

Untersuchungen zur Kupfer- und Frühbronzezeit Süddeutschlands

Von Siegfried Junghans, Hans Klein und Erwin Scheufele, Schorndorf

I

Die Ergebnisse typologischer, spektralanalytischer und statistischer Untersuchungen an frühen Metallgegenständen Süddeutschlands.

Von Siegfried Junghans

Im Frühjahr des Jahres 1948 schloß Anreger nachfolgender Arbeiten eine Untersuchung¹ ab, die sich u. a. zum Ziel gesetzt hatte, die frühbronzezeitlichen Formenkreise Süddeutschlands schärfer zu umreißen und ihre relative Chronologie festzulegen. Die unter ausschließlicher Anwendung typologischer Methoden und nur aus den Relationen geschlossener Funde gewonnenen Ergebnisse erlauben folgende Formenkreise (in chronologischer Reihenfolge) zusammenzufassen:

Endneolithikum	{	Altheim Frühe süddeutsche Glockenbecher wie Barbing-München ² Süddeutsche Schnurkeramik s. Anm. 3
Frühe Bronzezeit (Reinecke A 1)	{	Späte süddeutsche Glockenbecher wie Safferstetten ³ Adlerberg-Singen ⁴ , Straubing ⁵ Böhmisch-Ungarischer Import ⁶ 1. Depot Horizont aus Barrenringen und Rippenbarren ⁷

¹) Die frühbronzezeitl. Kulturen Südwestdeutschlands. Ungedr. Diss. Tübingen 1948. Ergebnisse von Museumsreisen sowie Neufunde bis 1951 sind in obenstehender Tabelle mitverwertet.

²) Barbing Grab 3, Mus. Regensburg Inv.Nr.366; München Wolfratshausenstr., Staatsslg. München Inv.Nr.1906/580 u. 641.

³) Safferstetten, Staatsslg. München Inv.Nr.1913/366. Entsprechende Formen: Ilvesheim Grab 7, Bad. Fundber. 3, 1933, 43. — Die Auswertung des bisher untersuchten schnurkeramischen Materials ist einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

⁴) Adlerberg, G.Behrens, Bronzezeit Süddeutschlands (1916) 74 Nr.68; Singen, Germania 29, 1951, 130.

⁵) Straubing, Behrens a.a.O. 65 Nr.14 und Bayer.Vorgeschichtsbl. 17, 1948, 68ff. Zur Abgrenzung der beiden Formenkreise vgl. F. Holste, Bayer. Vorgeschichtsbl. 16, 1946 Abb.1 und W. Dehn, ebda. 18/19, 1951 Abb.3. Als weitere Kennzeichen der beiden Formenkreise können gelten für Adlerberg-Singen: Schleifennadeln mit gebogenem Schaft wie Behrens a.a.O. Taf. 4, und speziell für Adlerberg, Beinköpfe wie ebda. 73 Abb.18, 15. Für Straubing: Zierscheiben wie Straubing-Alburger Hochweg, Mus. Straubing Inv.Nr.1245.

⁶) Ösenkopfnadeln wie Behrens a.a.O. Taf. 4, 11. Ringkopfnadeln wie Germania 9, 1925, 96. Nadeln mit mehreren Endscheiben wie Behrens a.a.O. Abb. 1, 1—6. Hülsenkopfnadeln wie Straubing Grabfeld Ortler Grab 21. „Cyprische“ Schleifennadeln wie Straubing Grabfeld Jungmeier Grab 17. Vollgriffdolche wie Fundber. aus Schwaben 16, 1908, 13 (zur typologischen Gruppierung vgl. O. Uenze, Die frühbronzezeitlichen Vollgriffdolche [1938]). Dolchstäbe wie Schwäb. Mus. 8—9, 1932 Abb.1 u. 2 (zur typologischen Gruppierung vgl. S. P. O'Ríordáin, Archaeologia 86, 1936,

Mittlere Bronzezeit	{ Gräber und Einzelfunde wie Kollstein-Graben ⁸ (Siedlungen wie Arbon) ⁹ 2. Depot Horizont wie (Trassem-)Langquaid ¹⁰ Gräber und Depots wie Untermenzing-Ittenhausen und Regensburg-Oberwilflingen ¹¹
(Reinecke A 2)	
(Reinecke B) ¹²	

Um diese Ergebnisse zu stützen, wurden mit Hilfe der Spektralanalyse die Metallgegenstände der oben angeführten Formenkreise einer Materialprüfung unterzogen, durfte doch erwartet werden, daß technisch und wirtschaftlich bedingte Gemeinsamkeiten sich in den Analysen widerspiegeln würden. Diese Zielsetzung erübrigt es, den Unterschied zu Untersuchungen ähnlicher Art¹³ herauszustellen. Daß sie methodisch besondere Wege vorschrieb, ist ohne weiteres einleuchtend, denn nur eine auf breiter Basis durchgeführte Aufnahme

195ff.). Dolche wie Fundber. aus Schwaben N.F. 1, 1922, 31 und Behrens a.a.O. 73 Nr. 62. Löffel-
 äxte wie G. Kraft, Die Kultur d. Bronzezeit in Süddeutschland (1926) Taf. 4, 1. Ringhalskragen
 wie Behrens a.a.O. Taf. 3, 4. Armringe mit Spitzenden wie ebda. Taf. 5, 2. Armstulpen wie Strau-
 bing Grabfeld Jungmeier Grab 17 und Anhänger wie ebda. als Einzelfund (vgl. J. Schráníl, Die
 Vorgesch. Böhmens und Mährens [1928] Taf. 33, 42).

⁷⁾ Vgl. P. Reinecke, Schumacher-Festschr. (1930) 107ff.

⁸⁾ Kollstein, Zeitschr. f. Ethn. 39, 1907, 816, 50; Graben, Wagner, Fundstätten u. Funde
 (1911)² 76 Nr. 46.

⁹⁾ Arbon, Jahrb. d. Schweiz. Ges. f. Urgesch. 36, 1945 Abb. 2.

¹⁰⁾ Trassem, Behrens a.a.O. 19 Nr. 63; Langquaid ebda. 13 Nr. 47.

¹¹⁾ Untermenzing, Behrens a.a.O. 107 Nr. 148a; Ittenhausen, Fundber. aus Schwaben N.F.
 8, 1935, 56 Abb. 20; Oberwilflingen, Fundber. aus Schwaben N.F. 9, 1935/38 Taf. 4, 3; Regensburg,
 Germania 22, 1938 Taf. 3. Die Aufführung dieses Formenkreises dient lediglich der Abgrenzung
 zur Mittelbronzezeit hin. In die S. 79 angegebenen Prozentzahlen sind die 20 untersuchten Stücke
 dieses Kreises nicht mit eingeschlossen.

¹²⁾ Ein Vergleich obenstehender Gliederung mit den älteren Periodeneinteilungen von Rei-
 necke (Germania 8, 1924, 43 u. Mitt. d. Anthr. Ges. Wien 63, 1933, 223) und F. Holste (Bayer. Vor-
 geschichtsbl. 16, 1946, 8), [hier setzt Holste die Perioden Reinecke A 1 gleich Safferstetten, Rei-
 necke A 2 gleich Straubing, eine Auslegung, die den oben zitierten Angaben von Reinecke nicht
 entspricht. Vgl. jedoch auch Holste, Germania 23, 1939, 9 u. Marburger Studien (1938) 98ff. Zu
 der in Germania 24, 1940, 9 vertretenen historischen Ausdeutung vgl. unseren eigenen Versuch
 S. 84] zeigt als hauptsächliches Resultat unserer Arbeit die Erweiterung der Formenkreise um
 Fundkomplexe wie Kollstein-Graben-Langquaid und deren Anschluß an die süddeutsche Hügel-
 gräberbronzezeit. Merklich von dieser Gliederung weicht E. Vogt ab. (Festschr. Tschumi [1948]
 53ff.) Er bezeichnet die Straubinger Gräberfelder (A 1), von ihm „Blechgruppe“ benannt und For-
 men wie Kollstein-Arbon (A 2), „Aunjetitzer“ Gruppe genannt, als gleichzeitig und stellt fest, daß
 sich beide Formenkreise in der Schweiz regional ausschließen. Formale wie metalltechnische Unter-
 schiede führt Vogt auf weiträumige, stilistische und durch die Tracht bedingte Zusammenhänge
 zurück.

¹³⁾ Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich bei W. A. von Brunn, Prähist. Zeitschr.
 34/35, 1949/50, 257 Anm. 52. Zuletzt H. Otto—W. Witter, Handbuch der ältesten vorgesch. Metal-
 lurgie in Mitteleuropa (1952). Auf die von Witter und seinen Mitarbeitern gestellte Frage nach der
 Herkunft der mittel- und süddeutschen Erze wird daher im folgenden nicht eingegangen (vgl.
 hierzu auch Anm. 36). — Lediglich die Arbeit von R. Pittioni (Mitt. d. Prähist. Komm. Wien 5
 Nr. 4, 1949, 103ff.) „Über metallographische Untersuchungen an Bronzen aus Hallstatt, O.-Ö.“
 deckt sich in der Methode mit der unseren. Leider stand Pittioni zu wenig Analysenmaterial und
 auch dieses nur in qualitativer Auswertung zur Verfügung. Bei einer größeren Anzahl quantitativer
 und statistisch ausgewerteter Analysen hätte der von ihm eingeschlagene Weg, auch für das hall-
 stattzeitliche Gräberfeld, zu voraussichtlich eindeutigen Ergebnissen geführt.

des Materials sowohl nach Kupfer und Kupfer-Zinnlegierungen wie nach den im Material enthaltenen Spurenelementen und nur die Relationen allein vom Material her vorgenommener Gruppierungen zu den typologisch gewonnenen Ergebnissen konnten dazu berechtigen, die erforderlichen Schlüsse zu ziehen. Untersucht wurden daher in den Jahren 1950 bis 1951 für diese Arbeit 390 frühe (und 20 der Mittelbronzezeit angehörende) Metallgegenstände aus Süddeutschland, was einer Aufnahme von über 10% des bisher bekannt gewordenen Gesamtbestandes einschließlich der großen Materialdepots des Voralpenlandes und 50—90% des reinen Typenbestandes ohne diese Depots entspricht. Dabei wurde landschaftlich und innerhalb des Formenbestandes soweit als möglich Parität angestrebt¹⁴. Die Untersuchung selbst wurde spektralanalytisch von E. Scheufele durchgeführt. Die Gruppierung der Analysen nach statistischen Methoden erfolgte durch H. Klein¹⁵.

Bevor eine statistische Auswertung vorgenommen wurde, hatte sich auf Grund der spektralanalytischen Untersuchung bereits das folgende Ergebnis¹⁶ eingestellt:

Es erwiesen sich Formen wie:	Hergestellt aus	
	Kupfer ¹⁷ Stückzahl	Bronze ¹⁸ Stückzahl
a Altheim	10	—
b Glockenbecher	9	—
c Adlerberg-Singen und Straubing	128	3 ¹⁹
d Barrenringe und Rippenbarren	141	2 ²⁰
e Böhmisches-Ungarisches Import	2 ²¹	51

¹⁴) Leider war uns das Material des Städt. Mus. Mainz bis zum Abschluß dieser Untersuchung nicht zugänglich, wodurch sich für Rheinhessen eine gewisse Lücke ergibt.

¹⁵) An dieser Stelle darf ich meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. rer. nat. H. Klein und Dr. ing. E. Scheufele danken. Mein Dank gehört ferner den Herren Leitern der Denkmalämter und Museen, die mir in stets zuvorkommender Weise ihr Fundgut zur Verfügung stellten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir die Mittel zur Materialaufnahme gewährte und den Direktionen der Firmen Gebr. Junghans A.-G., Schramberg und Wieland-Werke A.-G., Ulm, die mich durch vergleichende Untersuchungen und Material unterstützten. Vorliegende Arbeit wäre undurchführbar gewesen, hätte ihr Urheber nicht auf die immer bereite Hilfe seines Vaters, Dr. ing. h. c. S. Junghans, Schorndorf, bauen können.

¹⁶) Um ein Nachprüfen des Vorgetragenen zu ermöglichen, wurden die analytischen Ergebnisse den zuständigen Museen mitgeteilt. Es sind dies die Museen von: Arbon, Augsburg, Dillingen, Donaueschingen, Freiburg, Heidelberg, Karlsruhe, Kirchheim, München, Nördlingen, Regensburg, Sigmaringen, Singen, Straubing, Stuttgart, Tübingen, Worms und Zürich.

¹⁷) Wobei die Grenze etwa bei 1,5—2% Zinn liegt, die als natürliche Beimengung in gewissen Erzen enthalten sein können.

¹⁸) Über 2% Zinn, die als zulegiert bezeichnet werden dürfen.

¹⁹) Pfriem, Singen Grab 21: Sn 2,7%. Nadel, Ostrach: Sn 2,35%. Spirale Seefeld: Sn 2,9%. Diese niederen Zinngehalte zeigen deutlich, daß die Grenze zu den Legierungen hin bewußt scharf gezogen wurde.

²⁰) Zwei Rippenbarren aus den Depots München-Luitpoldpark und Uttenweiler. Vgl. hierzu S. 81 oben.

²¹) Armstulp und „cyprische“ Schleifennadel, Straubing, Ziegelei Jungmeier Grab 17. Bei- des Stücke, die man ihrer Form nach dem älteren Abschnitt der Aunjetitzer Gräberfelder zu- schreiben möchte.

f Kollstein-Graben-Langquaid	2 ²²	41
g Untermenzing-Oberwilflingen	1 ²³	14
Gußbrocken obiger Formenkreise	6	
Summe	410	111

Nahezu ohne Ausnahme sind demnach Formen wie Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) aus unlegiertem Kupfer gefertigt, Formen wie Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) und Untermenzing-Oberwilflingen (B) aus einer Kupfer-Zinnlegierung d. h. Bronze hergestellt. Ihnen an schließen sich außerdem die als Böhmisches-Ungarisches Import bezeichneten Stücke.

Altheim und die süddeutschen Glockenbecher wie die Formenkreise von Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) erweisen sich demnach mit Ausnahme der in letzteren auftretenden böhmisch-ungarischen Importstücke als rein kupferführend. Sie repräsentieren mit einer ganz erheblichen Materialfülle damit eine süddeutsche „Kupferzeit“. Die aus Bronze hergestellten Importstücke aber leiten gegen Ende dieser „Kupferzeit“ über zu der den Formenkreis Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) umfassenden eigentlichen Früh-„Bronzezeit“ und weisen zugleich auf die „böhmisch-ungarische“ Herkunft der technischen Entwicklung zum Bronzeuß hin.

Daß von den beiden Formenkreisen Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) einerseits und Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) andererseits der erstere nur reines Kupfer, der zweite dagegen nur Bronze verarbeitete, spricht im Verein mit der Tatsache, daß es sich im ersten Fall vornehmlich um gehämmerte, im zweiten Fall vornehmlich um gegossene Stücke²⁴ handelt, allein schon für ein zeitliches Nacheinander der beiden Kreise²⁵. Die statistische Gruppierung der Analysen und die Aufteilung der Formenkreise auf die ermittelten Materialgruppen bestätigen dies weiterhin.

Bilden ließen sich auf Grund der quantitativen Analysenergebnisse vier Materialgruppen, genannt A, B, C und D^{25a}. Diese Gruppen²⁶ verteilen sich auf die süddeutschen Formenkreise und spezifischen Formen wie folgt:

²²) Zwei Nadeln aus dem Depot von Langquaid.

²³) Schwertspitze aus Depot von Bühl, W. Dehn, Germania 30, 1952, 174, bleibt in unserem Zusammenhang ohne Bedeutung.

²⁴) Im Gegensatz zu Vogt (a. a. O. Anm. 12) halten wir den Unterschied zwischen Aushämmern auf der einen und Gießen auf der anderen Seite nicht für eine gewollte technische Besonderheit, sondern für eine technische Entwicklung.

²⁵) Daß für die Schweiz entsprechende Ergebnisse zu erwarten sind, möchte Verf. auf Grund der Untersuchung von 20 schweizerischen Metallgegenständen annehmen. Sie wurden ihm dank der liebenswürdigen Vermittlung von K. Keller-Tarnuzzer und E. Vogt aus den Museen Arbon und Zürich zur Verfügung gestellt. Da mittlerweile die Aufarbeitung der Arboner Bronzen durch O. G. Vicari und O. Meyer, Arbon, begonnen hat, soll diesen Arbeiten nicht vorgegriffen werden.

^{25a}) Die in der statistischen Auswertung nach den Zinngehalten vorgenommene Unterteilung der Gruppe D in D₁ und D₂ (s. u. S. 111) kann hier unberücksichtigt bleiben.

²⁶) Zur Bildung der Analysengruppen s. die Ausführungen von H. Klein S. 103. Die Gruppen sind auf rein statistischem Wege und allein aus den Analysen ermittelt. Da sie sich weitgehend mit Formengruppen decken, ist ihre Realität erwiesen. Dies besagt jedoch nicht, daß diese Gruppen damit allen etwaig verarbeiteten Rohmaterialien Rechnung tragen müßten. Das eine

Gruppe	Alt-heim	Glocken-becher	Adler-berg Singen Strau- bing	Verz. Schei- ben u. Ruder- Nadeln	Barren- ringe	Rippen- barren	Böhm.- Ung. Imp.	Kollst. Graben- Lang- quaid	Unter- menzing Ober- wilf- lingen
A	—	—	63	11	7	—	2	—	—
B	—	—	29	3	18	—	5	—	—
C	—	1	12	—	42	24	10	—	—
D	10	8	12	1	24	28	36	44	20
Σ 410	10	9	116	15	91	52	53	44	20

Obenstehende Tabelle zeigt demnach, daß nach einem Dominieren der Gruppe D unter dem Material des Altheimer und Glockenbecher Formenkreises sich das Schwergewicht in den Formenkreisen von Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) auf die Gruppen A und B—C verlagert. Dabei gehört das Material bestimmter Formen, nämlich der verzierten Scheiben- und Rudernadeln mit wenigen Ausnahmen der Gruppe A an. Unter dem Material der Barrenringe tritt die Gruppe C hervor, während bei den Rippenbarren nahezu Parität zwischen C und D erreicht ist. Der Böhmisches-Ungarische Import schließlich gehört vornehmlich²⁷ der Gruppe D an, die in den Formenkreisen von Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) und Untermenzing-Oberwilflingen (B) vorherrschend bleibt.

Die Formenkreise von Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) und Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) unterscheiden sich demnach nicht nur im Zinngehalt der verarbeiteten Metalle, sondern auch in den von ihnen bevorzugt verarbeiteten Rohmaterialien. Dabei entspricht das Material der Formenkreise von Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) und Untermenzing-Oberwilflingen (B) dem von Altheim und der bayerischen Glockenbecher. Dies weist, wie die Verarbeitung des nämlichen Materials in den böhmisch-ungarischen Importstücken, auf die östliche Herkunftsrichtung dieser Formenkreise hin. Daß unter den Barrenringen vor allem unter den Rippenbarren die Gruppen A und B weitgehend zurücktreten, dürfte seinen Grund darin haben, daß die von uns untersuchten Stücke in der Mehrzahl den großen Depots des bayerischen Voralpenlandes entnommen sind, die, was eben wieder die Art des verarbeiteten Materials zu bestätigen scheint, der Endphase der Formenkreise von Adlerberg-

oder andere Stück kann durchaus einer von uns nicht erfaßten Materialgruppe angehören, dort nämlich, wo zu wenig Fundstücke die statistische Auswertung unsicher machen. Wir möchten daher auch vor einer schematischen Anwendung unserer Ergebnisse warnen. Allerdings liegen die S. 79 angegebenen Prozentzahlen des von uns untersuchten Fundstoffes so hoch, daß wir auch bei weiteren Aufnahmen nicht hoffen dürfen, zu sehr viel genaueren Resultaten zu gelangen. Die Ursache hierfür liegt in der geringen Menge des auf uns überkommenen Bestandes an Metallgegenständen überhaupt. Aus den angeführten Gründen wurde, um nicht zu falschen Schlüssen zu verleiten, auch auf die Anwendung des Begriffes „Erz“ verzichtet. Absichtlich sprechen wir nur von „Material“ oder „Rohmaterial“ und tragen damit allen, wenn auch wenig wahrscheinlichen Möglichkeiten eines „Umschmelzens“ verschiedener „Erze“ Rechnung.

²⁷⁾ Zwei kleine „Barrenringe“ wie Castione: R. Ulrich, Die Gräberfelder in der Umgebung von Bellinzona 2 (1914) Taf. 1, b, lassen südlichen Import vermuten. Hier könnte die Untersuchung weiterer Vollgriffdolche und ihrer schweizerischen Gegenstücke aufschlußreich werden.

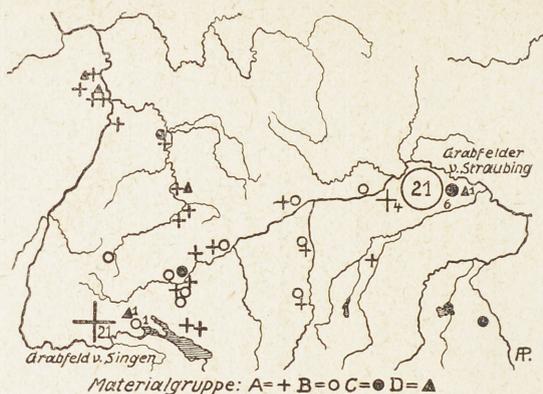


Abb. 1. Verbreitungskarte:
Formenkreis Adlerberg-Singen und Straubing.

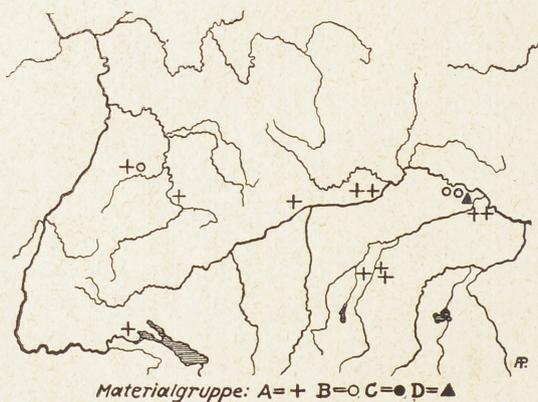


Abb. 2. Verbreitungskarte:
Verzierte Scheiben- und Rudernadeln.

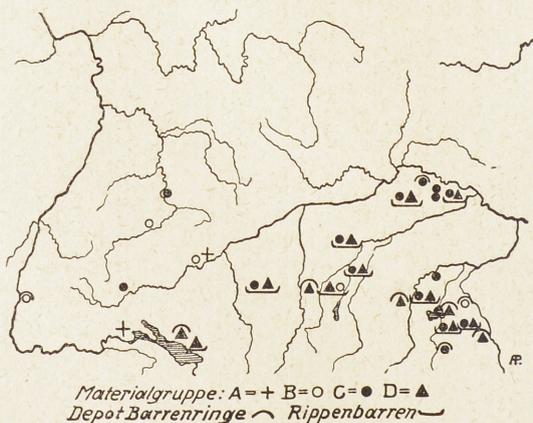


Abb. 3. Verbreitungskarte: Barrenringe.

Singen und Straubing (A 1) angehören, in der besonders auch östliches oder zumindest vorwiegend im Osten gebrauchtes Material verarbeitet wurde.

Das gewonnene Bild runden fünf Verbreitungskarten ab. *Abb. 1* zeigt die Verteilung des verarbeiteten Materials innerhalb der Formenkreise von Adlerberg-Singen und Straubing (A 1). Offenkundig ist die regionale Abgrenzung der Gruppen A und B—C, besonders gekennzeichnet durch deren gegenseitiges Verhältnis in den großen Grabfeldern von Singen und Straubing. Von der Kontaktzone beider Gruppen abgesehen zeigt sich Gruppe A auf den Westen, den Formenkreis von Adlerberg-Singen, Gruppe B—C auf den Osten, den Formenkreis von Straubing, beschränkt²⁸. Eine Ausnahme bilden die verzierten Scheiben und Rudernadeln (*Abb. 2*), die mit wenigen Ausnahmen aus westlichem Material gefertigt anscheinend in den östlichen Formenkreis exportiert wurden — aufschlußreich ist hierbei, daß das einzige der Gruppe D angehörende Stück die Nadel von Schambach ist²⁹ — so wie gewisse Rohmaterialformen, nämlich die Barrenringe, aus dem in der Spätphase der süddeutschen Kupferzeit offenbar erzeicheren Ostkreis nach dem Westen gelangten (*Abb. 3*). Sieben aus westlichem Material gefertigte Barrenringe, fünf davon allein im Grabfeld Singen, doku-

²⁸) Vgl. Anm. 5.

²⁹) Abgebildet Bayer. Vorgeschichtsbl. 16, 1942 Taf. 3, 3. 4.

mentieren jedoch auch für den Westen Süddeutschlands die Vorliebe für diese geradezu „internationale“ Rohmaterialform³⁰. *Abb. 4* schließlich zeigt, wie zu erwarten, die Unmöglichkeit einer regionalen Gruppierung des Materials der böhmisch-ungarischen Importstücke und *Abb. 5* die Dominanz einer Materialgruppe in dem sich über ganz Süddeutschland verbreitenden Formenkreis von Kollstein-Graben-Langquaid (A 2).

Bei der Schilderung unserer Untersuchung haben wir zum Vergleich stets die Terminologie von P. Reinecke mit herangezogen. Wenn wir selbst, analog dem derzeitigen Stand der Forschung, zur Kennzeichnung größerer Zeitabschnitte die Materialbeschaffenheit des Kulturgutes wählen, so geschieht dies in dem Bewußtsein der Unzulänglichkeit solcher Begriffsbildungen. Wir halten es jedoch für erforderlich, den

scharfen Bruch zwischen den dem Aeneolithikum noch eng verbundenen Formenkreisen von Adlerberg-Singen und Straubing (A 1) und den der Bronzezeit zugehörigen Formenkreisen von Kollstein-Graben-Langquaid (A 2) durch das Absetzen einer Kupferzeit von der Bronzezeit besonders zu betonen.

Diese Bezeichnungen ändern an der Richtigkeit der von Reinecke vorgenommenen Periodeneinteilung so wenig, wie die spektralanalytische Untersuchung die Gliederung des prähistorischen Fundstoffes nach geschlossenen Funden umzustößen oder zu ersetzen vermöchte. Im Gegenteil hat sie sich als eine glückliche Ergänzung der bisherigen Methoden erwiesen und selbst die, auf kupfer- und frühbronzezeitliche Formen Süddeutschlands nur begrenzten Anwendungsmöglichkeiten der reinen Typologie haben ihre Bestätigung erfahren³¹. Auch die weiträumige Gruppierung von E. Vogt wird, soweit wir sie stilistisch und trachtengeschichtlich auffassen, durch die vorgelegten Ergebnisse nicht berührt, sondern erfährt bei chronologischer Gliederung erhöhte Bedeutung.

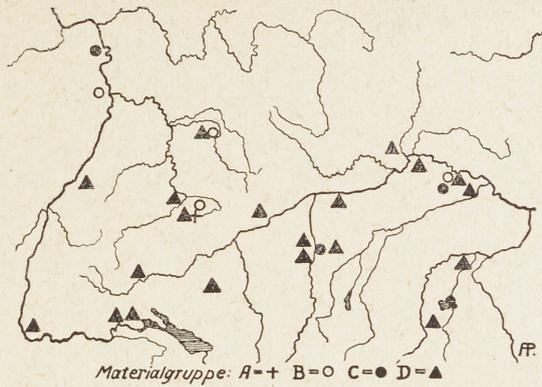


Abb. 4. Verbreitungskarte:
Böhmisch-Ungarische Importstücke.

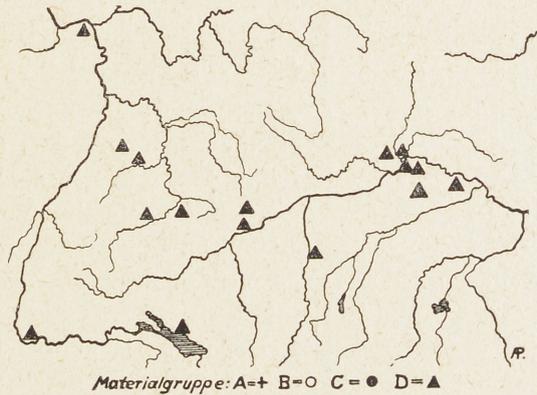


Abb. 5. Verbreitungskarte:
Formenkreis Kollstein-Graben-Langquaid.

³⁰) Vgl. u. a. C. F. A. Schaeffer, *Ugaritica* 2 (1949) 49ff.

³¹) Vgl. Kraft a. a. O.

Wenn wir hier darauf verzichten, vielen durch die vorliegende Untersuchung aufgeworfenen Fragen im einzelnen nachzugehen und wenn wir uns auf die relativ-chronologische und regionale Gliederung des süddeutschen Fundstoffes beschränken, so deshalb, um die uns am wichtigsten erscheinenden Ergebnisse dieser Arbeit deutlicher hervortreten zu lassen. Abschließend sei versucht, diese Ergebnisse schematisch darzustellen und historisch zu deuten.

Versuch einer schematischen Darstellung:

Aeneolithikum	}	<p>Altheim, z. B. <i>Abb. 6, 1–3</i>. Metallgegenstände aus Kupfer gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p> <p>Frühe süddeutsche Glockenbecher, z. B. <i>Abb. 6, 4–5</i>, wie Barbing München</p> <p>Süddeutsche Schnurkeramik s. Anm. 3.</p> <p>Späte süddeutsche Glockenbecher, z. B. <i>Abb. 6, 6</i>, wie Saffertetten. Metallgegenstände aus Kupfer gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p>
Süddeutsche Kupferzeit (Reinecke A 1)	}	<p>Adlerberg-Singen, z. B. <i>Abb. 6, 13–16</i> u. <i>18–26</i>. Metallgegenstände aus Kupfer gefertigt. Vorwiegend westl. Material</p> <p>Straubing, z. B. <i>Abb. 6, 7–12</i> u. <i>17–26</i>. Metallgegenstände aus Kupfer gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p> <p>Böhmisch-Ungarischer Import, z. B. <i>Abb. 7, 1–19</i>. Metallgegenstände aus Bronze gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p> <p>1. Depot Horizont aus Barrenringen und Rippenbarren, z. B. <i>Abb. 6, 19</i> u. <i>26</i>. Kupfer. Vorwiegend östl. Material</p>
Süddeutsche Frühbronzezeit (Reinecke A 2)	}	<p>Gräber und Einzelfunde wie Kollstein-Graben, z. B. <i>Abb. 8, 1–7</i>, Siedlungen (wie Arbon) endend mit</p> <p>2. Depot Horizont wie Trassem-Languaid. Metallgegenstände aus Bronze gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p>
Frühe Mittelbronzezeit (Reinecke B)	}	<p>Mit Gräbern und Depots wie Untermenzing-Ittenhausen und Regensburg-Oberwilflingen, z. B. <i>Abb. 8, 8–13</i>, beginnend</p> <p>Metallgegenstände aus Bronze gefertigt. Vorwiegend östl. Material</p>

Versuch einer historischen Deutung:

Wohl im Verlaufe der großen Völkerbewegungen zu Beginn des 2. vorchristlichen Jahrtausend dringen westeuropäische Gruppen in Süddeutschland und den böhmisch-ungarischen Raum ein³². Die in diesem und in den Südostalpen gelegenen Erzgruben³³ gehen in ihren Besitz über und deren vorherige

³²) Vgl. J. E. Forssander, *Der ostskandinavische Norden während der ältesten Metallzeit Europas* (1936) und Meddelanden Lund 1939. Besonders die ebda. 38ff. getroffenen Feststellungen lassen die Notwendigkeit metallkundlicher Untersuchungen deutlich werden.

³³) Vgl. zuletzt M. Hell, *Wiener Prähist. Zeitschr.* 30, 1943, 55ff.

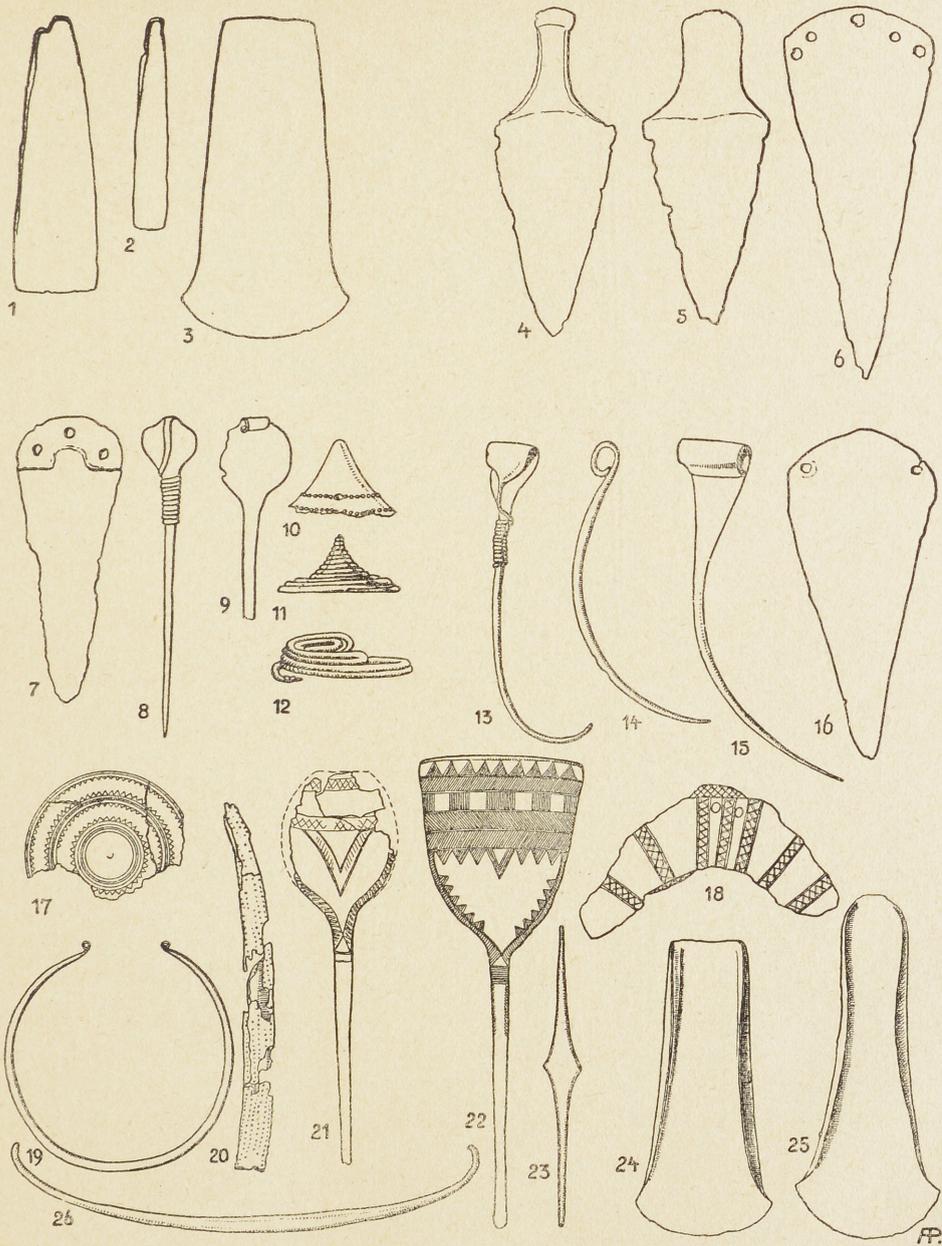


Abb. 6. Aeneolithikum (1-6) und süddeutsche Kupferzeit (7-26).

Material: Kupfer, westlicher (Adlerberg-Singen) und östlicher Herkunft
(Altheim, Glockenbecher, Straubing).

FO. 1-3 Goldberg. 4 Barbing. 5 München. 6 Safferstetten. 7 Straubing. 8 Horkheim. 9 Schwörzkirch.
10 Honau. 11-12 Straubing. 13 Nordheim. 14 Weinsheim. 15 Westhofen. 16 Adlerberg Worms.
17 Straubing. 18 München. 19 Schwörzkirch. 20-21 Cannstatt. 22 Heroldingen. 23 Honsolgen.
24 Eriskirch. 25 Rottweil. 26 Uttenweiler.

1-16. 18. 20-25 M. 1:2; 17. 19. 26 M 1:4.

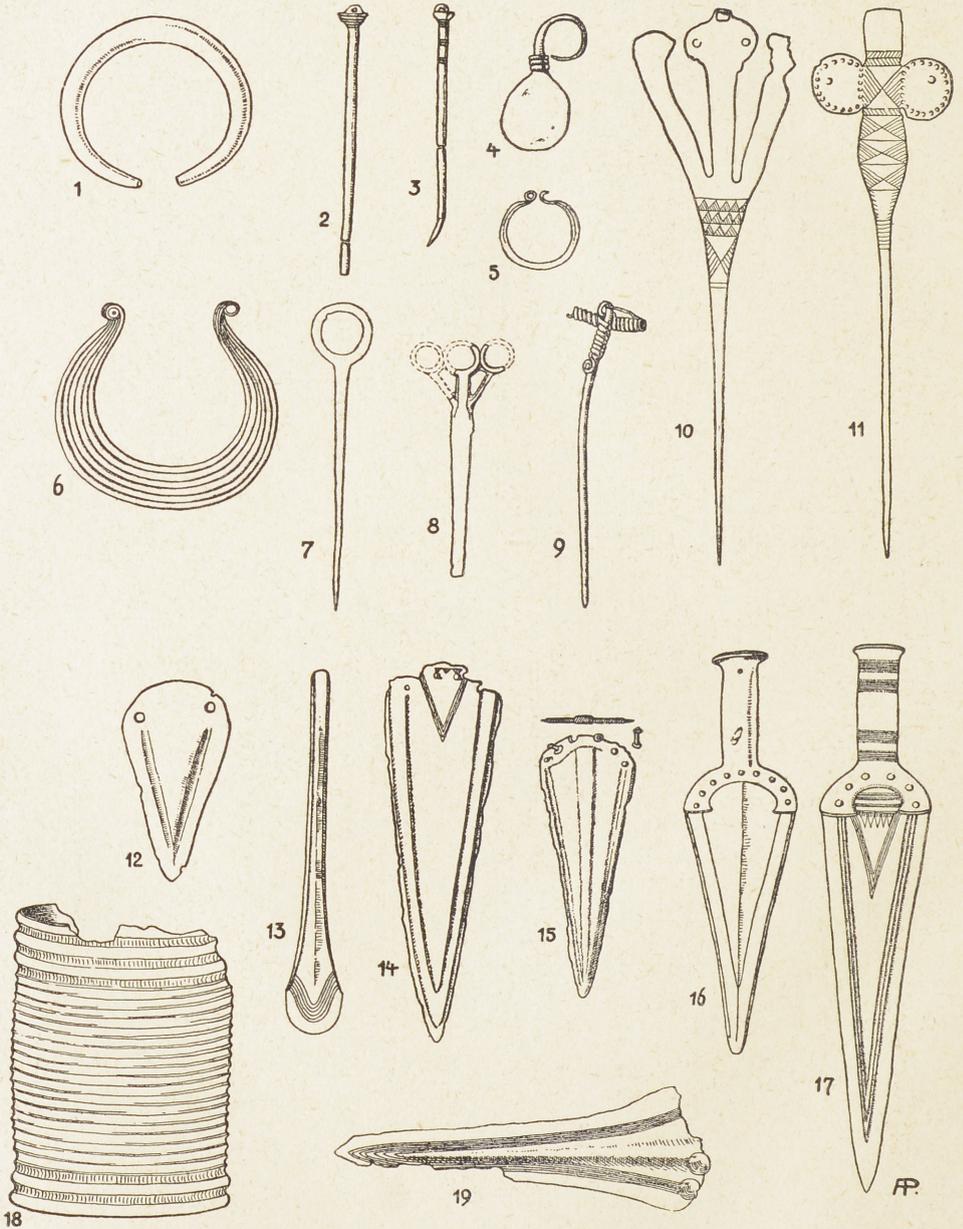


Abb. 7. Böhmisches-Ungarisches Import in der Spätphase der süddeutschen Kupferzeit.

Material: Bronze östlicher Herkunft.

FO. 1-4 Straubing. 5 Honau. 6 Schussenried. 7 Goldburghausen. 8 Ludwigstal. 9 Ronsolden. 10-11 Haberskirch. 12 Albsheim. 13 Scharnhausen. 14 Hepsisau. 15 Rottenburg. 16 Hameln.

17 Döttingen. 18 Weil. 19 Ludwigsmoos.

1-5. 7-12 M. 1:2; 6. 13-19 M. 1:4.

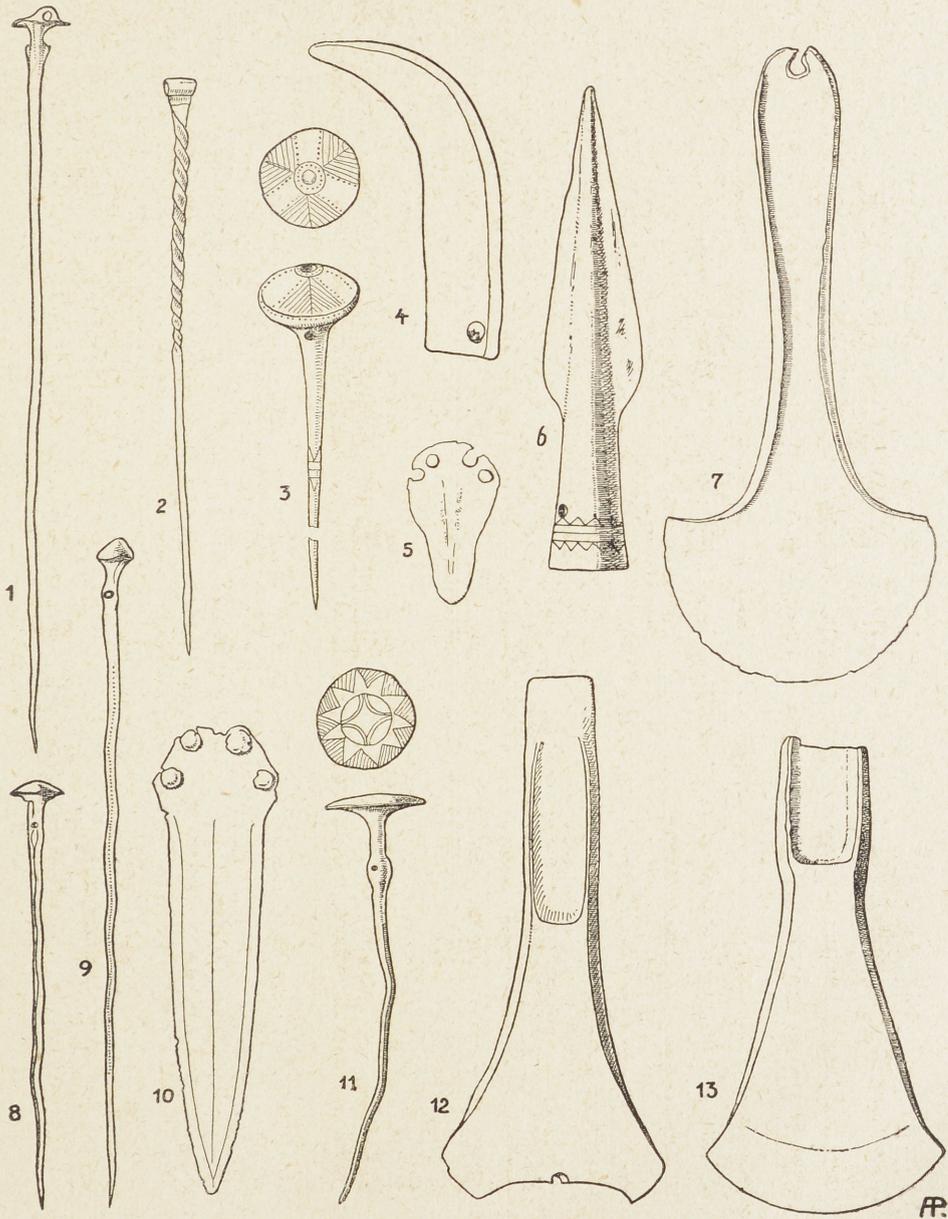


Abb. 8. Süddeutsche Frühbronzezeit (1–7) und frühe Mittelbronzezeit (8–13).

Material: Bronze östlicher Herkunft.

FO. 1–2 Bodensee (wie Arbon). 3 Graben. 4 Friedberg. 5 Arbon. 6 Langquaid. 7 Goldberg.
8–10 Ittenhausen. 11 Untermenzing. 12–13 Oberwilflingen.

M. 1:2.

Eigner, Angehörige einer ihren Kulturgütern nach endsteinzeitlichen Bevölkerung, verschmelzen mit den Eingedrungenen zu neuen ethnischen Einheiten³⁴.

Diese erschließen sich, nach einem ersten Aufblühen Kupfer verarbeitender Werkstätten in Böhmen und Ungarn, weitere möglicherweise im Schwarzwald sowie in Ost und Westalpen³⁵ gelegene Erzvorkommen, und die nun einsetzende Differenzierung des aus diesen Erzen hergestellten Formenbestandes wird auf der wechselseitigen Wirkung von Raum und Wirtschaft und der Formierung neuer politischer Verbände beruhen. Jedenfalls lassen sich von nun an³⁶ in Süddeutschland zwei Formenkreise, ein östlicher und ein westlicher, feststellen, die der Ostrand der Schwäbischen Hochebene und der Südrand des Schwäbisch-Fränkischen Jura trennt. Dieselbe Grenze tritt auch in der Verteilung des zur Herstellung der Metallgegenstände verwandten Materials in Erscheinung. Hierbei scheint der östliche Formenkreis der an Erzen reichere gewesen zu sein, wie sich aus dem gelegentlichen Vorkommen seiner Rohmaterialien bis zum Rhein schließen läßt, während der westliche, wohl in Anlehnung an traditionsgebundene keramische Zierelemente, reich dekorierte Metallgegenstände nach dem Osten exportiert.

Handelsweg dieser Güter ist das Donautal, dem folgend auch die ersten Kupfer-Zinnlegierungen nach Süddeutschland gelangen. Dies offenbar von Ungarn und Böhmen aus, wo anscheinend die von Kleinasien und Südosteuropa überkommene Fertigkeit im Bronzeuß weiterentwickelt wurde³⁷.

Das gewaltsame Ende dieser beiden kupferführenden Formenkreise Süddeutschlands erweisen neben der großen Zahl ihrer im Voralpenland aufgefundenen Rohmaterialdepots auch das plötzliche Vorkommen neuer Formen, die Verarbeitung anderer Rohmaterialien und die nahezu ausschließliche Verwendung von Kupfer-Zinnlegierungen im Guß. Daß unter den verarbeiteten Materialien von nun an dieselben wie in den böhmisch-ungarischen Importstücken dominieren, mag außerdem ein Hinweis auf die süd-östliche Herkunft der Urheber dieser

³⁴) Vgl. hierzu auch J. A. v. Trauwitz-Hellwig, Die Epoche der liegenden Hocker („Glockenbecher“ und „Bronze A-Kulturstufe“) in Bayern südlich der Donau in ihrer anthropologischen und prähistorischen Bedeutung. Diss. München 1922.

³⁵) Vgl. Anm. I.

³⁶) Und dies trotz großer, weitgehend technisch bedingter Gemeinsamkeiten, die sich bis Ungarn verfolgen lassen (vgl. u. a. A. Mozsolics, Der frühbronzezeitliche Friedhof von Kisapostag [1942]).

³⁷) Vgl. Schaeffer, Stratigraphie comparée et chronologie de l'Asie Occidentale (1948) 564. Um die Bedeutung der mitteldeutschen Erzvorkommen zu klären, wäre eine typologische Aufarbeitung der geschlossenen Funde dieses Raumes wünschenswert. Sie müßte bei zunächst rein statistischer Auswertung der Analysen von W. Winkler und H. Otto zu deutlicheren Ergebnissen führen als der von Witter und seinen Mitarbeitern (vgl. oben Anm. 13) eingeschlagene Weg, lagerstättenkundliche und metalltechnische Gegebenheiten zur Gruppierung der gewonnenen Analysen zu verwenden und hieraus relativ-chronologische und die Herkunft der Stücke betr. Schlüsse zu ziehen.

Diese Feststellungen schmälern in keiner Weise das außerordentliche Verdienst von Witter und seinen Mitarbeitern, unter denen vor allem Otto immer wieder auf die Notwendigkeit einer engeren Zusammenarbeit zwischen den an solchen Untersuchungen beteiligten Disziplinen hingewiesen hat. Wenn sie vorgetragen werden, geschieht dies lediglich in der Hoffnung, die große Zahl der mitteldeutschen Analysen unter diesen Gesichtspunkten ausgewertet zu sehen, um damit einerseits den Kreis um das in der Frühbronzezeit doch offenbar eine besondere Rolle spielende böhmische Gebiet enger zu schließen und andererseits die Brücke zu Nordwesteuropa, besonders jedoch zu den britischen Inseln zu schlagen (vgl. hierzu auch Anm. 32).

Veränderungen sein. Ihr Vordringen nach dem Westen scheint sich in mehreren Wellen vollzogen zu haben, wie aus einer größeren Anzahl chronologisch zu trennender Depots hervorgeht.

Mit ihrem ersten Auftreten setzt in Süddeutschland die volle Bronzezeit ein und der gleichzeitige Wechsel im Bestattungsbrauch wie die Erschließung neuer Siedlungsräume verdeutlichen die nachhaltige Wirkung jenes doch recht gut faßbaren historischen Vorganges.

Sollte die vorliegende Arbeit gezeigt haben, daß die spektralanalytisch-statistische Untersuchung prähistorischer Metallgegenstände Relationen zwischen Rohmaterial und fertiger Form sichtbar werden läßt, die für Fragen relativ-chronologischer, technischer und — zumindest auch wirtschaftsgeschichtlicher Art einige Aufschlüsse zu geben vermögen, so muß abschließend nochmals eindringlich darauf hingewiesen werden, daß derartige Untersuchungen nur dann die in sie gesetzten Erwartungen erfüllen werden, wenn ihnen eine Aufarbeitung des Fundstoffes durch den Prähistoriker vorausgegangen ist, die zugleich den Ansatz der spektralanalytisch-statistischen Untersuchung bedingt. Die Möglichkeiten und Grenzen der spektralanalytischen und statistischen Auswertungsverfahren zu kennen, ist für den Prähistoriker hierbei allerdings eine unerläßliche Voraussetzung. Ihm dies Kennenlernen zu erleichtern, ist mit das Ziel der nachfolgenden Arbeiten³⁸.

II

Quantitative Spektralanalyse vorgeschichtlicher Funde aus Kupfer und Kupferlegierungen

Von Erwin Scheufele

Das Verfahren

Innerhalb der eingangs geschilderten Untersuchung vorgeschichtlicher Funde war die Aufgabe gestellt, eine möglichst große Anzahl von Fundstücken zu analysieren und dabei nicht nur eine genügend genaue quantitative Analyse zu liefern, sondern auch, und darauf wurde besonderer Wert gelegt, die Spurenelemente weitgehend zu erfassen. Hier bot sich als Untersuchungsverfahren die Spektralanalyse an.

Die Möglichkeit, quantitative Spektralanalysen durchführen zu können, ist durch die Tatsache gegeben, daß die Intensität einer Spektrallinie bei einer bestimmten Entladungsart von der Konzentration des Elementes abhängt¹.

³⁸) Die vorliegenden drei Arbeiten wurden im Frühjahr 1951 abgeschlossen. Die Ergebnisse seither durchgeführter eigener Untersuchungen sind nicht mehr berücksichtigt. Sie sind Arbeiten vorbehalten, die sich vornehmlich mit Fragenkomplexen des Aeneolithikums befassen und deren Resultate in Zusammenarbeit mit E. Sangmeister, Marburg, gewonnen wurden.

¹) W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse 1 (1930). — W. Gerlach u. W. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse 2 (1933). — W. Gerlach u. E. Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse 3 (1936). — Seith-Ruthhardt, Chemische Spektralanalyse (1949). — H. Moritz, Spektrochemische Betriebsanalyse (1946). — G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse in physikalischen Methoden der analyt. Chemie 1 (1933). — H. Kayser u. R. Ritschel, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente (1939).

Gegenüber der chemischen Analyse hat die Spektralanalyse eine Reihe von Vorteilen, die gerade auch bei ihrer Anwendung auf vorgeschichtliche Untersuchungen zur Geltung kommen. Im Vergleich zur chemischen Analyse ist der Materialbedarf sehr gering. Während zur vollständigen chemischen Analyse immer mit einer Probenmenge von etwa 20 g gerechnet werden muß, wurden bei dem im folgenden beschriebenen Analysenverfahren Proben von nur 0,04 g verwendet. Ein weiterer großer Vorteil der Spektralanalyse ist, daß bei Anwendung geeigneter Anregungsbedingungen aus einer einzigen Aufnahme eines Spektrums sämtliche in der Probe enthaltenen Elemente festgestellt werden können, wenn deren Konzentration nicht zu gering ist. Aber auch im Punkte der Nachweisempfindlichkeit ist die Spektralanalyse der chemischen Analyse überlegen. Nicht zuletzt ist die photographische Aufnahme eines Spektrums ein Dokument, das in Zweifelsfällen immer wieder herangezogen werden kann.

Allerdings lassen sich auch bei der Spektralanalyse die beiden eingangs gestellten Aufgaben, nämlich eine genügend genaue quantitative Analyse mit weitgehender Erfassung der Spurenelemente, nicht ohne weiteres vereinbaren. Da jedoch von vornherein feststand, daß statistisch untersucht werden sollte, ob sich aus einer Vielzahl von Analysen einzelne Gruppen herauschälen ließen, die in sich in bezug auf die vorkommenden Legierungsbestandteile bzw. natürlichen Verunreinigungen einheitlich sind, wurde nach verschiedenen Versuchen ein Verfahren gewählt, das die Vorteile der Funkenanregung mit denen der Bogenanregung verbindet und dabei genügend genaue Ergebnisse zeitigt. Bevor aber die näheren Einzelheiten des Verfahrens beschrieben werden, soll auf frühere Arbeiten über dieses Thema hingewiesen werden.

Die Anregung, die Spektralanalyse in größerem Umfang zur Untersuchung vorgeschichtlicher Funde zu benutzen, gab zuerst W. Witter², der sich große Verdienste um die Erforschung der frühesten Metalltechnik erworben hat. J. E. R. Winkler³ arbeitete daraufhin ein Verfahren aus, mit dem er und später dann H. Otto⁴ über etwa 1500 vorgeschichtliche Gegenstände aus Kupfer und Kupferlegierungen untersucht haben. Winkler fertigte sich 2 kleine Spänchelektroden an, zwischen denen er den elektrischen Hochspannungsfunken zur Anregung der Lichtemission überspringen ließ. Die Auswertung der erhaltenen Spektren führte er nach der Methode der homologen Linienpaare aus. Unter homologen Linienpaaren versteht man je eine Linie der Grundsubstanz, in diesem Falle also Kupfer, und eine Linie des Zusatzelementes, also z. B. Zinn, die bei einer bestimmten Konzentration intensitätsgleich sind. Von Einfluß auf die relative Intensität dieser Linienpaare sind die elektrischen Entladungsbedingungen, die auf ihre Konstanz mittels des Fixierungspaares geprüft werden. Das Fixierungspaar besteht aus je einer Bogen- und einer Funkenlinie der Grundsubstanz, die intensitätsgleich sein müssen. Zur Aufstellung der homologen Linienpaare wird eine Reihe Legierungen der Grundsubstanz mit steigenden Konzentrationen des Zusatzelementes hergestellt. Die Aufstellung dieser

²) S. u. a. Nova Acta Leopoldina 12, 1943.

³) Veröffentl. Halle 7, 1935.

⁴) Spektrochimica Acta 1 (1940) 381; Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa (1952).

Linienpaare erfordert einen großen Aufwand an Material und Zeit. Den Intensitätsvergleich der Spektrallinien führte Winkler visuell mit einem Meßmikroskop durch, da ihm kein Fotometer zur Verfügung stand.

M. van Doorselaer⁵ veröffentlichte im Jahre 1950 eine Arbeit zur Spektralanalyse vorgeschichtlicher Bronzen. Er benützt keine festen Elektroden, sondern löst die Proben in einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure auf und läßt die Lösung in einer spektralreinen Kohle eintrocknen; als Gegenelektrode verwendet er ebenfalls eine spektralreine Kohle. Zur Eichung des Verfahrens dienen ihm synthetisch hergestellte Eichlösungen. Die Messung der Intensität der Linien geschieht mit dem Fotometer. Bei diesem Verfahren ist sehr sorgfältig darauf zu achten, daß die Auflösung der Proben vollständig ist und keine Niederschläge zurückbleiben, was insbesondere bei Zinn und Blei möglich ist. Würden Niederschläge zurückbleiben, dann würden deren Bestandteile bei der Analyse fehlen. Einen weiteren Nachteil hat diese Methode, und zwar den, daß einmal für die Aufnahme eines Spektrums eine Doppelbelichtung vorgenommen werden muß, da die Kohle nicht genügend Lösung absorbiert, um eine genügende Schwärzung der Spektrallinien zu erzeugen. Zum anderen werden für die Bestimmung der Haupt- bzw. Nebenelemente zwei verschiedene Anregungsarten benützt. Es kann also eine vollständige Analyse erst durch die Auswertung zweier Spektren erhalten werden, wodurch die Analysendauer wesentlich vergrößert wird. Demgegenüber liefert das im folgenden beschriebene Verfahren eine vollständige Analyse mit ausreichender Genauigkeit aus einem einzigen Spektrum in wesentlich geringerer Zeit.

Die verwendeten Geräte

Der Spektrograph: Die Spektren wurden mit dem Universalspektrographen (Spektrograph für Chemiker) von Zeiß mit Quarzoptik aufgenommen. Die Spaltbreite wurde auf 0,015 mm eingestellt und vor dem Spalt ein Dreistufenfilter angebracht mit den Durchlässigkeiten von 10%, 50% und 100%. Das Arbeiten mit dem Dreistufenfilter hat den Vorteil, daß bei den vorkommenden stark unterschiedlichen Konzentrationen die Schwärzung eines Teiles einer Spektrallinie immer im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der photographischen Platte lag. Die Zwischenabbildung wurde auf einer mittleren Wellenlänge von 2800 Å eingestellt und die Zwischenblende voll geöffnet. Das Plattenformat dieses Spektrographen ist 13 : 18 cm und hat den Vorzug, daß außer den Eichlegierungen die Spektren von annähernd 30 Proben aufgenommen werden können.

Die Anregung: Zur Verdampfung der Probe und zur Anregung des Dampfes zum Leuchten wurde der Funkenerzeuger nach Feußner Modell 2 benutzt. Für die quantitative Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen wird zwar meist der Abreißbogen nach Pfeilsticker empfohlen, es zeigte sich aber, daß mit dem Feußner-Funkenerzeuger gute Ergebnisse erzielt werden können; auch hat G. Maaßen⁶ bei der spektralanalytischen Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink in Kupferlegierungen mit dieser Anregungsart gute Erfahrungen ge-

⁵) Verhandelingen van de Koninklijke Vlaamse Acad. voor Wetenschappen 12, 1950 Nr. 35.

⁶) Erzmetall 1949, 103.

macht. Die besten Entladungsbedingungen wurden bei gesteuerter Entladung mit der Trafostufe 4 (12 KV_{eff.}) mit einer Kapazität von 6500 pF und einer Selbstinduktion von 0,8 m Hy erzielt.

Die Elektrodenform: Aus der zu untersuchenden Probe wurde, wie noch beschrieben wird, ein Kügelchen von etwa 2 mm \varnothing hergestellt. Dieses Kügelchen wurde in eine kleine Mulde einer spektralreinen Kohle (Hersteller: Gebr. Ruhstrat, Göttingen) von 5 mm \varnothing gelegt, die als untere Elektrode diente. Als obere Elektrode wurde ebenfalls eine spektralreine Kohle desselben Durchmessers verwendet. Diese Elektrode erhielt eine leicht abgerundete Spitze. Der Abstand zwischen Kügelchen und oberer Elektrode betrug 2 mm.

Das Auswerten der Aufnahmen: Die rein qualitative Durchmusterung der Aufnahmen auf die in den Proben vorhandenen Elemente wurde mit dem Spektrenprojektor von Fueß durchgeführt, während zur quantitativen Auswertung das Schnellfotometer von Zeiß benützt wurde.

Die Herstellung der Proben

Da die Fundstücke fast immer mit einer starken Patinaschicht überzogen und teilweise sogar bis in den Kern hinein durchoxydiert sind, muß man bei der Entnahme der Proben sehr vorsichtig sein. Wie stark die Oxydation der Fundstücke sein kann, zeigt die metallographische Untersuchung eines äußerlich gesunden Rippenbarrens. In den *Taf. 1, 1–3* sind in 100-facher Vergrößerung Schliffbilder über den Querschnitt dieses Rippenbarrens wiedergegeben. Die *Taf. 1, 1* zeigt im Mikrobild die Randzone, die verhältnismäßig wenig oxydiert ist. Die *Taf. 1, 2* und *3* geben Stellen aus dem Innern des Stückes wieder, wobei bei *Taf. 1, 2* eine gesunde, bei *Taf. 1, 3* eine stark mit Oxyden und Schlacken durchsetzte Stelle zu sehen ist. Die Oxydation der Randzone ist sicher durch Reaktionen in der Erde entstanden, der starke Oxyd- und Schlackeneinschluß im Kern ist jedoch auf das Schmelzverfahren zurückzuführen. Für eine quantitative Analyse ist selbstverständlich nur Probematerial verwendbar, das nicht oxydiert ist.

Manche Fundstücke sind nun restlos durchoxydiert, derartige Stücke kommen für eine quantitative Analyse nicht mehr in Betracht, da, wie W. Geilmann⁷ festgestellt hat, bei Bronzen durch die Reaktionen mit den Bestandteilen der Erde das Kupfer fortgeführt wird, so daß schließlich Zinnoxid in Form des Gegenstandes zurückbleibt. Wenn auch der Prozeß meist nicht so weit fortgeschritten ist, so ist es doch klar, daß derartige Stücke eine von der ursprünglichen vollkommen abweichende Zusammensetzung haben. Auch der Versuch, solche Stücke durch Reduktion z. B. im Wasserstoffstrom auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung zu bringen, ist deshalb aussichtslos. Von einem Fund, von dem keine reinmetallischen Späne entnommen werden können, kann also höchstens noch eine qualitative Analyse gemacht werden.

Zur Herstellung der Proben wurde mit einem Bohrer von 2 mm \varnothing an einer geeigneten Stelle des Gegenstandes, die vorher von der Patina gesäubert worden war, ein kleines Loch gebohrt, gerade so tief, daß die anfallenden Späne

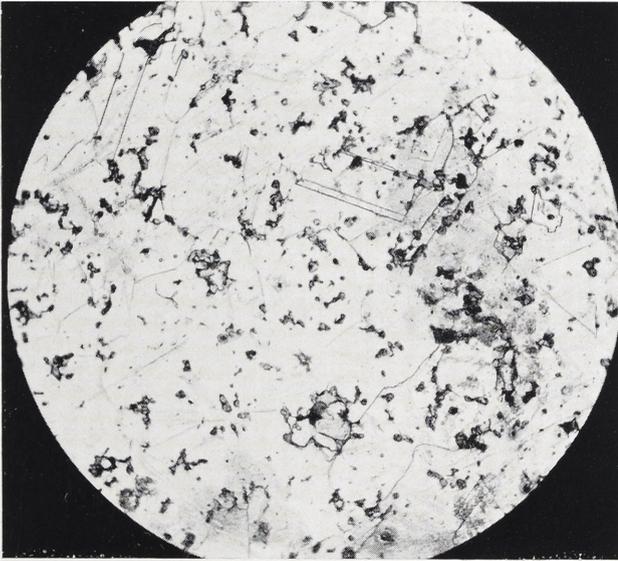
⁷) Naturwissenschaften 37, 1950, 121ff.



Schliffbilder eines Rippenbarrens aus dem Depot von Uttenweiler, Württ. Landesmus. Stuttgart.
M. 100:1.

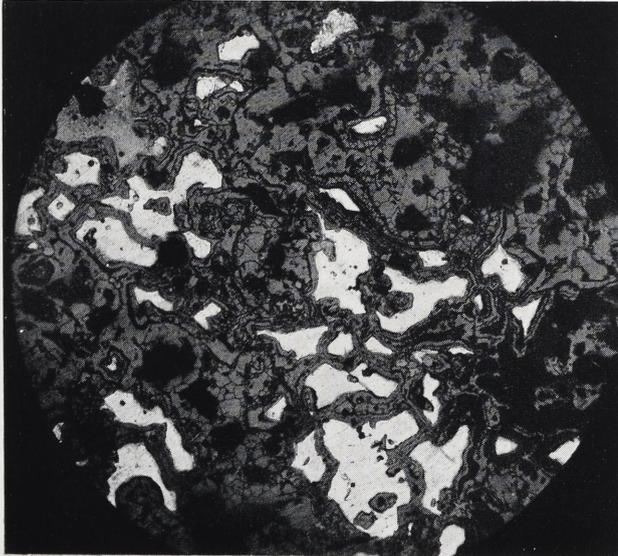
1

Randzone
leicht oxydiert



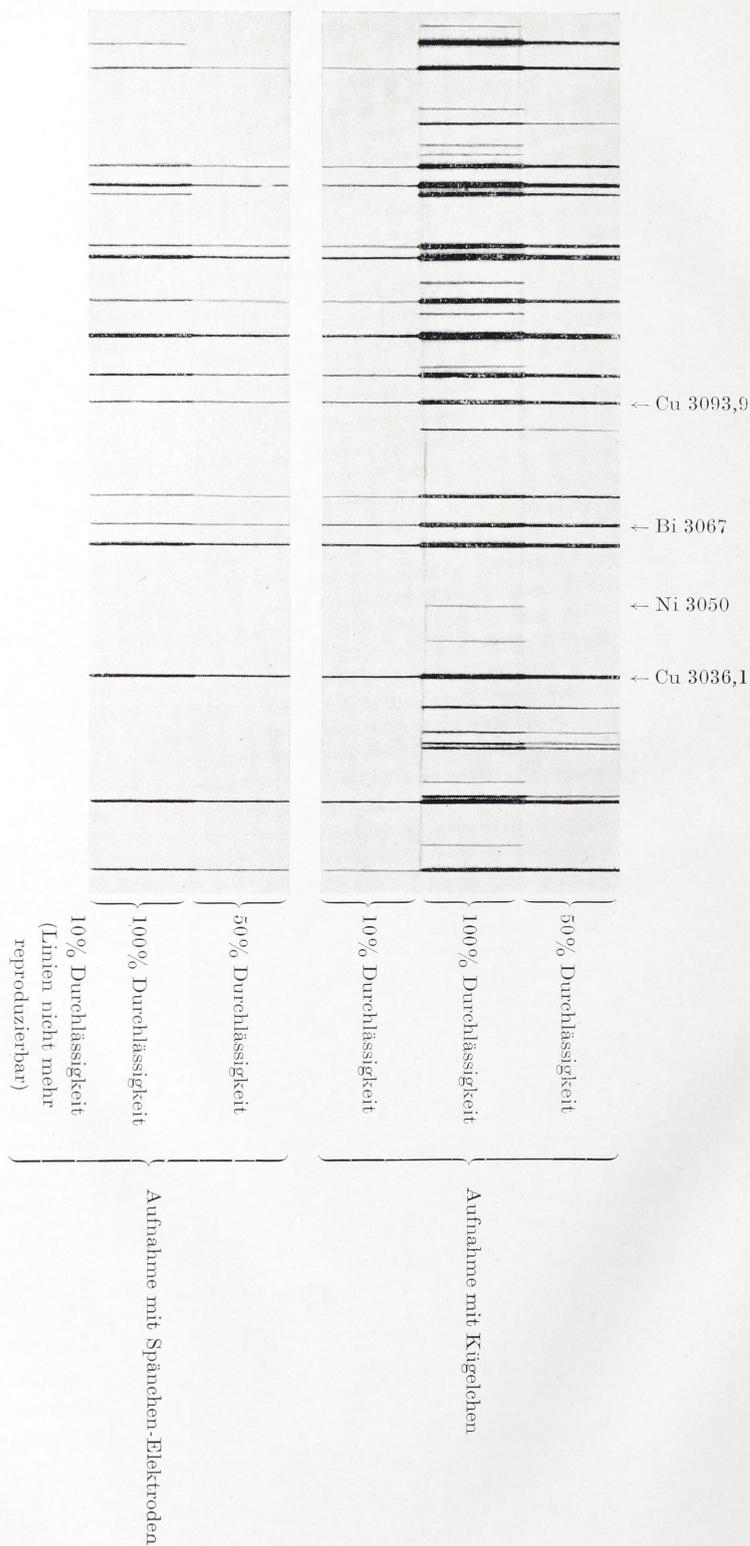
2

Kernzone



3

Kernzone
stark mit Oxyd
und Schlacke durchsetzt



Vergleich der Linienintensitäten bei Kügelchen- bzw. Spänchen-Elektroden in der Spektralaufnahme. Wiedergabe der Spektralaufnahme. M. 13:1.

das Gewicht von 0,04 g hatten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Späne mittels eines kleinen Magneten von den Eisenverunreinigungen zu säubern, die ev. durch Abrieb des Bohrers entstanden sein können. In ähnlicher Weise wie Winkler dies getan hat, wurden die Späne in die 2 mm weite und 8 mm tiefe Bohrung einer Spektralkohle von 5 mm \varnothing eingefüllt und die Bohrung dann gut mit pulverisierter Spektralkohle verstopft. Diese als Schmelztiigel dienende Kohle wurde mittels des elektrischen Lichtbogens erhitzt. Um eine zu starke Erwärmung der Probe und eine teilweise Verdampfung leichter flüchtiger Bestandteile zu vermeiden, wurde der Lichtbogen so geführt, daß er die Kohle etwas unterhalb des Bereiches, in dem sich die Probe befand, traf. Die Stromstärke wurde auf 6 Amp. eingestellt. Nach etwa 40 sec. waren die Späne zu einem kleinen Kügelchen von etwa 2 mm \varnothing zusammengeschmolzen. Um für die Verdampfung der Proben bei der Leuchtanregung immer gleiche Voraussetzungen zu haben, ist es notwendig, daß die Probekügelchen dieselbe Größe haben. Deshalb wurden immer genau abgewogene 0,04 g Späne zur Herstellung der Kügelchen benutzt. Wie durch Versuche und vergleichende chemische Analysen festgestellt wurde, ist bei diesem Schmelzvorgang kein Verlust an leichten flüchtigen Bestandteilen eingetreten.

Die Eichproben

Zur Durchführung der quantitativen Analysen sind eine Reihe von Eichproben notwendig. Es sind dies synthetisch hergestellte Kupferlegierungen genau bekannter Zusammensetzung, die die in Frage kommenden Elemente in den Konzentrationsbereichen enthalten, die in den zu untersuchenden Proben zu erwarten sind. Um den etwa in Frage kommenden Einfluß „3. Bestandteile“ zu begegnen, enthält jede Eichlegierung sämtliche Elemente, die auch in Fundstücken vorkommen. Aus den in Form von Spänen vorliegenden Eichlegierungen wurden auf dieselbe Art und Weise Kügelchen hergestellt, wie dies für die zu untersuchenden Proben beschrieben wurde.

Die Anregung

Wie zu Beginn schon erwähnt, war das Bestreben vorhanden, Anregungsbedingungen zu schaffen, die neben einer ausreichenden Genauigkeit der Analyse auch eine hohe Nachweisempfindlichkeit für Spurenelemente gewährleisten. Das letztere könnte verwirklicht werden, wenn es gelingt, die zu untersuchenden Proben auf eine höhere Temperatur zu bringen, um die Verdampfung im kondensierten Funken des zur Verfügung stehenden Funkenerzeugers zu erleichtern. Zu diesem Zweck wurden als Elektroden 2 spektralreine Kohlen von 5 mm \varnothing benutzt und in eine flache Mulde der unteren Elektrode das Probekügelchen gelegt. Infolge des gegenüber einem Metall geringen Wärmeleitvermögens der Kohle wird dadurch die Wärmeabfuhr aus der Probe stark gehemmt, und die Probe wird stärker erhitzt, als dies bei stabförmigen Elektroden der Fall wäre. Wie Vergleichsversuche unter gleichen elektrischen Bedingungen mit Spänchenelektroden, wie sie Winkler benutzt hatte, zeigten, konnte damit eine wesentliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht werden. In der *Taf. 2* ist dies für den Nachweis von Wismut (Bi) mit der Linie 3067 A⁰ gezeigt.

Das obere Spektrum dieser Abbildung ist unter Verwendung eines Kügelchens, das untere bei Verwendung kleiner Spänchenelektroden entstanden. Außer der Wismutlinie sind auch sämtliche anderen Spektrallinien wesentlich verstärkt worden. Diese Steigerung der Nachweisempfindlichkeit konnte auch bei anderen Metallen, so z. B. beim Nachweis von Mangan in Eisen bestätigt werden. Eine Erhöhung der Untergrundschwärzung wurde dabei nicht festgestellt.

Vorfunkken und Belichtungszeit

Im Verlauf des Abfunkens einer Probe kann man häufig die Beobachtung machen, daß sich das Verhältnis der Helligkeit der zur Analyse benutzten Spektrallinien des Grund- und Zusatzelementes ändert, aber nach einer gewissen Zeit konstant wird. In diesem Fall ist es notwendig, vor der eigentlichen Belichtung der Platte diesen Gleichgewichtszustand abzuwarten. Durch Aufnahme von Abfunkkurven, bei denen die Schwärzungsdifferenz gegen die Vorfunkzeit

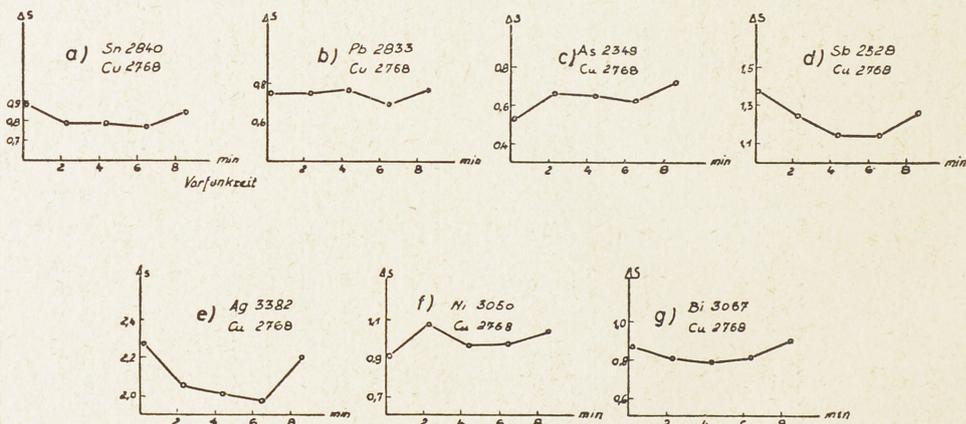


Abb. 9. Vorfunkkurven für die zur Analyse benutzten Linienpaare der verschiedenen Elemente.

aufgetragen wird, wird die notwendige Vorfunkzeit bestimmt. Es zeigte sich nun, daß es für die vorliegende Aufgabe zweckmäßig ist, die Vorfunkzeit gering zu halten, da für einige der in Frage kommenden Elemente ganz zu Anfang schon ein Gleichgewichtszustand bestand, und da ferner die Probekügelchen schon nach ganz kurzer Zeit vom Funken gut durchgearbeitet waren. Dazu kommt, daß die Intensität der Linien, sowohl der Kupferlinien als auch der Linien der Zusatzelemente mit steigender Abfunkzeit beträchtlich nachließ. Einige der an einer Probe aufgenommenen Vorfunkkurven sind in der *Abb. 9* aufgezeichnet.

Als Vorfunkzeit für die laufenden Untersuchungen wurde 45 sec. gewählt. Die Belichtungszeit wurde nach einigen Vorversuchen auf 75 sec. festgelegt.

Das Prinzip der Auswertung

Die Grundlage für das im folgenden beschriebene vielbenutzte Verfahren der quantitativen Spektralanalyse bildet die Tatsache, daß die Differenz der Schwärzung je einer Linie des Grundmetalls und des Zusatzelementes bei Einhaltung bestimmter Bedingungen sich linear mit dem Logarithmus der Kon-

zentration ändert. Man geht dabei so vor, daß man sich eine Reihe von Eichlegierungen in den Konzentrationsintervallen der verschiedenen Zusatzelemente herstellt, in denen die zu untersuchenden Proben vorliegen. Diese Eichlegierungen werden mit den zu untersuchenden Proben unter gleichen Bedingungen auf einer Platte aufgenommen. Für die Bestimmung eines Elementes werden nun je 1 Linie der Grund- und der Zusatzsubstanz, die vorher auf ihre Eignung geprüft sind, fotometriert und das Verhältnis der Galvanometerausschläge A für die Linie der Grundsubstanz A_1 zu dem der Zusatzsubstanz A_2 errechnet. Der Schwärzungsunterschied ΔS ist nun gleich:

$$\Delta S = \log \frac{A_1}{A_2}.$$

Da man mit Hilfe der Eichproben einige zusammengehörige Wertepaare von ΔS und der Konzentration hat, ist man in der Lage, eine Eichkurve zur Konzentrationsbestimmung zu zeichnen, indem man am einfachsten auf doppellogarithmischem Papier die Konzentration gegen das Verhältnis der Galvanometerausschläge aufträgt. Man erhält eine gerade oder doch annähernd gerade Linie.

Für jedes zu bestimmende Element wird eine Eichkurve gezeichnet, aus der man den gesuchten Gehalt des Zusatzelementes findet, indem man mit dem Verhältnis der gemessenen Galvanometerausschläge in die Eichkurve eingeht und auf der Konzentrationsachse den gesuchten Gehalt abliest.

Die Bestimmung der Gehalte der einzelnen Elemente

Als Ziel für die quantitative Auswertung der erhaltenen Spektren wurde angestrebt, die Auswahl der Linienpaare der Grund- und der Zusatzsubstanz so zu treffen, daß bei allen Elementen dieselbe Kupferlinie benutzt werden kann. Dies würde eine erhebliche Zeit- und Arbeitersparnis bedeuten, da man dann nur eine Kupferlinie zu fotometrieren hat und zur Berechnung des Verhältnisses der Galvanometerausschläge immer dieselbe Kupferlinie nehmen kann. Ob diese Absicht verwirklicht werden könnte, mußte natürlich vorher sorgfältig geprüft werden, wozu die verschiedensten Linienpaare erprobt und die damit erhaltenen Resultate untereinander und mit chemischen Analysen verglichen wurden. Es ergab sich, daß mit der Kupferlinie 2768, die etwa in der Mitte des benutzten Wellenlängenbereiches liegt, das erstrebte Ziel erreicht werden kann.

Da die Zusammensetzung der auf einer Platte aufgenommenen Proben sehr unterschiedlich sein kann, war es häufig notwendig, die Linie eines Elementes in verschiedenen geschwächten Bereichen zu fotometrieren. Die unterschiedliche Schwächung der Spektrallinien wurde, wie schon erwähnt, durch das von dem Spektrographenspalt angebrachte Dreistufenfilter bewirkt. Welche Bereiche für das Fotometrieren herangezogen werden mußten, ergab sich bei der Durchmusterung der Spektren im Spektrenprojektor. Es ist selbstverständlich, daß sowohl die Linien der Eichproben als auch jene der zu untersuchenden Proben in demselben Schwächungsbereich fotometriert werden.

Die Bestimmung des Zinn (Sn)

Zur Bestimmung des Zinns werden die verschiedenen Kombinationen der Zinnlinien 2850,6, 2840,0 und 2661,3 mit den Kupferlinien 3073,8, 2882,9 und

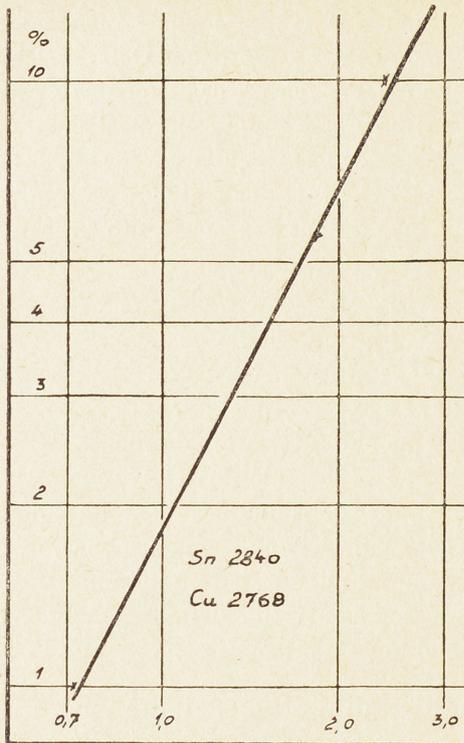
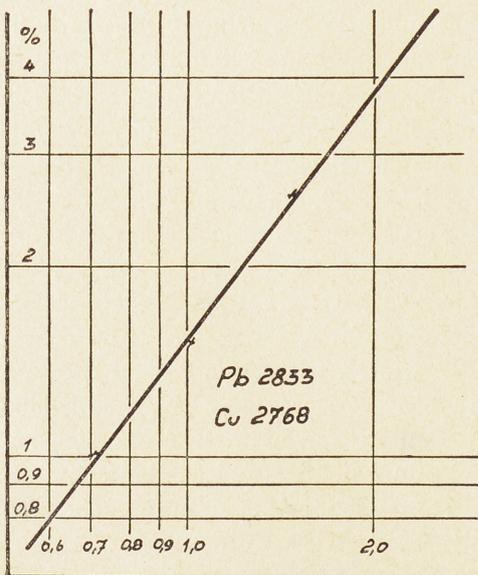


Abb. 10.
Eichkurve zu Sn Bestimmung.

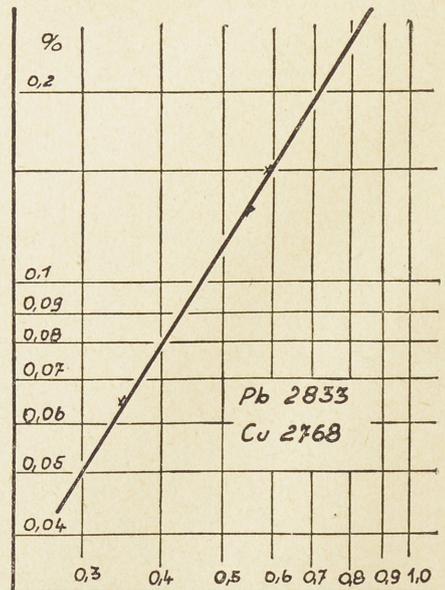
2768,9 untersucht. Die Zinnlinie 2661 erwies sich als nicht brauchbar, dagegen ergab das Linienpaar Sn 2840 mit Cu 2882,9 oder mit Cu 2768,9 gut reproduzierbare Werte. Die Wahl fiel schließlich auf das Linienpaar Cu 2768,9 Sn 2840,0. Eine der damit erhaltenen Eichkurven ist in *Abb. 10* für den Konzentrationsbereich von 1—10% Zinn wiedergegeben.

Die Bestimmung des Blei (Pb)

Die mit den Linienpaaren Cu 2768,9 Pb 2833,1 und Cu 2882,9 Pb 2833,1 aufgestellten Eichkurven sind gut brauchbar. Bei der laufenden Untersuchung wurde nur das Linienpaar Cu 2768,9—Pb 2833,1 benutzt. Für Gehalte über 1% Blei wurden die Spektrallinien im Bereich der 10%igen Durchlässigkeit des Stufenfilters ausfotometriert, während für kleine Gehalte die ungeschwächte Linie benutzt wurde. Die entsprechenden Eichkurven sind in der *Abb. 11* aufgezeichnet.



a



b

Abb. 11. Eichkurve zu Pb Bestimmung.
a Stufenfilter mit 10% Durchlässigkeit. b Stufenfilter mit 100% Durchlässigkeit.

Die Bestimmung des Arsen (As)

Im Bereich von 2800 Å war keine geeignete Arsen-Linie aufzufinden. Die Linie 2349,8 ist von diesem Bereich sehr weit entfernt, weshalb es notwendig war, besonders darauf zu prüfen, ob die Verbindung mit Cu 2768,9 noch zu ge-

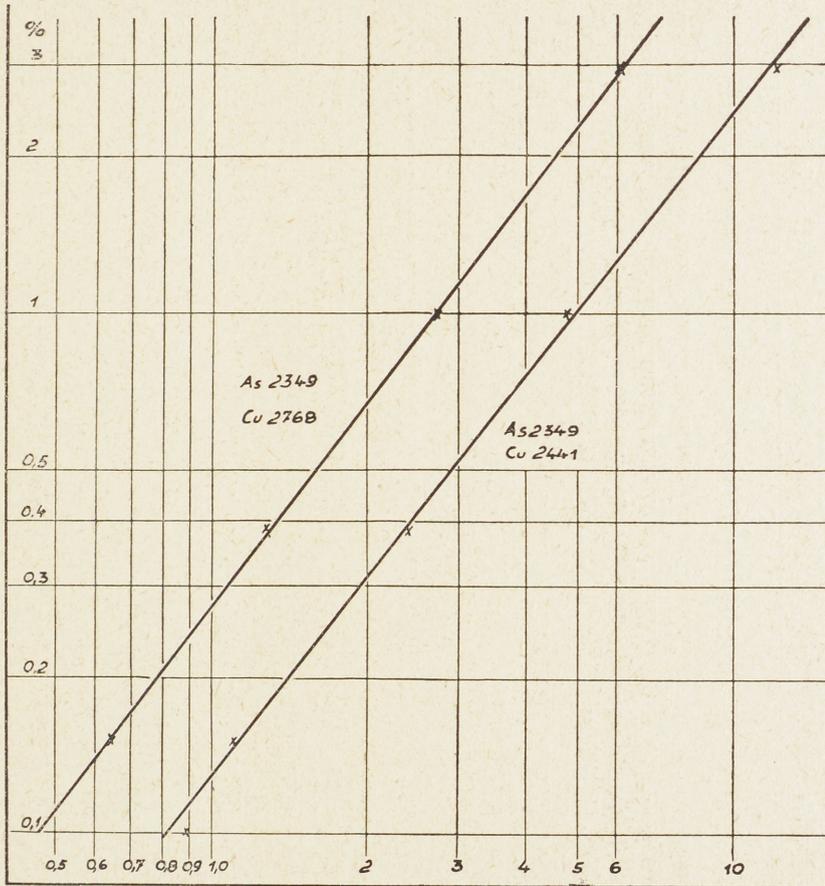


Abb. 12. Eichkurve zu As Bestimmung.

nügend genauen Ergebnissen führt. Außer dieser Kupferlinie wurde noch die Linie Cu 2441,6 erprobt. Da beide Linienpaare sich als gut brauchbar erwiesen, wurde das Paar Cu 2768,9 — As 2349,8 gewählt. In der Abb. 12 ist die Eichkurve für den Konzentrationsbereich von 0,1–3% As aufgezeichnet.

Die Bestimmung des Antimon (Sb)

Die Auswahl eines geeigneten Linienpaares für die Bestimmung des Antimon bereitete einige Schwierigkeiten. In Frage kommen allein die Antimonlinien 2877,9, 2598,1 und 2528,5. Die Linie 2877,9 ist aber stark von der Kupferlinie 2877,9 gestört und scheidet deshalb aus. Bei der Linie 2598,5 mußte mit der Störung durch die Eisenlinien 2598,4 und 2599,4 gerechnet werden, während bei der Antimon-Linie 2528,5 eine Störung durch die Siliziumlinie 2528,5 möglich war. Es war deshalb erstens notwendig, die für Antimonbestimmung

benutzten Eichproben möglichst eisen- und siliziumfrei herzustellen, zweitens mußte jede Platte genau daraufhin untersucht werden, ob Eisen oder Silizium in den Analysenproben enthalten war. Die Störung durch Eisen war ziemlich häufig, während Silizium meistens nur in sehr geringen Mengen auftrat. In den

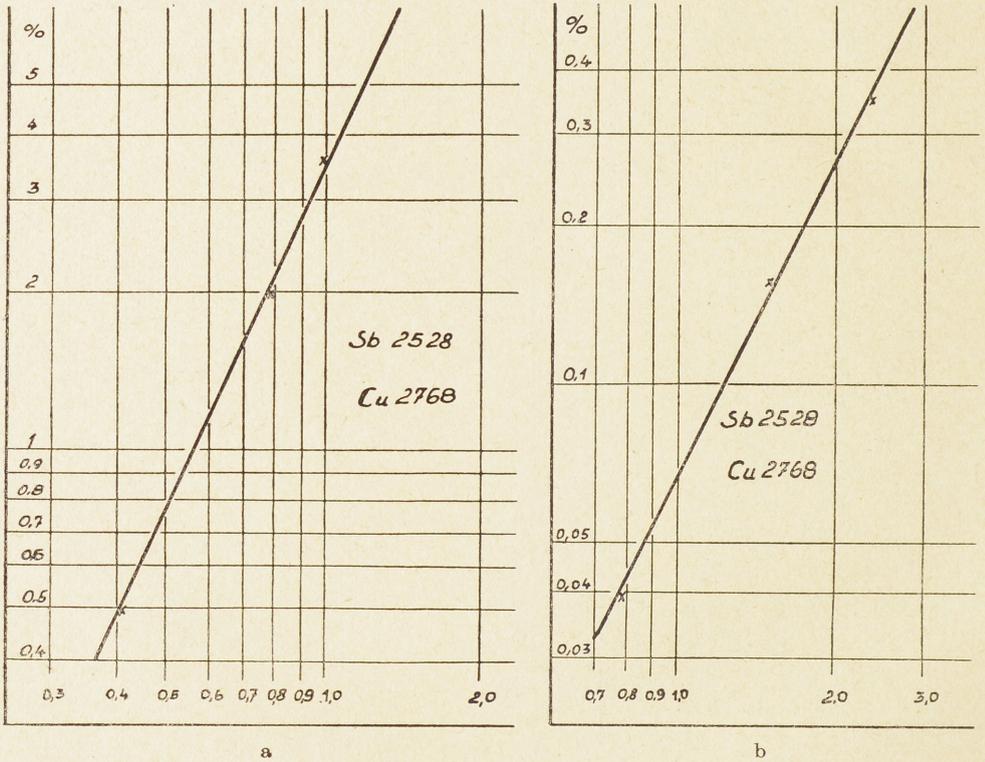


Abb. 13. Eichkurve zu Sb Bestimmung.

a Stufenfilter mit 10% Durchlässigkeit.

b Stufenfilter mit 100% Durchlässigkeit.

meisten Fällen wurde deshalb das Linienpaar Cu 2768,9—Sb 2528,5, seltener das Paar Cu 2768,9—Sb 2598,1 benutzt. In der *Abb. 13* sind wieder zwei Eichkurven gezeichnet, die eine für kleine Antimongehalte, unter Verwendung der vollen Durchlässigkeit des Stufenfilters, die andere für höhere Gehalte, im Bereich der 10%igen Durchlässigkeit.

Die Bestimmung des Silbers (Ag)

Für kleine Gehalte bis etwa 0,4% Silber kommt nur die Silberlinie 3382,9 für eine Auswertung in Frage. Diese Linie wurde in Verbindung mit den Kupferlinien 3349,3, 3073,8 und 2768,9 erprobt und dabei gefunden, daß sie in dem Konzentrationsbereich bis etwa 0,4% Silber gut zusammen mit Cu 2768,9 benutzt werden kann. Die zugehörige Eichkurve ist in der *Abb. 14* dargestellt. Für höhere Silbergehalte ist jedoch Ag 3382,9 nicht mehr brauchbar, da ihre Schwärzung selbst bei Verwendung des Dreistufenfilters zu stark wird. Es wurden daher Versuche unternommen, bei höheren Silbergehalten mit den Linien 2437,8, 2423,2 und 2324,7 zu arbeiten. Aber selbst bei Verwendung benach-

barter Kupferlinien konnten dabei keine ganz befriedigenden Eichkurven erhalten werden. Bei höheren Silbergehalten ist daher nur die Analysengenauigkeit etwas geringer.

Die Bestimmung des Nickel (Ni)

Die Linienpaare Ni 3050,8—Cu 3073,8, sowie Ni 3050,8—Cu 2768,9 erwiesen sich beide als gut geeignet für Nickelwerte bis zu 2%. Die Abb. 15 gibt die Eichkurve für das Linienpaar Ni 3050,8—Cu 2768,9 wieder.

Die Bestimmung des Wismut (Bi)

Die Wismut-Linie 3067,7 spricht schon auf sehr geringe Gehalte an. In Verbindung mit Cu 2768,9 wurde sie für die genaue Bestimmung kleinerer Gehalte als 0,1% Wismut benutzt. Die Abb. 16 zeigt die zugehörige Eichkurve.

Die Bestimmung von Eisen (Fe)

Bei der Bestimmung von Eisen muß immer mit größeren Streuungen gerechnet werden, da bei der Probenahme durch das Bohren leicht Verunreinigungen mit Eisen geschehen können. Das Eisen wurde deshalb auch bei der statistischen Auswertung der Analysen nicht mit herangezogen. Eine Eichkurve für das Linienpaar Fe 2739,5—Cu 2768,9 zeigt die Abb. 17.

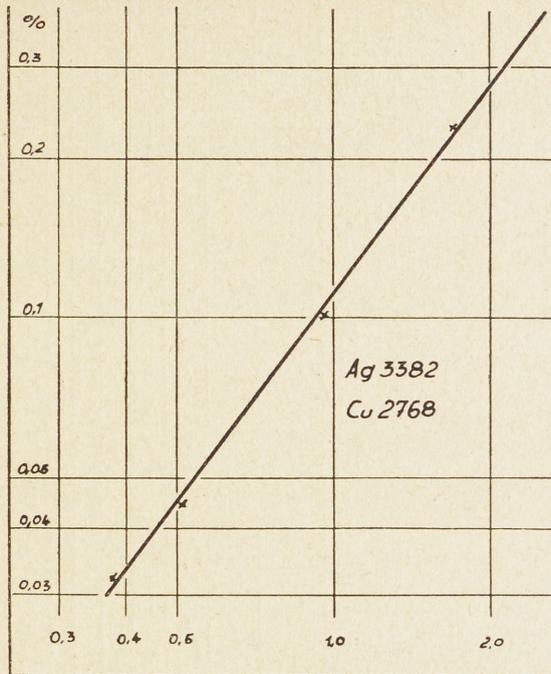


Abb. 14.
Eichkurve zu Ag Bestimmung.

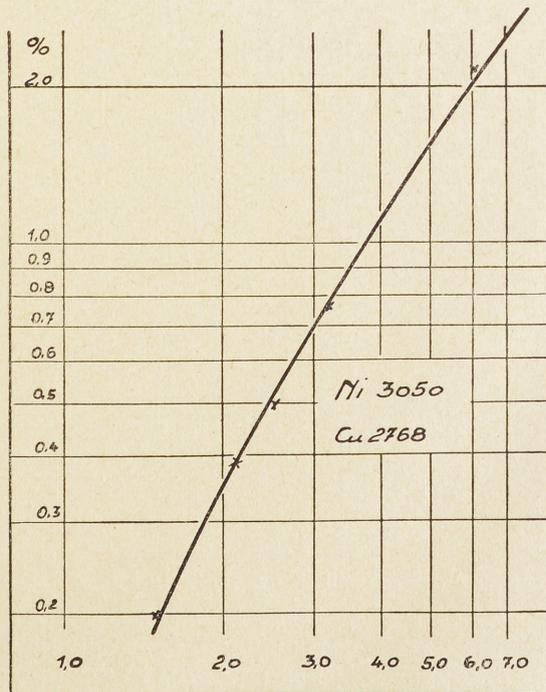


Abb. 15.
Eichkurve zu Ni Bestimmung.

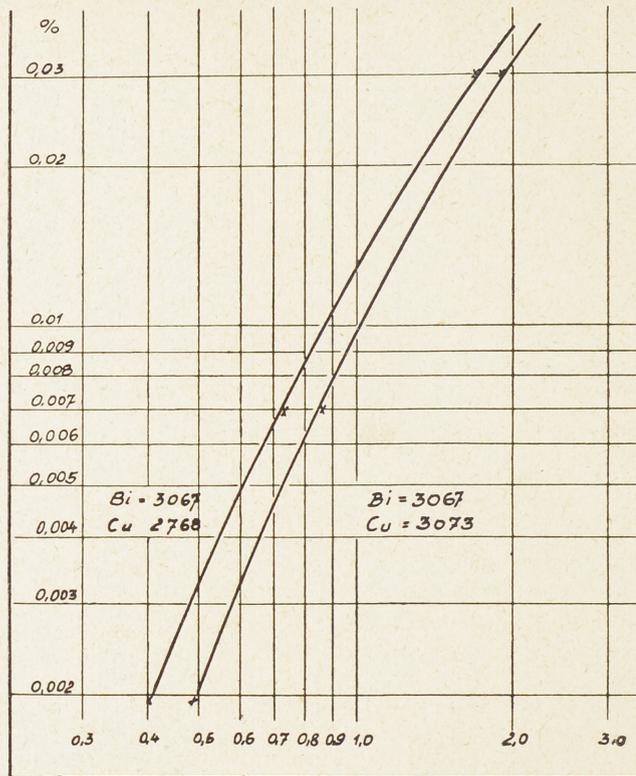


Abb. 16. Eichkurve zu Bi Bestimmung.

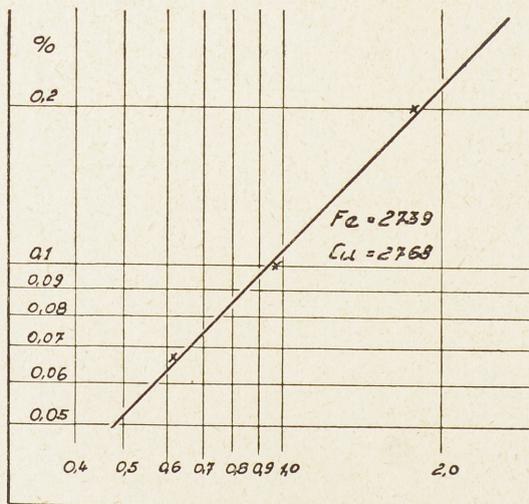


Abb. 17. Eichkurve zu Fe Bestimmung.

Die Bestimmung von Gold (Au), Kobalt (Co) und Zink (Zn)

Da die Elemente Gold, Kobalt und Zink häufig gar nicht oder nur in ganz geringen Mengen in den untersuchten Proben enthalten waren, wurde auf eine quantitative Bestimmung verzichtet und nur qualitativ geprüft.

Analysengenauigkeit

Die Ergebnisse der Spektralanalysen wurden immer wieder durch chemische Vergleichsanalysen kontrolliert und dabei

eine gute Übereinstimmung festgestellt. In der Tabelle 1 sind einige Vergleichsanalysen zusammengestellt. Die darin für die Probe E angegebenen Gehalte sind die Mittelwerte von 6 Einzelbestimmungen, die miteinander auf einer Platte aufgenommen worden sind.

Tabelle 1

Vergleich zwischen chemischen und Spektralanalysen

Proben- bezeich- nung	Sn	Pb	As	Sb	Ag	Ni	Bi	Ana- lysen- art
A	3.7	0.05	0.10	0.05	0.0	0.26	0.05	chemisch
	3.6	0.04	0.12	0.08	Sp.	0.25	0.03	spektral
B	7.42	3.88	0.10	0.06	0.20	0.0	0.05	chemisch
	6.90	4.0	0.06	0.08	0.17	0.10	0.02	spektral
C	4.0	0.10	0.10	0.05	0.0	0.32	0.05	chemisch
	3.6	0.08	0.10	0.07	Sp.	0.26	0.04	spektral
D	10.7	1.87	0.1	0.1	0.1	0.60	0.05	chemisch
	10.0	1.8	0.13	0.23	0.15	0.65	0.01	spektral
E	0.50	Sp.	2.9	3.6	0.10	2.03	0.03	chemisch
	0.46	< 0.01	2.9	3.53	0.10	2.0	0.02	spektral

Tabelle 2

Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Bestimmung des mittleren Fehlers
bei mehrfacher Aufnahme derselben Probe auf einer Platte

	Sn	Pb	As	Sb	Ag	Ni	Bi
	0.45	< 0.01	2.9	3.2	0.10	2.1	0.03
	0.51	Sp.	3.3	3.5	0.12	2.0	0.01
	0.47	< 0.01	2.8	3.3	0.09	2.3	0.03
	0.42	< 0.01	3.0	3.8	0.11	2.0	0.02
	0.46	Sp.	2.6	3.4	0.08	1.9	0.04
	0.45	< 0.01	2.8	4.0	0.11	1.7	0.01
Mittelwert	0.46	< 0.01	2.90	3.53	0.10	2.0	0.02
Mittlerer Fehler	± 0.03	—	± 0.17	± 0.31	± 0.015	± 0.20	± 0.013
Mittlerer Fehler	6.5%	—	6.0%	8.8%	15.0%	10%	65%

Tabelle 3

Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Bestimmung des mittleren Fehlers
bei Aufnahme derselben Probe auf verschiedenen Platten

	Sn	Pb	As	Sb	Ag	Ni	Bi
	3.9	Sp.	0.12	0.08	Sp.	0.25	~ 0.001
	3.6	0	0.09	0.10	Sp.	0.18	Sp.
	4.0	0	0.10	0.11	0	0.21	~ 0.001
	3.6	Sp.	0.08	0.09	Sp.	0.22	Sp.
	3.4	0	0.13	0.11	0	0.26	Sp.
	3.2	0	0.09	0.12	0	0.19	~ 0.001
	3.8	Sp.	0.12	0.08	0	0.21	0
	3.5	0	0.09	0.10	Sp.	0.23	Sp.
	3.8	Sp.	0.12	0.11	0	0.20	Sp.
	3.6	Sp.	0.12	0.08	Sp.	0.25	~ 0.001
	3.6	Sp.	0.10	0.08	Sp.	0.21	Sp.
Mittelwert	3.63	Sp.	0.11	0.095	Sp.	0.22	Sp.
Mittlerer Fehler	± 0.23	—	± 0.018	± 0.014	—	± 0.026	—
Mittlerer Fehler	6.3%	—	16%	15%	—	12%	—

Diese Einzelbestimmungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt, zusammen mit dem aus den einzelnen Bestimmungen errechneten mittleren Fehler.

Über einen längeren Zeitraum hinweg wurde bei jeder Probenserie, die auf einer Platte aufgenommen wurde, eine bestimmte Probe mituntersucht, um eine Kontrolle über die Reproduzierbarkeit der Methode zu haben. Diese 11 Be-

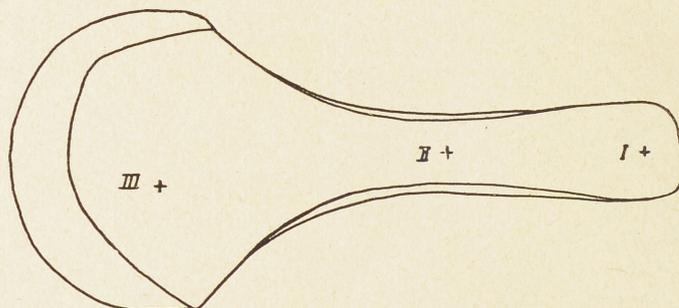


Abb. 18. Lage verschiedener Bohrstellen an einem Beil. (vgl. Taf. I).

stimmungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Der mittlere Fehler jeder Einzelbestimmung ist in der letzten Reihe angegeben, er liegt zwischen 6 und 16% des Mittelwertes⁸.

Die Frage, ob die Analyse der dem Fundstück an einer einzigen kleinen Stelle entnommenen Probe als Durchschnittsanalyse gelten kann oder ob die Zusammensetzung des Fundstückes infolge Seigerungen sehr unterschiedlich ist, wurde an verschiedenen Gegenständen überprüft. Es wurden dazu den Fundstücken an mehreren Stellen Späne entnommen und diese jede für sich analysiert. In der Abb. 18 sind als Beispiel an einem Beil die 3 Entnahmestellen eingezeichnet und in der Tabelle 4 die jeweils gefundenen Analysenwerte eingetragen. Es sind sowohl bei diesem Beil als auch bei den anderen daraufhin untersuchten Gegenständen Unterschiede zwischen den verschiedenen Bohrstellen vorhanden, diese fallen jedoch für eine Eingruppierung in eine Legierungsgruppe nicht ins Gewicht. Man kann tatsächlich die an einer einzigen Stelle entnommene Probe mit großer Annäherung als Durchschnittsanalyse ansehen. Damit können auch die verschiedentlich in dieser Beziehung geäußerten Bedenken zerstreut werden.

Tabelle 4

Einzelbestimmungen von 3 an verschiedenen Stellen eines Beiles entnommenen Proben							
Bohrstelle	Sn	Pb	As	Sb	Ag	Ni	Bi
I	6.9	0.08	0.51	0.25	0.06	0.48	0.001
II	6.5	0.05	0.40	0.12	0.05	0.41	0.001
III	6.3	0.05	0.40	0.14	0.05	0.51	0.001

⁸) Nach Abschluß dieser Arbeit erschien das a. a. O. zitierte Handbuch von Otto u. Witter. Die darin veröffentlichten Analysen erlaubten in 29 Fällen einen Vergleich eigener Analyseergebnisse mit denen von Otto. Hierbei ergaben sich in keinem Falle Abweichungen, die für den untersuchten Gegenstand die Eingruppierung in die S. 81 aufgeführten Gruppen verändert hätten.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Spektralanalyse vorgeschichtlicher Funde aus Kupfer und Bronze beschrieben.

Die dem Fundstück durch Bohren entnommenen Späne von 0,04 g Gewicht werden zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen und dieses zwischen 2 Kohleelektroden im kondensierten Funken verdampft und zur Lichtemission angeregt. Zur Anregung dient der Funkenerzeuger nach Feußner; die Entladungsbedingungen sind: 12 KV, 6500 pF und 0,8 mHy. Die Spektren werden mit dem Universalspektrographen von Zeiß aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe von Eichproben durch Ausfotometrieren.

Es werden Beispiele von Eichkurven angeführt. Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf die Elemente Sn, Pb, As, Sb, Ag, Ni, Bi und Fe; qualitativ wird auf Au, Co und Zn geprüft.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird an Hand von chemischen Vergleichsanalysen und durch Errechnung des mittleren Fehlers aus verschiedenen Einzelbestimmungen aufgezeigt. Der mittlere Fehler ergibt sich zu 6 bis 16% des Mittelwertes. Die Frage der Gültigkeit der an einer einzelnen Stelle eines Fundes bestimmten Zusammensetzung als Durchschnittsanalyse wird bejaht.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden bis jetzt etwa 800 Analysen durchgeführt.

III

Statistische Auswertung der Analysenergebnisse einer spektralanalytischen Untersuchung vorgeschichtlicher Funde aus Kupfer und Kupferlegierungen

Von Hans Klein

Einleitung

Im Rahmen der oben geschilderten Untersuchung vorgeschichtlicher Funde sollte der Statistiker prüfen, ob das gesamte Fundmaterial allein auf Grund der spektralanalytisch ermittelten Analysenwerte und ohne Benutzung anderer Kenntnisse über die Fundstücke, wie z. B. Ort oder Form derselben, in einzelne Gruppen zusammengehöriger Funde aufgeteilt werden kann.

Wenn die Analysenwerte innerhalb der einzelnen Gruppen so wenig streuen würden, daß zwischen den verschiedenen Gruppen keinerlei Überschneidung auftritt, so wäre die vorzunehmende Unterteilung leicht ersichtlich. Nun liegen aber die Dinge bei dem hier zu untersuchenden Analysenmaterial nicht so einfach. Eine grobe Sichtung der Analysenwerte zeigt zwar schon, daß eine Trennung in verschiedene Gruppen zu erwarten ist, daß aber andererseits eine genauere Abgrenzung derselben nur mit Hilfe statistischer Methoden durchführbar sein wird.

Da diese statistischen Auswertmethoden nicht als allgemein bekannt vorausgesetzt werden können, sollen sie nun unter Verzicht auf alle mathematischen Beweise in einer kurzen anschaulichen Darstellung soweit erläutert werden, als es für das Verständnis dieser Untersuchung vorgeschichtlicher Funde notwendig ist.

Die Grundlagen der Häufigkeitsanalyse

Es ist im Wesen aller statistischen Methoden begründet, daß sie ihre Schlüsse nicht aus einzelnen Versuchsergebnissen ziehen können, sondern nur über die Verteilung derselben in einer mehr oder weniger großen Zahl von Versuchen. Warum dies so ist und die eigentümliche Stellung, die der statistischen Arbeitsmethodik deshalb im Vergleich zu anderen wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zukommt, soll nun auseinandergesetzt werden.

Man stelle sich vor, daß aus einem bestimmten Erz und nach einem bestimmten Herstellungsverfahren eine große Zahl von Barrenringen hergestellt

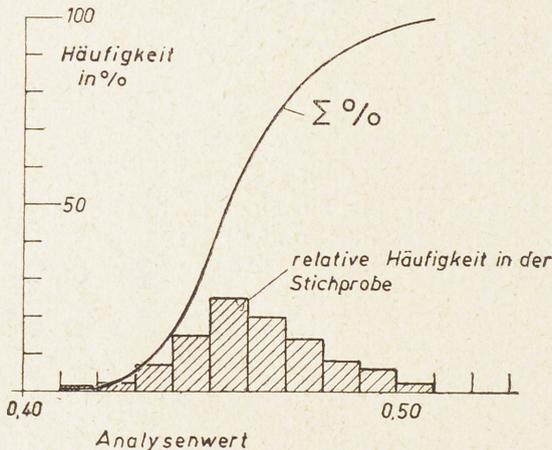


Abb. 19. Häufigkeitsverteilung. Σ = Summe in %.

und zu einem Depot vereinigt worden seien, aus dem nun der Reihe nach Fundstücke in beliebiger Zahl entnommen und etwa auf ihren Gehalt an Silber analysiert werden können. Zur Vereinfachung der Überlegungen soll dabei zunächst angenommen werden, daß die Analysengenauigkeit mit 0,001 % höher ist als die verlangte Auswertengenauigkeit. Teilt man nun den möglichen Bereich der Analysenwerte in Intervalle von 0,01 % Länge ein, die von einem hundertstel Prozent zum anderen reichen, z. B. also die Analysenwerte von 0,040 bis 0,049 umfassen, und markiert nach einer Reihe von Analysen über jedem dieser Intervalle die darauf entfallenden Analysenwerte, so ergibt sich die Verteilung der absoluten Häufigkeiten der Analysenwerte in der bis dahin durchgeführten Stichprobe. Mit fortschreitend wachsender Zahl der Analysenwerte wird sich diese Verteilung der absoluten Häufigkeiten in der Stichprobe zunächst fortlaufend verändern. Man wird aber erwarten, daß die „Form“ der Verteilung schließlich keine wesentlichen Änderungen mehr erfährt.

Es ist daher zweckmäßig, nicht direkt die absoluten Häufigkeiten der Analysenwerte zu betrachten, sondern diese durch die Gesamtzahl der vorliegenden Analysen zu teilen. Man erhält so die relativen Häufigkeiten (Abb. 19) der Analysenwerte in der Stichprobe und kann diese, in % ausgedrückt, ebenso wie die absoluten Häufigkeiten über den zugehörigen Intervallen der Analysenwerte markieren. Auch diese Kurve der relativen Häufigkeiten der Analysenwerte in der Stichprobe wird sich zunächst mit dem Stichprobenumfang N noch verändern.

Man darf aber annehmen, daß sich mit wachsendem Stichprobenumfang die Kurve der relativen Häufigkeiten immer weniger ändern und schließlich einer Grenzkurve nähern wird.

Den Grenzwert, dem die relative Häufigkeit der Analysenwerte aus einem bestimmten Intervall dabei zustrebt, nennt man die Wahrscheinlichkeit des

Auftretens eines Analysenwertes aus diesem Intervall und die Verteilung dieser Wahrscheinlichkeiten über der Gesamtheit der Intervalle von Analysenwerten wird als die „Häufigkeitsverteilung“ der Analysenwerte bezeichnet.

Eine eingehende Begründung dieser Betrachtungsweise gehört in die Axiomatik der Wahrscheinlichkeitsrechnung, durch welche die in den vorigen Abschnitten dargestellte anschauliche Auffassung gesichert und gerechtfertigt werden kann¹.

Wenn sich aber die Verteilung der relativen Häufigkeiten in der Stichprobe der Häufigkeitsverteilung in der Gesamtheit der Analysenwerte nähert, so muß es bei genügend großem Umfang der Stichprobe möglich sein aus ihr Rückschlüsse auf die mutmaßliche Form dieser Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte in der Gesamtheit zu ziehen.

Die moderne Statistik hat dazu Methoden ausgearbeitet, die es gestatten, mit verhältnismäßig einfachen Mitteln aus einer geeigneten Darstellung der Verteilung der relativen Häufigkeiten in der Stichprobe diese Rückschlüsse durchzuführen. Da diese Rückschlüsse nur aus dem naturgemäß unvollständigen Analysenmaterial der Stichprobe gezogen werden, ist es einleuchtend, daß die Statistik aus den Stichprobenwerten heraus die Häufigkeitsverteilung in der Gesamtheit nur innerhalb gewisser Grenzen festlegen kann und nur dann, wenn sie ein gewisses Risiko sich zu täuschen, in Kauf nimmt. Dabei wird dieses Risiko um so größer sein, je kleiner der Stichprobenumfang ist und je schärfer die Aussage ist, die über die zu bestimmende Häufigkeitsverteilung gemacht wird.

Aufgabe und Ziel der modernen Statistik ist es, aus der Wahrscheinlichkeitstheorie solche Auswertverfahren herauszuarbeiten, bei denen einerseits aus einer gegebenen Zahl von Stichprobenwerten ein Maximum an Aussagen über die gesuchte Verteilung gemacht werden kann, bei denen also die mit der Stichprobe gewonnenen Erkenntnisse möglichst weitgehend ausgenutzt werden und bei denen andererseits die Verknüpfung zwischen dem Schlußrisiko, der Schärfe der statistischen Aussage und dem Umfang der Stichprobe überblickbar und in der Anwendung auf den praktischen Fall auch genau festlegbar ist. Statistische Methoden, welche ohne genaue Klarheit über diese Zusammenhänge angewendet werden, entbehren letztlich jeder Grundlage².

Der Statistiker hat nun eine Reihe verschiedener Verfahren zur Verfügung, welche ihm eine Möglichkeit bieten, die im Zusammenhang mit dieser Untersuchung vorgeschichtlicher Funde gestellte Frage nach der Gruppierung der Analysenwerte zu beantworten. Es würde an dieser Stelle zu weit führen, eine

¹) Eine elementare Darstellung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, die auf der „Häufigkeitstheorie“ aufgebaut ist, findet sich bei K. Dörge u. H. Klein, Wahrscheinlichkeitsrechnung für Nichtmathematiker² (1947).

²) Es ist das Verdienst der englischen statistischen Schulen um R. A. Fisher u. K. Pearson diese Zusammenhänge klar herausgearbeitet und für die praktische Anwendung auf naturwissenschaftliche Probleme nutzbar gemacht zu haben. Von den vielen englischen und amerikanischen Veröffentlichungen in Buchform sei nur die folgende kleine Auswahl genannt: R. A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*¹⁰ (1948). — O. L. Davies, *Statistical Methods in Research and Production*² (1949). — Eisenhart, Hastay and Wallis, *Techniques of Statistical Analysis* (1947). — P. G. Hoel, *Introduction to Mathematical Statistics* (1947). Von diesen Büchern ist vor allem das letzte für eine erste Einführung in die moderne Statistik geeignet.

Begründung dafür zu geben, warum unter diesen Verfahren gerade das im folgenden beschriebene der graphischen Häufigkeitsanalyse ausgewählt worden ist. Dieses, von K. Daeves und A. Beckel³ in die Statistik eingeführte Verfahren hat jedenfalls den Vorteil, daß es eine einfache graphische Darstellung der Zusammenhänge zuläßt.

Dabei erweist es sich als notwendig, neben der Darstellung der Verteilung über den Intervallen der Analysenwerte in *Abb. 19* noch eine andere zu verwenden. Es wird zu jedem Analysengehalt der Prozentsatz aller der Analysen-

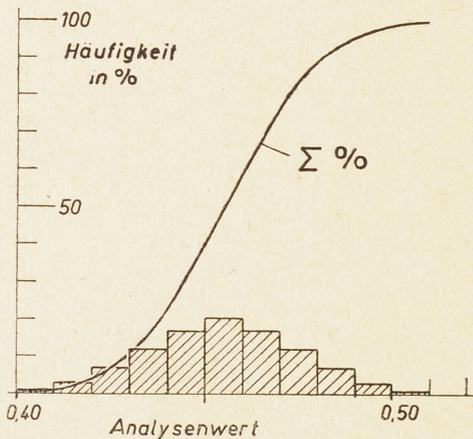


Abb. 20. Gaußsche Normalverteilung.

werte (in der Stichprobe oder in der Gesamtheit) eingetragen, die unterhalb dieses Analysengehaltes liegen. Da sich hierbei die Häufigkeiten über den Intervallen der Analysenwerte von links her aufsummieren, bezeichnet man die sich so ergebende und in *Abb. 19* dargestellte Kurve auch als die Summenkurve der Häufigkeitsverteilung. Nach ihrer Definition läuft diese Summenhäufigkeitskurve vom Werte 0 % auf der linken Seite zum Werte 100 % auf der rechten Seite der graphischen Darstellung. Dazwischen kann sie zunächst jede beliebige Form annehmen.

Nun zeigen aber mathematische Überlegungen und praktische Erfahrung der statistischen Auswertung, daß beim additiven Zusammenwirken einer größeren Zahl unabhängiger und zufälliger Einzelursachen die Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte eine verhältnismäßig einfache glockenförmige Gestalt bzw. in der Form der Summenkurve eine einfache S-Form annimmt (*Abb. 20*). Die genaue Analyse der mathematischen Voraussetzungen, unter denen sich diese Form der Gaußschen Normalverteilung als Häufigkeitsverteilung ergibt, zeigt, daß dieselben erfüllt sein werden, wenn man die Analysenwerte von solchen Stücken betrachtet, die nach einem einheitlichen technischen Prozeß (einschließlich der Ausgangsmaterialien) hergestellt worden sind.

Bei der S-förmigen Gestalt der Summenhäufigkeitskurve würde es nur sehr schwer möglich sein, in der graphischen Darstellung festzustellen, ob eine gegebene Häufigkeitsverteilung genau die Form der Gaußschen Normalverteilung hat oder nicht. Dieser Schwierigkeit kann man durch einen einfachen mathematischen Kunstgriff aus dem Wege gehen. Durch Verzerrung des %-Maßstabes ist es nämlich möglich, die S-förmige Summenverteilung in eine Gerade zu strecken. Es zeigt sich, daß diese Transformation des %-Maßstabes einheitlich für alle Gaußschen Normalverteilungen gilt, so daß man nach dem Vorgehen von Daeves und Beckel ein für allemal ein „Wahrscheinlichkeitspapier“⁴

³) Großzahlforschung u. Häufigkeitsanalyse (1948).

⁴) Lieferbar durch die Fa. Schleicher und Schüll, Einbeck (Hann.) mit numerischer und logarithmischer Merkmalsteilung.

mit einem solchen Koordinatennetz aufzeichnen kann, in welchem eine Gaußsche Normalverteilung durch eine geradlinige Summenkurve dargestellt wird (s. *Abb. 21*). Die Verteilung der relativen Häufigkeiten über den Intervallen der Analysenwerte nimmt in diesem Wahrscheinlichkeitspapier die Form einer Parabel an (s. *Abb. 21*).

Wenn sich auch in dieser Darstellung die Verteilung der relativen Häufigkeiten in Stichproben von großem Umfang einer Geraden nähert, so muß man doch bei Stichproben kleineren und mittleren Umfanges noch mit größeren Abweichungen von der endgültig zu erwartenden Verteilung rechnen. Diese Schwankungsgrenzen lassen sich mit Hilfe der Methoden der mathematischen Statistik über die sogenannte unvollständige β -Funktion berechnen.

Der Verf. hat diese Berechnung in einer noch unveröffentlichten Arbeit für eine Reihe von Stichprobenumfängen durchgeführt, und dabei ergeben sich z. B. für eine Stichprobe von 100 Werten die in *Abb. 21* gestrichelt um die geradlinige Summenkurve eingetragenen 90 % Streugrenzen. Das bedeutet, daß bei wiederholter Entnahme einer Stichprobe von je 100 Werten aus einer Gaußschen Normalverteilung, die der eingezeichneten Geraden entspricht, die Punkte der Kurven der relativen Häufigkeiten in der Stichprobe nur zum zehnten Teil außerhalb des eingezeichneten Streubereiches zu liegen kommen⁵.

Findet man stärkere Abweichungen von der geradlinigen Form der Häufigkeitsverteilung, so stammt die Stichprobe mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht aus einer Gaußschen Normalverteilung. Ordnen sich jedoch die Punkte

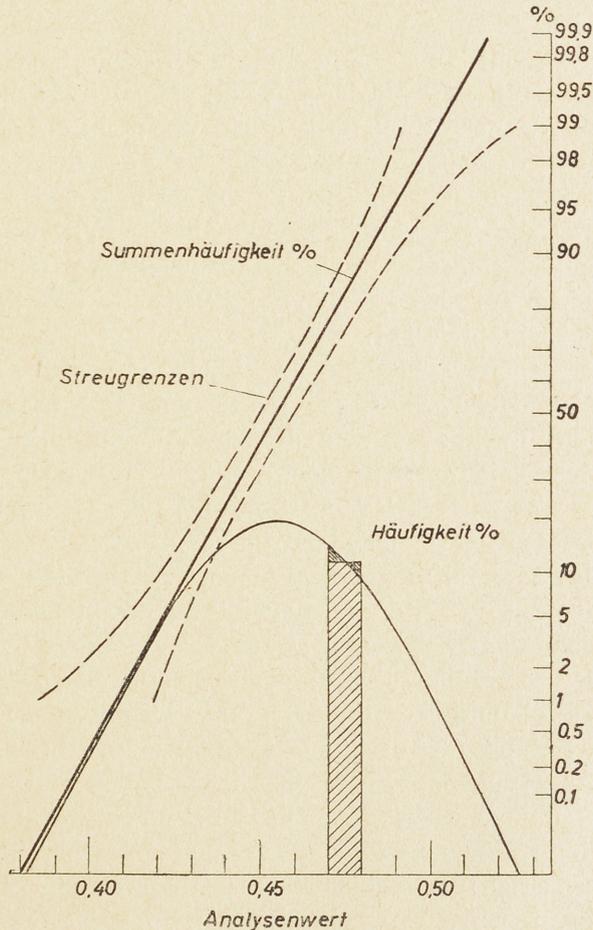


Abb. 21.

Wahrscheinlichkeitspapier mit Gaußscher Normalverteilung.

⁵) Diese Notwendigkeit sich zu vergewissern, ob die Abweichungen der Stichprobenverteilung von der Normalverteilung kennzeichnend sind oder nicht, ist leider in manchen Veröffentlichungen über die Anwendung der Häufigkeitsanalyse nicht genügend beachtet worden.

der Kurve der Verteilung der relativen Häufigkeiten in der Stichprobe im Rahmen der zu erwartenden Abweichungen zu einer Geraden, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Analysenwerte aus einer Gaußschen Verteilung stammen, die dieser Geraden entspricht.

Es gibt rechnerische Verfahren, die die Lage dieser Geraden im Wahrscheinlichkeitspapier genau festzulegen gestatten.

Bei einiger Erfahrung in der Handhabung der graphischen Häufigkeitsanalyse genügt es jedoch, bei mittleren und größeren Stichproben eine ausgleichende Gerade durch die gefundenen Punkte zu ziehen.

Weicht aber die gefundene Verteilung so sehr von der geradlinigen ab, daß man nicht die Möglichkeit hat, eine ausgleichende Gerade zu ziehen, so muß man annehmen, daß die Stichprobe nicht aus einer Gaußschen Normalverteilung stammt. Dann ist aber, um auf das Beispiel zu Beginn der Überlegungen zurückzukommen, auch anzunehmen, daß das untersuchte Depot nicht aus Barrenringen von einer einheitlichen Fertigung besteht. Man wird dann zu untersuchen haben, ob sich die gefundene Häufigkeitsverteilung in der Stichprobe auf eine Mischung von verschiedenen Gaußschen Normalverteilungen zurückführen läßt.

Diese Trennung der Verteilung in verschiedene Gruppen ist natürlich nur dann möglich, wenn die Abweichungen der Gruppen untereinander groß genug sind, um sie von den zufälligen Abweichungen unterscheiden zu können, die sich schon innerhalb einer Stichprobe aus einer Gaußschen Verteilung ergeben.

Es fragt sich nun, woran man die Grenzen dieser Gruppenunterteilung, sei es an der Summenkurve, sei es an der Kurve der relativen Häufigkeiten über den Intervallen der Analysenwerte, erkennen kann. Einen ersten Anhalt hat man an den in der Summenkurve auftretenden Knicken. Deutlicher ergeben sich die Gruppengrenzen aus der Verteilung der relativen Häufigkeiten über den Intervallen der Analysenwerte, d. h. aus deren Maxima und den Enden der Verteilungskurve, die einen praktisch gradlinigen Verlauf hat. Die 90% Streugrenzen ergeben sich hier ebenso wie bei der Summenkurve mit Hilfe der unvollständigen β -Funktion. Nicht in allen Fällen kommen dabei die Gruppengrenzen deutlich heraus. Es ist dann zweckmäßig, mit einer geschätzten Grenze eine vorläufige Gruppenaufteilung vorzunehmen und in den gebildeten Gruppen erneut die Summenhäufigkeitskurven aufzustellen. Ergeben sich dabei keine kennzeichnenden Abweichungen von einer Geraden, so kann man die angenommene Teilung als richtig ansehen. Nötigenfalls wiederholt man mit verschiedenen Schätzwerten für die Gruppengrenzen.

Durch dieses erneute Auftragen der Häufigkeitsverteilung in den Untergruppen, die aus der ursprünglichen Stichprobe gebildet worden sind, gewinnt man gleichzeitig auch eine Kontrolle über das bei dieser Gruppenaufteilung vorhandene Schlußrisiko, weil so beurteilt werden kann, in welchem Maße die Gruppen einheitlich und voneinander getrennt sind.

Es sind noch zwei Bemerkungen über die praktische Durchführung dieser graphischen Häufigkeitsanalyse zu machen. Nach dem vorhin Gesagten beginnt sie damit, daß die den gefundenen Analysenwerten zugeordneten relativen Häufigkeiten (der Summenkurve) in das Wahrscheinlichkeitspapier ein-

getragen werden. Es ergibt sich wieder aus der Wahrscheinlichkeitstheorie mit Hilfe der unvollständigen β -Funktion, daß man die sich ergebenden %-Werte der relativen Häufigkeiten gleichmäßig und symmetrisch auf das Intervall von 0% bis 100% zu verteilen hat, d. h. daß man z. B. bei einer Stichprobe von 399 Werten die Analysenwerte der Größe nach geordnet den %-Zahlen, von 0,25% anfangend und um je 0,25% fortschreitend bis zu 99,75%, zuordnen muß.

Dabei sind außerdem die Analysenwerte in logarithmischem Maßstab einzutragen. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß nach dem für den Ablauf chemischer Reaktionen geltenden Massenwirkungsgesetz die Einflußgrößen, die die Analysenschwankungen bedingen, nicht additiv, sondern multiplikativ miteinander verknüpft sind. Durch die logarithmische Auftragung der Analysenwerte wird aber diese multiplikative Verknüpfung in eine additive transformiert, so daß nun die nach der Wahrscheinlichkeitstheorie für das Auftreten einer Gaußschen Normalverteilung notwendigen Voraussetzungen wieder erfüllt sind.

Statistische Auswertung der spektralanalytischen Analysenergebnisse

Nach der oben beschriebenen Methode der graphischen Häufigkeitsanalyse wurden etwa 400 Analysenergebnisse der spektralanalytischen Untersuchung vorgeschichtlicher Funde auf die Häufigkeitsverteilung der wichtigsten vorkommenden Elemente, nämlich Ag, Ni, Sn, As, Sb, Bi und Pb untersucht.

Aus den im Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragenen Verteilungen der relativen Häufigkeiten in dieser Stichprobe von etwa 400 Werten ergaben sich die in *Abb. 23* eingezeichneten, ausgeglichenen Kurven für die Häufigkeitsverteilung der Analysenergebnisse der angeführten Elemente. Man erkennt aus diesen Kurven, daß die Analysenwerte nicht alle einem einheitlichen Gaußschen Kollektiv entstammen können. An Hand dieser Häufigkeitsverteilungen ergeben sich für eine Unterteilung des Gesamtbestandes an Analysenwerten in Gruppen die in der Tabelle 1 festgelegten Grenzen. Dabei ist aber an verschiedenen Stellen zunächst die Unterteilung etwas weiter getrieben worden, als sich aus der Häufigkeitsverteilung ergibt, um die Überschneidungsgebiete zwischen den verschiedenen Gruppen herauszulösen und die Hauptteile der Gruppen klarer trennen zu können. Dadurch lassen sich auch Zusammenhänge zwischen den vorgeschichtlichen Ergebnissen und den gefundenen Gruppenteilungen leichter erkennen.

Tabelle 1

	0	1	2	3
Sb	$< 0,01$	$0,01 \cong \text{Sb} \cong 0,2$	$0,2 < \text{Sb} < 0,5$	$0,5 \cong \text{Sb}$
Bi	$< 0,001$	$0,001 \cong \text{Bi} \cong 0,01$	$0,01 < \text{Bi} < 0,1$	$0,1 \cong \text{Bi}$
Ag	$< 0,05$	$0,05 \cong \text{Ag} \cong 0,2$	$0,2 < \text{Ag} < 1,0$	$1,0 \cong \text{Ag}$
Ni	$< 0,03$	$0,03 \cong \text{Ni} \cong 0,3$	$0,3 < \text{Ni} < 1,0$	$1,0 \cong \text{Ni}$
As	$< 0,05$	$0,05 \cong \text{As} \cong 0,5$	$0,2 < \text{As} < 0,5$	$0,5 \cong \text{As}$
Pb	$< 0,01$	$0,01 \cong \text{PB} \cong 0,1$	$0,1 < \text{Pb} < 0,5$	$0,5 \cong \text{Pb}$
Sn	$< 0,01_5$	$0,01_5 \cong \text{Sn} \cong 0,1_5$	$0,1_5 < \text{Sn} < 1,5$	$1,5 \cong \text{Sn}$

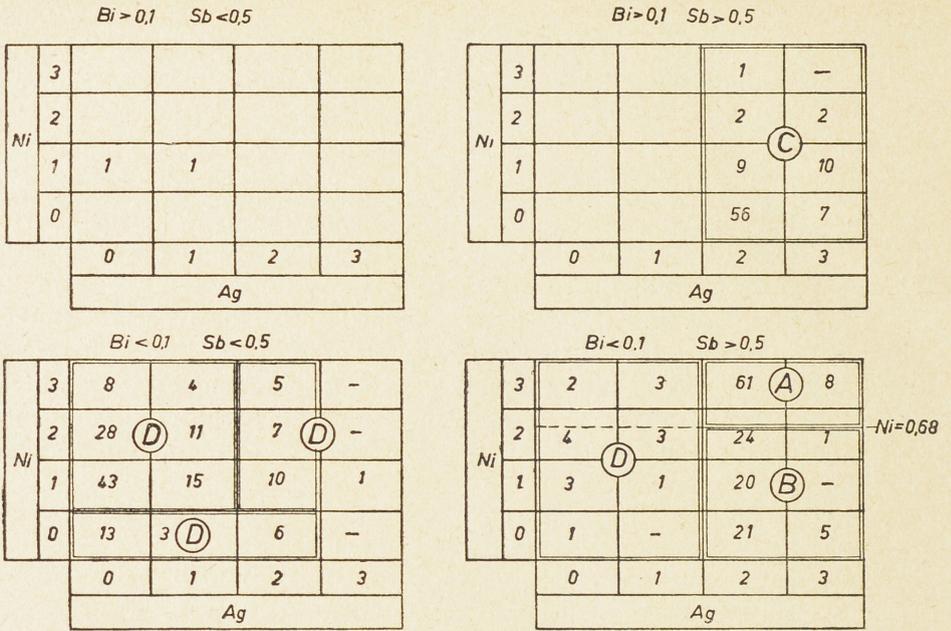


Abb. 22 = Tabelle 2.

Da bei den einzelnen Elementen diese Abgrenzungen am deutlichsten bei Bi und Sb zu erkennen sind, wurde von ihnen für eine erste Unterteilung in 4 Hauptgruppen ausgegangen. So ergaben sich die Hauptfelder des Schemas der Tabelle 2 (Abb. 22). Jedes dieser 4 Hauptfelder wurde dann mit Hilfe der Analysenergebnisse für die Elemente Ag und Ni in je 16 weitere aufgeteilt. In der Tabelle 2 ist in jedes der bei dieser Art der Aufteilung entstehenden Felder von Analysenwerten die Zahl der darauf entfallenden Analysen eingetragen.

Nicht jedem dieser Felder kann man eine selbständige Bedeutung als zusammengehörige Gruppe von Analysenwerten beimessen, da einmal, wie

schon oben bemerkt, die Unterteilung feiner gewählt wurde, als sich aus der Häufigkeitsverteilung ergibt, und da sich außerdem die Trennungen durch die einzelnen Elemente überschneiden. Man wird daher die Felder mit kleinen Anzahlen von Analysenwerten, die um die mit großen Analysenanzahlen herum liegen, wieder mit diesen zusammenfassen müssen.

So erhält man die in der Tabelle 2 (Abb. 22) mit A, B, C und D bezeichneten Gruppen. Eine Überprüfung der Häufig-

Tabelle 3

Gruppe A	$Bi < 0,1$ $0,5 < Sb$ $0,2 < Ag$ $0,68 < Ni$
Gruppe B	$Bi < 0,1$ $0,5 < Sb$ $0,2 < Ag$ $Ni < 0,68$
Gruppe C	$0,1 < Bi$ $0,5 < Sb$ $0,2 < Ag$
Gruppe D	$Bi < 0,1$ $Sb < 0,5$ und $Sb > 0,5$ mit $Ag < 0,2$

keitsverteilung für Ni ergab, daß die Abgrenzung für Ni zwischen den beiden Gruppen A und B nach 0,68% zu legen ist und nicht, wie sich zunächst aus der Gesamtheit aller Analysen ergeben hatte, nach 1%.

Damit gelten schließlich die in der Tabelle 3 zusammengestellten Grenzen für die Unterteilung nach den Gruppen A, B, C und D. Während sich die Gruppen A, B und C mit Hilfe der gefundenen Häufigkeitsverteilungen und der Verteilung der Analysenwerte auf die Felder der Tabelle 2 (Abb. 22) eindeutig herauschälen lassen, kann man die Gruppe D nur als eine Zusammenfassung der übrigen Analysenwerte auffassen.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der vorgenommenen Unterteilung sind nun erneut die Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte der einzelnen Elemente innerhalb der Gruppen A, B, C und D ermittelt worden. Dabei ergibt sich innerhalb dieser Gruppen keine kennzeichnende Abweichung von der Gaußschen Normalverteilung mehr, so daß man sie mit großer Wahrscheinlichkeit als einheitliche Gruppen ansehen kann. Mit Bezug auf Sn ließ sich die Gruppe D in zwei Untergruppen D₁ und D₂ mit niedrigem bzw. hohem Zinngehalt aufteilen. Die Verteilung von Sn in den Gruppen A, B, C, D bzw. D₁ und D₂ ist in Abb. 28 dargestellt.

Das Ergebnis dieser Überprüfung der Häufigkeitsverteilungen in den Gruppen A, B, C und D ist in den Abb. 24. 25. 26. 27 für die Elemente Ag, Ni, Sb, As, Pb dargestellt. Man kann danach alle Gruppen als Gaußsche Normalverteilungen ansehen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei denen aber eine genaue Bestätigung wegen der kleinen Zahl von Analysenwerten nicht möglich ist. Aus diesen Kurven (Abb. 24—27) ergeben sich dann schließlich die in der Tabelle 4 zusammengestellten Grenzen für die Analysenwerte der einzelnen Elemente, unter denen jeweils 10%, 50% und 90% der zu der betreffenden Gruppe gehörenden Analysenwerte liegen. Dabei sind in der Tabelle Grenzen, die von der Normalverteilung abweichen, in Klammern gesetzt.

Die statistische Untersuchung hat somit, rein an Hand der gefundenen Analysenwerte und ohne Benutzung irgendwelcher Kenntnisse vorgeschichtlicher Zusammenhänge die Aufteilung des gesamten Analysenmaterials und

Tabelle 4

Stückzahl*)	Gruppe A			Gruppe B			Gruppe C			Gruppe D = D ₁ + D ₂		
	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%
	80 + [5]			47 + [8]			83 + [6]			D ₁ = 86 D ₂ = [100]		
Ag	0,35	0,55	0,9	0,3	0,65	1,0	0,4	0,65	1,0	<0,01	0,03	(0,33)
Ni	1,0	1,7	2,9	0,01	0,03	(0,4)	<0,01	<0,01	0,02 ₅	<0,01	0,28	1,0
Bi	<0,1			<0,1			>0,1			<0,1		
Sb	0,85	1,5	2,6	0,5	1,05	1,7	0,75	1,5	2,9	<0,01	0,09 ₅	0,55
As	0,35	0,7	1,4	(0,2)	0,7	2,0	(0,6)	1,8	3,5	<0,01	0,2	1,2
Pb	<0,01	0,01 ₅	0,16	<0,01	<0,01	0,06	<0,01	<0,01	0,06	<0,01	<0,01	0,25
Sn	<0,01	0,03	(3,5)	<0,01	<0,01	0,6	<0,01	<0,01	0,3	<0,01	<0,01	0,7 D ₁ 3,5 D ₂

*) Die Zahl der Werte mit hohem Sn Gehalt ist in [] gesetzt.

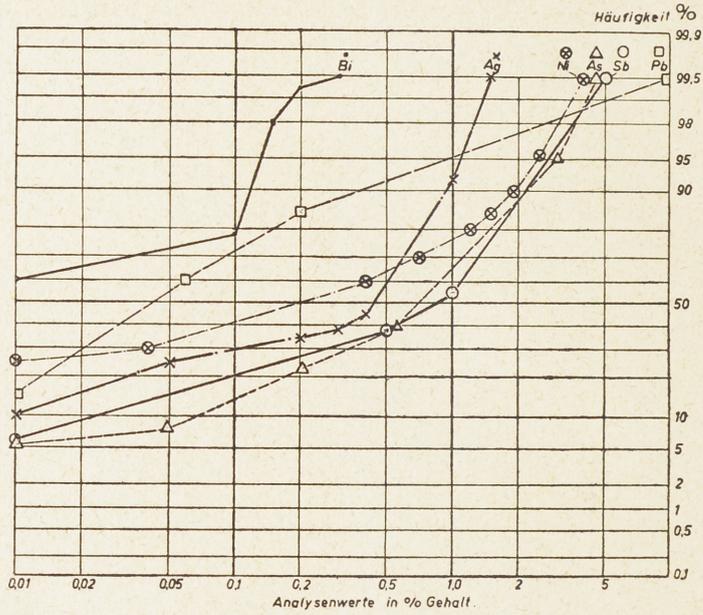


Abb. 23.
Häufigkeitsverteilung im gesamten Fundmaterial.

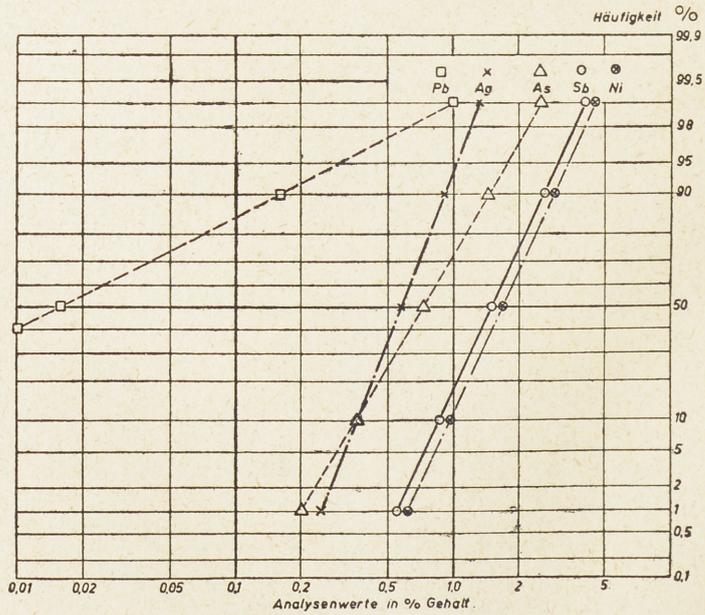


Abb. 24.
Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte
Gruppe A.

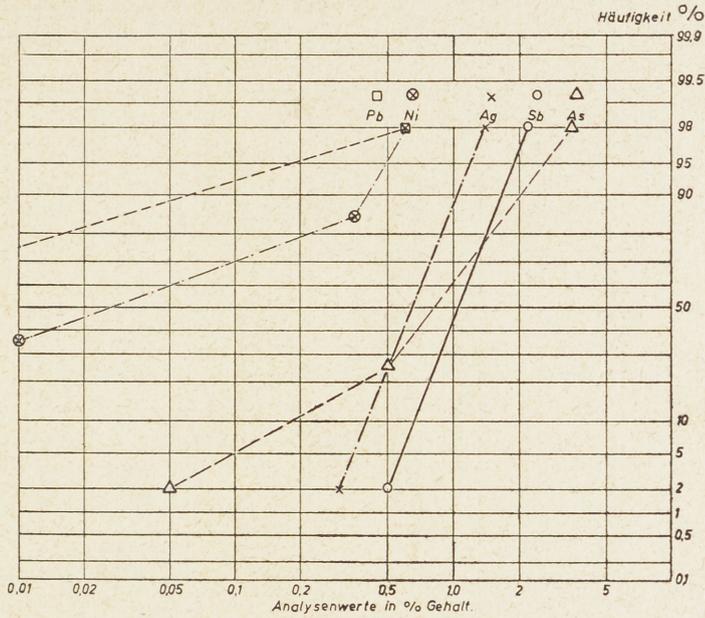


Abb. 25.
Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte
Gruppe B.

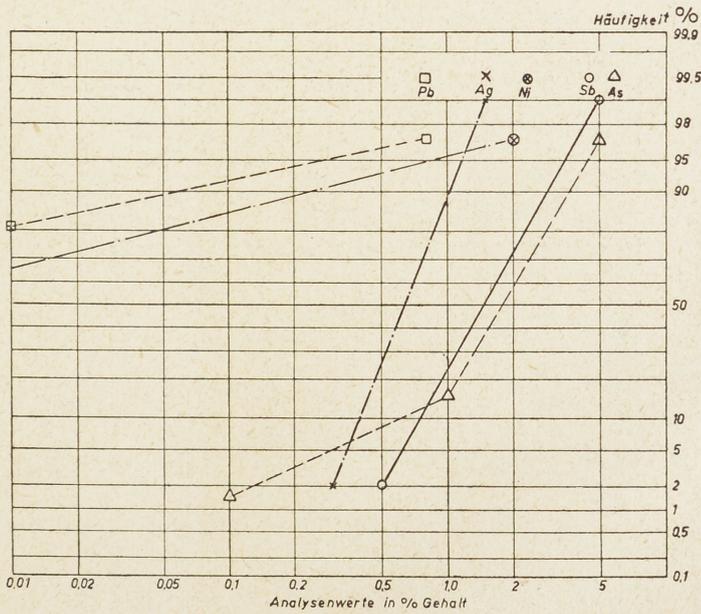


Abb. 26.
Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte
Gruppe C.

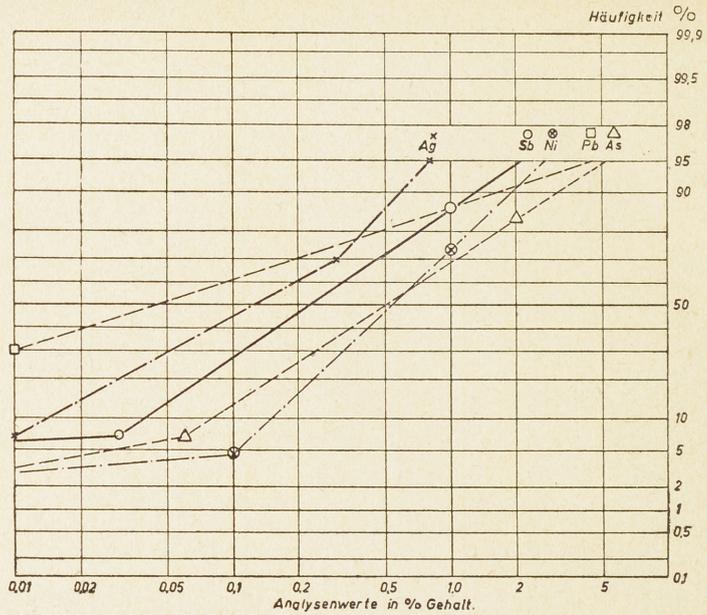


Abb. 27. Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte Gruppe D = D₁ + D₂.

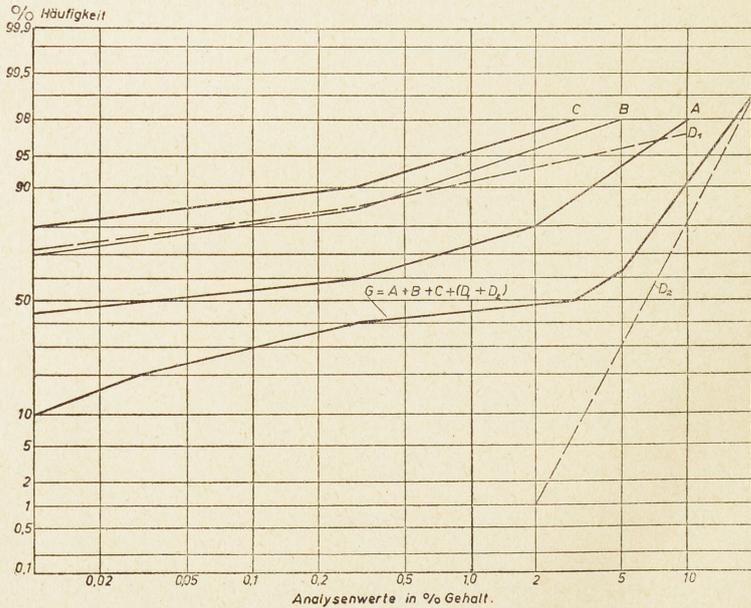


Abb. 28. Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte von Sn in der Gesamtheit G aller Funde und in den Gruppen A, B, C, D₁ und D₂.

damit des Fundmaterials in die Gruppen A, B, C und D der Tabelle 4 ergeben, die mit großer Wahrscheinlichkeit als verschiedene, in sich einheitliche Gruppen von Fundstücken zu betrachten sind. Auf Grund der angewendeten statistischen Methodik ist gesichert, daß die Aufteilung in diese Gruppen im wesentlichen richtig ist, mit Ausnahme vielleicht einiger weniger Analysen in den Grenzgebieten zwischen den Gruppen.