

## Womit wurden Gläser verspiegelt?

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an mittelalterlichen und  
neuzeitlichen Glasspiegeln

von HARALD IHMSEN, HANS MOMMSEN und GERHARD EGGERT

Aus dem Spätmittelalter und der Neuzeit sind Rezepte zur Herstellung von Glasspiegeln bekannt. Die archäologische Bearbeitung entsprechender Funde durch I. Krueger bot die Gelegenheit, durch Analyse von Verspiegelungsschichten diese mit den Rezepten zu vergleichen. Bis definitive Aussagen über die zeitliche und geographische Verbreitung von Verspiegelungstechniken möglich sind, müssen noch viele Spiegel-funde erkannt und untersucht werden. Die hier vorgelegten ersten Ergebnisse verstehen sich als ein Beginn solcher Studien. Entsprechend dem unterschiedlichen Erhaltungszustand und den Möglichkeiten zur Probennahme wurden verschiedene Untersuchungsmethoden eingesetzt. Zur ersten Orientierung und zum Durchmustern größerer Bestände diente ein chemischer Schnelltest auf Blei, korrodierte Metallschichten wurden mittels Röntgenbeugung identifiziert, während noch metallisch-reflektierende Schichten mit der Röntgenfluoreszenzanalyse quantitativ untersucht wurden.

### 1. Qualitativer chemischer Bleinachweis

Zur Prüfung (auch durch Nicht-Naturwissenschaftler), ob in Artefakten Blei enthalten ist, haben sich handelsübliche Testpapiere bewährt<sup>1</sup>. Beim Einsatz an Glasspiegeln zeigte sich, daß schwarzes Bleisulfid – entgegen den Angaben von Feigl<sup>2</sup> – nicht immer zuverlässig reagiert, sondern anscheinend nur an den Stellen, wo sich oxidativ an der Oberfläche leichter lösliches Bleisulfat gebildet hat. Daher mußte die Arbeitsvorschrift so modifiziert werden, daß ein zuverlässiges Erkennen aller Bleikorrosionsprodukte möglich ist. Statt direkt auf die Korrosionsschicht oder davon entommenen Partikeln wird ein kleiner (Ab-)Strich auf einem rauhen Porzellan oder einer Strichtafel (ca. 0,5 mg) getestet, nachdem er zuvor mit einem Tropfen Salzsäure (10%) behandelt (Umwandlung in Bleichlorid) und deren Verdampfung abgewartet wurde. Nach zweiminütigem Anpressen des befeuchteten Reagenzpapiers auf die behandelte Stelle beweist eine scharlachrote Färbung die Anwesenheit von Blei, wie sie bei der Verspiegelung mit reinem oder legiertem Blei zu erwarten ist. Mit Ausnahme des neuzeitlichen Fundes aus dem Stadtkern von Rostock<sup>3</sup> war bei allen anderen untersuchten Funden Blei chemisch nachweisbar.

<sup>1</sup> G. EGGERT, Arch. Korrb. 18, 1988, 417–420.

<sup>2</sup> F. FEIGL, Tüpfelanalyse I: Anorganischer Teil (1960) 78; 435.

<sup>3</sup> Aus Schicht C 4 mit Material des frühen 17. Jahrh. in einem als Kloake genutzten Brunnen; s. dazu: H. SCHÄFER u. A. PAASCH, Ein spätmittelalterlicher Feldsteinbrunnen mit reichem frühneuzeitlichem Fundmaterial aus Rostock. Ausgr. u. Funde 34, 1989, 145–154.

## 2. Röntgenbeugung

Wenn es möglich ist, eine Probe von wenigen mg ('Stecknadelkopf') zu entnehmen, so lassen sich mittels Röntgenbeugung (XRD, x-ray diffraction) die kristallinen Hauptbestandteile identifizieren. Dabei werden Röntgenstrahlen an dem für jede kristalline Substanz spezifischen Kristallgitter gebeugt; aus Lage und Intensität der Reflexe läßt sich auf das Gitter und damit die unbekanntesten Bestandteile zurückschließen.

Untersucht wurden ein Spiegelgläschen aus dem Amulett von der Weinbergburg (vgl. S. 264 ff.; RLMB-Lab. Nr. 8914) sowie drei Spiegelscherben aus hölzernen Spiegeldosen vom Schild in Schleswig (vgl. S. 292 ff.; RLMB-Lab. Nr. 9006, 9007, 9008). Gefunden wurden typische Bleikorrosionsprodukte: Bleisulfid (Galena), Bleikarbonat (Cerussit) und bas. Bleikarbonat (Hydrocerussit). Daß nicht auch noch Korrosionsprodukte anderer Metalle nachgewiesen wurden, bedeutet nicht zwingend, daß reines unlegiertes Blei zum Verspiegeln benutzt wurde. Wenn solche Verbindungen nämlich in nur geringem Anteil oder schlecht kristallisiert vorliegen (wie z. B. bei Zinn möglich), sind sie diffraktometrisch nicht nachweisbar.

## 3. Röntgenfluoreszenzanalyse

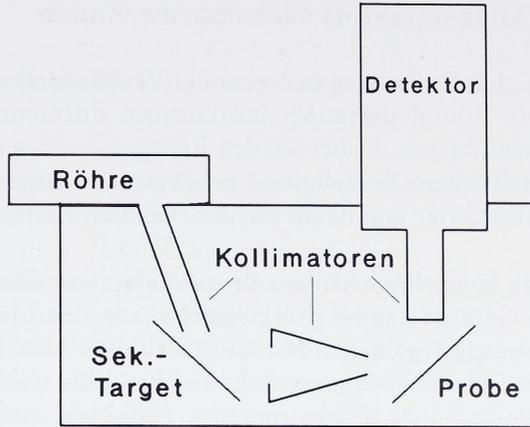
### 3.1. Methode

Wo noch reflektierende Stellen erkennbar waren, d. h. noch unkorrodiertes Metall vorhanden ist, sollte dessen Elementzusammensetzung zerstörungsfrei untersucht werden. Trifft Röntgenstrahlung auf eine Probe, so werden dabei die inneren Schalen der Atomhülle teilweise ionisiert, und die so entstandenen 'Löcher' können durch Übergänge aus höheren Schalen unter Aussendung charakteristischer Strahlung im Energiebereich von ca. 1–100 keV aufgefüllt werden. Die *Energie* der Strahlung gibt dabei Aufschluß über die Elemente in der Probe, ihre *Intensität* über deren Gehalt. In Bonn wird diese wohlbekannte Röntgenfluoreszenzanalyse in einer Sonderform benutzt: die mittels einer Röhre erzeugte Röntgenstrahlung, bestehend aus Bremskontinuum und charakteristischen Linien, wird mittels eines Sekundärtargets monochromatisiert, denn die so erreichte Einfachheit der die Proben anregenden Strahlung erlaubt präzisere quantitative Elementanalysen.

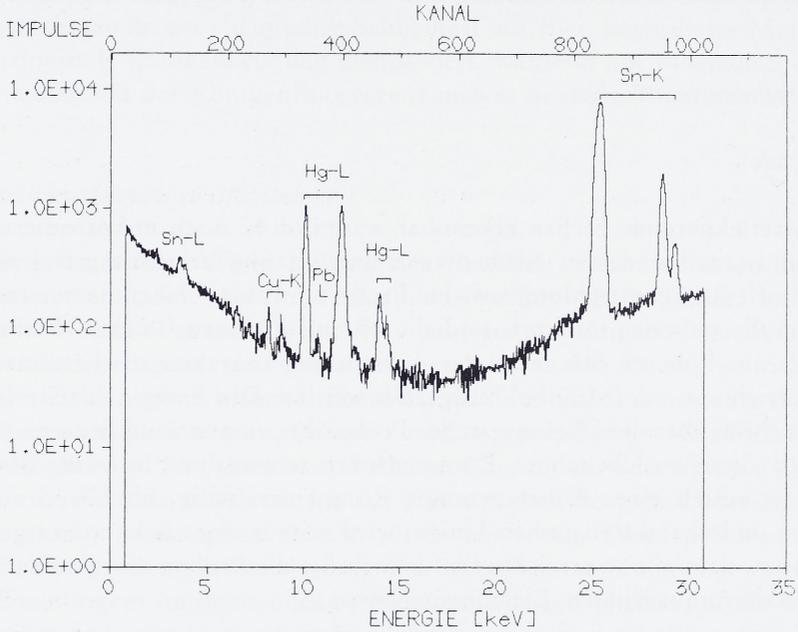
### 3.2. Aufbau

Zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung diente eine Röntgenröhre mit Wolframanode, die mit einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 20 mA betrieben wurde.

Die Röntgenstrahlung tritt durch ein Fenster aus Kaptonfolie in den auf ca.  $10^{-3}$  mbar evakuierten Strahltopf und wird von einem Kollimator zunächst auf das Sekundärtarget aus Cer gelenkt (Abb. 1). Die  $\text{Ce-K}_{\alpha}$ - und  $\text{K}_{\beta}$ -Strahlung trifft nach Durchgang durch einen weiteren Kollimator unter einem Winkel von  $45^{\circ}$  zur Targetnormalen auf die Probe, die auf einem Al-Halter montiert ist; der Strahlfleck hat einen Durch-



1 Aufbau des Röntgenfluoreszenz-Strahltopfes.



2 Spektrum von Probe 1 (neuzeitl. Spiegelstück Rostock), Meßdauer 35 000 s.

messer von 8–10 mm. Der Detektor, ein mit flüssigem  $N_2$  gekühlter Si(Li)-Halbleiterdetektor mit einer Auflösung von ca. 200 eV bei 6.4 eV sitzt senkrecht auf dem Topfdeckel, d. h. der Winkel zwischen Detektorachse und Targetnormale beträgt  $45^\circ$ . Die Vorverstärkersignale werden vom Hauptverstärker auf einen Vielkanalanalysator gegeben und dort in ein Spektrum von 1024 Kanälen gelesen. Abbildung 2 zeigt als Beispiel das Spektrum von Probe 1. Der Energiebereich beträgt ca. 1–35 keV, so daß

alle K-Linien von  $Z = 11$  bis 56 und alle L-Linien im Spektrum registriert werden können; Elemente mit  $Z < 11$  (Na) sind jedoch nicht nachweisbar. Die Proben wurden wegen ihrer geringen charakteristischen Röntgenstrahlung je nach Zählrate bis zu 40.000 s angeregt.

### 3.3. Auswertung

Die qualitative Analyse, d. h. die Bestimmung der in der Probe vorliegenden (bzw. im Spektrum 'sichtbaren') Elemente, erfolgt über die Energien der einzelnen Linien, die unter Zuhilfenahme einer Eichquelle bestimmbar sind. In Abb. 2 sind die so gefundenen Elemente im Spektrum markiert. Zur quantitativen Analyse muß die Linienintensität umgerechnet werden in Gehaltsanteile, dazu müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- die Probe muß homogen sein
- die Probenoberfläche darf im Bereich des Strahlflecks nur schwach gekrümmt sein
- alle vorhandenen Elemente müssen Linien im Spektrum zeigen, oder aber der Gehalt an leichten, nicht nachweisbaren Elementen muß von vornherein bekannt sein.

Unter diesen Voraussetzungen ist eine quantitative Analyse nach der sog. 'Fundamentalparametermethode' möglich; dabei wird aus der Intensität der anregenden Strahlung, den Photoionisations- und Absorptionsquerschnitten, der Detektornachwahrscheinlichkeit und der Strahlgeometrie die Linienintensität bei einer angenommenen Probenzusammensetzung berechnet und aus dem Vergleich mit den gemessenen Intensitäten der wahre Elementgehalt bestimmt. Beträgt die Summe aller auswertbaren Elemente 100%, so genügt die Kenntnis der Linienverhältnisse und der relativen Primärintensität (d. h. in unserem Fall des Verhältnisses  $Ce-K_{\alpha}/Ce-K_{\beta}$ ); der Raumwinkel spielt, da konstant, keine Rolle mehr. Berücksichtigt werden bei der Berechnung der Intensität ferner die Sekundäranregung durch die in der Probe selbst erzeugte Röntgenstrahlung ('Enhancement-Effekt') und die Verstärkung der L-Linien bei gleichzeitigen K-Übergängen. Für sog. 'unendlich dicke' Proben, d. h. solche, deren Dicke größer ist als die Eindringtiefe der anregenden Strahlung (definiert als die Tiefe, bei der die Intensität auf 0.001 abgeschwächt ist), kann die Intensität einschließlich des Enhancements mittels einer geschlossenen Formel berechnet werden; im Falle dünner Proben ist dazu eine Rechnung vonnöten, bei der die Probe in dünne Schichten ( $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) zerlegt, die Intensität in jeder Schicht berechnet und über alle Schichten summiert wird.

### 3.4. Ergebnisse

Da im vorliegenden Falle die Probenoberflächen eben waren und angenommen werden konnte, daß die zu analysierende Metallschicht homogen und frei von leichten, nicht nachweisbaren Elementen war, konnte eine quantitative Analyse nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen werden.

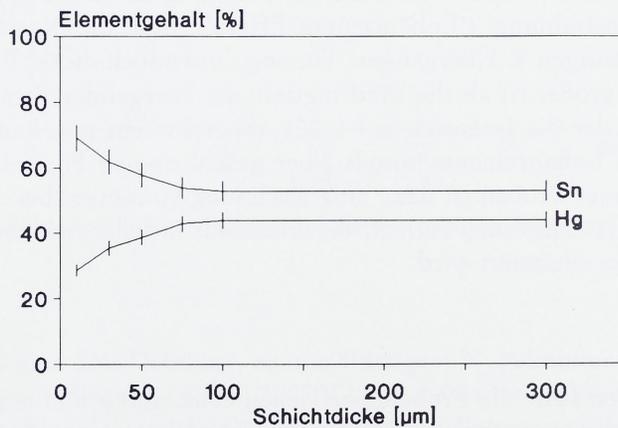
Tabelle 1 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse für die einzelnen Stücke unter der

TABELLE 1: *Elementgehalte der untersuchten Proben in % unter der Annahme, daß die Elementgehaltssumme 100 % beträgt und die Proben 'unendlich dick' sind.*

Probe	Cu	Sn	Sb	Hg	Pb
neuzeitl. Spiegelstück Rostock	$2.5 \pm 0.2$	$52.8 \pm 3.1$	–	$43.8 \pm 2.6$	$0.9 \pm 0.1$
Worms (oberfl. Korrosion)	–	$0.1 \pm 0.02$	–	–	$99.9 \pm 0.1$
Worms (frei geschliffen)	$0.81 \pm 0.15$	$0.16 \pm 0.03$	$0.43 \pm 0.04$	–	$98.6 \pm 1.0$
Spiegel aus Holzdose Rostock	$2.3 \pm 0.5$	$0.25 \pm 0.02$	–	–	$97.45 \pm 2.5$

Annahme einer 'unendlich dicken' Probe, d. h. in diesem Fall ca. 200–300  $\mu\text{m}$  je nach Zusammensetzung. Der Fehler ergibt sich aus dem statistischen Fehler der Intensitäten und dem Fehler der Fundamentalparameter, insbesondere der Wirkungsquerschnitte.

Es wurden zusätzlich Berechnungen angestellt, um den Einfluß der Probendicke auf die Elementgehalte zu untersuchen. Dabei zeigte sich eine merkliche Veränderung erst für Dicken  $< 50 \mu\text{m}$ , wie in Abb. 3 am Beispiel von Probe 1 dargestellt ist. Bei einer geschätzten Dicke von mindestens 100  $\mu\text{m}$  ist ihre genaue Kenntnis daher nicht erforderlich.



3 Berechnete Elementgehalte von Probe 1 in Abhängigkeit von der angenommenen Schichtdicke.

#### 4. Diskussion

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird nur die oberste Metallschicht von wenigen Hundertstel mm untersucht, die durch Kontamination während der Bodenlagerung beeinflusst sein kann (z. B. durch Kupferanreicherung). Das Verspiegelungsmetall des Wormser Fundes und der Rostocker Holzdose dürfte daher technisch reines Blei gewesen sein. Bemerkenswert ist dessen gute Erhaltung bei den Wormser Fragmenten, kenntlich an den reflektierend-metallischen Stellen, und die Aufbringung in dünner gleichmäßiger Schicht.

Völlig aus dem Rahmen fällt der neuzeitliche Fund aus dem Stadtkern von Rostock. Auf ungewöhnlich dickem Glas sitzt eine Metallschicht aus niedrigschmelzendem Zinnamalgam, deren wellige, nicht gleichmäßige, dicke Textur eine Herstellung durch Abkühlen einer Metallschmelze vermuten läßt. Das bekannte Kaltverspiegelungsverfahren mit Zinnfolie und Quecksilber käme nur dann in Betracht, wenn ein späteres Erhitzen des Spiegels (Brand?) angenommen würde. Ob es sich bei dem Fund überhaupt um einen Spiegel oder nicht eher um einen Überrest einer, von der Zeitstellung her denkbaren, chemischen Hantierung handelt, bleibt offen<sup>4</sup>.

Faßt man die Ergebnisse aller Untersuchungen zusammen, so konnte an archäologischen Spiegelfunden bisher von uns nur Blei als Metall zur Verspiegelung von Glas nachgewiesen werden. Um daraus Schlußfolgerungen abzuleiten, bedarf es der Untersuchung zahlreicher weiterer Funde.

<sup>4</sup> Unter den Glasfunden derselben Fundschicht war auch ein Alembic und ein Destillierkolben.