

ZUR HERSTELLUNG RÖMISCHER SPIEGEL

CHRISTOPH J. RAUB

Mit 10 Textabbildungen und 1 Tabelle

Grundlagen der Herstellung von Metallspiegeln in der Antike

Die hohe optische Reflexion glatter Metalloberflächen führte schon sehr früh zur Verwendung polierter Metalle und Legierungen für Spiegel. Neben der Reflexion des optischen Spektrums im sichtbaren Licht spielen aber für eine Spiegellegierung auch die Verarbeitbarkeit durch Schmelzen, Sägen, Meißeln, Schleifen und Polieren sowie der Widerstand der Oberfläche gegen mechanische Beschädigungen, chemisches Anlaufen und Korrosion mit der Umgebung eine Rolle, ebenso wie sich der Preis und die damit verbundene Verfügbarkeit der Legierung auswirken. Silber ist von den optischen Eigenschaften her gesehen ein hervorragender Spiegelwerkstoff. Es läuft jedoch rasch an und ist zudem teuer. Dies war auch in der Antike von Bedeutung. Zinn besitzt eine „silberähnliche“ Farbe, ist aber im reinen Zustand extrem weich und hat für einen Spiegel schlechte Verarbeitungseigenschaften.

W. A. ODDY¹ ging in seinen Untersuchungen auf das Verzinnen von Kupfer und Bronze in der Latène- und in der römischen Zeit ein. H. N. SAVORY² diskutierte die Verzinnung von Bronze an Objekten aus Wales in der Hallstattzeit. In der römischen Zeit und in späteren Epochen wurde das Verzinnen ein Standard-Beschichtungsverfahren für Kupfer- und Bronzeobjekte. Häufig wird übersehen, daß es sich bei den sog. „Zinnschichten“ tatsächlich nicht um Zinnüberzüge, sondern um eine thermisch nachbehandelte Verzinnung handelt. Hierbei wird die ursprüngliche Verzinnung reduzierend geglüht, so daß das Zinn in den kupferhaltigen Basiswerkstoff eindiffundiert und anstelle der ursprünglichen Zinnschicht ein Bereich auf einer Kupfer-Zinn-Legierung mit einem Kupfergehalt von etwa 50 Gew.-% entsteht. Diese Legierung hat dem Silber ähnliche Reflexionseigenschaften, ausgezeichnete Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit; sie ist hartspröde und läßt sich gut polieren. Im massiven Zustand zerbricht sie aber leicht. Es war daher naheliegend, sie als reflektierende Schicht auf einer duktileren Basis für Spiegel und für dekorative Zwecke einzusetzen.

Die ersten Metallspiegel wurden wahrscheinlich in der kretisch-mykenischen Zeit – basierend auf ägyptischen Vorbildern – hergestellt³. P. T. CRADDOCK⁴ untersuchte etruskische und griechische (archaische, klassische, hellenistische) Spiegel und fand unter diesen einige mit einer

¹ W. A. ODDY, Gilding and Tinning in Anglo-Saxon England. Aspects of Early Met. Symp. Brit. Mus. 22./23. 4. 1977, 129 ff.

² H. N. SAVORY, Further Notes on the Tal-y-Leyn (New-)hoard of La Tène Metalwork. Bull. Board Celt. Stud. 22, 1966, 88 ff.

³ P. T. CRADDOCK, Corpus Spec. Etrusc. Denmark 1. Odense University Press 1981, 131 ff.

⁴ CRADDOCK, Corpus³. – Ders., The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilisation; 2. The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks. Journ. Arch. Soc. 4, 1977, 103 ff.

„verzinnten“ Oberflächenzone. Interessanterweise sind die Legierungen der chinesischen Spiegel aus der östlichen Chou-Periode (770 bis 475 v. Chr.) und der Han-Dynastie (208 v. Chr. bis 220 n. Chr.) ähnlich zusammengesetzt. Die mittleren Zinngehalte einiger Spiegel aus verschiedenen Zeitepochen gibt Tab. 1 wieder.

Tabelle 1 Zinn- und Bleigehalt von Spiegeln aus verschiedenen Epochen.

Zeit	Gew.-%		
	Zinn	Blei	
Etruskisch	10,0	Spur	
Archaisch	10,0	Spur	
Griechisch	Klassisch	9,1	0,2–0,5
	Hellenistisch	8–10	0,5–7,7 (Mittel 4)
Römisch	23	8	
Chinesisch	24–31	5	

CRADDOCK unterscheidet zwei Arten von griechisch-hellenistischen Spiegeln, und zwar solche mit einer durch Diffusionsverzinnen hergestellten Reflexionsschicht, die häufig einen hohen Bleigehalt aufweist, und solche mit einer polierten Reflexionsschicht aus unverbleiter Zinn-Bronze.

Die Herstellung dieser hochreflektierenden und sehr korrosionsbeständigen Kupfer-Zinn-Diffusionsschicht auf anderen Basiswerkstoffen, insbesondere Kupfer und Bronze, wurde zuerst von W. GEILMANN⁵ und später von ODDY⁶ diskutiert. GEILMANN weist darauf hin, daß so beschichtete Objekte auch nach langer Lagerung im Boden noch hohen Glanz und chemische Widerstandsfähigkeit haben. Teilweise sind sie bei einer Dicke von 8 μm noch vorhanden, obwohl der Basiswerkstoff korrodierte. Die Zusammensetzung wird mit 25 bis 30 Gew.-% Zinn angegeben. Die kristallographischen Phasen sollen Cu_3Sn_8 bzw. Cu_3Sn sein. Ein Aufbringen derartiger Legierungen auf Bronze durch Eintauchen in eine Schmelze bezeichnet GEILMANN als unmöglich. Es lassen sich derartige Schichten jedoch dadurch erzeugen, daß das Grundmetall einfach verzinkt und anschließend in reduzierender Atmosphäre eine halbe bis eine Stunde auf 500 bis 600 °C erhitzt wird. Dies kann auf Holzkohlestückchen im bedeckten Tiegel bzw. in Ton- oder Eisenschalen geschehen. Es ergeben sich Oberflächen, die in Härte und Polierfähigkeit, auch im Querschliff, den Originalen gleichen. GEILMANN bemerkt weiter: „Die Erzeugung einer derartigen Schutzschicht ist im übrigen auch nach dem Verfahren der „Feuervergoldung“ durchführbar, indem eine dünne Schicht Zinnamalgam aufgebracht, eingebrannt und durch Tempern die Diffusion des Metalles erreicht wird“⁷. Nach ODDY⁸ wird die Basis zuerst mit einem geeigneten Flußmittel bestrichen, der Gegenstand dann entweder kurz in ein Bad mit flüsigem Zinn gebracht und der Zinn-Überschuß mit einem geeigneten Lappen bzw. Leder abgewischt, oder die Oberfläche wird mit einem Zinnstab berieben, während man das Objekt reduzierend, z. B. in einem Holzkohlenfeuer, erhitzt. Hierbei verteilt sich das Zinn über die Oberfläche und diffundiert teilweise schon ein.

⁵ W. GEILMANN, Die Naturwissenschaften 37, 1950, 121 ff.

⁶ ODDY, Gilding¹.

⁷ GEILMANN, Naturwissenschaften⁵.

⁸ ODDY, Gilding¹.

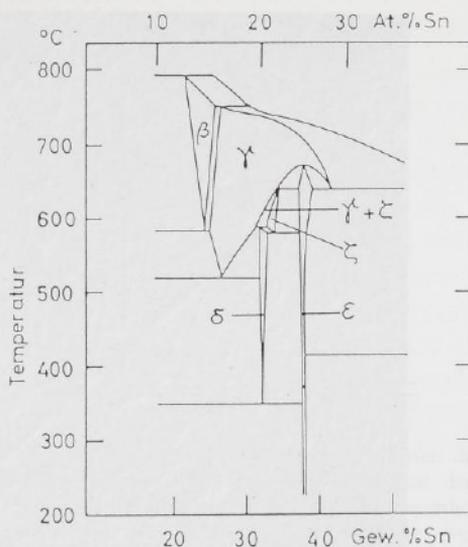


Abb. 1 Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Zinn im Bereich der δ -Phase (nach HANSEN/ANDERKO, Constitution¹⁰).

Auf ein „chemisches Verzinnungsverfahren“, bei welchem der Gegenstand mehrere Tage in einem Gemisch von Zinn-Granalien und Kaliumhydrogentartrat gekocht wird, weist A. THOUVENIN⁹ hin.

Eine Analyse der verzinneten Flächen angelsächsischer Objekte ergab, daß die Zinnschicht eindiffundiert wurde, da Kupfer in ihnen vorhanden ist. Durch Röntgenfeinstrukturanalysen wurden außerdem Cu-Sn-Phasen in diesen Schichten nachgewiesen, deren Verhältnis von Zinn zu Kupfer zwischen 2:1 und 1:4 schwankte. Diese Schichten sind silberartig hell, hart und sehr korrosionsbeständig. Sie schmelzen zwischen 530 und 750 °C, wie ein Ausschnitt des Zustandsdiagrammes Kupfer-Zinn zeigt (Abb. 1)¹⁰.

In einer weiteren Untersuchung vermuteten C. PANSERI und M. LEONI¹¹, daß die Verzinnung bei einer so hohen Temperatur vorgenommen wurde, daß Diffusion und Bildung der festgestellten Phasen des Kupfer-Zinn-Systems gleichzeitig eintraten. ODDY¹² weist darauf hin, daß längeres Erhitzen bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des reinen Zinns (232 °C) zu härteren Schichten führt und die Kontrolle des Vorganges wesentlich vereinfacht. Diese Diffusionsglühung hat ebenfalls im reduzierenden Holzkohlefeuer zu erfolgen. Diffusion im festen Zustand macht die Bildung der verschiedenen Phasen des Kupfer-Blei-Systems schon bei Temperaturen unterhalb der Bildungstemperatur der Phasen möglich.

⁹ A. THOUVENIN, L'étamage des objets de cuivre et de bronze chez les anciennes. Rev. d'hist. de mines et de la métallurgie 2, 1970, 101 ff.

¹⁰ M. HANSEN/K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys. Mc Graw-Hill Book Comp. (1959) 633.

¹¹ C. PANSERI/M. LEONI, The Manufacturing Technique of Etruscan Mirrors. Studies in Conservation 3, 1957/58, 49 ff.

¹² ODDY, Gilding¹.



Abb. 2 Ungereinigte Oberfläche der Spiegelseite eines römischen Spiegelbruchstücks mit wenigen Polierriefen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.

Untersuchung römischer Spiegelbruchstücke aus Rottweil

Von dem leider viel zu früh verstorbenen Dr. A. RÜSCH erhielten wir aus der Grabung Rottweil mehrere einige mm² große Bruchstücke der Spiegelfläche von zwei Objekten (Grab 6 und Objekt 25). Die Stücke waren scharfkantig gebrochen, die Reflexionsfläche erschien dunkelgrau/schwarz, aber hochglänzend und nicht korrodiert. Die Rückseite war rau und wies grünliche Korrosionsprodukte auf. Nach leichtem Abreiben zeigte sie die gleiche grauschwarze Färbung wie die Spiegelfläche. Die Stückchen aus Grab 6 waren relativ stark korrodiert und so klein, daß die Korrosionsprodukte vor der Analyse nicht vollständig entfernt werden konnten. Die Teile wurden im Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, qualitativer optischer Spektralanalyse mit Atomabsorptionsanalyse und metallographischem Schliffbild untersucht.

Optische Spektralanalyse

Die qualitative optische Spektralanalyse beider Bruchstücke war identisch. Neben Bodenbestandteilen ergaben sich: Hauptbestandteil Kupfer, Nebenbestandteil Zinn, starke Spur Blei, geringe Spur Silber.

Das Fehlen von Quecksilber schließt eine Feuer- bzw. Amalgamverzinnung aus.

Quantitative Analyse mit AAS

Nach Auflösen eines Splitters wurden die drei Hauptelemente Kupfer, Zinn und Blei quantitativ bestimmt, nachdem versucht worden war, die anhaftenden Korrosionsprodukte abzukratzen. Es ergab sich folgende Zusammensetzung der Spiegellegierung (Objekt 25): Kupfer 65,1 Gew.-%, Zinn 22,7 Gew.-%, Blei 10,0 Gew.-%.

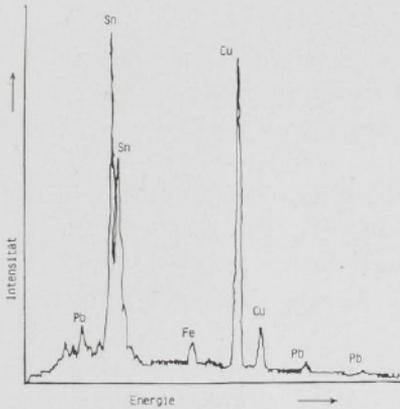


Abb. 3 Energiedispersives Röntgenspektrum der Spiegeloberfläche (EDX-Spektrum). Hohe Peaks auf der Intensitätsskala entsprechen hohen Konzentrationen des jeweiligen Elements, Zinn- und Kupfer-Peak etwa gleich stark.

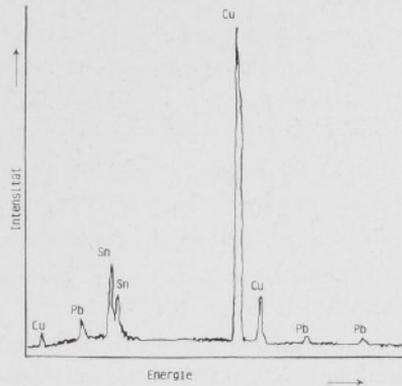


Abb. 4 Energiedispersives Röntgenspektrum der abgeschliffenen Spiegelseite (entspricht dem Kernmaterial des Spiegels). Zinn-Peak wesentlich schwächer als an der Spiegeloberfläche (vgl. Abb. 3).

Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Oberfläche des ungereinigten Spiegels zeigt Abb. 2. Die reflektierende Fläche ist auch nach der zweitausendjährigen Lagerung im Boden noch sehr glatt und kaum korrodiert. Sie läßt nur feine Polierkratzer erkennen, die wohl vom Polieren bei der Herstellung stammen und kreuz und quer über die Fläche verlaufen. Sie deuten auf ein sehr feines Poliermittel hin.

Die Zusammensetzung von Ober- und Unterseite wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Das Spektrum der Probe von Objekt 25 zeigt Abb. 3. Qualitativ sind Kupfer, Zinn und Blei sowie Eisen (Bodenbestandteil) nachzuweisen. Die Intensität der Zinn- und Kupfer-Peaks ist etwa gleich, was auf einen hohen Kupfergehalt der Oberfläche hindeutet. Um sowohl die Korrosionsprodukte zu entfernen als auch den Kern der Spiegellegierung freizulegen, wurde die Rückseite abgeschliffen. Das EDX-Spektrum zeigt Abb. 4.

Ein Vergleich der Spektren von Vorder- und Rückseite ergibt die starke Anreicherung des Zinns an der Vorderseite sowie das Fehlen größerer Bleieinschlüsse in der „verzinneten“ Oberfläche. Diese Art der Verzinnung bleihaltiger Spiegellegierungen zur Verbesserung der Poliereigenschaften hatte CRADDOCK¹³, wie schon erwähnt, bereits bei der Untersuchung griechischer Spiegel vermutet.

Untersuchung mit Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Untersuchung der Vorder- und abgeschliffenen Rückseite des Spiegels (Objekt 25) zeigte, daß die Spiegeloberfläche eine Zinnkonzentration von etwa 36 Gew.-% bei einem Bleigehalt von 4 % hatte. Der Zinngehalt der Rückseite lag bei etwa 20 % Zinn und 6 bis 7 % Blei.

¹³ CRADDOCK, Corpus³.

Röntgenographische Feinstrukturuntersuchungen

Eine gepulverte Gesamtprobe des Spiegels (Objekt 25) wurde mit einer Gunier-de-Wolff-Kamera mit Cu-K α -Strahlung untersucht. Nachgewiesen wurden drei Phasen:

1. eine kubisch-flächenzentrierte Phase mit einer Gitterkonstante von $a = 4,946 \text{ \AA}$, welche Blei mit wenigen Gew.-% Zinn in fester Lösung entspricht;
2. eine kubisch-flächenzentrierte Phase mit einer Gitterkonstante von $a = 3,694 \text{ \AA}$, welche der festen Lösung (α -Phase) von Zinn in Kupfer mit 8–10 Gew.-% Zinn zuzuordnen ist;
3. eine kubisch-flächenzentrierte δ -Phase mit einer Gitterkonstante von $a = 17,93 \text{ \AA}$.

Eine Diffraktometeraufnahme der Rückseite der abgeschliffenen Spiegelprobe, d. h. vom Kern, bestätigte den Befund der drei Phasen.

Die Diffraktometeraufnahme der eigentlichen Spiegelfläche ergab lediglich die δ -Phase mit einer Gitterkonstante von $a = 17,956 \text{ \AA}$. Blei und die α -Cu-Sn-Phase konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

Die röntgenographischen Ergebnisse bestätigen somit die Feststellung von ODDY an den „Verzinnungen“ von Bronzeobjekten aus Sutton Hoo¹⁴ und die erwähnten eigenen analytischen Befunde einer Zinnanreicherung.

Metallographische Untersuchungen

Von beiden Spiegelproben wurden metallographische Querschliffe angefertigt. Die Abb. 5 und 6 zeigen das Gefüge im Lichtmikroskop, wobei die gegen das Basismetall unregelmäßig abgegrenzte zinnreiche Diffusionsschicht deutlich hervortritt. Ihre Dicke liegt bei etwa 20 bis 100 μm . Das Gefüge entspricht dem an Kupfer-Zinn-Legierungen mit 30 bis 40 Gew.-% Zinn beobachteten Umwandlungsgefüge der verschiedenen Phasen (siehe Abb. 6) und kann stark von der Temperatur beeinflusst werden. Die kreisrunden Löcher rühren von den ursprünglichen Bleiauscheidungen im Basiswerkstoff.

Untersuchung der Querschliffe im Rasterelektronenmikroskop

Die Zinnanreicherungen in der Spiegeloberfläche werden durch die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop ebenfalls bestätigt. Der in Abb. 7 in der REM-Aufnahme wiedergegebene Bereich ist in Abb. 8 im Licht der Sn-K α -Linie aufgenommen. Dadurch erscheinen die zinnreichen Gebiete heller. Der helle Streifen entlang der Oberfläche (Abb. 8) entspricht der beim Eindiffundieren des Zinns entstandenen zinnreicheren Diffusionszone. Mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche gleicht sich die Zinnkonzentration derjenigen des Spiegelkerns an (nach etwa 20 μm).

Der Spiegel aus Grab 6 zeigt – verglichen mit Objekt 25 – auch im Innern eine sehr hohe Zinnkonzentration von etwa 50 Gew.-%, die außerdem sehr stark über den Querschnitt im erhaltenen metallischen Kern schwankt (Abb. 9, 10). Dies könnte dadurch erklärt werden, daß der antike Spiegelhersteller das Aufbringen der Schicht mehrfach wiederholen mußte, bis es ihm gelang, die gewünschte Reflexionsschicht zu erhalten.

Das Auftreten der δ -Phase sowie die Lochbildung in der Diffusionszone legen eine Diffusionstemperatur zwischen 300 und 700°C nahe, da offenbar bei der Diffusionsbehandlung das im Ba-

¹⁴ ODDY, Gilding¹.

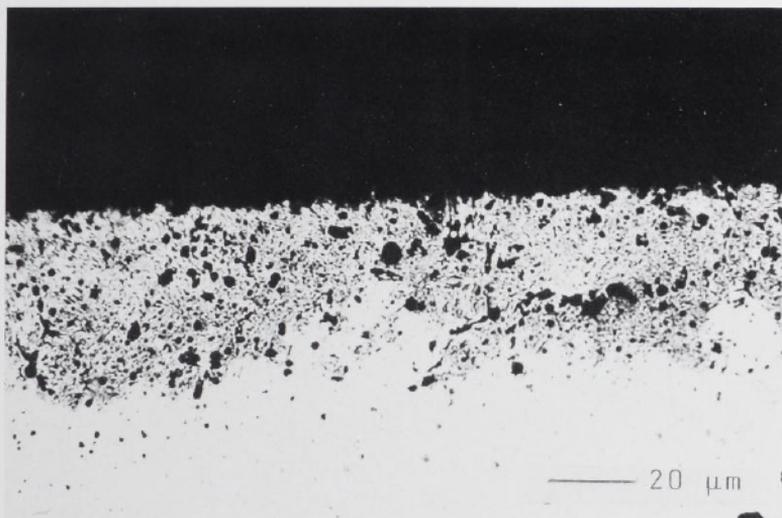


Abb. 5 Querschliff durch das Spiegelbruchstück (Objekt 25), ungeätzt, Lichtmikroskop. Dunkler-mehrphasiger Oberflächenbereich entspricht dem infolge Eindiffusion von Zinn entstandenen Gemisch aus verschiedenen Phasen (vorwiegend α - und δ -Kupfer-Zinn-Phase). Die rundlichen dunklen Stellen sind Einschlüsse von Blei. Helle untere Zone ist das Gefüge im Kern des Spiegels mit geringerem Zinngehalt.

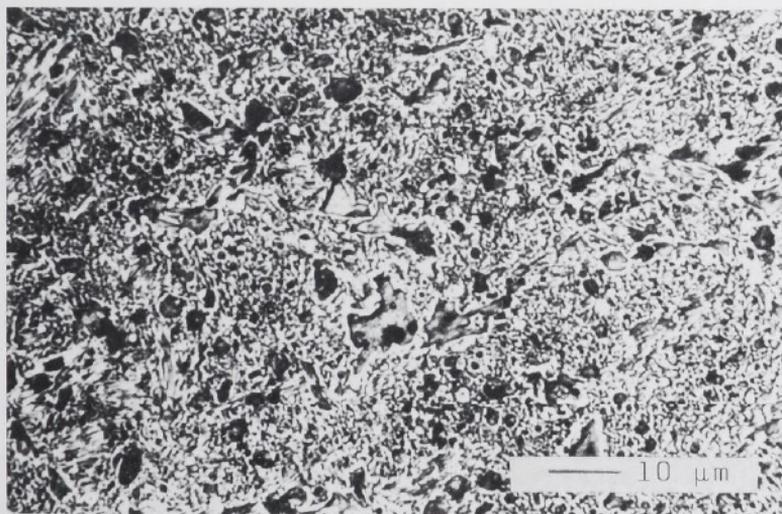


Abb. 6 Ausschnitt von Abb. 5 bei höherer Vergrößerung, geätzt, Lichtmikroskop. Durch Eindiffusion von Zinn ins Grundmaterial des Spiegels entstandenes Phasengemisch mit Blei-Einschlüssen.

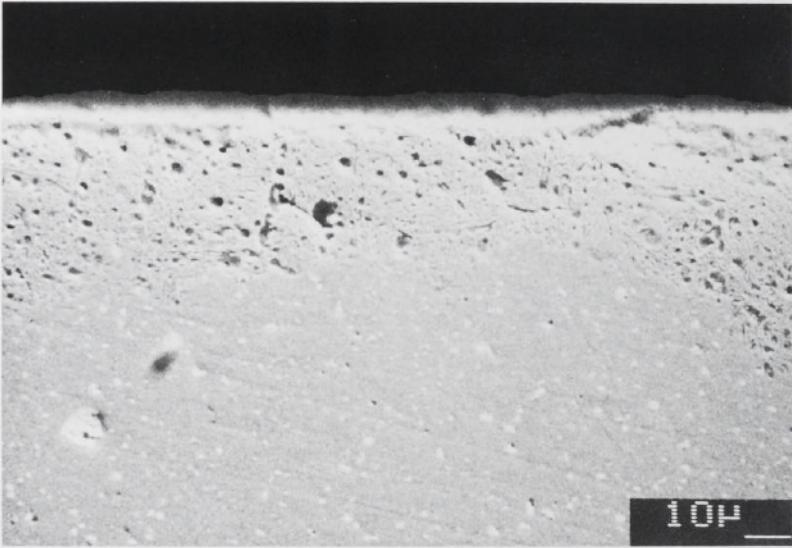


Abb.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch die Diffusionszone der Spiegeloberfläche, ungeätzt. Helle untere Zone ist das Gefüge im Kern des Spiegels.

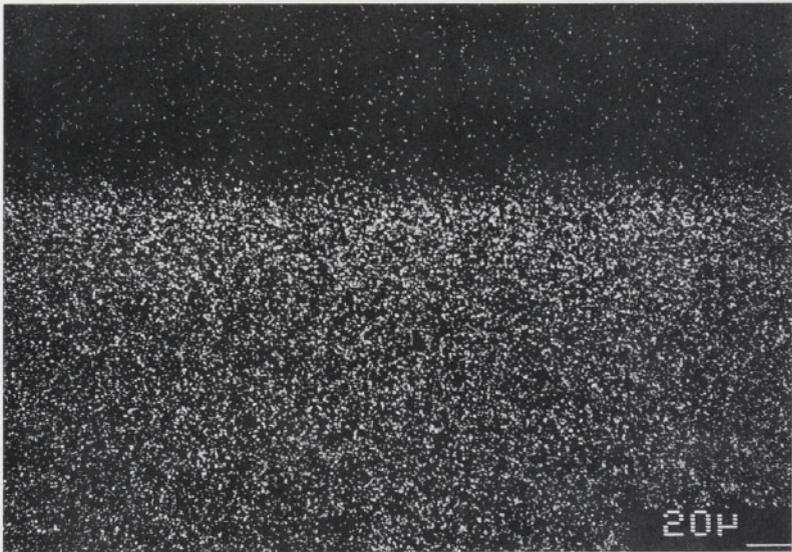


Abb.8 Ausschnitt aus dem in Abb.7 wiedergegebenen Schliffbild, aufgenommen im Röntgenlicht der Sn-K α -Strahlung. Die zinnreiche Diffusionszone erscheint dabei heller als das relativ zinnärmere Gefüge des Kerns (Objekt 25).



Abb. 9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch das Spiegelbruchstück aus Grab 6 mit breit lamellarem Aufbau, ungeätzt. Bei der Schliffpräparation treten die härteren zinnreichen Bezirke, die vermutlich bei mehrfacher Zinn-Eindiffusion entstanden, aus dem Grundgefüge heraus.

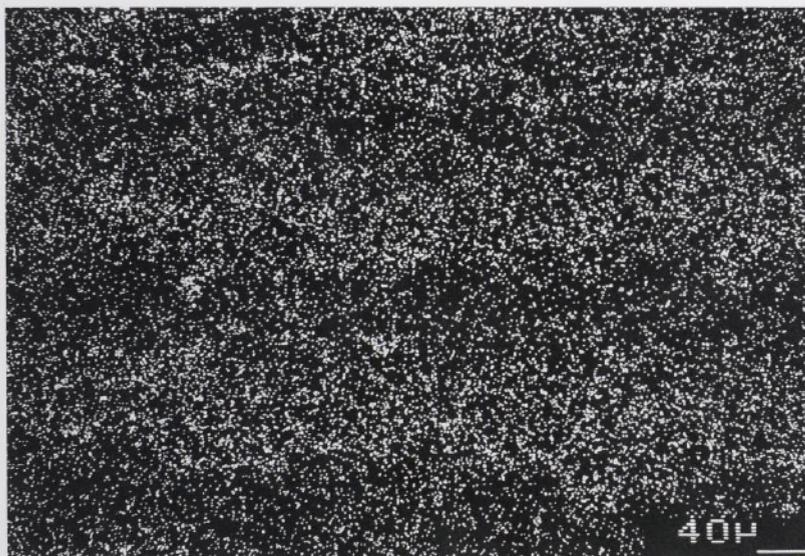


Abb. 10 Ausschnitt aus dem in Abb. 9 wiedergegebenen Schliffbild, aufgenommen im Röntgenlicht der Cu-K α -Strahlung. Die helleren breiten Streifen entsprechen kupferreichem Grundgefüge, dazwischen liegen die zinnreichen (dunkel erscheinenden) Diffusionszonen.

siswerkstoff vorliegende Blei ausgeschmolzen ist. Zu beachten ist, daß die Diffusionstemperatur bei Vorliegen von reinem Zinn, d. h. zu Beginn, unter der Schmelztemperatur des Zinns ist, mit zunehmender Diffusion und damit mit zunehmender Schmelztemperatur der entstandenen Phasen zur Beschleunigung des Vorgangs aber gesteigert wurde.

Die Mikrohärtigkeit des Basiswerkstoffs des Spiegels lag bei HV 390.

Zusammenfassung

Für beide Spiegel wurde eine bleihaltige Kupfer-Zinn-Legierung mit 20 bis 25 Gew.-% Zinn und etwa 10 Gew.-% Blei verwendet. Aus dieser sehr harten und kalt nicht mehr verformbaren Legierung wurde die Spiegelfläche gegossen und dann geschliffen bzw. geschliffen und mit feinsten Poliermitteln, z. B. kieselsäurehaltigen Pflanzenaschen, geglättet bzw. poliert. Dann wurde die eigentliche Spiegeloberfläche mit Flußmittel versetzt (Harz-Talg-Gemische) und nach Erwärmen verzinkt.

Die entstandene Zinnschicht wurde im Holzkohlefeuer bzw. unter Holzkohleabdeckung reduzierend bei Temperaturen zwischen 200 und 700°C erhitzt. Vermutlich lag die Temperatur im wesentlichen um 400°C. Dabei bildete sich ein Phasengemisch im Oberflächenbereich, das vorwiegend die δ -Phase mit etwa 31 Gew.-% Zinn enthält. Abschließend wurde die Spiegeloberfläche erneut feinpoliert. Ein grobes Vorschleifen war vermutlich nicht notwendig.

Interessant ist, daß auch heute noch Legierungen mit Zinngehalten von 30 bis 50 Gew.-% als „Speculum“ bezeichnet werden und sich derartige Speculum-Überzüge in den letzten Jahren in zunehmendem Maße auch für technische Anwendungen durchsetzen¹⁵.

Anschrift des Verfassers:

Dr. CHRISTOPH J. RAUB, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie
Katharinenstraße 17
7070 Schwäbisch Gmünd

¹⁵ Miralloy = Warenzeichen der DEGUSSA AG, Schwäbisch Gmünd, für galvanische Kupfer-Zinn-Überzüge mit 30 bis 40 Gew.-% Zinn.