungsschichten lässt sich grundsätzlich auch durch **optische Emissionsspektrometrie (OES)** oder **Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** bestimmen. Beide Methoden sind sehr empfindlich und zur Spurenanalyse geeignet, erfordern aber die Entnahme einer kleinen Probe der Plattierung, die bei der Analyse verbraucht wird. Bei der OES wird die Probe verdampft und dabei zu höheren Energiezuständen angeregt. Dies kann z. B. im Lichtbogen, durch Laserbeschuss oder in einem Gasplasma geschehen. Wenn die Atome wieder ihren energetischen Grundzustand einnehmen, senden sie sichtbares und ultraviolettes Licht aus, dessen Energie (= Farbe) für die jeweiligen chemischen Elemente charakteristisch ist, und dessen Intensität die Konzentration jedes Elementes in der Probe angibt. Der Vorgang der Anregung und der Strahlungserzeugung beim Übergang zwischen verschiedenen Energiezuständen folgt dem gleichen Prinzip wie bei der Röntgenfluoreszenz, jedoch werden bei dieser innere Elektronen angeregt, im Gegensatz zur Anregung weniger fest gebundener äußerer Elektronen bei der OES. Bei der AAS wird die Probe auch verdampft, z. B. in einer farblosen Gasflamme oder in einem Graphitrohr, dabei jedoch nicht gleichzeitig energetisch angeregt. Die Anregung

erfolgt erst durch einen durch den Probendampf geleiteten Lichtstrahl, dessen Absorption gemessen wird und die Konzentration des jeweils gemessenen Elementes angibt. Wie bei den anderen Methoden erhält man auch bei der AAS und OES nur eine Liste von Elementen mit ihrer jeweiligen Konzentration in Prozent. Insbesondere bei der AAS werden nur diejenigen Elemente bestimmt, die zuvor zur Messung ausgewählt wurden. Bei der Probenahme muss darauf geachtet werden, dass Korrosionsprodukte oder Anteile des Untergrundes unter der Plattierung weitgehend ausgeschlossen bleiben. Zur Analyse relativ dicker Plattierungen wie z. B. der Feuervergoldungsschichten sind OES und AAS geeignete Methoden, bei viel dünneren (Blattgold, galvanische Vergoldungen) oder in mehreren Schichten aufgebauten Plattierungen (Verzinnungen auf Kupfer) ist eine quantitative Analyse jedoch kaum möglich.

Zwei weitere, zur Untersuchung von Kunstgegenständen bislang nur gelegentlich verwendete oberflächenanalytische Methoden aus der Werkstoffforschung sollen hier kurz erwähnt werden: Die **Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)** und die **Auger-Elektronenspektrometrie (AES)**. Bei beiden Methoden wird der zu untersuchende plattierte Gegenstand in eine Hochvakuumkammer eingebracht (wodurch seine Größe begrenzt ist) und dort mit einem Ionenstrahl beschossen. Dabei wird die Probenoberfläche langsam schichtweise abgetragen. Bei der SIMS werden die dabei aus der Oberfläche verdampften Probenatome mit einem Massenspektrometer nach ihrer Atommasse getrennt und nachgewiesen. Eine quantitative Analyse fast aller Elemente ist bis in den Spurenbereich möglich (Sommer *et al.* 1990). Die SIMS wurde auch schon zur Analyse von Vergoldungen herangezogen (Reiff *et al.* 1997). Bei der AES werden aus der durch einen Elektronenstrahl energetisch angeregten Probe freigesetzte Sekundärelektronen registriert. Deren kinetische Energien sind charakteristisch für die chemischen Elemente an der Probenoberfläche. Im Gegensatz zu den anderen hier vorgestellten Methoden erhält man aus den Auger-Spektren auch Informationen, wie die einzelnen Elemente chemisch gebunden sind, weswegen AES zur Charakterisierung von Korrosionsschichten besonders gut geeignet ist (Polak *et al.* 1983). Da bei beiden Methoden nur die obersten Atomlagen zum Signal beitragen, ist durch das langsame Abtragen der Probe eine ausgezeichnete Tiefenprofilmessung möglich. Wie bei der RBS ist bei der AES die quantitative Analyse auf Haupt- und Ne-

benbestandteile beschränkt, Spurenelemente lassen sich nicht erfassen.

Generell ist bei der Wahl einer Analysenmethode zu berücksichtigen, dass Techniken mit einer Ortsauflösung im μm -Bereich (PIXE, Elektronenstrahlmikrosonde, AES, SIMS) das Einbringen der Probe in eine Vakuumkammer erfordern, während bei den in Luft durchführbaren Messungen (RFA, RBS, PIXE mit externem Strahl) üblicherweise eine Fläche im mm^2 -Bereich erfasst wird.

5.2 Messdaten

Die mit einem Skalpell von der Oberfläche der untersuchten Gegenstände abgeschabten Vergoldungsproben von wenigen zehntel mm Größe wurden so in Epoxidharz eingebettet, angeschliffen und mit Diamantpaste poliert, dass ein Querschnitt durch die Vergoldung sichtbar wurde. Zur Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop und der Elektronenmikrosonde wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Department of Materials der Universität Oxford mit einem Gerät vom Typ Philips 501 mit Sekundär- und Rückstreuielektronendetektoren sowie einem energiedispersiven Röntgendetektor zur qualitativen Analyse durchgeführt. Die quantitativen Messungen am Research Laboratory for Archaeology and the History of Art der Universität Oxford wurden mit einer Elektronenmikrosonde vom Typ Cameca SU 30 bei 25 kV Beschleunigungsspannung und 30 nA Sondenstrom durchgeführt. Zur besseren Trennung der Linien von Gold und Quecksilber wurde im wellenlängendispersiven Modus gemessen. Der Abnahmewinkel des Detektors betrug 62° . Zur Kalibrierung wurden Elementstandards verwendet, mit Ausnahme von Quecksilber und Blei, bei denen Telluridstandards benutzt wurden. Gemessen wurden die folgenden Linien: Cu $K\alpha$, Ag, Sn, Au, Hg und Pb $M\alpha$, jeweils mit 10 s Messdauer pro Element. Die Nachweisgrenze für Quecksilber lag dabei unter 0,05%. Von jeder Probe wurden mindestens drei Analysenwerte gemessen. Die Messgenauigkeit wurde abgeschätzt zu $\pm 5\%$ für Hauptbestandteile ($> 10\%$ der Gesamtsumme) und zu $\pm 20\%$ für Nebenbestandteile (1–10% der Gesamtsumme). Dies ist erheblich weniger genau als normalerweise in der Elektronenmikroanalyse üblich. Der Grund hierfür lag in der Probenbe-

schaffenheit. Die untersuchten Vergoldungsquerschnitte waren jeweils nur wenige μm breit und durch benachbarte Korrosions- und Untergrundschichten unterschiedlicher Härte kaum ideal eben zu polieren. Auch bewegten sich die Messungen bei der Analyse dünner Schichten mitunter an der Ortsauflösungsgrenze des Gerätes (1 μm). Gleichwohl wurde in der Praxis die Aussagekraft der Messungen durch die Messgenauigkeit, das Auflösungsvermögen und die Nachweisgrenze nicht beeinträchtigt. Der Quecksilbergehalt der Feuervergoldungen und Amalgamversilberungen lag stets um Größenordnungen über der Nachweisgrenze, und die Schwankungen des Queck-

silbergehaltes innerhalb derselben Probe waren weit größer als der Messfehlerbereich. Die Analyse des vergoldeten Stiefelspornes (Abb. 17) wurde mit einem Cambridge Stereoscan 360 Rasterelektronenmikroskop mit Microspec WDX-System am Geowissenschaftlichen Institut der Universität Cardiff durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug hier 20 kV, der Abnahmewinkel 35° . Gemessen wurden $\text{Cu K}\alpha$, $\text{Ag L}\alpha$, Au und $\text{Hg M}\alpha$, jeweils mit 10 s Messdauer. Die Kalibrierung erfolgte ebenfalls gegen Elementstandards bzw. HgTe . Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der Analyseergebnisse der untersuchten Amalgamvergoldungen.

Tabelle: Analyseergebnisse historischer Amalgamvergoldungen

Proben-Nr	Beschreibung und Herkunft	Besitzer	Inventar-Nr.	Hg (Gewichts-%)	Anzahl der Messungen	Stärke der Vergoldung (μm)
6.3	Angelsächsischer Armreif, Spong Hill, Norfolk	Norwich Castle Museum	Spong Hill 42/4	15,7 – 23,2	39	
7.3	Angelsächsische Brosche, vergoldeter Einsatz, Barrington, Cambridgeshire	English Heritage	BAEH 91, (530) <53 A>	15,9 – 19,3	3	2,5 – 3
9.5	Angelsächsische Brosche, Barrington, Cambridgeshire	English Heritage	BAEH 91, Tr XIV (354) <28>	20,3 – 26,2	7	4
27	Rüstung des Sir John Smythe, linker Oberschenkelpanzer, Augsburg/Greenwich, um 1580	Royal Armouries	II 84	2 – 7	11	2 – 4
28	3/4-Rüstung eines Jungen, rechter Oberschenkelpanzer, Greenwich, um 1550	Royal Armouries	II 178	7 – 10,1	9	1 – 3
29.1	3/4-Rüstung, linker Handschuh, Greenwich, um 1550	Royal Armouries	II 137	4,4 – 6,3	5	2 – 2,5
29.2	Helm des Sir Henry Lee, Greenwich, um 1580	Royal Armouries	IV 43	5 – 11,9	12	7
36	Helm, polnisch, 10.-11. Jh.	Royal Armouries	AL 102	16,1 – 16,5	3	3 – 4
37.1	Römische Brosche - Pakenham, Suffolk, 4. Jh.	Ashmolean Museum	1927.279	7,2 – 8,1	3	4 – 6
38.1	Römische Brosche High Beech, Loughton, Essex, 4. Jh.	Ashmolean Museum	1927.277	11,4 – 12,5	4	1,5 – 3
38.2	Byzantinische Brosche	Ashmolean Museum	1913.114	12,5 – 14,9	4	2,5 – 4
39.1	Byzantinische Brosche	Ashmolean Museum	R 12	13,7 – 14,9	4	2 – 3
40.1	Angelsächsische Brosche, Fairford, Gloucestershire	Ashmolean Museum	1961.1 Kat. Nr. 1.13	12 – 14,8	4	4 – 5
40.2	Angelsächsische Brosche, Fairford, Gloucestershire	Ashmolean Museum	1961.96 Kat. Nr. 2.51	8,9 – 14,8	4	6 – 10
41.1	Angelsächsische Brosche, Bury St. Edmunds, Suffolk	Ashmolean Museum	1909.437 Kat. Nr. 13.13	9,5 – 14,9	4	2 – 7
41.2	Angelsächsische Brosche, Berinsfield, Oxfordshire	Ashmolean Museum	1989.418 Kat. Nr. 13.12	8 – 11,5	3	2 – 4
42.1	Angelsächsische Brosche, Berinsfield, Oxfordshire	Ashmolean Museum	1989.299 Kat. Nr. 2.6	21,2 – 24	6	3,5 – 4
42.2	Angelsächsische Brosche, vergoldeter Einsatz, Wheatley, Oxfordshire	Ashmolean Museum	1883.37 Kat. Nr. 1.20	12,7 – 19,1	5	7
43	Angelsächsische Brosche	Ashmolean Museum	1992.105 Kat. Nr. 12.39	16,3 – 18,8	5	5 – 7
46	Fränkische Gürtelschnalle, Thennes	Ashmolean Museum	1909.595	ja (nur qualitativ)		
56	Eiserner Stiefelsporn, Berlin-Spandau, Anfang 12. Jh.	Museum für Vor- und Frühgeschichte Berlin	IF 22944	8,2 – 15	3	5
JPN 903	Koreanisches Reliquiar, 8. Jh.	privat		8,3 – 9,3	3	40 (durch Korrosion aufgeweitet)

6. Literatur

6.1 Quellen

- Agricola, Georg, 1612/1992. De re metallica libri XII de animalibus subterraneis. Basel, 1612. Nachdruck Frankfurt: Minerva, 1992.
- Anonymus, 1708. Der Künstliche Gold- und Silber-Arbeiter. Nürnberg. Exemplar in der British Library, London.
- Ashbee, Charles Robert, Hrsg., 1898. The Treatises of Benvenuto Cellini on Goldsmithing and Sculpture. London: Guild of Handicraft. Englische Übersetzung ohne Text.
- Berendes, Julius, Hrsg., 1902/1983. Des Pedanios Dioskurides Arzneimittellehre. Stuttgart: Enke 1902. Nachdruck Wiesbaden: Martin Sändig 1983. Deutsche Übersetzung ohne Text.
- Berthelot, Marcelin, und Charles-Émile Ruelle, Hrsg., 1888/1967. Collection des anciens Alchimistes Grecs, 3 Bände, 1888. Nachdruck Osnabrück: Otto Zeller, 1967. Text mit französischer Übersetzung.
- Brepohl, Erhard, Hrsg., 1987. Theophilus Presbyter und die mittelalterliche Goldschmiedekunst. Wien: Böhlau. Text des 3. Buches von *de diuersis artibus* mit deutscher Übersetzung und Kommentar.
- Caley, Earle Radcliffe, und John F. Richards, Hrsg., 1956. Theophrastus on Stones. Columbus: Ohio State University. Text mit englischer Übersetzung.
- Ferrero, Guiseppe Guido, Hrsg., 1971. Opere di Benvenuto Cellini. Turin: Unione Tipografico-Editrice Torinese. Text.
- Fensterbusch, Curt, Hrsg., 1964. Vitruvii de architectura libri decem. Ostberlin: Akademie-Verlag. Text mit deutscher Übersetzung.
- Gulick, Charles Burton, Hrsg., 1957. Athenaei deipnosophistae. Cambridge, Mass.: Loeb. Text mit englischer Übersetzung.
- Halleux, Robert, Hrsg., 1981. Les Alchimistes Grecs, Band 1: Leiden Papyrus X, Stockholm Papyrus, Fragments. Paris: Les Belles Lettres. Text mit französischer Übersetzung.
- Hicks, Robert Drew, Hrsg., 1965. Aristotelis de anima. Amsterdam: Hakkert. Text mit englischer Übersetzung.
- Longobardo, Dulcicrene, 1781. Il Manuale degli Artigiani. Mailand: Gaetano Pirola.
- Merrifield, Mary P., Hrsg., 1849. Original Treatises on the Arts of Painting. 2 Bände. London: John Murray. Text mit englischer Übersetzung.
- Phillipps, Sir Thomas, 1847. „Letter from Sir Thomas Phillipps, Bart., F. R. S., F. S. A., addressed to Albert Way, Esq., Director, communicating a transcript of a MS. Treatise on the preparation of Pigments, and on various processes of the Decorative Arts practised during the Middle Ages, written in the twelfth century, and entitled Mappae Clavicula.“ Archaeologia **32**, 183–244. Text des Phillipps-Corning-Manuskriptes aus dem 12. Jh.
- Rackham, Harris, und Eric Herbert Warmington, Hrsg., 1952. Pliny: Natural History, Bd. 33–35. Cambridge, Mass. und London: Loeb. Text mit englischer Übersetzung.
- Smith, Cyril Stanley, und Martha Teach Gnudi, Hrsg., 1990. The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio. New York: Dover. Englische Übersetzung ohne Text.
- Smith, Cyril Stanley, und John G. Hawthorne, 1974. „Mappae Clavicula. A Little Key to the World of Medieval Techniques.“ Transactions of the American Philosophical Society, New Series **64** (4), 3–128. Englische Übersetzung des Phillipps-Corning-Manuskriptes (12. Jh.) und Faksimile des Schlettstädter Manuskriptes (9. Jh.).
- Smith, Godfrey, 1738. The Laboratory or School of Arts. London.
- Stalker, John, und George Parker, 1688/1960. A Treatise of Japaning and Varnishing. Oxford, 1688. Nachdruck London: Alec Tiranti, 1960.
- Toll, Christopher, Hrsg., 1968. Al-Hamdâni: Kitâb al-Gauharatâin / Die beiden Edelmetalle Gold und Silber. Studia Semitica Upsaliensia 1. Uppsala: Almqvist & Wiksell. Text mit deutscher Übersetzung.
- Wellmann, Max, Hrsg., 1907. Pedanii Dioscuridis de materia medica, 2 Bände. Berlin: Weidmann. Text.
- Zehnacker, Hubert, Hrsg., 1983. Pline l'Ancien: Histoire Naturelle 33. Paris: Les Belles Lettres. Text mit französischer Übersetzung.

6.2 Modernes Schrifttum

- Alexander, Shirley, 1964/65. „Medieval recipes describing the use of metals in manuscripts.“ Marsyas **12**, 34–51.
- Alexander, Shirley, 1965. „Notes on the use of gold-leaf in Egyptian papyri.“ Journal of Egyptian Archaeology **51**, 48–52.
- Anheuser, Kilian, 1997. „Fire-gilding on European plate armour of the 16th century – recipes, objects, and experiments.“ Bulletin of the Metals Museum **28**, 27–40.

- Anheuser, Kilian, 1999a. „Silver plated iron coins from the Roman coinage.“ In Metallurgy in Numismatics 4, RNS Special Publication. Hrsg. Andrew Oddy. London: Royal Numismatic Society, im Druck.
- Anheuser, Kilian, 1999b. „Vergoldungen auf Funden vom Spandauer Burgwall.“ In Funde aus Spandau, Band 5. Berliner Beiträge zur Vor- und Frühgeschichte. Hrsg. Adriaan von Müller. Berlin: de Gruyter, im Druck.
- Anheuser, Kilian, und Peter Northover, 1994. „Silver Plating on Roman and Celtic Coins from Britain – a Technical Study.“ British Numismatic Journal **64**, 22–32.
- Assimenos, Kostis, 1983. „Technological and analytical research on precious metals from the chamber tomb of Phillip II (Vergina).“ In Tagungsband zum 2. internationalen Symposium „Historische Technologie der Edelmetalle“, Meersburg 25.–28. April 1983, 2–4.
- Barb, Alfons, 1930. „Zur antiken Münztechnik.“ Numismatische Zeitschrift **63**, 1–7.
- Beck, Lucile, Françoise Beck, Christiane Eluère und Françoise Vallet, 1990/91. „Études de dorures galloromaines et mérovingiennes.“ Antiquités Nationales **22/23**, 95–110.
- Beck, Lucile, B. Guineau, François Delamare und Jean Noël Barrandon, 1993. „Le „chapeau de fer dorez“ de Charles VI: apport des analyses à la connaissance de la technologie de fabrication.“ In Outils et ateliers d'orfèvres des temps anciens. Antiquités Nationales Mémoire 2. Hrsg. Christiane Eluère. 223–226. St. Germain-en-Laye: Musée des Antiquités Nationales.
- Becker, Matthias, Holger Schnarr und Manfred Füting, 1996a. „Vergoldete Silberpressbleche der römischen Kaiserzeit aus materialkundlicher und technologischer Sicht.“ In Terra & Praehistoria. Festschrift für Klaus-Dieter Jäger. Hrsg. Sven Ostritz und Ralph Einicke. 99–106. Wilkau-Hasslau: Beier & Beran.
- Becker, Matthias, Manfred Füting und Holger Schnarr, 1996b. „Mikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an Fundstücken aus dem „Fürstengrab“ von Gommern, Ldkr. Jerichower Land. Zweiter Teil.“ Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte **78**, 37–62.
- Blümner, Hugo, 1879–1887. Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern, 4 Bände. Leipzig: Teubner.
- Born, Hermann, und Klaus Stemmer, 1996. Damnatio memoriae – Das Berliner Neroportrait. Sammlung Axel Guttman Band 5. Mainz: Philipp von Zabern.
- Boucher, Stéphanie, 1990. „Surface Working, Chiseling, Inlays, Plating, Silvering, and Gilding.“ In Small Bronze Sculpture from the Ancient World. Hrsg. Marion True und Jerry Podany. 161–178. Los Angeles: J. Paul Getty Museum.
- Bray, Warwick, 1993. „Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 182–192. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Bunker, Emmy C., Tom Chase, Peter Northover und Chris Salter, 1993. „Some early examples of mercury gilding and silvering.“ In Outils et ateliers d'orfèvres des temps anciens. Antiquités Nationales Mémoire 2. Hrsg. Christiane Eluère. 55–66. St. Germain-en-Laye: Musée des Antiquités Nationales.
- Butler, Anthony R., Christopher Glidewell, Sheila M. Glidewell, Sharee E. Pritchard und Joseph Needham, 1987. „The Solubilization of Metallic Gold and Silver: Explanation of two Sixth-Century Chinese Protochemical Recipes.“ Polyhedron **6**, 483–488.
- Caley, Earle Radcliffe, 1926. „The Leyden Papyrus X.“ Journal of Chemical Education **3**, 1149–1166.
- Campbell, William, 1933. „Greek and Roman Plated Coins.“ Numismatic Notes and Monographs **57**.
- Carnap-Bornheim, Claus von, 1994. „Zur Entwicklung des germanischen Gold- und Silberschmiedehandwerks vor und nach den Markomannenkriegen – Vergoldung, Filigran und Pressblech.“ In Markomannenkriege – Ursachen und Wirkungen. 99–107. Brünn: Archäologisches Institut der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik.
- Chapman, Martin, 1994. „Techniques of Mercury Gilding in the Eighteenth Century.“ In Ancient and Historic Metals. Hrsg. David A. Scott, Jerry Podany und Brian B. Conside. 229–238. Marina del Rey: Getty Conservation Institute.
- Charles, J. A., 1968. „The First Sheffield Plate.“ Antiquity **42**, 278–285.
- Condamine, J., und M. Picon, 1972. „Changes Suffered by Coins in the Course of Time and the Influence of these on the Results of Different Methods of Analysis.“ In Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage. RNS Special Publication 8. Hrsg. E. T. Hall und David Michael Metcalf. 49–66. London: Royal Numismatic Society.
- Cope, Lawrence H., 1972. „Surface-silvered Ancient Coins.“ In Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage. RNS Special Publication 8. Hrsg. E. T. Hall und David Michael Metcalf. 261–278. London: Royal Numismatic Society.
- Craddock, Paul, 1977. „The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilisations. Part 2: The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks.“ Journal of Archaeological Science **4**, 103–123.
- Darmstaedter, Ernst, 1929. „Subaerate Münzen und ihre Herstellung.“ Mitteilungen der Bayerischen Numismatischen Gesellschaft **47**, 27–38.
- Demortier, Guy, 1991. „Review of the recent applications of high energy microprobes in arts and archaeology.“ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **54**, 334–345.
- Demortier, Guy, 1992a. „Elementanalyse von Goldschmuck.“ Physik in unserer Zeit **23**, 13–21.
- Demortier, Guy, 1992b. „Ion beam analysis of gold jewelry.“ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **64**, 481–487.

- Desborough, George A., 1970. „Silver Depletion Indicated by Microanalysis of Gold from Placer Occurrences, Western United States.“ Economic Geology **65**, 304–311.
- Driehaus, Jürgen, 1968. „Ein bronzezeitliches Vollgriffschwert aus der Niers.“ Bonner Jahrbücher **168**, 329–369.
- Dufty, Arthur Richard, 1968. European Armour in the Tower of London. London: HMSO.
- Dunn, Pete J., George Y. Chao, Michael Fleischer, James A. Ferraiolo, Richard H. Langley, Adolf Pabst und Janet A. Zilcher, 1985. „New Mineral Names.“ American Mineralogist **70**, 214–221.
- Egan, Geoff, und Frances Pritchard, 1991. Dress Accessories, Medieval Finds from Excavations in London, Band 3. London: HMSO.
- Egger, Gerhart, Hrsg., 1979. Barockes Kupfer aus Herrengrund und ornamentale Vorlageblätter. Wien: Österreichisches Museum für angewandte Kunst.
- Eggert, Gerhard, 1996. „Galvanische Vergoldung vor Galvani? Zum Ursprung einer Vergoldungsmethode der Bagdader Silberschmiede.“ Restaura **102**, 190–193.
- Eluère, Christiane, und Christoph J. Raub, 1991. „Investigations on the gold coating technology and the great dish from Varna.“ In Découverte du Métal. Millénaires Dossier 2. Hrsg. Jean-Pierre Mohen und Christiane Eluère. 13–30. Paris: Picard.
- Faßbender, Frank, Heiko Dittmann, Anno Hein, Peter Kretz, Markus Lehnen, Hans Mommsen, Achim Rosenberg, Gerhard Eggert und Ute Sobottka-Braun, 1997. „Röntgenfluoreszenzanalyse der Lanx von Bizerta.“ In Das Haus lacht vor Silber. Hrsg. Hans-Hoyer von Prittwitz und Gaffron und Harald Mielsch. 202–220. Köln: Rheinland-Verlag.
- Forty, A. J., und P. Durkin, 1980. „A micromorphological study of silver-gold alloys in nitric acid.“ Philosophical Magazine A **42**, 295–318.
- Gillis, Caroline, 1994. „Binding Evidence – Tin Foil and Organic Binders on Aegaeon Late Bronze Age Pottery.“ Opuscula Atheniensia **20**, 57–61.
- Giusti, Lorenzino, 1986. „The morphology, mineralogy, and behavior of „fine-grained“ gold from placer deposits of Alberta: sampling and implications for mineral exploration.“ Canadian Journal of Earth Science **23**, 1662–1672.
- Gunter, Ann C., und Paul Jett, 1992. Ancient Iranian Metalwork in the Arthur M. Sackler Gallery and the Freer Gallery of Art. Washington, DC: Freer & Sackler Galleries.
- Hallbauer, D. K., 1978. „Witwatersrand Gold Deposits.“ Gold Bulletin **11**, 18–23.
- Healy, John F., 1978. Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World. London: Thames & Hudson.
- Hughes, Michael J., Jeremy Peter Northover und B. E. P. Staniaszek, 1982. „Problems in the analysis of leaded bronze alloys in ancient artefacts.“ Oxford Journal of Archaeology **1**, 359–364.
- Jacobsen, Robert D., 1988. „Inlaid bronzes of pre-Imperial China: a classic tradition and its later revivals.“ Ph. D. Dissertation, University of Minnesota.
- Jansen, Walter, Hilke Fickenfrerichs, Renate Peper und Bolko Flintjer, 1987/1993. „Die Batterie der Parther und das Vergolden der Bagdader Goldschmiede.“ Chemie für Labor und Betrieb **38** (1987), 528–533 und 586–592, und **44** (1993), 128–133.
- Jarjis, Raik A., 1995. „Ion-beam Archaeometry: Technological Assessment of Ancient and Medieval Materials.“ In Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology. Hrsg. P. Misaelides. 443–461. Dordrecht: Kluwer.
- Jett, Paul, 1993. „A study of the gilding of Chinese Buddhist bronzes.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 193–200. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Jett, Paul, und Janet G. Douglas, 1992. „Chinese Buddhist Bronzes in the Freer Gallery of Art: Physical Features and Elemental Composition.“ In Materials Issues in Art and Archaeology III. MRS Symposium Proceedings **267**. Hrsg. Pamela B. Vandiver, James R. Druzik, George Segan Wheeler und Ian C. Freestone. 205–223. Pittsburgh: Materials Research Society.
- Kalsch, E., und Ulrich Zwicker, 1968. „Untersuchungen über Plattierungen antiker Münzen mit Hilfe der Mikrosonde.“ Mikrochimica Acta, Supplement III, 210–220.
- Klockenkämper, Reinhold, Joachim Knoth, Andreas Prange und Heinrich Schwenke, 1992. „Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy.“ Analytical Chemistry **64**, 1115A–1123A.
- Krusenstjern, Arvid von, 1970. Edelmetall-Galvanotechnik. Schriftenreihe Galvanotechnik Band 14. Saulgau: Eugen Leuze.
- La Niece, Susan, 1990. „Silver Plating on Copper, Bronze and Brass.“ Antiquaries Journal **70**, 102–114.
- La Niece, Susan, 1993a. „Silvering.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 201–210. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- La Niece, Susan, 1993b. „Technology of Silver-Plated Coin Forgeries.“ In Metallurgy in Numismatics 3. RNS Special Publication 24. Hrsg. Marion M. Archibald und Michael R. Cowell. 227–239. London: Royal Numismatic Society.
- La Niece, Susan, 1995. „Depletion gilding from third millennium BC Ur.“ Iraq **57**, 1–7.
- Lang, Janet, und Michael J. Hughes, 1988. „Soldering on Late Roman Silver.“ In Argentaria Romana et Byzantina. Hrsg. François Baratte. 27–33. Paris: De Boccard.
- Lechtman, Heather, 1971. „Ancient Methods of Gilding Silver: Examples from the Old and the New Worlds.“ In Science and Archaeology. Hrsg. Robert H. Brill. 2–30. Cambridge, Mass.: MIT Press.

- Lechtman, Heather, 1979. „A Pre-Columbian Technique for Electrochemical Replacement Plating of Gold and Silver on Copper Objects.“ Journal of Metals **31** (12), 154–160.
- Lechtman, Heather, 1984. „Vorkolumbische Oberflächenveredelung von Metall.“ Spektrum der Wissenschaft, 114–122.
- Lins, P. Andrew, und Andrew Oddy, 1975. „The Origins of Mercury Gilding.“ Journal of Archaeological Science **2**, 365–373.
- Loy, Thomas H., 1991. „Prehistoric Organic Residues: Recent Advances in Identification, Dating, and their Antiquity.“ In Archaeometry '90, Hrsg. Ernst Pernicka und Günther Wagner. 645–656. Basel: Birkhäuser.
- Lucas, Alfred, und John Richard Harris, 1962. Ancient Egyptian Materials and Industries, 4. Auflage. London: Edward Arnold.
- Lutz, Joachim, und Ernst Pernicka, 1996. „Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Ancient Copper Alloys: Empirical Values for Precision and Accuracy.“ Archaeometry **38**, 313–323.
- MacGregor, Arthur, und Ellen Bolick, 1993. A Summary Catalogue of the Anglo-Saxon Collections (Non-Ferrous Metals). BAR British Series 320. Oxford: British Archaeological Reports.
- Mango, Marlia Mundell, und Anna Bennett, 1994. The Sevso Treasure. Part 1: Art historical descriptions and inscriptions, methods of manufacture and scientific analyses. Ann Arbor, Michigan: Journal of Roman Archaeology Supplementary Series, Band 12.
- Massalski, Thaddeus B., Hrsg., 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, 2. Auflage, 3 Bände. Materials Park, Ohio: ASM.
- Mello, Emilio, 1986. „The Gilding of Lorenzo Ghiberti's ‚Doors of Paradise‘.“ Gold Bulletin **19**, 123–126.
- Metcalfe, David Michael und J. M. Merrick, 1967. „Studies in the Composition of Early Medieval Coins.“ Numismatic Chronicle **7**, 7th series, 167–181.
- Milojčić, Vladimir, 1943. „Das vorgeschichtliche Bergwerk ‚Suplja Stena‘ am Avalaberg bei Belgrad (Serbien).“ Wiener Prähistorische Zeitschrift **30**, 41–54.
- Mitchiner, Michael B., und A. Skinner. 1985. „Contemporary Forgeries of English Silver Coins and their Chemical Compositions: Henry III to William III.“ Numismatic Chronicle **145**, 209–236.
- Moeinipour, K., A. Bührig-Polaczek, R. Ellerbrok, Peter R. Sahn, Gerhard Zimmer und A. Dostert, 1995. „Bestimmung historischer Gießtechnik mittels numerischer Simulation am Beispiel etruskischer Handspiegel.“ Berliner Beiträge zur Archäometrie **13**, 5–86.
- Möller, Georg, 1924. Die Metallkunst der alten Ägypter. Berlin: Ernst Wasmuth.
- Möller, Peter, 1995. „Electrochemical Corrosion of Natural Gold Alloys.“ In Prehistoric Gold in Europe, Hrsg. Giulio Morteani und Jeremy Peter Northover. 357–367. Dordrecht: Kluwer.
- Moran, Sherwood F., 1969. „The Gilding of Ancient Bronze Statues in Japan.“ Artibus Asiae **31**, 55–65.
- Newman, Richard, und Henry Lie, 1992. „The Technical Examination and Conservation of Objects in the Sion Treasure.“ In Ecclesiastical Silver Plate in Sixth-Century Byzantium, Hrsg. Susan A. Boyd und Marlia Mundell Mango. 77–88. Washington, DC: Dumbarton Oaks Collection.
- Oddy, Andrew, 1980. „Gilding and Tinning in Anglo-Saxon England.“ In Aspects of Early Metallurgy, British Museum Occasional Paper 17. Hrsg. Andrew Oddy. 129–134. London: British Museum.
- Oddy, Andrew, 1981. „Gilding through the Ages.“ Gold Bulletin **14**, 75–79.
- Oddy, Andrew, 1982. „Scientific Dating of the San Marco Horses.“ MASCA Journal **2**, 45–47.
- Oddy, Andrew, 1988. „The Gilding of Roman Silver Plate.“ In Argenterie Romaine et Byzantine, Hrsg. François Baratte. 9–25. Paris: De Boccard.
- Oddy, Andrew, 1991a. „Gilding: an outline of the technological history of the plating of gold onto silver and copper in the Old World.“ Endeavour, New Series **15**, 29–33.
- Oddy, Andrew, 1991b. „Gilding of metals in Japan.“ Conservation News **45**, 37–38.
- Oddy, Andrew, 1993. „Gilding of metals in the Old World.“ In Metal Plating and Patination, Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 171–181. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Oddy, Andrew, und Nigel D. Meeks, 1978. „A Parthian Bowl: Study of the Gilding Technique.“ MASCA Journal **1**, 5–6.
- Oddy, Andrew, Timothy Giles Padley und Nigel D. Meeks, 1979. „Some Unusual Techniques of Gilding in Antiquity.“ Archaeo-Physika **10**, 230–242.
- Oddy, Andrew, Susan La Niece, John E. Curtis und Nigel D. Meeks, 1981. „Diffusion Bonding as a Method of Gilding in Antiquity.“ MASCA Journal **1**, 239–241.
- Oddy, Andrew, Susan La Niece und Neil Stratford, 1986. Romanesque Metalwork: Copper Alloys and their Decoration. London: British Museum.
- Oddy, Andrew, Michael R. Cowell, Paul T. Craddock und Duncan R. Hook, 1990. „The Gilding of Bronze Sculpture in the Classical World.“ In Small Bronze Sculpture from the Ancient World, Hrsg. Marion True und Jerry Podany. 103–124. Los Angeles: J. Paul Getty Museum.
- Oddy, Andrew, und Michael R. Cowell, 1993. „The Technology of Gilded Coin Forgeries.“ In Metallurgy in Numismatics **3**, RNS Special Publication 24. Hrsg. Marion M. Archibald und Michael R. Cowell. 199–226. London: Royal Numismatic Society.
- Ogden, Jack, 1983. „Potentials and Problems in the Scientific Study of Ancient Gold Artifacts.“ In Application of Science in Examination of Works of Art, Hrsg. Pamela A. England und Lambertus van Zelst. 72–75. Boston: Museum of Fine Arts.

- Ogden, Jack, 1993. „Aesthetic and technical considerations regarding the colour and texture of ancient metalwork.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 39–49. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Palache, Charles, Harry Berman und Clifford Frondel, 1944. Dana's System of Mineralogy, Band 1. New York: Wiley.
- Pászthory, Emmerich, 1980. „Investigations of the early electrum coins of the Alyattes type.“ In Metallurgy in Numismatics 1. RNS Special Publication 13. Hrsg. David Michael Metcalf und W. Andrew Oddy. 151–156. London: Royal Numismatic Society.
- Pászthory, Emmerich, 1985. „Stromerzeugung oder Magie – Die Analyse einer außergewöhnlichen Fundgruppe aus dem Zweistromland.“ Antike Welt **16**, 3–12.
- Pernicka, Ernst, 1990. „Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit.“ Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums **37**, 21–129.
- Pfaffenbichler, Matthias, 1992. Armourers. Medieval Craftsmen. London: British Museum.
- Picon, M., und J. Guey, 1968. „Monnaies d'argent fourrées fabriquées par trempage.“ Bulletin de la Société Française de Numismatique **23**, 318–321.
- Polak, M., J. Baram und J. Pelleg, 1983. „Auger Electron Spectroscopy Applied to the Analysis of Archaeological Artifacts.“ Archaeometry **25**, 59–67.
- Projektgruppe Plinius, Hrsg., 1993. Gold und Vergoldung bei Plinius dem Älteren. Werkhefte Naturwissenschaften 13. Tübingen: Attempto.
- Rapson, William S., 1982. „Effects of Biological Systems on Metallic Gold.“ Gold Bulletin **15**, 19–20.
- Ratka, Markus, und Peter R. Sahn, 1997. „Antike Gusstechnik in der numerischen Simulation.“ In Der betende Knabe. Original und Rekonstruktion. Hrsg. Gerhard Zimmer und Nele Hackländer. 67–80. Frankfurt: Peter Lang.
- Raub, Christoph, 1986. „Die Vergoldung in Vor- und Frühgeschichte.“ Metall **40**, 690–692 und 1029–1032.
- Raub, Christoph, 1993a. „The history of electroplating.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 284–290. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Raub, Christoph, 1993b. „How to coat objects with gold – Pliny, Leyden Papyrus X, Mappae Clavicula and Theophilus seen with a modern chemist's eyes.“ In Outils et ateliers d'orfèvres des temps anciens. Antiquités Nationales Mémoire 2. Hrsg. Christiane Eluère. 101–110. St. Germain-en-Laye: Musée des Antiquités Nationales.
- Reiff, Fritz, Frank J. Stadermann und Matthias Bartels, 1997. „Fälschungen in der Antike.“ GIT Labor-Fachzeitschrift **41**, 138–142.
- Rolfe, Colin, und William Hume-Rothery, 1967. „The Constitution of Alloys of Gold and Mercury.“ Journal of the Less-Common Metals **13**, 1–10.
- Scott, David A., 1986. „Gold and silver alloy coatings over copper: an examination of some artefacts from Ecuador and Colombia.“ Archaeometry **28**, 33–50.
- Shalev, Sarel, 1993. „The earliest gold artifacts in the southern Levant: reconstruction of the manufacturing process.“ In Outils et ateliers d'orfèvres des temps anciens. Antiquités Nationales Mémoire 2. Hrsg. Christiane Eluère. 9–12. St. Germain-en-Laye: Musée des Antiquités Nationales.
- Sommer, D., K. Ohls und K. H. Koch, 1990. „Ancient Arabian silver coins – surface analysis by SNMS.“ Fresenius Journal of Analytical Chemistry **338** 127–132.
- Stenbeck, Sten, 1933. „Röntgenanalyse der Legierungen von Quecksilber mit Silber, Gold und Zinn.“ Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **214**, 16–26.
- Swann, Charles P., 1995. „Review of the recent application of the Nuclear Microprobe to art and archaeology.“ Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **104**, 576–583.
- Thompson, Homer A., 1940. „A Golden Nike from the Athenian Agora.“ Harvard Studies in Classical Philology Supplementary Volume 1, 183–210.
- Twilley, John, 1995. „Technical Investigations of an Early 15th Century Chinese Cloisonné Offering Stand.“ In The Ceramics Cultural Heritage. Hrsg. P. Vicenzini. 161–173. Faenza: Techna.
- Untracht, Oppi, 1985. Jewelry Concepts and Technology. New York: Doubleday.
- Vittori, Ottavio, 1978. „Interpreting Pliny's gilding: archaeological implications.“ Rivista di Archeologia **2**, 71–81.
- Vittori, Ottavio, 1979. „Pliny the Elder on Gilding.“ Gold Bulletin **12**, 35–39.
- Wedepohl, Karl Hans, Hrsg., 1974. Handbook of Geochemistry, Band II/4 und II/5. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Williams, Alan R., 1977. „The Gilding of Armour.“ Gold Bulletin **10**, 115–117.
- Williams, Alan R., 1991. „The gilding of armour.“ Historical Metallurgy **25**, 86.
- Williams, Dyfri, und Jack Ogden, 1994. Greek Gold. London: British Museum.
- Zedelius, Volker, 1988. „Nummi Subferrati.“ Rivista Italiana di Numismatica e Scienze Affini **90**, 125–130.
- Zwicker, Ulrich, 1973. „Untersuchungen an goldplattierten keltischen und griechischen Münzen.“ Jahrbuch für Numismatik und Geldgeschichte **23**, 115–117.
- Zwicker, Ulrich, Andrew Oddy und Susan La Niece, 1993. „Roman techniques of manufacturing silver-plated coins.“ In Metal Plating and Patination. Hrsg. Susan La Niece und Paul Craddock. 223–246. Oxford: Butterworth-Heinemann.