

# ANALYTISCH-METALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG EINER PROBE DER SILBERSCHICHT DES TRICHTINGER RINGES

CHRISTOPH J. RAUB

Mit 6 Textabbildungen und 1 Tabelle

Für die Untersuchung stand eine im Querschnitt dreieckige Probe aus der Silberauflage des Trichtinger Ringes zur Verfügung. Die Probe wog 0,01 Gramm bei etwa 1 mm<sup>3</sup> Volumen. Nach Aussagen von Herrn P. EICHHORN, Württembergisches Landesmuseum Stuttgart, war die Probe am Rande der alten Öffnung des Ringes (vermutlich die Stelle der bei P. GOESSLER erwähnten ersten Probenahme) direkt über dem Eisenkern durch Austrennen mit einem Diamanttrennscheibchen und Abbrechen an der Verbindungsstelle gewonnen worden.

Bei 50facher mikroskopischer Vergrößerung an den beiden „Dachseitenflächen“ waren typische Trennriefen erkennbar; die vordere Seite sah aufgeraut aus, die hintere Seite erschien samt-matt. Die Bodenfläche war mit schwarz-braunem Eisenrost bedeckt, der fest an der Silberprobe haftete und sich mit einem Hartholzstäbchen nur wenig abkratzen ließ. Ein Teil des abgekratzten „Eisenrostes“ war ferromagnetisch, d. h. es lag Magnetit vor.

Abb. 1 zeigt die Skizze der Probe; die Übersichtsaufnahme im Rasterelektronenmikroskop gibt Abb. 2 wieder. Hierbei steht die Probe auf der mit Rost bedeckten Grundfläche.

Die Struktur der Abrißfläche gibt Abb. 3 wieder. Offenbar war die Probe beim Abreißen teilweise interkristallin gerissen, was für Verunreinigungen an den Krongrenzen und gegen ein Gußgefüge spricht.

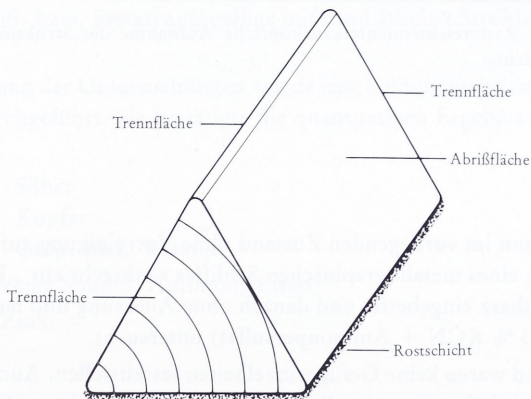


Abb. 1 Lage der Trennflächen bzw. Abrißfläche der untersuchten Probe des Silbermantels.

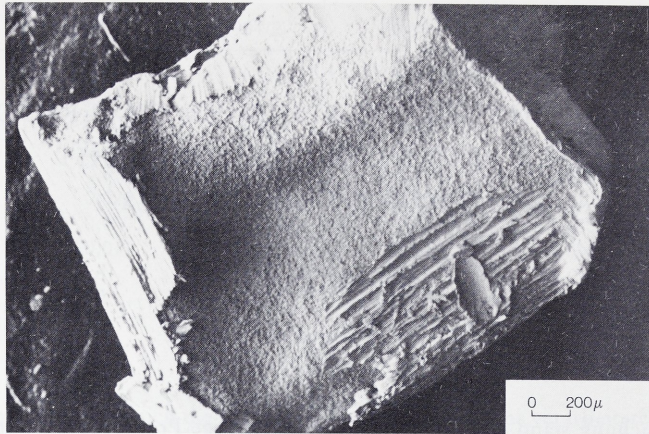


Abb. 2 Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der Probe, Rostfläche nach unten, Abrißfläche dem Betrachter zugewandt.

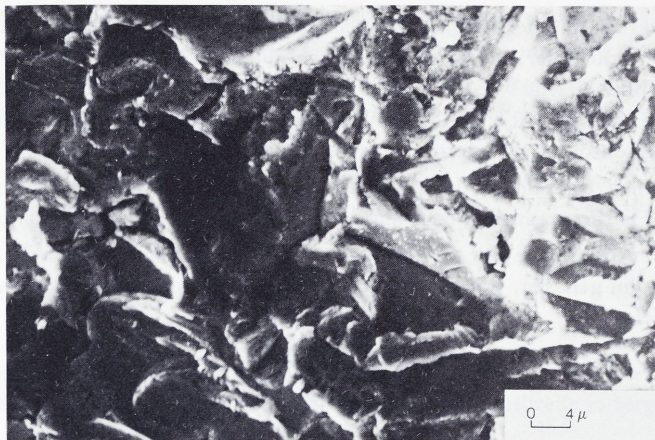


Abb. 3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Struktur der Abrißfläche.

Das Muster wurde dann im vorliegenden Zustand ohne Vorreinigung auf der Schmalseite liegend zur Anfertigung eines metallographischen Schliffes senkrecht zur „Rostschicht“ auf der Grundfläche in Kunstharz eingebettet und danach ohne Anätzung und nach Anätzung mit einem Silberätzmittel (3% KCN + Ammonpersulfat) untersucht.

Im ungeätzten Zustand waren keine Gefügeeinzelheiten festzustellen. Auch die sichtbaren Gefügeeingänge waren relativ selten. Am Rande war lediglich die sehr porös-löcherige, auf dem Silber liegende Rostzone zu sehen. Im Silber selbst war dann ein etwa 10 bis 20  $\mu\text{m}$  (0,01 bis

0,02 mm) breiter, poröser Bereich sichtbar, der Einschlüsse oder Ausscheidungen enthielt und in seinem Verlauf der Grenzzone Eisenrost/Silber folgte.

Am ungeätzten Schliff wurde die Mikrohärtigkeit des Silbers zu HV 125 bestimmt.

Das geätzte Gefüge ist mit seiner „Zwillingsbildung“ charakteristisch für in Abfolgen kaltverformte und geglühte Silber-Legierungen (Abb. 4). Die in der Randzone bereits im ungeglühten Schliff beobachtete porige Struktur ist nun deutlicher ausgeprägt. Sie zeigt in dem teilweise verzwilligten Grundgefüge Ausscheidungen und Poren, welche an wenigen Stellen den Korngrenzen folgen, größtenteils aber intrakristallin vorliegen. Dieses Gefüge ist charakteristisch für eine unter oxidierenden Bedingungen geglühte Silber-Kupfer-Legierung dieser Zusammensetzung<sup>1</sup> und beruht auf der Ausscheidung von Kupferoxid infolge eindiffundierenden Sauerstoffs. Bei reduzierendem Arbeiten – nach einer Oxidation – kann es dann zu Blasen- bzw. Porenbildung in dieser Zone kommen.

Derartige Oxidationszonen werden auch leichter durch Korrosion angegriffen. Im vorliegenden Fall ist allerdings anzunehmen, daß für diese Zone vorwiegend die Glühbehandlung an Luft maßgebend war.

Neben den Zwillingsstrukturen sind aber noch sog. Gleitlinien, besonders in der Nähe der Grenzlinie zum Eisenrost, festzustellen. Diese sind neben der Härte ein sicheres Zeichen für eine noch im Material vorhandene Kaltverformung (Abb. 5).

Aus der gemessenen Härte und den Daten für moderne Silberlegierungen gleicher Zusammensetzung läßt sich die Kaltverformung an dieser Stelle nach der letzten Weichglühung bei 700 bis 800°C zu etwa 60 bis 70 % abschätzen.

Es ist anzunehmen, daß diese Kaltverformung sich aus der des Bleches während seiner Herstellung, beim Umbiegen um den Eisenkern, Aufhämmern und Einarbeiten der Verzierungen auf die Außenfläche ergab. Der letztgenannte Einfluß – vor allem auf die tieferliegende Grenzzone am Eisenkern – dürfte relativ gering gewesen sein, insofern z. B. die Punzierung am dicken Blech geschah.

Vermutlich sind die äußeren Verzierungen auch nicht in absolut weich geglühtes Silber eingebracht worden, sondern in ein um einen bestimmten Grad verformtes Material. Möglicherweise wurde der Ring als Ganzes (Silber + Eisenkern) nach der Umwandlung auch nie bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten getempert.

Von der bei der abschließenden halbquantitativen Spektralanalyse auf Kohle im Lichtbogen geschmolzenen und anschließend erstarrten Probe wurde erneut ein Schliff angefertigt. Das völlig unterschiedliche Guß- bzw. Erstarrungsgefüge mit dendritischer Struktur zeigt zum Vergleich Abb. 6.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurde eine halbquantitative Spektralanalyse unter Bogenanregung durchgeführt. Sie bestätigte die quantitativen Ergebnisse von E.-L. RICHTER voll und ergab:

Hauptbestandteil: Silber

Nebenbestandteil: Kupfer

Spuren: Gold, Blei, Wismut

Geringe bis sehr geringe Spuren: Antimon, Eisen

Sehr geringe Spur: Zink.

<sup>1</sup> E. RAUB, Die Edelmetalle und ihre Legierungen (1940) 113.

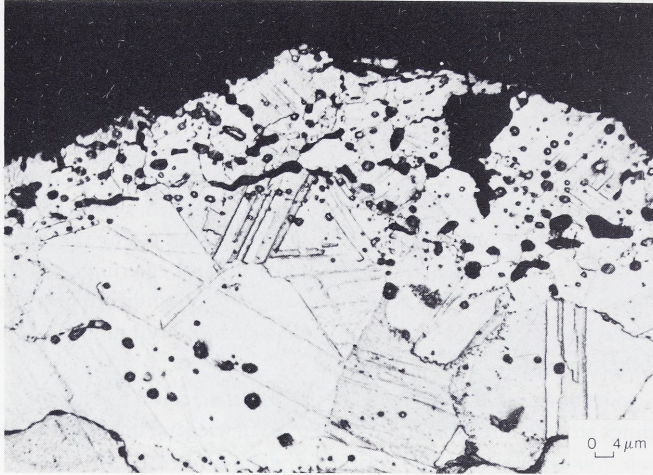


Abb. 4 Gefüge des Silbermantels an der Grenzfläche zum Eisenkern, starke Zwillingsbildung und Oxidationszone am Rand, keine Anzeichen für eine Gußstruktur.

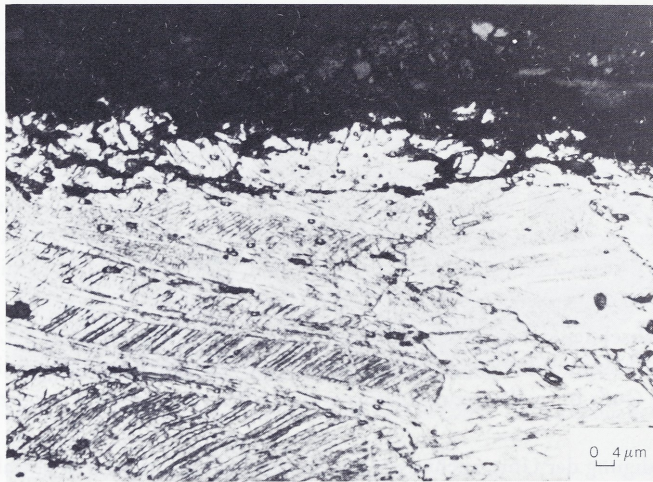


Abb. 5 Gefüge des Silbermantels, Verformungsbänder als Anzeichen für eine noch vorhandene Kaltverformung, Oxidationszone mit aufliegender „Rostschicht“.

Außer den Bodenbestandteilen waren keine weiteren Elemente, wie Nickel oder Zinn, nachzuweisen.

Silber dieser Zusammensetzung ist absolut uncharakteristisch für eine bestimmte Zeitepoche. Die Übereinstimmung zwischen dem von GOESSLER angegebenen Silbergehalt von 94,9 % und einem Goldgehalt von 0,3 % ist indes erstaunlich.

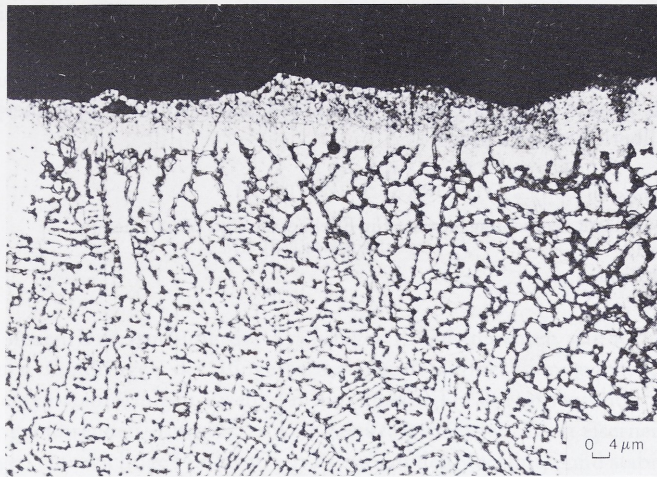


Abb.6 Dendritisches Erstarrungsgefüge der in Abbildung 2 dargestellten, während der Spektralanalyse geschmolzenen Probe.

Wie Tab.1 an einigen Beispielen zeigt, sind keine typischen Schwankungen im Gehalt der Gold-, Blei- und Wismut-Verunreinigungen von Silberobjekten aus der Zeit zwischen dem 4. Jahrhundert v. Chr. und dem 3. Jahrhundert n. Chr. zu erkennen. Dies hängt sicher mit der offenbar verbreiteten – und auch naheliegenden – Verwendung von Altmaterial zusammen. Die Elemente Blei, Gold und Wismut zeigen lediglich an, daß ein ursprünglich nach dem Treibprozeß erhaltenes Silber eingeschmolzen wurde. Bei weiterem Umschmelzen werden sich – je nach

Tabelle 1 Zusammensetzung der Silberlegierung verschiedener Fundobjekte.

Objekt	Fundort	Zeit	Literatur	Gehalte in Gew.-%					
				Silber	Gold	Kupfer	Blei	Eisen	Wismut
Strainer	Vergina	4. Jahrh. v. Chr.	1	92,7	0,834	4,44	0,968	–	–
Diadem	Vergina	4. Jahrh. v. Chr.	1	98,1	0,341	1,04	0,256	0,170	–
Schalen	Es Soumma	2. Jahrh. v. Chr.	2	98,0	0,2	1,0	0,3	–	0,1
Kette	Buch	3. Jahrh. n. Chr.	3	68	≈ 0,5	23	≈ 0,5	–	0,1
Schale	Altenwalde	Spätantike	4	94,5	0,4	4,10	0,91	–	0,07
Ring	Trichtingen		5	96	0,4	3	0,2	–	0,1

#### Literatur:

- <sup>1</sup> K. ASSIMENOS, Kurzreferat 2. Internat. Symp. „Hist. Technologie der Edelmetalle“ Meersburg (1980) 3.
- <sup>2</sup> CH. J. RAUB, in „Die Numider“ (Hrsg. H. G. HORN/C. B. RIEGER) (1980) 363 ff.
- <sup>3</sup> CH. J. RAUB, Technologische Untersuchungen einer römischen Silberkette aus Buch, Ostalbkreis. Fundber. aus Bad.-Württ. 6, 1981, 529 ff.
- <sup>4</sup> E. KUNZE/E. FOLTZ/CH. J. RAUB, Die spätantike Silberschale von Altenwalde, Stadt Cuxhaven. Die Kunde N. F. 30, 1979, 148 f.
- <sup>5</sup> E.-L. RICHTER, siehe oben S. 233 f.

der Prozeßsteuerung – die Gehalte an Blei und Wismut verringern, Kupfer weniger und Gold praktisch nicht.

Es läßt sich daher aus der Legierung und ihren Verunreinigungen kein Hinweis auf die Lage der Herstellerwerkstatt gewinnen, abgesehen davon, daß es sich um den Typ einer in der Antike verwendeten Silberlegierung handelt.

*Anschrift des Verfassers:*

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