

Technische Untersuchungen an bandförmigen Goldfingerringen der Bronzezeit aus Baden-Württemberg

CHRISTOPH J. RAUB und RITA DENNOCHWEILER

Einleitung

Zur Untersuchung lagen insgesamt sieben Ringe vor, von diesen hatten sechs eine feingoldähnliche Farbe, der siebte Ring war silberähnlich mit lokaler Vergoldung. Ort, Gewicht und Abmessungen siehe Tabelle 1.

Alle Ringe wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, energiedispersiver Röntgenanalyse und mit Ausnahme der Ringe Albstadt-Ebingen und Waldshut-Tiengen, für die keine Genehmigungen vorlagen, mit Laser-angeregter optischer Spektralanalyse (LSA-Gerät, Zeiss, Jena) auf ihre Zusammensetzung überprüft (Analyse der Ringkante).

Die Oberflächenstruktur wurde optisch im Binokularmikroskop bei verschiedener Vergrößerung, im Metallmikroskop bei Vergrößerungen zwischen 100- und 500fach und im Rasterelektronenmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen festgehalten.

Die Möglichkeit von Dichtebestimmungen wurde bei allen Ringen in Betracht gezogen. Aufbau und Oberflächenunregelmäßigkeiten gestatteten jedoch nur einigermaßen zuverlässige Dichtemessungen an den Ringen Albstadt-Ebingen und Sankt Johann-Bleichstetten.

Die Grobstruktur aller Ringe wurde außerdem vom Landesdenkmalamt, Außenstelle Schwäbisch Gmünd, von Herrn Restaurator R.-D. BLUMER bestimmt.

Nach Abschluß der Untersuchung ergab eine sorgfältige Nachsuche der zu Ring Albstadt-Ebingen vorhandenen Belege, daß dieser Ring ein Duplikat war, das nach der Auffindung aus Sterlingsilber angefertigt und (schlecht!) vergoldet wurde. Die Daten dieses Rings wurden daher nur summarisch zu seiner Charakterisierung angegeben.

Eine Vorbemerkung zu einer für alle Ringe gleichen Problematik:

Alle Objekte sind, mit Ausnahme von Mössingen, geschlossene Ringe, die keine Trennfuge erkennen lassen. Damit bleibt die Frage unbeantwortet, ob der Ring direkt als Ring gegossen und ausgeschmiedet wurde oder ob mittels Reaktionslötung mit Kupfersalzen (die eine Entfernung des entstandenen Kupferoxid-Zunders bei gleichzeitiger Goldanreicherung bedingt, siehe

Tabelle 1 Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Ringe.

Bezeichnung	Gewicht (g)	Abmessungen (mm) Durchmesser × Breite × Dicke	Bemerkungen
Albstadt-Ebingen	1,705	21,5 × 9,7 × 0,6	Duplikat in Silber
Mössingen	7,4231	15,1 × 10,4 × 1,1	LSA
Sankt Johann-Bleichstetten	2,5782	15,7 × 10,1 × 1,1	LSA
Waldshut-Tiengen	2,4578	25,6 × 9,2 × 0,9	LSA
Sonnenbühl-Erpfingen	4,0583	26,3 × 1,3 × 0,245	LSA
Nehren „Neue Wiesen“	2,726	21,7 × 4,6 × 0,95	LSA
Nehren Hügel 6	5,7987	25,9 × 4,0 × 2,05	LSA

Ring Mössingen) und Nacharbeit durch Hämmern und Zwischenglühen ein Band zum Ring geschlossen wurde. An bestimmten Stellen sind im Inneren der Ringe einige Poren sichtbar, die auf eine derartige Nacharbeit hinweisen könnten.

Eine mehrfach verformte und geglühte reaktionsgelötete Stelle unterscheidet sich – je nach Nacharbeit – in Struktur und Zusammensetzung praktisch nicht vom Grundgefüge.

Da an dem Ring Mössingen eindeutig Reaktionslötung bei der Ringherstellung zum Schließen von Spalten nachgewiesen wurde, ist dies auch bei der Herstellung der Ringe aus einem vorgeformten und kreisförmig geschlossenen Band nicht auszuschließen.

Grobstruktur – Röntgenuntersuchung der Ringe

Durch das Entgegenkommen von Herrn BLUMER, Arbeitsstelle Schwäbisch Gmünd, Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, konnten Grobstrukturröntgenaufnahmen der Ringe angefertigt werden. Dabei wurde der Röntgenfilm kreisrund in das Innere des Rings gesteckt, so daß sich eine gewisse Doppelbelichtung von oberer und unterer Ringhälfte auf dem Film ergab. Deutlich sind auf der Röntgenaufnahme des Ringes von Mössingen, der aus sieben einzelnen Drähten zusammengelötet wurde, die Fugen infolge der dünnen Lötnaht zu erkennen. Bei den übrigen Ringen werden lediglich Materialdünnungen infolge Punzierung bzw. Abarbeitung erkennbar. Trennfugen infolge Biegung und Verlötung der Ringe aus einem Band sind nicht sichtbar. Dies könnte einerseits darauf hindeuten, daß der Ring als Rundrohling vorgegossen und dann stark kalt nachgearbeitet wurde. Andererseits wird eine nachgearbeitete, verhämmerte Lotnaht auch bei der Grobstrukturaufnahme nicht auffindbar sein. Die Grobstrukturaufnahme ermöglichte auch hier keine Entscheidung.

Ring von Mössingen, Kreis Tübingen

Der Ring Mössingen sieht einheitlich goldfarben aus. Er ist mit 7,4223 g Gewicht mit großem Abstand der schwerste untersuchte Ring.

Der Ring wurde aus sieben geschmiedeten Runddrähten von je etwa 46–47 mm Länge mit etwa 1 mm Drahtdurchmesser, die eng aneinander liegen, mittels des Reaktionslötverfahrens verlötet.

Analytische Zusammensetzung

Die orientierende Röntgenfluoreszenzanalyse (geeicht) (RFA) an einer glattgeriebenen Oberflächenstelle ergab Gold 91%, Silber 7,5%, Kupfer 2%. In der mit Reaktionslot gefüllten Spalte wurde bestimmt: Gold 90%, Silber 9%, Kupfer 1%. Die Unterschiede liegen damit im Bereich der Fehler der Methode. Dies gilt besonders, da mit Sicherheit anzunehmen ist, daß die vorliegende Legierung infolge des deutlichen Kupfergehalts beim Erwärmen schwarzbraun anlief und diese sicher sehr dünne Zunderschicht nach der Anfertigung des Rings „abgesäuert“ wurde. Hierdurch wurde die Oberfläche an Gold angereichert und erhielt eine gleichmäßige Feingoldschicht, die allerdings alle an der Oberfläche erhaltenen Ergebnisse zur Zusammensetzung mehr oder weniger verfälscht. Zum heute „Gelbsieden“ oder „Absäuern“ genannten Verfahren konnten in der Antike sowohl anorganische Säuren (Alaune, d. h. verdünnte Schwefelsäure) als auch Kochsalz-Pflanzensäuregemische (NaCl-Oxal-/Oxycarbon-Säuren) verwendet werden.

Die organischen Säuren allein wirken schlecht. Ein bereits geringer Zusatz von Kochsalz gestattet es aber auch, dicke Zunderschichten (infolge Bildung von Chloro-Komplexen des Kupfers) zu entfernen, ein Prozeß, der dem Verfahren der Indianer Südamerikas bei der Verarbeitung von Tumbaga (mise en couleur) gleicht.

Das Reaktionslöten mit Kupfersalzen

Das Reaktionslötverfahren beruht auf dem Schmelzpunktminimum – nicht Eutektikum – im System Gold-Kupfer-(Silber): Eine Gold-Kupfer-Legierung der Zusammensetzung Gold 80% und Kupfer 20% schmilzt bei 880 °C.

Um eine derartige Konzentration an der Oberfläche von Goldlegierungen herzustellen, werden entweder Kupfersalze im Gemisch mit geeigneten Organika, analog dem Granulationslöten, bevorzugt in reduzierendem Holzkohlefeuer kontrolliert auf über 880 °C erhitzt. Dabei diffundiert Kupfer ein. Die entstandene Gold-Kupfer-Legierungszone wird nach Erreichen der kritischen Konzentration flüssig und füllt („lötet“) in Folge Gravitations- bzw. Oberflächenspannungseffekten bevorzugt Spalten o.ä. Bei weiterem Erhitzen tritt dann durch Diffusion des Kupfers in den Kern der Legierung ein Konzentrationsausgleich zwischen erstarrter Schmelze und Kern ein, die Schmelze erstarrt. Da es schwierig ist, derartige Objekte ohne Anlaufen (Zundern) „aus dem Feuer“ zu nehmen, wird das entstandene dunkle Kupferoxid durch „Absäuern“ entfernt, und eine Feingoldschicht bildet sich an den gezünderten Stellen.

Die zweite Methode, ohne direkte Zugabe von Kupfersalzen, ist nur bei Kupfergehalten der Grundlegierung von über 1% möglich. Sie erreicht die oberflächliche Anreicherung des Kupfers durch Vorbehandlung der Legierung an Luft bei hohen Temperaturen (500–800 °C) und Reduktion des entstandenen Kupferoxids durch zugegebene geeignete Organika (Harze, Pflanzenschleim u. a.). Diese Kupferschicht reagiert dann bei geeignetem schnellem Erhitzen mit der Grundlegierung wieder unter Bildung der Au-Cu-(Ag) 80/20% Legierung und deren Abschmelzen. Da kein eigentliches Kupfersalz zugegeben werden muß, sind mit dieser Methode extrem feine Lötungen möglich. Allerdings erfordert diese Legierung ebenfalls ein „Absäuern“, so daß ein Nachweis des Kupfergehalts der Grundlegierung durch eine Oberflächenanalyse nicht zuletzt auch wegen der stattgefundenen Diffusionsvorgänge sehr schwierig und ungenau ist. Andererseits ermöglichen die Diffusionsvorgänge, auch bei mehrfach gelöteten Objekten Hinweise auf den Fertigungsgang zu erhalten. Die zuerst unternommene Lötung wird durch die folgenden Lötungen temperaturmäßig am stärksten belastet, d. h. durch Diffusion findet der höchste Konzentrationsausgleich bzw. Kupferausgleich an der ersten Lötung im Vergleich mit den letzten Lötungen statt. Überdeckt wird diese Erscheinung noch durch das „Gelbsieden“ oder „Absäuern“ am Schluß.

Es ist anzunehmen, daß die Methode bereits kurz nach dem Aufkommen der Kenntnis des Zulegiens von Kupfer vor dem 2. Jahrtausend im Mittelmeerraum entstand. Zumal die geeignete Kupferkonzentration leicht durch Glühen und Anlaufen eingestellt werden konnte. Dieses Verfahren ist heute noch z. B. bei Filigran- und Granulationsarbeiten die Methode der Wahl.

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX-Analyse) im REM an der Gesamtaußenfläche erbrachte bei diesem Ring lediglich Gold, Silber und Spuren von Aluminium und Silizium. Offenbar konnten keine kupferhaltigen Bereiche unter der Goldschicht angeregt werden, da die analysierte Schicht nur 1 µm dick ist. Das Ergebnis blieb gleich, wenn eine wenig verschmutzte Stelle an der Oberfläche des erstarrten Lotes analysiert wurde. Wurde hingegen eine stark verschmutzte Stelle an der Lötung überprüft, zeigten sich als dominierende Bestandteile Sauerstoff, Aluminium, Silizium, Kalium, Natrium und Calcium, die typische Bodenbestandteile (Ton) darstellen. Die darunter gelegene Goldlegierung wurde praktisch nicht angeregt. Wurde die Oberfläche eines bei der Reaktionslötung entstandenen Dendrits, dessen ursprüngliche

Zusammensetzung sicher bei Au-Cu-(Ag) 80/20% lag und der sich beim Erstarren der Schmelze bildete, untersucht, so ergab sich eine Legierung mit verringertem Silberanteil.

Diese Ergebnisse werden hier in allen Einzelheiten vorgestellt, um einmal mehr die Problematik reiner Oberflächenanalysen, insbesondere mittels EDX im REM, aufzuzeigen. Wenn sie zudem im Rechnerausdruck wiedergegeben werden, der sich ja auf 100% normalisieren läßt, können sie leicht zu Fehldeutungen Anlaß geben.

Bei der Laser-angeregten optischen Spektralanalyse wurde mittels Laser ein unter etwa 50 µm im Durchmesser großes Loch, bei etwa 50 µm Tiefe, gebohrt und die dabei verdampfte Materialmenge spektralanalytisch überprüft.

Für Ring Mössingen (Außenkante) ergeben sich neben Gold etwa 7% Silber und 3% Kupfer noch 0,7–1% Zinn, der höchste bei allen Ringen gefundene Zinngehalt, sowie 0,05% Bismut. Das Ergebnis zeigt eindeutig, daß die Legierung im Kern so hoch kupferhaltig ist, daß sie sich für die Reaktionslötung durch Kupferanreicherung mittels Oxidation eignet und bestätigt die Problematik der Oberflächenanalyse, gerade bei reaktionsgelöteten und – natürlich oder künstlich – nachbehandelten Oberflächen.

Ungewöhnlich sind der hohe Zinnanteil und die geringen, wenn auch nachweisbaren Spuren von Bismut, insbesondere im Vergleich mit den anderen Ringen. Möglicherweise waren diese aber Begleiter des sicher künstlich zulegierten Kupfers. Auffallend ist, daß das Verhältnis Kupfer:Zinn von etwa 10:1 etwa der üblichen Bronze entspricht.

Untersuchung der Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop

Eine Übersichtsaufnahme im REM gibt Abb. 1 wieder. Sie zeigt die etwas – vom langen Gebrauch? – abplattend geglättete Oberfläche der reaktionsgelöteten Drahtabschnitte mit den größtenteils durch Bodenbestandteile „verfüllten“ schlecht verflochtenen Fehlern in der Fuge. Bei starker Vergrößerung erscheint im tiefsten Teil der Lötfläche, in die die mechanische Nacharbeit nicht, die chemische „Absäuerung“ jedoch reichte, die dendritisch erstarrte Schmelze des Reaktionslots (Abb. 2 und 3), die in dieser Ausbildung noch nie so klar oberflächlich beobachtet wurde. Die Struktur ist charakteristisch für eine vom Rand her erstarrte Schmelze mit etwas durch das Ansäuern „verschwommen“ erscheinenden feinsten Dendriten, dazwischen relativ zahlreiche Poren (Erstarrungsporen bzw. Lunker). Diese Poren sind sicher eine der Mitursachen, warum solche reaktionsgelöteten Zonen häufig eine sehr starke Verunreinigung durch Schmutz bzw. Tonminerale aufweisen.

Mikroskopische Untersuchung der Oberfläche

Die Übersichtsaufnahme der Außenseite zeigt Abb. 4. Abb. 5, die Innenseite, weist keine Abplattung der Drahtenden und keine Politur bzw. Glättung der Innenflächen der Drahtabschnitte auf. Sie ist wegen des „Absäuerns“ rau angeätzt. Dies kann von einer fehlenden Politur der Außenseite beim Restaurieren oder fehlender Abnutzung beim Tragen auf der Innenseite herühren. Die keilförmig verlaufende Kante legt nahe, daß das verlötete Drahtpaket „auf“ Länge nachgearbeitet und dann erst gebogen wurde.

Zusammenfassung

Der Ring besteht aus einer künstlich erzeugten Gold-Silber-Kupfer-Legierung mit etwa 7–10% Silber und 3–4% Kupfer und wurde aus sieben Drahtabschnitten von 4,6–4,7 mm Länge und 1 mm Durchmesser durch „Reaktionslöten“ montiert. Dabei wurden keine Kupfersalze zuge-

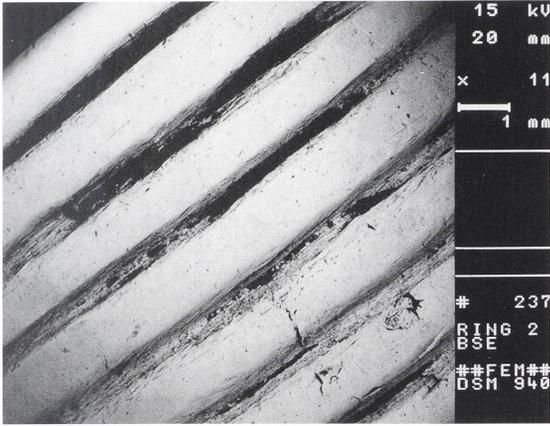


Abb. 1 Müssingen. Oberfläche des Rings mit der Lotfuge und anhaftendem Schmutz.

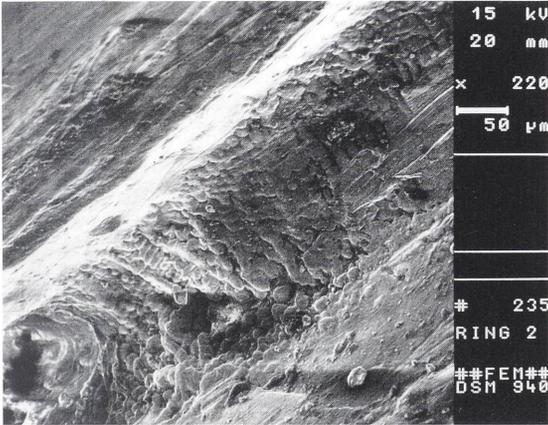


Abb. 2 Müssingen. Dendritische Ausbildung der erstarrten Reaktionslot-Schmelze am Grund der Fuge (seitlich mechanisch nachbearbeitete Drahtoberfläche).

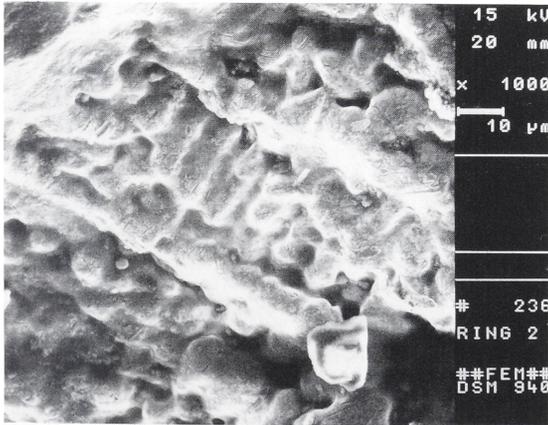


Abb. 3 Müssingen. Stärkere Vergrößerung von Abb. 2 mit infolge „Absäuern“ verschwommenen Kanten.

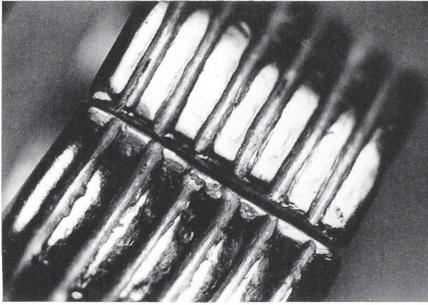


Abb. 4 Mössingen. Abplattung und Lotfehler in der Fuge. Vergr. 5:1.

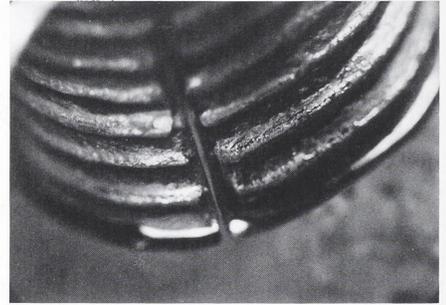


Abb. 5 Mössingen. „Abgesäuerte“ Struktur der Innenseite des Rings mit Trennkante. Vergr. 5:1.

geben, sondern die notwendige oberflächliche Kupferanreicherung geschah durch Zunderung infolge Kupferoxidbildung. Der Ring wurde mechanisch und chemisch nach dem Reaktionslöten nachgearbeitet, wodurch sich einheitlich eine dünne Feingoldschicht an der Oberfläche bildete.

Der Ring wurde auf der Außenseite mechanisch poliert, um die Spuren der Entfernung des Oxids durch „Absäuern“ oder „Gelbsieden“ zu entfernen. Diese sind auf der Innenfläche noch sichtbar. Die Außenseite könnte auch vermuten lassen, daß der Ring häufig und lange getragen wurde. Die offene Fuge gestattete eine leichte Anpassung an verschiedene Träger.

Auffallend sind die Spurengehalte der Ringlegierung von etwa 0,7–1% Zinn und 0,05% Bismut, die von der Verwendung von Bronze als Vorlegierung statt Kupfer kommen können.

Ring von Nehren, Kreis Tübingen („Neue Wiesen“)

Der Ring von Nehren wurde aus einem Bändchen einer Gold-Silber-Kupfer-Legierung gefertigt. Auch in diesem Fall ist ein Reaktionslöten anzunehmen. Die Naht ist allerdings überarbeitet und nicht sichtbar. Der Ring wurde durch fünf in gleicher Technik eingearbeitete Stege dekoriert, wobei der mittlere Steg mit etwa 1 mm der breiteste ist. Dieser Ring wurde dann durch Eindrücken von senkrecht zum Umfang laufenden Markierungen in etwa 2 mm Abstand verziert. Das verwendete beidseitig angeschrägte Werkzeug besaß eine etwa 2 mm breite Schneidfläche (Meißel), wie die Beschädigungen vorwiegend eines den mittleren Dekor einrahmenden Stegs erkennen lassen. Nach Eindrücken des Dekors wurden die seitlichen Rillen nachgearbeitet.

Analytische Untersuchung der Oberfläche

Die Zusammensetzung der Kante des Rings wurde mittels LSA untersucht. Der Silbergehalt lag bei 10 bis 15%, der Kupferanteil zwischen 0,6 und 1,2% und die Zinnkonzentration um 0,1 bis 0,2%. Die EDX-Analyse der Oberfläche ergab einen Silbergehalt zwischen 5 und 10%, den höchsten unter den untersuchten Ringen.

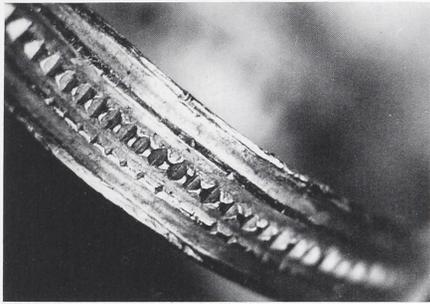


Abb. 6 Nehren. Übersichtsaufnahme der Außenfläche. Vergr. 5:1.



Abb. 7 Nehren. Übersichtsaufnahme der Innenfläche. Vergr. 5:1.

Mikroskopische Untersuchung der Oberfläche

Übersichtsaufnahmen der Außen- und Innenseite des Rings geben Abb. 6 und 7 wieder. Die Innenseite ist eben. Der Dekor der Außenseite macht sich auf der Innenseite nicht in gleichem Maße wie bei den anderen Ringen bemerkbar, was auf einen höheren Anteil an spanabhebender Arbeit zurückzuführen ist. Die REM-Aufnahme des Mittelstegs mit eingedrückter Kerbe zeigt, daß das Werkzeug auch den danebenliegenden Steg verletzte, d. h. zwischen 1,5 und 2 mm breit war (Abb. 8). Außerdem sind Riefen in den Kerben und der glatte Rand des Dekors erkennbar – ein Zeichen, daß nach dem Einkerbten des mittleren Stegs dieser am Rand noch nachgearbeitet wurde.

Zusammenfassung

Der Ring wurde aus einem Bändchen einer Legierung mit etwa 5–10% Silber, 0–1,2% Kupfer und 0,1 bis 0,2% Zinn gefertigt. Von den fünf spanlos und spanabhebend eingearbeiteten Stegen wurde der mittlere durch senkrecht zum Umfang eingedrückte Kerben verziert. Dabei traf das Werkzeug relativ häufig einen der daneben liegenden Stege. Abschließend wurde der gekerbte Steg seitlich noch spanabhebend nachgearbeitet (gefeilt, geschliffen).

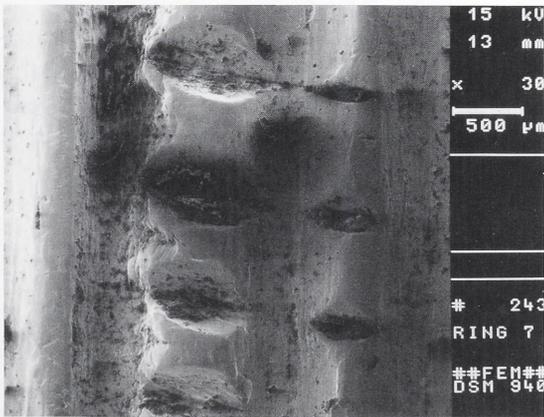


Abb. 8 Nehren. REM-Aufnahme des gekerbten Mittelstegs.

Ring von Sankt Johann-Bleichstetten, Kreis Reutlingen

Bei diesem Ring handelt es sich um ein einfaches, wohl aus einem Band zu einem Kreis geschlossenes Objekt. Ob der Schluß des Bändchens durch „Verschweißen“ mittels Hammer-schmieden oder durch Reaktionslötungen und Nacharbeiten erhalten wurde, läßt sich nicht mehr feststellen, ebenso nicht, ob bereits ein Ring vorgegossen und nachgearbeitet wurde.

Auf den ersten Blick hat der Ring eine gestalterisch enge Beziehung zum Ring Mössingen. So sind die Maße (Durchmesser, Höhe und Dicke) praktisch gleich. Auch der Aufbau in sieben Zonen ist gleich: Auf zwei breite Randbereiche von etwa 1 mm Breite folgen sechs abgesenkte (eingeschnittene) Rillen, gefolgt von jeweils gleich breiten, etwas abgerundeten erhöhten Stegen. Diese Profilierung erhöhte auch die Festigkeit des Ringes.

Beim Einschneiden bzw. Feilen der Einsenkung in das vorgefertigte Band, welches jeweils in Segmenten von mehreren Millimetern Länge erfolgte, gab es mehrfach Probleme mit dem geradlinigen Verlauf der Kerben, so daß Versetzungen und Fehlschnitte entstanden. Interessant ist, daß eine Einsenkung auf der Außenseite einer Einsenkung auf der Innenseite entspricht. Gleiches gilt auch für die Erhöhungen. Es wurde also ein ähnlicher Aufbau wie der aus seitlichen verlöteten Drahtabschnitten (Ring Mössingen) angestrebt.

Ein Verlöten der verschiedenen Sektionen ist aber auszuschließen. So lassen sich in der Einsenkung weder Lötfehler noch Spuren erstarrter Reaktionslot-Schmelze nachweisen. Auch der Kupfergehalt ist für ein Reaktionslötungen etwas gering. Vermutlich wurde die wellenförmige Struktur bereits in den Bandabschnitt eingearbeitet, dieser dann zum Ring verschlossen, die Fuge sorgfältigst überarbeitet und die Außenfläche geglättet bzw. poliert. Es sind auf der Innenfläche geringe Anzeichen einer überarbeiteten (möglichen) Trennfuge vorhanden.

Analytische Untersuchung

Der Ring ergab in der EDX-Oberflächenanalyse nur Gold und Silber. Das Ergebnis der Analysen auf Erhebungen und Vertiefungen ist identisch.

Die LSA-Analyse zeigte Gold mit etwa 7–8% Silber, etwa 0,5% Kupfer und 0,2% Zinn. Die Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von A. HARTMANN von Silber 7,5%, Kupfer 0,39% und Zinn 0,12% überein. Der Kupfergehalt ist damit zu gering für ein Reaktionslötungen durch Kupferoxidbildung. Er könnte natürlichen Ursprungs sein, aber auch von „Schrottverarbeitung“ aus Bronze herrühren.

Oberflächenuntersuchungen im REM

Die feinpolierte Struktur der Außenfläche mit Polierriefen zeigt Abb. 9. Verständlicherweise scheinen die Erhebungen glatter poliert zu sein als die Vertiefungen, in denen auch noch Schmutzreste sitzen. Die Politur erfolgte tangential. Möglicherweise entstand auch eine gewisse Politur beim Tragen.

Oberflächenuntersuchungen im Lichtmikroskop

Die Abb. 10–12 geben die Oberflächenstruktur an verschiedenen Stellen wieder. Es lassen sich einzelne Verformungsbereiche und Hammerspuren, vor allem in den beiden flachen Randbereichen, aber auch die unregelmäßige Einarbeitung der Einsenkungen erkennen.

Die Außenoberfläche bei stärkster lichtoptischer Vergrößerung mit den vorwiegend tangential verlaufenden Polierriefen ist auf Abb. 11 zu sehen.

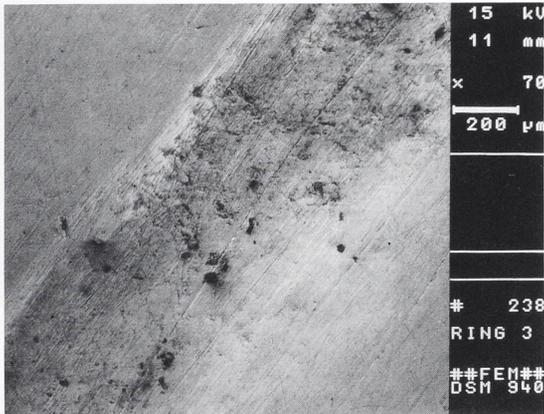


Abb. 9 Sankt Johann-Bleichstetten. REM-Aufnahme der Oberfläche des Rings.

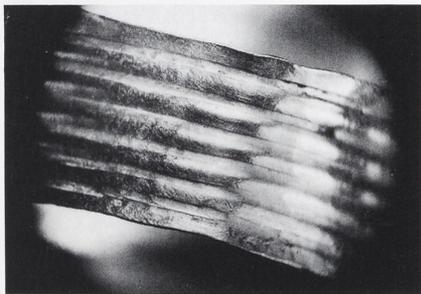


Abb. 10 Sankt Johann-Bleichstetten. Mikroskopische Übersichtsaufnahme der Außenseite des Rings. Vergr. 1,7:1.



Abb. 11 Sankt Johann-Bleichstetten. Polierstruktur der Außenfläche mit Stegen und Einenkung. Vergr. 10:1.

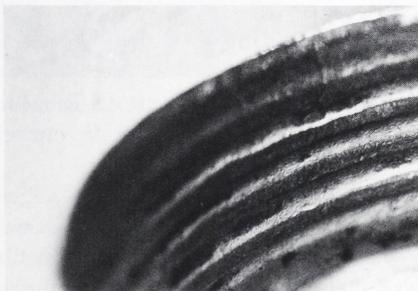


Abb. 12 Sankt Johann-Bleichstetten. Innenfläche des Rings. Vergr. 2,5:1.

Abb. 12 gibt die unpolierte Struktur der Innenfläche wieder, die vor dem Schließen des Bändchens zum Ring entstand und durch das grobe Korn des häufiger geglähten Materials bestimmt ist.

Zusammenfassung

Der Ring wurde aus einem vorprofilierten Band aus einer Gold-Silber-Legierung mit Silber 7–8%, Kupfer 0,5%, Zinn 0,2% hergestellt. Das Profil wurde spanend durch Schneiden oder Feilen an Außen- und Innenseite symmetrisch eingearbeitet. Das Schließen des Bandes zum Ring ließ sich nicht genauer nachweisen. Abschließend wurde die äußere Ringoberfläche nachgearbeitet und tangential poliert.

Ring von Sonnenbühl-Erpfingen, Kreis Reutlingen

Technisch hat der Ring eine gewisse Verwandtschaft zu Ring Waldshut-Tiengen. Auch er wurde aus einem gebogenen und zum Ring verlöteten Band angefertigt. Das Band wurde dann durch spanlose (Hämmern) und spanende (Schneiden, Feilen, Schleifen o. ä.) Bearbeitung in mehrere Zonen gegliedert: Auf zwei Randstege folgt ein an beiden Seiten durch Bordüren (Stege) eingefasster Mittelsteg. Dieser wurde durch schräg angesetzte Meißelhiebe dekoriert. Die Stege und die beiden Zwischenzonen sind leicht elliptisch gekrümmt. Teilweise sind an einem der äußeren Stege ebenfalls schräg angesetzte Eindrücke in regelmäßigem Abstand erkennbar.

Analytische Untersuchungen der Oberfläche

An einem der äußeren Stege wurde die Kante mittels LSA untersucht. Die Analyse ergab eine Goldlegierung mit etwa 7% Silber, 0,7–1% Kupfer und 0,1 bis 0,2% Zinn. Auch hier ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß das Zinn über eine Bronzeverlegierung „ingeschleppt“ wurde.

Die EDX-Analyse des Mittelstegs mit schrägen Riefen wies neben Gold nur Silber nach. Auch hier ist „Gelbsieden“ und damit eine Goldanreicherung wahrscheinlich (siehe andere Ringe).

Mikroskopische Oberflächenuntersuchung – Anbringen des Dekors

Abb. 13 gibt eine schmale, aber über die gesamte Breite des Rings reichende Unregelmäßigkeit in der Oberfläche wieder. Sie könnte ein Anzeichen für die nur schwach überarbeitete Nahtstelle des Bändchens sein.

Übersichtsaufnahmen der Außen- und Innenfläche des Ringes zeigen Abb. 14 und 15. Schon bei schwacher Vergrößerung ergibt sich, daß der Dekor des Ringes stark verflacht (abgenutzt) ist. Das Aushämmern des Ringes bzw. des Dekors geschah ebenfalls auf einer festen (runden) Unterlage (Amboß). Dabei drückten sich die Stege bzw. die Furchen ihrer Randbegrenzungen bis auf die flache Innenfläche durch (Abb. 15).

Der Meißel zum Eindringen der Schrägmarkierung war 1–2 mm breit, da nur an wenigen Stellen neben dem Steg liegende Bereiche beschädigt wurden (Pfeil, Abb. 16). Möglicherweise sind die verflachten Eindrücke auf dem äußeren Steg auf einen Wechsel im „design“ zurückzuführen. Die erste Idee der Dekorierung des äußersten Randes wurde zugunsten einer Verzierung

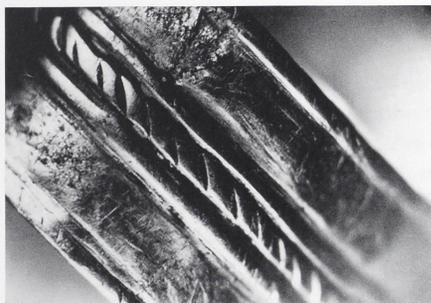


Abb. 13 Sonnenbühl-Erpfingen. Lotnaht. Vergr. 2,5:1.



Abb. 14 Sonnenbühl-Erpfingen. Übersichtsaufnahme der Außenfläche des Rings. Vergr. 2,5:1.

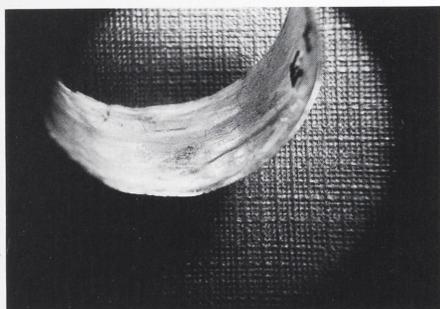


Abb. 15 Sonnenbühl-Erpfingen. Übersichtsaufnahme der Innenfläche des Rings. Vergr. 2,5:1.



Abb. 16 Sonnenbühl-Erpfingen. Abgenutzte Eindrücke am äußeren und mittleren Steg, Verletzungen durch Werkzeug (Pfeil). Vergr. 2,5:1.



Abb. 17 Sonnenbühl-Erpfingen. Rand des Mittelstegs mit Werkzeugspuren. Vergr. 10:1.

des inneren Steges aufgegeben, und die an wenigen Stellen sichtbaren Markierungen wurden wieder flachgearbeitet. Abb. 16 zeigt auch den teilweise stark abgenutzten Dekor des Mittelsteges.

Werkzeugspuren vom spanabtragenden Einschneiden der seitlich den Mittelsteg begrenzenden Stege sind in Abb. 17 erkennbar.

Das Anbringen der schrägen Einkerbungen in den Mittelsteg war der letzte Arbeitsgang. Der Rand des gekerbten Steges wurde anscheinend nicht nachgearbeitet, wie an seinem sinusförmigen Rand (Ausweitung zwischen zwei Einkerbungen) zu erkennen ist (Abb. 16 und 17).

Zusammenfassung

Der Ring wurde aus einem Bändchen einer Gold-Silber-Kupfer-Legierung mit 7% Silber, 0,7–1% Kupfer und 0,1 bis 0,2% Zinn durch Zusammenlöten zu einem flachen Ring gefertigt. Anzeichen für eine über die gesamte Breite des Ringes reichende Reaktionslötung sind an einer Stelle sichtbar. Die Außenfläche wurde dann spanlos und spanabhebend nachgearbeitet, so daß insgesamt fünf Stege entstanden: Jeweils ein Steg am Rand und ein Mittelsteg. Dieser wurde durch zwei eingeschnittene, etwas schmalere Stege eingefaßt. In den Mittelsteg wurden dann mit einem etwa 1–2 mm breiten, sehr scharfen Werkzeug in gleichmäßigem Abstand schräge Einschnitte gedrückt. Der Ring wurde relativ lang getragen.

Ring von Albstadt-Ebingen, Zollernalbkreis

Nach Abschluß der Untersuchungen ergab sich, daß dieser Ring eine Kopie aus einer Silber-Kupfer-Legierung mit etwa 82–85% Silber ist. Diese wurde dünn vergoldet (vermutlich elektrolytisch).

Der Mittelwert der Dichtemessungen liegt bei 10,2 g/cm³.

Die Oberflächenstruktur mit großen Feilriefen zeigt Abb. 18.

Der dachförmige Querschnitt der von etwa 0,6 mm Dicke spitz nach beiden Seiten zuläuft ist aus Abb. 19 zu erkennen.

Abb. 20 gibt die Struktur der Innenseite in der Nähe der Verlötung der Ringe wieder.

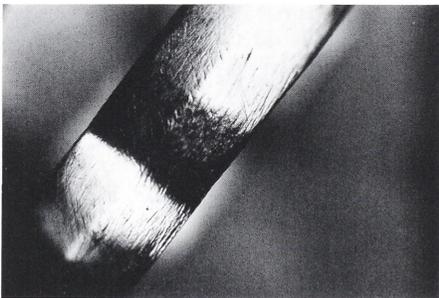


Abb. 18 Albstadt-Ebingen. Mikroskopische Aufnahme der Ringoberfläche. Vergr. 1,7:1.

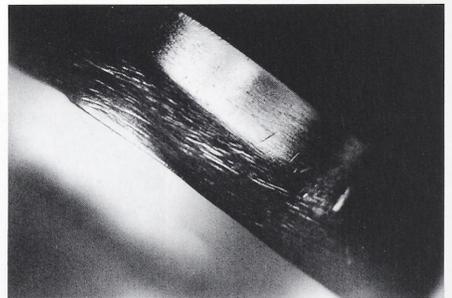


Abb. 19 Albstadt-Ebingen. Mikroskopische Aufnahme der Ringoberfläche. Vergr. 1,7:1.

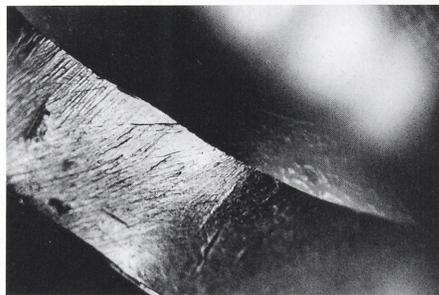


Abb. 20 Albstadt-Ebingen. Oberfläche der Innenseite in der Nähe der Verlötung. Vergr. 2,5:1.

Ring von Waldshut-Tiengen, Kreis Waldshut

Die Außenfläche des Ringes ist in fünf Zonen aufgeteilt: Den beiden äußeren erhabenen Stegen folgt jeweils eine punzierte Perlenreihe, getrennt durch einen mittleren dritten Steg. Die Innenfläche des Ringes ist flach, doch zeichnen sich die Stege und die punzierte Perlenreihe deutlich ab, d. h. die Perlen wurden mit den Punzen in den aufliegenden Ring geschlagen, so daß sich die Verformung bis zur Innenfläche bemerkbar machte.

Bei diesem Ring läßt sich an einer Stelle der Oberfläche eine Art grobkörnig-dendritische Struktur erkennen, die auf eine Lötung (Reaktionslötung) aus einem kreisförmig gebogenen Band deutet.

Herstellung der Stege – Punzierung der Perlen (Konen)

Die Stege scheinen eingeschnitten, eingefeilt oder eingeschliffen zu sein (Abb. 21). Teilweise sind in den Vertiefungen zwischen Steg und Perlenreihe noch Riefen erkennbar. Die drei vorhandenen Stege haben einen etwa halbrunden bis trapezförmigen unregelmäßigen Querschnitt mit einem Durchmesser von etwa 0,6 mm. Die beiden mittleren Stege, aus denen die Perlenreihe gepunzt wurde, weisen eine Breite von etwas über 1 mm auf. Eingepunzt wurde ein Konus mit einem Durchmesser (am Fuß) von etwa 1 mm und einer Höhe von 0,6 bis 0,7 mm. Die Punze selbst war etwa quadratisch von 1,5 bis 1,8 mm Kantenlänge (Abb. 22).

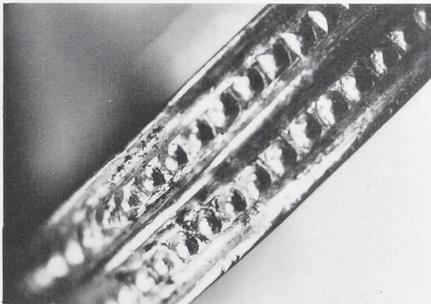


Abb. 21 Waldshut-Tiengen. Aufteilung der Oberfläche in Zonen. Vergr. 2,5:1.

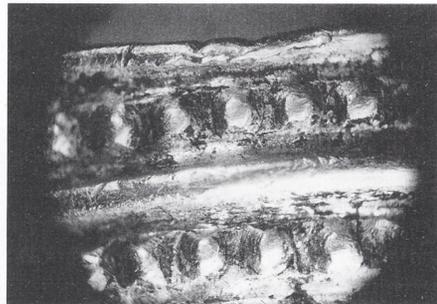


Abb. 22 Waldshut-Tiengen. Gepunzter Perlendekor mit Rand- und Mittelsteg. Vergr. 5:1.

Der Konus war in diese Punze mit einem Bohrer eingeschliffen worden, wie sich aus einem charakteristischen kreisförmigen Eindruck auf der eingeschlagenen, sich teilweise stark überlappenden Grundfläche ergibt. Teilweise wurde ein Konus durch das Einschlagen des nächsten Konus scharfkantig abgetrennt.

Interessant ist noch eine „Schrägriffelung“ des glatten Bodens der Punze, die besonders auf den photographischen Aufnahmen heraustritt (Pfeile, Abb. 23). Die Konen oder Perlen wurden ungewöhnlich präzise eingeschlagen. Von Konusspitze zu Konusspitze beträgt der Abstand etwas über 1 mm. Eine auffallende Unregelmäßigkeit im Abstand von Konen wurde nicht beobachtet.

Vermutlich wurde nach dem Einpunzen die Einkerbung an beiden Seiten der Perlenreihe nachgearbeitet, wie man an der Beschädigung der Perlen sieht. An anderen Stellen erscheint der Fuß des Konus unbeeinflusst. Die Nacharbeit geschah daher offenbar lokalisiert. Es ist eindeutig,

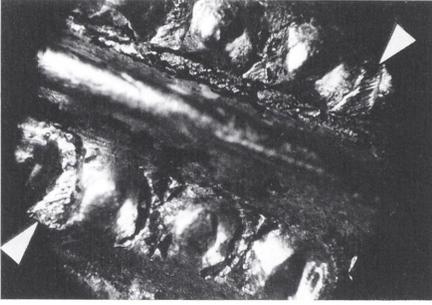


Abb. 23 Waldshut-Tiengen. Abdrücke vom Fuß der Punze (Schraffierung siehe Pfeil). Vergr. 10:1.



Abb. 24 Waldshut-Tiengen. Innenfläche des Rings. Vergr. 2,5:1.

daß nur eine Punze verwendet wurde. Die Punzierung macht sich auch auf der relativ glatten Innenseite bemerkbar (Abb. 24). Dies deutet darauf hin, daß der Ring vor dem Punzieren sehr weich, d. h. stark gegläht war. In den Abdrücken der Punzen auf der Innenseite ist keine Unregelmäßigkeit erkennbar. Dies weist ebenfalls darauf hin, daß der bereits geschlossene vorgearbeitete „Rohling“ punziert wurde und die Nacharbeit sich auf die Außen(= Sicht)seite beschränkte.

An einer Stelle der Außenfläche ist über die gesamte Breite eine relativ grobkörnige Struktur zu erkennen (Abb. 25). Diese entspricht in ihrem dendritisch-grobkörnigen Aufbau einem Schmelzgefüge, wie dies beim Reaktionslöten auftritt. An spanlos, z. B. durch Schmieden, verformten Stellen ist diese Struktur verschwunden bzw. verwaschen. Nur an spanend bearbeiteten Flächen ist sie teilweise noch erkennbar.

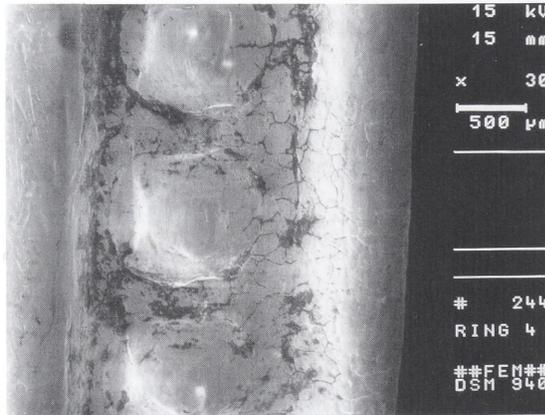


Abb. 25 Waldshut-Tiengen. REM-Aufnahme: grobes Gefüge im Außenbereich, Eindruck des Fußes der Punze, Beschädigung bei Nacharbeit.

Oberflächenuntersuchungen im REM

Für eine LSA-Untersuchung des Ringes lag keine Genehmigung vor. Die zerstörungsfreie EDX-Analyse ergab an der Oberfläche einen Silbergehalt etwa um 5% und einen Kupferanteil von wenigen %, der sich besonders in Spalten und Rissen deutlich macht. An einer Korngrenze

an der grobkörnigen Stelle von Abb. 25 (Naht?) wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Es zeigten sich im wesentlichen nur typische Bodenbestandteile, z. B. Mangan, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Chlorid, Kalium, Calcium, zusätzlich zur Legierung Gold-Silber-Kupfer.

Die Kupferkonzentration an dieser gelöteten Nahtstelle ist nicht drastisch von der des Kerns verschieden, was bei Reaktionslötungen nicht verwundert.

Die Bodenbestandteile sind sekundär und haften besonders auf Oberflächenunregelmäßigkeiten oder Oxidschichten (Abb. 26). Daß bei der Herstellung der Objekte entstandenes Kupferoxid als eine Art „Haftvermittler“ wirkt, ist sehr wahrscheinlich.

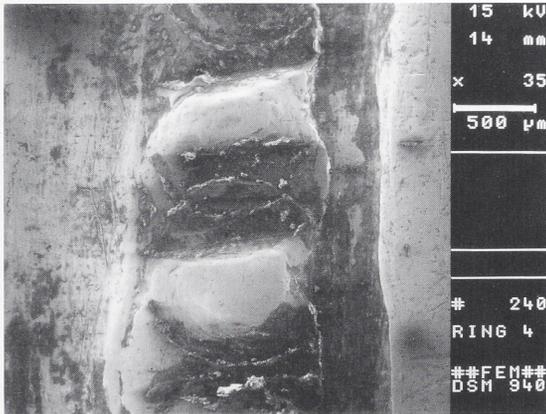


Abb. 26 Waldshut-Tiengen. REM-Aufnahme mit Ring am Fuß der Punze, Beschädigung aufeinanderfolgender Konen, Nacharbeit, anhaftendem Schmutz.

Zusammenfassung

Der Ring besteht aus einer Gold-Silber-Kupfer-Legierung mit etwa 6% Silber und wenigen % Kupfer (Oberflächenanalyse). In den aus einem kreisförmig gebogenen und reaktionsgelöteten Band gefertigten „Rohling“ wurden fünf Stege spanabhebend eingeschnitten und im zweiten und vierten Steg perlschnurartig Konen eingepunzt. Mindestens teilweise wurde die Außenseite des Ringes dann abschließend nachgearbeitet.

Ring von Nehren, Kreis Tübingen (Hügel 6)

Der Ring von Nehren ist der ungewöhnlichste unter den untersuchten Ringen. Er besteht aus einem abgerundeten Grundkörper einer Goldlegierung, in dessen Außenseite eine halbrunde Vertiefung eingebracht wurde. In diese Vertiefung wurde ein silberheller runder Drahtreif von etwa 3 mm Durchmesser eingelegt und offenbar mit einer metallisch-grau-schwarzen Masse darin befestigt.

Der Grundring wurde entweder aus einer Goldlegierung vorgegossen und nachgearbeitet oder aus einem vorgefertigten Band von quadratischem oder rechteckigem Querschnitt auf das Endmaß gehämmert bzw. spanend bearbeitet. Eine verlötete Naht, wie sie beim Ringschluß des Bändchens notwendig ist, war nicht zu erkennen. Der silberhelle eingelegte Reif war an mehreren Stellen gebrochen und offenbar bei der Restaurierung eingeklebt worden. Diese Klebung erschwerte die technische Untersuchung.

Analytische Untersuchung der Oberfläche

Die LSA-Analyse der Kante des Goldringes ergab etwa 10% Silber, 0,2 bis 0,4% Kupfer und 0,02–0,05% Zinn. Die EDX-Analyse des Goldringes zeigte neben Gold nur Silber (10–12%). Der Reif aus einem hellen Metall erwies sich als Silber mit etwa 7% Kupfer.

Das EDX-Spektrum des Übergangsbereichs Silberring-Grundkörper mit der metallisch-grauschwarzen „Befestigungsmasse“ ergab als Hauptbestandteil Silber, Schwefel und Kupfer. Die stärkste Bleilinie wird bei dieser Methode überdeckt. Blei wurde dagegen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse als Hauptbestandteil ebenfalls nachgewiesen. Danach besteht die Befestigungsmasse, mit der der Silberreif in der Einkerbung der Außenseite des Goldringes befestigt war, offenbar aus einer Substanz auf der Basis Silber-Blei-Schwefel und möglicherweise Kupfer. Die Zusammensetzung entspricht Niello, wenn auch dieses in römischer Zeit kein Blei und kein Kupfer enthielt (diese kamen erst in späterer Zeit hinzu) und auch nicht aufgeschmolzen, sondern nur porös aufgesintert wurde.

Diese Verwendung eines bereits bei 600 °C schmelzenden Eutektikums im System Silber-Blei-Schwefel (Abb. 27) an derart frühen Objekten ist sehr ungewöhnlich und war bisher unbekannt. Daß an diesem Ring mit „Niello“ im Schmelzfluß gearbeitet wurde, sieht man auch an der sehr groben Aufbringung mit zahlreichen Verschmierungen über den Rand des Ringes, manchmal bis hin auf die Innenfläche.

Mikroskopische Untersuchung der Oberfläche

Eine Übersichtsaufnahme der Außenseite des Ringes mit eingelegtem Silberreif zeigt Abb. 28. Die Untersuchung des Spalts zwischen Silberreif und Goldgrundlage mit der Befestigungsmasse wird dadurch erschwert, daß der Reif bei der Restaurierung offenbar eingeklebt wurde, da er mehrfach gebrochen war (Abb. 28).

Möglicherweise handelte es sich um sehr unreines, versprödetes Silber (stark bleihaltig?). Ob die Befestigungsmasse dazu diente, die bereits bei der Anfertigung des Ringes gebrochenen Teile zu befestigen oder ob der Reif erst bei der Lagerung im Boden brach, ist nicht mehr feststellbar. Letzteres ist wahrscheinlicher, da der benötigte Silberdraht sicher durch Aushämmern hergestellt wurde, was eine gewisse Duktilität erforderte. Außerdem spielte die dekorative Wirkung der Kombination Ring (goldfarben) – Reif (hellsilber) – Einfassung (Niello = schwarz) auch eine Rolle.

Die Innenfläche ist stellenweise stark durch Niello verschmiert (Abb. 29). Sie ist in der Art eines modernen Ringes leicht gerundet.

Abb. 30 gibt den Rand des Ringes wieder. Beim Verhämmern zu seiner endgültigen Form entstand hier eine Quetschfalte (Überlappung), ein eindeutiges Zeichen, daß die Endform des Ringes durch Hämmern erzeugt wurde.

Die REM-Aufnahme der Oberfläche des Silberreifes gibt Abb. 31 wieder.

Der Ring wurde bereits kurz nach seiner Auffindung analysiert¹. Das Ergebnis lautete: „Eine frühere Metalluntersuchung durch das Staatliche Münzamt Stuttgart ergab, daß das graue Metall eine Mischung von Blei und Silber ist, d. h. wahrscheinlich aus Bleiglanz besteht . . . Wie kostbar der Ring eingeschätzt wurde, geht daraus hervor, daß man ihm eine goldene Fassung gab . . .“ Der Unterschied der Ergebnisse ist dadurch zu erklären, daß einmal eine derart hochsilberhaltige Bleiblende nicht existiert (normalerweise unter 2% Silber) und außerdem die modernen Analysemethoden spezifischer sind.

1 A. RIETH, Württembergische Goldfunde der Hügelbronzezeit. *Germania* 23, 1959, 147 ff.

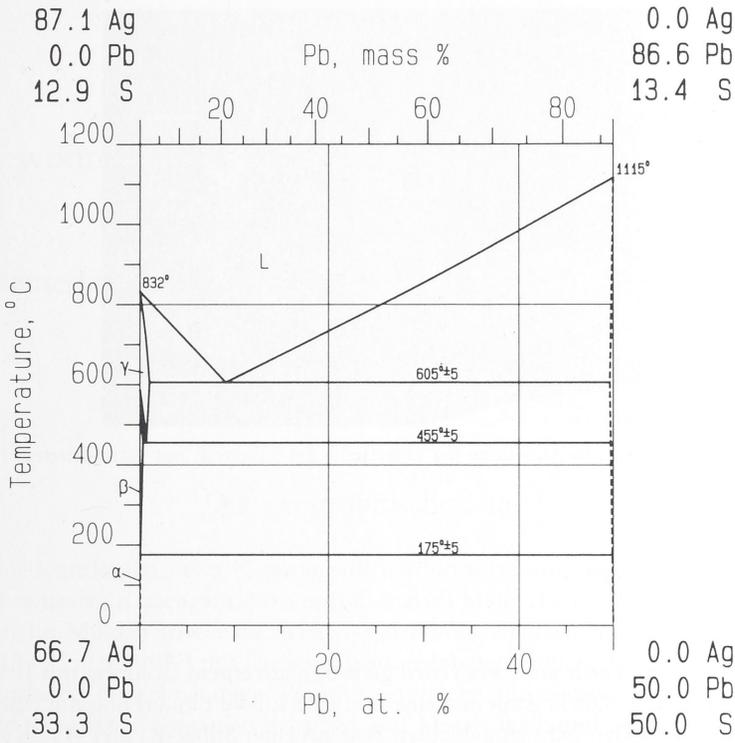


Abb. 27 Nehren. Das Zustandsdiagramm Silber-Blei.

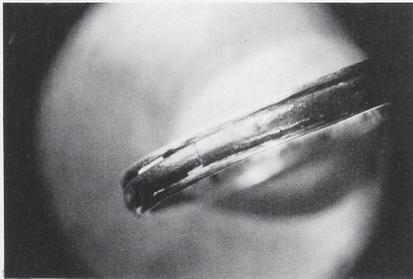


Abb. 28 Nehren. Übersichtsaufnahme: Goldring mit eingelegetem Silberreif. Vergr. 1,5:1.

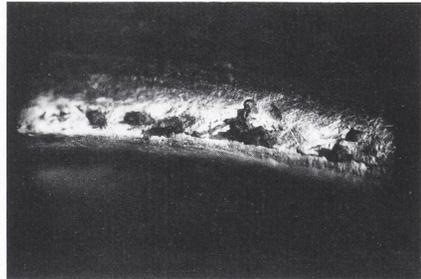


Abb. 29 Nehren. Innenseite des Goldreifs mit aufgeschmierem Niello. Vergr. 2,5:1.

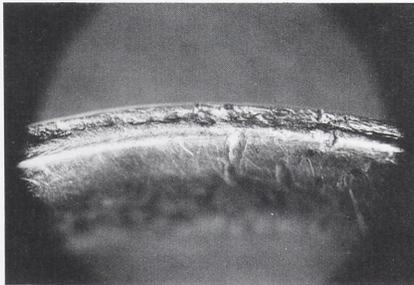


Abb. 30 Nehren. Kante des Goldrings mit Quetschfalte (Überlappung). Vergr. 5:1.

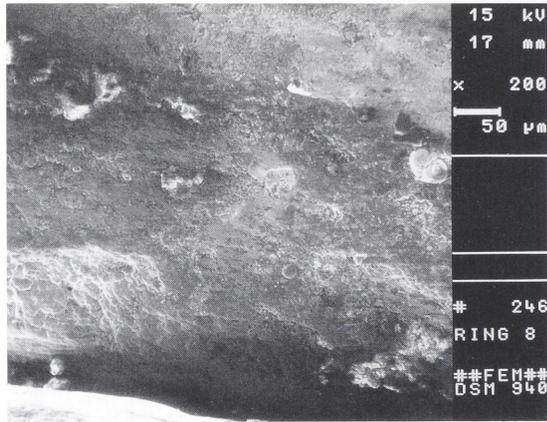


Abb. 31 Nehren. REM-Aufnahme der Oberfläche des Silberreif mit verschmiertem Niello.

Zusammenfassung

Der Ring von Nehren wurde aus zwei Teilen gefertigt: aus einem Goldring mit 10% Silber und 0,3% Kupfer und 0,02–0,05% Zinn und einem in eine äußere Einkerbung mit einer Art Niello (Silber-Blei-Schwefel-Gemisch) eingeklebten Reif aus einer Silber-Kupfer (7% Kupfer)-Legierung.

Sowohl der Goldring als auch der Silberreif erhielten ihre Endform durch vorwiegend spanlose Verformung (Hämmern).

Anschrift der Verfasser

RITA DENNOCHWEILER und Prof. Dr. CHRISTOPH J. RAUB,
 Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie
 Katharinenstraße 17
 73525 Schwäbisch Gmünd