

SCHRIFTQUELLEN ZUR GRANULATION

(Con le tavv. XXIII-XXVI f. t.)

Die bis heute nicht abgeschlossene Diskussion über die historische Granulationstechnik geht seit der Wiederbelebung des Interesses an dieser Technik¹ unverändert von drei als selbstverständlich erachteten Prämissen aus:

1. Es hätte nur ein einziges Verfahren der Granulation gegeben² und die Kenntnis dieses Verfahrens sei seit der Renaissance verloren gegangen³,

2. Dieses Verfahren könne durch praktische Experimente erschlossen werden, als Kriterien sei die formale Übereinstimmung experimentell erstellter Kopien mit den historischen Vorbildern heranzuziehen⁴ und

¹ Erste Granulationimitationen nach der Wiederbelebung des Interesses an dieser Technik entstanden 1778-80 in Frankreich (vgl. Gregoriotti, Guido: Gold und Juwelen, Gütersloh 1971, Abb. S. 252 oben rechts) und um 1830 in Italien (Gregoriotti, a.a.O., Abb. S. 253 oben; Hinks, P.: Les bijoux, Paris 1970, Abb. S. 93 oben). Über die mutmaßliche antike Granulationstechnik veröffentlichten zuerst Castellani, Augusto (seit Rosenberg, s.u. fälschlich als Alessandro zitiert): Communication faite à l'Académie le 20 décembre 1860 par MM. Castellani, Académie des inscriptions et belles lettres, Comptes rendus des séances, Paris 1861, Bd. 5, 12-15 (engl. Ausgabe: *A Memoir on the Jewellery of the Ancients*, London 1861). - *ibidem*, Della oreficeria antica/Antique Jewellery and its Revival, London 1862. - Rosenberg, Marc: Geschichte der Goldschmiedekunst auf technischer Grundlage, Abteilung Granulation, Frankfurt/M. 1918, Osnabrück 1972². - E. L. LEWIS: *My Rediscovery of the Lost Art of Granulation* und Blackband, W. T.: *Rediscovery of the Etruskan Art of Granulation*, Illustrated London News, 28.4.1934, 658-659. Littledale, H.A.P.: *A new process of hard soldering and its possible connection with the methods used by the ancient Greeks and Etruskans*, Hg. The workshopful Company of goldsmiths, London 1936.

² So die vorherrschende Meinung bis heute. Angezweifelt von Carrol, D. L., *A classification for granulation in ancient metalwork*, *AJA*, LXXVIII, H. 1 (33-39) 33. Vgl. Thouvenin, Aimé: La soudure dans la construction des oeuvres d'orfèvrerie antique et ancienne, *Revue Archéologique de l'est et du centre-est*, Bd. 24, H. 1, Dijon 1973, 11-69.

³ Vorherrschende Meinung bis heute unter Berufung auf Rosenberg und Littledale (vgl. Anmerkung 1). Besonders popularisiert durch Heinrich Schliemann (*Troja*, Ergebnisse meiner neusten Ausgrabungen, Leipzig 1884, 184) und Hugo Blümner (*Technologie* a.a.O., Bd. 4, 316 f.; *ibidem* Kunstgewerbe a.a.O., Teil 1, 194 f.). Angezweifelt von L. D. Carrol (vgl. Anm. 2).

⁴ Vgl. Blackband, Lewis, Littledale (Anm. 1), Carrol (Anm. 2), sowie Chlebecek, Franz, *Beitrag zur Geschichte der Granulation* und Giorgio Piccardi, *Sulla oreficeria granulata*, *St. Etr* XXII, 199-202, 203-205. Piccardi, G. und Boridi, Silvano, *Sull'oreficeria granulata etrusca*, *St. Etr*. XXIV, Florenz 1955-56 353-363. (Vgl. Anm. 32).

3. Schriftquellen, die zur Erschließung historischer Granulationsverfahren herangezogen werden könnten, seien nicht vorhanden⁵.

Alle drei Prämissen, die die bisherige Diskussion über die historische Granulationstechnik in bestimmender Weise beeinflußt haben, halten einer genauen Nachprüfung nicht stand.

Zahl der Verfahren

Grundsätzlich lassen sich alle erhaltenen historischen Granulationsarbeiten schon nach bloßem Augenschein in zwei Gruppen gliedern:.

Granulationsarbeiten mit deutlich erkennbaren Spuren von metallischem Lot finden sich im ägyptischen Mittleren Reich (*tav.* XXIII, 1), während der kuschitischen Periode Ägyptens (9. Jh v. Chr.)⁷, im Iran seit dem Ende der Partherzeit (1.-2. Jh n. Chr.)⁸, in der nord- und mitteleuropäischen Vorgeschichte (6. Jh v. Chr.-4. Jh n. Chr.)⁹, in Rom während der Kaiserzeit (2.-3. Jh n. Chr.)¹⁰, in Byzanz (3.-11. Jh)¹¹, während der Völkerwanderungszeit in Nordeuropa (4.-7. Jh) (*tav.* XXIII, 2)¹², sowie auf den meisten mittel- und südeuropäischen Arbeiten seit dem Mittelalter (*tav.* XXIII, 3)¹³.

Keinerlei Spuren von metallischem Lot finden sich dagegen auf den Granulationsarbeiten fast aller anderen Kulturen, z.B. in Mesopotamien seit frühdynastischer Zeit (2500 v. Chr.) (*tav.* XXIII, 4)¹⁴, in Syrien seit 2370 v. Chr.¹⁵, in Troja

⁵ Dies bezieht sich vor allem auf den Vorgang metallischer Bindung und die Verwendung von Haftmitteln. Zu beiden Aspekten nennt schon Rosenberg a.a.O. keinerlei Quellen. Cellinis Beschreibung der Granalienherstellung (vgl. Anmerkung 58) wird von Rosenberg (a.a.O., 11) unter Berufung auf E. Fontenay (*Les bijoux anciens et moderne*, Paris 1887, 267) und Vernier (*Bijouterie Egyptienne*, Kairo 1907, 128) als unklar bezeichnet. Umfangreiche Darstellung von Reaktionslot-Rezepten bei Thouvenin a.a.O., die sich jedoch nicht speziell auf das Granulationsproblem bezieht. Quellen zur Granalienherstellung bei Carrol a.a.O. 34.

⁶ Z. B. granulierter Schmuck aus den Gräbern der Prinzessin Chemenet (Cairo 52.975, 52.977-978).

⁷ Z. B. granulierter Anhänger aus el-Kurru, Grab 1 (Boston, Museum of Fine Arts 21.319).

⁸ Z. B. goldene Ohrringe (Brit. Museum WAA 132 933, 135 207).

⁹ Z. B. Goldberlocks aus Quern/Flensburg (Schleswig, Schloß Gottorf, 2. Jh n. Chr.).

¹⁰ Z. B. goldene Ohrgehänge (Mus. f. Kunst u. Gewerbe, Hamburg 1923.762, 1924.154.2/3; Brit. Museum 1914.10-14.1).

¹¹ Z. B. goldener Ring des 6. Jhs (Schmuckmuseum Pforzheim, Kat.: Ringe aus 4 Jahrtausenden Nr. 78).

¹² Z. B. scheibenförmiger Anhänger, 6. Jh (Brit. Museum M. & L. 1921.11-1.365).

¹³ Z. B. italienischer, emaillierter Kastenring, 16. Jh (Mailand, Museo Poldi-Pelozzi).

¹⁴ So. z. B. Ohrringe aus Ur (vgl. Maxwell-Hyslop, K. R.: *The Ur Jewellery*, Iraq, Jg 22, London 1960, 105-115).

¹⁵ Z. B. granulierter Schmuck aus Tell Brak (vgl. Maxwell-Hyslop, K. R.: *Western Asiatic Jewellery*, London 1971, 19, 27, 30, 134).

IIg (2350-2100 v. Chr.)¹⁶, in Transkaukasien seit 2128 v. Chr.¹⁷, in Ägypten seit dem Mittleren Reich (1800 v. Chr.)¹⁸, in Kreta seit der Kulturstufe mittelminoisch IB (1800 v. Chr.)¹⁹, in Palestina seit der mittleren Bronzezeit (1625 v. Chr.)²⁰, im Iran seit dem 16. Jh v. Chr.²¹, in Zypern seit 1550 v. Chr.²², in Grieschenland seit der frühmykenischen Phase (1660 v. Chr.) (*tav.* XXIII, 5)²³ und bei den Etruskern seit der ersten Phase (700 v. Chr.) (*tav.* XXIII, 6)²⁴.

Die Tatsache, daß historische Granulationsarbeiten mit und ohne erkennbare Lotspuren erhalten sind, weist darauf hin, daß mindestens zwei verschiedene Techniken metallischer Bindung angewandt wurden.

Ferner ist die Vorstellung von der « verloren gegangenen » Granulationstechnik falsch, da diese Technik in ungebrochener Tradition bis weit ins 19. Jahrhundert fortlebte, so z.B. in Rußland²⁵, Bulgarien²⁶, der Mongolei²⁷, Tibet²⁸ und Persien²⁹, sowie in reduzierter Form im Schweizer³⁰ und deutschen Trachtenschmuck³¹.

Eingeschränkte Bedeutung Praktischer Experimente

Die bisher fast ausschließlich zur Deutung der historischen Granulationstechnik als Beleg herangezogenen Experimente unter modernen technischen Bedingungen sind nur dann aussagekräftig, wenn sie sich — wie bisher in keinem

¹⁶ Z. B. an bootsförmigem Ohrschmuck (vgl. G. F. BASS, *Troy and Ur, Gold links between two ancient capitals, Expedition*, 8, 1965-66 Nr. 4 26-39).

¹⁷ Z. B. granuliert Goldperlen aus Trialeti/Tiflis (Yerevan-Museum, UdSSR 595, 598-603; vgl. MAXWELL-HYSLOP, *Western Asiatic* a.a.O. 74 f., Tafeln 151-154).

¹⁸ Z. B. zylindrisches Goldamulett der Prinzessin Mereret (Cairo 53.072).

¹⁹ Z. B. Löwe mit granulierter Mähne aus Koumasa, Grab B (vgl. R. A. HIGGINS, *Greek and Roman Jewellery*, London 1961, Abb. 10).

²⁰ Z. B. goldene Ohringe aus Tell-el-Ajjul (Brit. Museum 130776-778).

²¹ Z. B. Ohringe aus Gök Tepe (vgl. MAXWELL-HYSLOP, *Western Asiatic* a.a.O., Tafel 121).

²² Z. B. Bukranion-Ohrgehänge aus Enkomi und Maroni (Brit. Museum BMCJ 536, 538).

²³ Z. B. goldener Gefäßdeckel aus Pylos (vgl. ROSENBERG a.a.O., Abb. 49.1).

²⁴ Z. B. goldene Schlangenfibel von Vulci (Brit. Museum BMCJ 1376).

²⁵ Z. B. goldener, niellierter Kelch, Ende 18. Jh (Moskau, Rüstammer; vgl. Markowa, Waleria: *Der Kreml*. Leipzig 1975, Tafel 102).

²⁶ Z. B. Zierdose mit Filigran und Granulation, 1767 (Rosenberg a.a.O. 3, Abb. 2 -Granulation in Bildunterschrift nicht erwähnt).

²⁷ Z. B. silberner Kopfschmuck, 19. Jh (Brit. Museum OA 1903.10-6.12).

²⁸ Z. B. Schmuckblech, 18 Jh (Brit. Museum OA 1964.10-15.1).

²⁹ Z. B. goldene Ohringe, 19. Jh (Sammlung Birch, St. Thomas/USA. - vgl. Kat., *Schmuck aus Persien*, Pforzheim 1974, Nr. 135, 144, 146, 148).

³⁰ Z. B. silbervergoldeter Anhänger für Halsschmuck, um 1800 (vgl. G. RRRZ, *Alter bäuerlicher Schmuck*, München 1978, Abb. 239, 254).

³¹ Z. B. silbervergoldete Hemdspange aus dem Alten Land/Hamburg 1869 (Hist. Museum am Hohen Ufer, Hannover, Abteilungs-Katalog 2, 1972, Tafel 35).

Fall geschehen³² — ausschließlich historisch belegbarer Werkstoffe, Materialien und Arbeitsverfahren bedienen und in ihrem Ergebnis mit den technischen Merkmalen historischer Granulationsarbeiten übereinstimmen. Aufgrund dieser Merkmale lassen sich folgende charakteristische Eigenschaften der historischen Granulationstechniken erkennen:

- Durchführbarkeit des Verfahrens in Gold³³, Silber³⁴ und Kupfer³⁵,
- Durchführbarkeit bei gleicher und unterschiedlicher Zusammensetzung von Granalien und Rezipienten³⁶,
- Anwendbarkeit auf ebenem und vollplastischem Grund (*tavv.* XXIII, 6 - XXIV, 1-6)³⁷,
- Anwendbarkeit auf Blech- und Drahtrezipienten (*tav.* XXIV, 1-4)³⁸,

³² Castellani (a.a.O.) verwendete Arsenate als Flußmittel, Carisi, Belli und Raddi ätzten überschüssiges Lot weg (vgl. Piccardi, *oreficeria granulata* a.a.O. 202), ebenso verfuhrten Lewis (a.a.O.), Blackband (a.a.O.) und Chlebecsek (a.a.O.), der mit Leuchtgaspistole arbeitete und gleichfalls ein Schweißverfahren mit einer historisch nicht nachweisbaren Goldlegierung anwandte. Litteldale (a.a.O.) verwendete überwiegend Silberlegierungen, chemisch reines Kupfer (II)-hydrat und glühte im Muffelofen. Carrol (a.a.O.), die keine Angaben über die verwendeten Haftmittel und Legierungen macht, glühte vorwiegend im elektrischen Ofen.

³³ Die meisten historischen Granulationsarbeiten sind in Gold ausgeführt, so z. B. schon das goldene collier de chien aus Ur, 2560 v. Chr. (Irak-Museum, Bagdad IM 3933). Goldgranulation auf goldplattiertem Silberkern findet sich u.a. auf einer etruskischen Fibel aus Marsigliana, 7. Jh (Florenz, Museo Arch. Nazionale; vgl. ROSENBERG a.a.O. 55, Abb. 86). Analysen etruskischer Granulationsarbeiten ergaben Werte von 65-67 % Au, 30 % Ag und 3-5 % Cu (ROSENBERG a.a.O. 14), sowie 60-65 % Au, 30 % Ag, 5-8 % Cu, 2 % Spuren (PICCARDI, *Oreficeria granulata etrusca*, a.a.O. 359). Goldgranulation auf Kupfernadeln ist aus Troja IIg bekannt (H. SCHLIEMANN, *Ilios*, London 1880, Abb. 1415; *ibidem*, Troja a.a.O. XXVII und 218).

³⁴ Silbergranulation ist zuerst in Syrien nachweisbar (Tell Brak, vgl. Anmerkung 15). Vergoldete Silbergranulation ist aus Tepe Girik/Urartu, 9-7. Jh v. Chr. (vgl. MAXWELL-HYSLOP, *Asiatic* a.a.O. 199), Silbergranulation auf silberplattiertem Bronzekern von schwedischen Waffenbeschlägen des 2. Jhs n. Chr. bekannt (vgl. Sveagold und Wikingerschmuck, Bd. 3 der Ausstellungskataloge des Röm.-German. Zentralmuseum, Mainz 1968, Abb. 21).

³⁵ Z. B. kupferner, emaillierter Pferdezaum-Beschlag, Spanien 15. Jh (Brit. Museum; vgl. ROSENBERG a.a.O. 3, Abb. 6). Vgl. auch C. ALDRED: *Die Juwelen der Pharaonen*, München 1976, 100. Zur Eignung von Messing zum Granulieren vgl. Zeitschrift: Gold und Silber, Stuttgart 1968, Heft 9, 108.

³⁶ Goldgranalien auf Kupfer vgl. Anmerkung 33. Die unterschiedliche Zusammensetzung von goldenen Granalien und Rezipienten bei einer etruskischen Fibel des 7. Jhs v. Chr. hat Bordini a.a.O. nachgewiesen. Dieser Unterschied ist an vielen etruskischen und griechischen Granulationsarbeiten schon am Farbunterschied zu erkennen.

³⁷ Die Mehrzahl historischer Granulationsarbeiten weist einen plastisch getriebenen oder gepreßten Blech-Rezipienten auf, der in vielen Fällen (z. B. bei den etruskischen Fibeln) hohl gearbeitet ist und damit wärmetechnische Probleme beim Glühen ergibt, die durch die bekannten Granulations-Rekonstruktionsversuche (vgl. Anm. 4 und 32) mit planem Blech-Rezipienten nicht simuliert werden können.

³⁸ Granulation auf Drahtrezipienten sind besonders in Nordeuropa seit der römischen Kaiserzeit verbreitet. Wegen der unterschiedlichen Oberflächenform lassen sich alle Schweiß- und

- Eignung zur metallischen Bindung von Granalien und Draht auf dem gleichen Werkstück mit gleichen Arbeitsspuren (*tavv.* XXIII, 4-5 - XXIV, 1-4-6)³⁹ und,
- Eignung zur metallischen Bindung von Granalien sehr unterschiedlicher Größe auf dem Rezipienten (*tav.* XXIV, 6)⁴⁰.

Alle bisherigen Experimente, die ausnahmslos mit modernen technischen Mitteln und Stoffen ausgeführt wurden und sich — mit Ausnahme Littledales⁴¹ und Chlebecs⁴² — mit der Befestigung einiger gleich großer Granalien auf einem planen Blech begnügten, entsprechen verfahrensmäßig (wiederum mit Ausnahme Littledales) nicht den genannten Merkmalen der historischen Granulationsverfahren. Dies gilt in besonderem Maße von allen Schweiß-⁴³ und Sinterverfahren⁴⁴.

Grund für Übersehen der Quellen

Die bisher übersehene Bedeutung von Schriftquellen zur Deutung der historischen Granulationsverfahren läßt sich auf zwei Sachverhalte zurückführen.

Irreführende Benennung des Verfahrens: « granulieren » und « Granulation » bedeuteten bis zur ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ausschließlich « Herstellen

Sinterverfahren nicht auf Drahtrezipienten ausführen, da der entstehende Wärmestau eine gleichmäßige Erwärmung unmöglich macht.

³⁹ Die schon im Altertum übliche, besonders in Nordeuropa seit der römischen Kaiserzeit verbreitete metallische Bindung von Granalien und Draht auf dem gleichen Rezipienten ist bei allen bisherigen Rekonstruktionsversuchen unberücksichtigt geblieben (vgl. Anmerkungen 4 und 32). Alle Schweiß- und Sinterverfahren sind auf Draht wegen der -verglichen mit Granalien-geringeren Oberflächenspannung nicht anwendbar, da sich der Draht verformen würde. Die Anwendung unterschiedlicher Bindeverfahren auf dem gleichen Stück ist unwahrscheinlich und ist wegen der auftretenden unterschiedlichen Arbeitsspuren, die nirgends beobachtet werden konnten, auszuschließen.

⁴⁰ Die Verwendung von Granalien sehr unterschiedlicher Größe ist seit der Antike üblich und war besonders in der awarischen Goldschmiedekunst Ungarns, 6. Jh, verbreitet (vgl. ERDELY, *Die Kunst der Awaren*, Budapest o. J.). Das unterschiedliche Volumen der Granalien erlaubt keine vollständig gleichmäßige Erwärmung und schließt damit alle Sinter- und Schweißverfahren aus. Diese Tatsache wurde bei allen bisherigen Rekonstruktionsversuchen, die ausnahmslos mit Granalien gleicher Größe durchgeführt wurden (vgl. Anm. 4 u. 15) unberücksichtigt gelassen. CARROL (a.a.O.) baut Rekonstruktionsversuche und vor allem Klassifikations-Vorschläge auf der Annahme gleichgroßer Granalien auf.

⁴¹ Littledale (a.a.O.) kopierte antike Granulationsarbeiten, u.a. mit vollpastisch gearbeitetem Blech-Rezipienten. (Vgl. Anm. 4 u. 15).

⁴² Chlebec (a.a.O.) granuliert mit Granalien leicht unterschiedlicher Größe figürliche Darstellungen auf planem Goldblech. (vgl. Anm. 4 u. 15).

⁴³ Vgl. Anmerkungen 38-40.

⁴⁴ Vgl. Anmerkungen 38-40.

von Metallkörnchen »⁴⁵. Beide Begriffe werden seit dem 15. Jahrhundert in der Quellenliteratur ausschließlich in diesem Sinn verwendet⁴⁶. Deshalb war es außerordentlich irreführend, die Goldschmiede-Ziertechnik mit diesen beiden — bis dahin völlig anders gemeinten — Begriffen zu belegen⁴⁷. Durch die unterschiedliche Interpretation des Granulations-Begriffes war die Suche nach einer Beschreibung der Technik diesen Namens im heutigen kunstwissenschaftlichen Sinn (Goldschmiede-Ziertechnik) in den Schriftquellen von vornherein aussichtslos.

Unterschiedliche Beurteilung der Eigenständigkeit des Verfahrens: Die Granulationstechnik im heutigen kunstwissenschaftlichen Sinn wird erst seit dem 19. Jahrhundert auf Grund formaler Kriterien als eigenständige Technik betrachtet⁴⁸. Aus rein technischer Sicht unterscheidet sich die Granulation hingegen von anderen Verfahren zur Erzielung ornamentaler Wirkungen auf Metalloberflächen — etwa dem Filigran — nur durch die, für den Vorgang der metallischen Bindung unerhebliche ornamentale Grundform (die Granalien) und kann daher — mit Ausnahme der Granalienherstellung — nicht als eigenständige Technik angesehen werden. So ist verständlich, daß die ausschließlich an technischen Kategorien orientierten Autoren des historischen technologischen Schrifttums die Granulation in unserem Sinn, für die sie bezeichnenderweise nichtmals einen eigenen Namen hatten, nicht als eigenständige Technik beschrieben haben — da sie dies in ihren Augen nicht war⁴⁹. Dagegen finden sich zahlreiche historische Beschreibungen aller für die Granulation erforderlichen Einzeloperationen und Materialien, die als Beleg für die historischen Verfahren der Granulation herangezogen werden können⁵⁰.

⁴⁵ « Granulation » im Sinne der Herstellung von Metallkörnern u.a. vor 1541 bei Paracelsus J. GRIMM, W. GRIMM, *Deutsches Wörterbuch*, Bd. 4, 1. Abteilung, 5. Teil, Leipzig 1958, 1886), Zedler 1735 (a.a.O., Bd. 11, 597), Encyclopaedia Britannica (a.a.O., Bd. 2, 747 f.) und Diderot (a.a.O., Bd. 16, 518). « Granulieren » im gleichen Sinn vor 1541 bei Paracelsus (Grimm a.a.O.), 1544 bei Moritz von Sachsen (GRIMM a.a.O. 1828), 1597 Libavius (a.a.O. 65), 1704 Süde (GRIMM a.a.O., 1886), sowie Krünitz 1788 (a.a.O., Bd. 19, 717) und 1789 (a.a.O., Bd. 46, 211). « Granalie » im Sinn von Metallkorn zuerst 1499 in Köln (Grimm, a.a.O. 1828). Agricola (*De re metallica*, deutsche Übersetzung a.a.O. 384) und 1735 bei Zedler (a.a.O., Bd. 11, 597).

⁴⁶ Vgl. Anmerkung 45. Älteste Quelle (Köln 1499), siehe dort.

⁴⁷ « Granulation » und « granulieren » im heutigen Sinn zuerst 1885-87 bei Blümner (*Technologie*, a.a.O., Bd. 4, 316 f.; *ibidem: Kunstgewerbe* a.a.O., Teil 1, 194 f.). Popularisierung 1918 durch Rosenberg (a.a.O.). Erste Definition im heutigen Sinn durch A. GÖTZE u. ROEDER, *Granulation, Reallexikon der Vorgeschichte*, Bd. 4/2, Berlin 1926, 497 f.

⁴⁸ Vgl. Anmerkung 47.

⁴⁹ Das Übersehen dieser unterschiedlichen Kriterien ist für die Nichtbeachtung der Schriftquellen von weit entscheidenderer Bedeutung gewesen als die etymologisch ungeschlüssige Begriffswahl.

⁵⁰ Die Quellen werden im Folgenden in der Reihenfolge der von ihnen beschriebenen Verfahrensschritte geordnet.

Herstellung der Granalien

Die Herstellung der Granalien wird u.a. von V. Biringuccio (1538)⁵¹, Agricola (1556)⁵², B. Cellini (1568)⁵³, M. Fachs (1595)⁵⁴ und A. Libavius (1597/1606)⁵⁵ beschrieben. Von den acht bei diesen Autoren genannten Verfahren⁵⁶ ergibt nur das Schmelzen von kleinen Metallpartikeln Granalien vollständig symmetrischer Form⁵⁷. So empfiehlt z.B. Biringuccio, abgeflachte Drahtstücke abwechselnd mit Lagen von Asche⁵⁸ in einem Tiegel zu schichten und im Feuer zum Schmelzen zu bringen⁵⁹. Cellini überliefert das Verfahren, geschmolzenes Metall in ein mit gepulverter Kohle gefülltes Gefäß zu gießen⁶⁰. Hierbei entstehen zwar symmetrische, aber ungleich große Granalien. Insofern ist Biringuccios Verfahren vorzuziehen.

Da feiner Draht⁶¹ zuerst durch technisch aufwendiges Aufrollen von Blechstreifen hergestellt wurde⁶², ist es sehr unwahrscheinlich, daß man vor Erfindung des Zieheisens (im frühen Mittelalter)⁶³ kostspielige Drähte zerkleinerte. Stattdessen

⁵¹ *Pirotechnia* a.a.O. IX 4 (vgl. CARROL a.a.O. 34). Verfahren weiter unten beschrieben.

⁵² *De re metallica* VII, X (deutsche Übersetzung a.a.O. 216, 384). Beschreibt das Gießen von geschmolzenem Metall durch einen Besen aus Birkenreisern oder Stroh in ein Wasserbad, auf einen aus dem Wasser herausragenden Stein und in Wasser, das mit einem vierfach gespalteten Besen umgerührt wird.

⁵³ *Trattati, oreficeria* a.a.O. II. (BRINKMANN a.a.O. 54). Verfahren weiter unten beschrieben.

⁵⁴ M. FACHS, *Probierbüchlein*, Leipzig 1595, 68-71. Beschreibt Gießen geschmolzenen Metalls über einen Besen in Wasser.

⁵⁵ *Alchemie* (deutsche Übersetzung a.a.O. 95). Beschreibt die schon Agricola (vgl. Anmerkung 52) bekannten Verfahren, ferner das Gießen von geschmolzenem Metall durch Siebe, Geflechte oder auf Platten (jeweils ins Wasserbad). Das Verfahren von Fachs (vgl. Anmerkung 54) wird ebenfalls erwähnt (a.a.O. 136).

⁵⁶ Vgl. die weiter unten beschriebenen Verfahren Biringuccios und Cellinis, ferner vgl. Anmerkungen 52 und 54-55.

⁵⁷ Die übrigen Verfahren dienen der Herstellung von Granalien für metallurgische Zwecke, -z. B. zum Legieren-, bei denen die Granalienform keine Rolle spielt.

⁵⁸ Unter « Asche » ist in diesem Zusammenhang Holz- oder Holzkohlenasche zu verstehen.

⁵⁹ Die Asche verhindert den Berührungskontakt zwischen den Granalien und damit ein Zusammenschmelzen. Keineswegs führt sie zur Bildung eines Goldcarbides (vgl. Anm. 159).

⁶⁰ Die Holzkohle hat hier die gleiche Funktion wie bei Biringuccio die Asche (vgl. Anmerkung 59). Da der Aufprall der Granalien auf das Holzkohlenpulver keine plötzliche Abkühlung bewirkt, ist eine bleibende Deformation der flüssigen Granalien wegen deren Oberflächenspannung auszuschließen.

⁶¹ Draht ist seit 3500 v. Chr. in Ägypten bekannt (vgl. E. AMÉLIEAU, *Les nouvelles fouilles d'Abydos*, Paris 1899, Tafel 30). Nur dickerer Draht, der zur Granalienherstellung nicht geeignet ist, wurde geschmiedet (vgl. Anm. 62).

⁶² Vgl. A. KRATZ, *Goldschmiedetechnische Untersuchungen. . .*, *Aachener Kunstblätter*, Bd. 43, Düsseldorf 1972 (156-189), 158-163.

⁶³ Neuerdings wird das 7. Jahrhundert als Datum für die Einführung des Zieheisens angenommen. Zusammenstellung der unterschiedlichen Meinungen zur Datierung vgl. KRATZ a.a.O. 188, Anmerkung 14. Neue Untersuchungen zur Drahtherstellung vgl. W. A. ODDY, *Gold Bulletin*, Johannesburg 1977, Bd. 10, Nr. 3.

ist bei der Granalienherstellung bis zum Mittelalter vom Einschmelzen kleiner Metallpartikel auszugehen, die von Blechstreifen abgeschnitten wurden⁶⁴. Erst mit Erfindung der Feile im 7. Jh v. Chr.⁶⁵, wurde das Erschmelzen feinsten Granalien aus Metallfeilung möglich, wie sie z.B. in der etruskischen Staubgranulation des 7. und 6. Jhs v. Chr. Verwendung fand (*tavv.* XXIII, 6 - XXIV, 6). Die Granalienherstellung durch Schmelzen von Metallpartikeln in Holzkohlenstaub läßt sich analytisch an einem etruskischen Fibelfragment des 7. Jhs v. Chr. nachweisen (*tav.* XXVI, 1-2)⁶⁶.

Vorläufige Befestigung der Granalien auf dem Rezipienten

Der Vorgang der Befestigung kleiner Metallteile auf dem Rezipienten durch Klebstoffe wird durch Theophilus (1122/23) und Cellini (1568) beschrieben. Theophilus erläutert das Festkleben von Perldrahtschnörkeln mit Mehlkleister⁶⁷. Da er kein anderes Haftmittel für diesen Zweck kennt, muß die Verwendung von Mehlkleister zu seiner Zeit auch als Haftmittel für Granalien angenommen werden. Cellini beschreibt die Befestigung von Granalien auf Draht-Rezipienten mit Hilfe von Tragant⁶⁸.

Außer Mehlkleister und Tragant sind vier weitere Haftmittel quellenmäßig belegbar, die ausdrücklich zum Festkleben kleiner Metall-Teile auf dem Rezipienten empfohlen werden. Das bereits den Ägyptern⁶⁹ bekannte Gummi arabicum wird ebenso wie Quittenkleister von Biringuccio (1538) genannt⁷⁰. Der seit dem Altertum bekannte Leim aus Rinderhäuten⁷¹ wird unter der Bezeichnung « Ochsenleim » als Bestandteil einer Haftmittel-Reaktionslot-Mischung in einer syrischen Zosimos-Bearbeitung des 6./7. Jhs genannt⁷². Die zuerst von den Galliern hergestellte Seife⁷³ ist als Bestandteil eines Reaktionslot-Haftmittel-Gemisches in den *Compositiones* (8. Jh)⁷⁴ und bei Theophilus (1122)⁷⁵ überliefert. Der seit dem Altertum

⁶⁴ Das Aufrollen von Blechstreifen, um sie dann zu zerkleinern, wäre ein unnötiger Arbeitsaufwand, da die nicht aufgerollten Streifen ebensogut zerkleinert werden können.

⁶⁵ Die ältesten Bearbeitungsspuren von Feilen lassen sich im 7. Jh v. Chr. u.a. in Ägypten und Mitteleuropa nachweisen (vgl. FORRER, *Reallexikon der prähist. Altertümer*, 1907, 218), Bronzefeilen sind zuerst in Hallstatt (400 v. Chr.), Eisenfeilen in La Tène (200 v. Chr.) gefunden worden (vgl. FELDHAUS, *Technik* a.a.O. 290 ff. Dort auch weitere Entwicklung).

⁶⁶ BONDI a.a.O. 355 ff. Für die Veröffentlichungserlaubnis für Abb. 5 ist Prof. Aldo Neppi Modona, Florenz zu danken.

⁶⁷ *Schedula III.* 52 (THEOBALD a.a.O. 102 f.).

⁶⁸ Quelle vgl. Anmerkung 53. Tragant wird bereits 150 im Papyrus Graecus Holmiensis genannt (vgl. LAGERCRANTZ a.a.O. 166).

⁶⁹ Vgl. FELDHAUS, *Technik* a.a.O. 487.

⁷⁰ *Pirotechnia* a.a.O. (deutsche Übersetzung: JOHANNSEN a.a.O. 435).

⁷¹ Vgl. BLÜMNER, *Technologie* a.a.O., Bd. 1, 292 und FELDHAUS, *Technik* a.a.O. 616.

⁷² Quellentext bei M. BERTHELOT, *La chimie au moyen age* (3 Bde), Paris 1893, Bd. 2, 258.

⁷³ Vgl. *Pl. Nat. Hist.* XXVIII, 51.

⁷⁴ U 22-26 (Hedfors a.a.O. 175).

⁷⁵ *Schedula III.* 51 (THEOBALD a.a.O. 100).

bekannte Fischleim⁷⁶ wird von Theophilus beschrieben⁷⁷, der jedoch seine Verwendung als Haftmittel nicht kennt.

Die von Rosenberg⁷⁸ als Haftmittel vorgeschlagenen Substanzen Honig und Wachs sind ungeeignet, da sie bei Erhitzung schmelzen und die Granalien verschieben⁷⁹.

Verfahren metallischer Bindung

Das Vorhandensein historischer Granulationsarbeiten mit und ohne Spuren metallischen Lotes (s.o.) weist auf mindestens zwei Verfahren metallischer Bindung hin, die beim Granulieren angewandt wurden. Während die Granulationsarbeiten mit Lotspuren (*tav.* XXIII, 1-3) ohne Zweifel mit den historisch nachweisbaren Flußmitteln und Lotlegierungen⁸⁰ hergestellt wurden⁸¹, müssen die Granulationsarbeiten ohne Lotspuren (*tav.* XXIII, 4-6) nach einem abweichenden Verfahren hergestellt worden sein. Von den drei Verfahren, die im Rahmen von Rekonstruktionsversuchen erprobt wurden⁸² — Schweißen, Sintern und Reaktionslöten — läßt sich nur das Reaktionslöten quellenmäßig und auf Grund technischer Kriterien⁸³ historisch nachweisen.

Reaktionslöten

Das Reaktionslöten beruht auf der Umwandlung einer als Lot verwendeten Kupferverbindung, die zusammen mit einem als Reduktionsmittel wirkenden Haftmittel auf die Lötstelle aufgetragen wird, in Kupfer(II)-oxid CuO (bei 100°). Nach Verkohlung der organischen Haftmittel (600° C) reduziert das Kupfer(II)-oxid zu metallischem Kupfer (850° C), das in Silber und stark silberhaltige Goldlegierungen unmittelbar nach seiner Reduktion, in stark kupferhaltige Goldlegierungen dagegen erst bei 889° C unter Bildung einer Oberflächenlegierung diffundiert⁸⁴. Durch andauerndes oder wiederholtes Glühen nimmt die Diffusionstiefe zu und

⁷⁶ FELDHAUS, *Technik* a.a.O. 616. Vgl. F. PAX, *Meeresprodukte*, Berlin 1962, 96-98.

⁷⁷ *Schedula I.* 18 (Herstellung aus Aalhaut und Fischknochen).

⁷⁸ *Granulation*, a.a.O. 13.

⁷⁹ Vgl. E. TRESKOW, *Geschichte, Kunst und Technik der Granulation*, Diebeners Goldschmiedejahrbuch 1959 (Stuttgart; 30-36), 34; *ibidem*, *Über die Technik der Granulation*, in Braunfeldweg, *Metall-Werkformen und Arbeitsweisen*, Ravensburg 1968¹ (188-190), 188.

⁸⁰ Vgl. J. WOLTERS, *Die Granulation*, München 1983.

⁸¹ Weder Arbeitsspuren, noch Quellen oder sachimmanente Gründe lassen vermuten, daß zum Granulieren mit metallischen Loten andere Lotlegierungen verwendet wurden als beim sonstigen Löten von Edelmetallen.

⁸² Vgl. Anmerkungen 1, 2, 4, 32, 79, 137-139, 143.

⁸³ S. o. «Eingeschränkte Bedeutung praktischer Experimente».

⁸⁴ Der Vorgang ist zuerst von Littledale (a.a.O.) beschrieben worden, der allerdings die Diffusionstemperatur in Kupfer-Silber falsch angibt (a.a.O. 47).

führt schließlich zu rückstandsloser Diffusion des Kupfers in den Grundwerkstoff (*tav.* XXV, 3-4). Daher ist die Reaktionslötung analytisch nur nachweisbar, wenn sie bei kurzer Glühzeit erfolgte⁸⁵.

Neun mineralische und synthetisch gewonnene Kupferverbindungen, deren Verwendung als Reaktionslot quellenmäßig belegbar ist, lassen sich historisch nachweisen.

Das älteste Reaktionslot ist der Malachit, eine mineralische Form von Basischem Kupfercarbonat $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$. Der Malachit, der u.a. als Farbpigment zur Herstellung von Fritten und Gläsern, daneben aber vor allem als erstes leicht verhüttbares Kupfererz verwendet wurde⁸⁶, ist seit dem 5. Jahrtausend v. Chr. aus dem kupferhaltigen Sandstein der Sinaiminen, in denen er in Form kleiner, als Schmuckstein nicht geeigneter niedriger Aggregate vorkommt, abgebaut worden⁸⁷. In Ägypten wird er in vielen Inschriften⁸⁸ und u.a. im Papyrus Edwin Smith (3000 v. Chr.)⁸⁹ erwähnt, in Mesopotamien zuerst im Gilgamesch-Epos (2400 v. Chr.)⁹⁰. Die Übereinstimmung des ägyptischen Begriffs für Malachit (« mafek ») mit dem griechischen Begriff « chrysokolla » (wörtl. Goldleim, d.h. Goldlot) wurde schon von Lepsius⁹¹ nachgewiesen. Die älteste Beschreibung des Malachits (chrysokolla) findet sich in der griechischen Literatur bei Hippokrates (450 v. Chr.)⁹²,

⁸⁵ Die Diffusionsgeschwindigkeit ist am größten bei Selbstdiffusion und bei Metallpaaren, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Bezogen auf die Diffusion von Kupfer in Silber ($D_0 = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$), ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Gold zehnmal, von Kupfer in Au-Ag-Legierungen zwanzigmal und von Kupfer in Kupfer (Selbstdiffusion) zweihunderttausendmal größer. Vgl. F. HALLA, *Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe*, Leipzig 1951², 189 f., Tabelle 38.

⁸⁶ Malachit läßt sich -im Gegensatz zu sulfidischen Kupfererzen- ohne vorhergehendes Rösten unmittelbar zu metallischem Kupfer reduzieren. Dieses Stadium der Metallurgie ist in allen Kulturen vor dem Kupferschmelzen erreicht worden. Hierzu und zur Bedeutung des Malachits vgl. FORBES a.a.O., Bd. 7, 106, 114-116, Bd. 8, 17-37. Zur Entdeckung der Reduktion von oxidischen und carbonatischen Kupfererzen im Zusammenhang mit der Reduktion blauer Fritten und Gläser im Töpferofen vgl. FORBES a.a.O., Bd. 8, 26-29. Vgl. Anmerkung 87.

⁸⁷ Die als Kupfererz verwendeten Malachitimpregnationen im Sandstein der Sinaiminen sind mehrfach untersucht worden. Vgl. FORBES a.a.O. Bd. 7, 106. F. X. M. ZIPPE, *Geschichte der Metalle*, Wiesbaden 1967², 100. BERTHELOT, *Origine*, a.a.O. 221-224. *ibidem*, *Archéologie* a.a.O. 65-68. Zur Bedeutung carbonatischer Kupfererze vgl. auch H. H. COGHLAN, *Research upon prehistoric copper metallurgy in England*, *Studia Paleometallurgica...*, *Archaeologica Austriaca*, Beiheft 3, Archiv für ur- und frühgeschichtliche Bergbauforschung Nr. 12, Wien 1958 (57-64), 59. Vgl. Anmerkung 86.

⁸⁸ Vgl. LEPSIUS a.a.O. 35-45, 61 f.

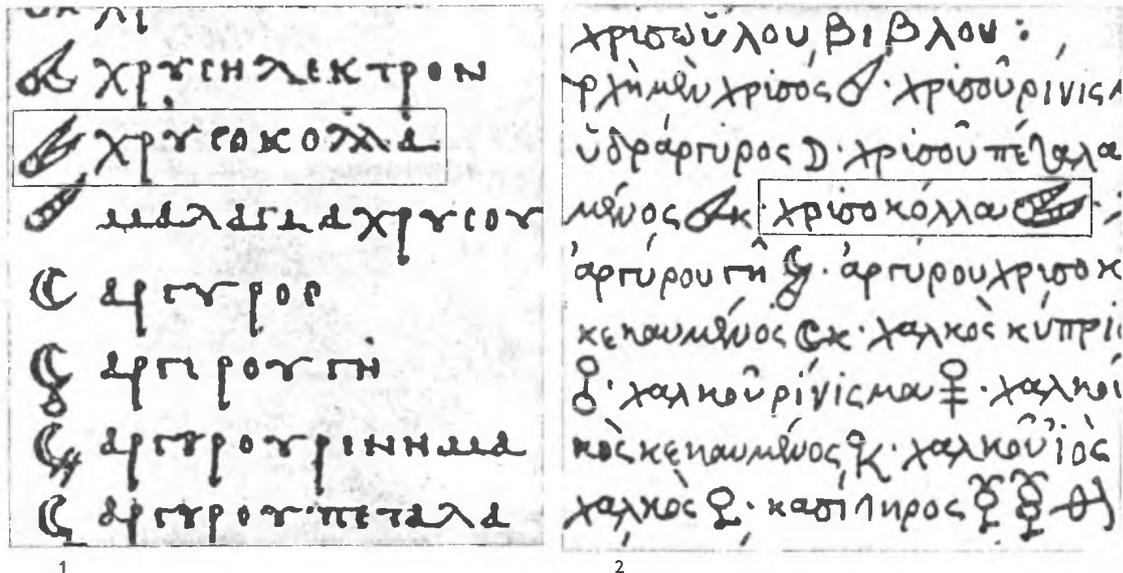
⁸⁹ BREASTEDT (Hg) a.a.O., Bd. 2, 3.

⁹⁰ Tafel VII, Abschnitt IV, Zeile 6 (Schott a.a.O.).

⁹¹ Vgl. Anmerkung 88.

⁹² De fistulis VII. Vgl. PARTINGTON, *A History of Chemistry* a.a.O., Bd. 1, 1, 32. CARROL (a.a.O. 37, Anm. 24) verweist auf Chrysokolla-Nennungen bei Alkman (625 v. Chr.) und Sophokles (496-406 v. Chr.).

die erste Erwähnung als Reaktionslot für Goldlötungen bei Theophrast (300 v. Chr.)⁹³. Bereits Poseidonius von Apamea (100 v. Chr.) berichtet, die Chrysokolla sei so kostbar wie Gold⁹⁴ und Strabo (30 v. Chr.) kennt die Chrysokolla nur noch als eine ursprünglich zum Löten verwendete Substanz, die durch synthetisch gewonnene, ebenfalls als « chrysokolla » bezeichnete Kupfersalze ersetzt wurde⁹⁵.



Chrysokolla-Symbole (griechische Handschriften)

fig. 1 - Codex Marcianus 299, fol. 6 (Venedig, Bibliothek San Marco)

fig. 2 - Codex Parisiensis 2327, fol. 16 (Paris, Bibliothèque Nationale)

Parallelstellen finden sich in großer Zahl u.a. bei Vitruv (33 n. Chr.)⁹⁶, Plinius (79 n. Chr.)⁹⁷, im Papyrus Graecus Holmiensis⁹⁸ und Pap.Gaec. Leidensis⁹⁹

⁹³ De lapidibus § 26, 39, 51 (STEINMETZ a.a.O. 99). Einschließlich Azurit (« kyanos »).

⁹⁴ In seiner, dem Aristoteles unterschobenen Schrift « De mirabilibus auscultationibus ». Vgl. PARTINGTON, *Chemistry* a.a.O., Bd. 1.1. 75 f., 99 f. Zur Datierung vgl. *ibidem* Bd. 1.1, 102.

⁹⁵ *Geographia*. Vgl. KOPP a.a.O., Bd. 4, 167.

⁹⁶ *De architectura* VII. Vgl. VITRUV, *Zehn Bücher über Architektur*, übersetzt und mit Anmerkungen versehen von C. Fensterbusch, Darmstadt 1964, 336 f., 344 f., 348 f., 352 f. (mit Ersatzstoffen).

⁹⁷ *Nat. hist.* XXXIII. 26-30, XXXIV. 26 u. 28. Vgl. WITTSTEIN a.a.O., Bd. 6, 30-33, 89-92. Vgl. auch XXXVII. 54 (Wittstein a.a.O., Bd. 6, 277). Beste Beschreibung der Reaktionslötung XXX. 29.

⁹⁸ Ausgabe Lagercrantz 176 f., 194. Unterscheidet echte Chrysokolla, Grünspan und Kupferoxid.

(beide 150 n. Chr.), im Codex Marcianus 299 (4.-6. Jh n. Chr.; *tav.* XXIII)¹⁰⁰, im Codex Parisiensis 2327 (6. Jh n. Chr.; *tav.* XXIV)¹⁰¹, bei Demokrit (5. Jh)¹⁰² Olympiodor (575)¹⁰³, in einer syrischen Zosimos-Bearbeitung des 6.17. Jhs¹⁰⁴, bei al-Razi (920)¹⁰⁵, in der *Turba Philosophorum* (9.-10. Jh)¹⁰⁶, im Lexikon des Bahā Bahlul (10. Jh)¹⁰⁷, bei Vincent von Beauvais (1250)¹⁰⁸ und bei Agricola (1530, 1544, 1546, 1556)¹⁰⁹, der auf den eingetretenen Begriffswandel hinweist und eindeutig zwischen der Chrysokolla der Antike und der « Chrysokolla, die man Borax nennt » unterscheidet¹¹⁰. Der Neufassung der mineralogischen Nomenklatur im 19. Jahr-

⁹⁹ Kap. 28, 31, 80. Ausgabe Berthelot (*Archéologie a.a.O.*) 281, 297. Chrysokollabegriff für Malachit und metallische Goldlote.

¹⁰⁰ M. BERTHELOT, *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen âge*, Paris 1889, 104 f. (mit. Faksimile der Symbole fol. 6). Vgl. Hedfors a.a.O. 192.

¹⁰¹ BERTHELOT, *Introduction a.a.O.* 112 f. (mit. Faksimile der Symbole fol. 16). Vgl. Hedfors 192.

¹⁰² *Physika et mystika*. Quellentext bei Berthelot, *Collection a.a.O.*, Bd. 2, 69. Zur Urheber-schaft und Datierung vgl. HAMMER-JENSEN a.a.O. 5 f.

¹⁰³ Quellentext bei BERTHELOT, *Collection a.a.O.*, Bd. 2, 79. Olympiodor berichtet, kleine Teilchen mineralischen Goldes (Körnchen?) würden mit Chrysokolla gelötet. Zur Datierung vgl. HAMMER-JENSEN a.a.O. 131, 133; RUSKA, *TURBA a.a.O.* 267; LIPPMANN, *Beiträge a.a.O.*, Bd. 2, 117.

¹⁰⁴ Quellentext bei BERTHELOT, *Chimie a.a.O.*, Bd. 2, 258. Zur Datierung vgl. HAMMER-JENSEN a.a.O. 98-100 (Original um 500 entstanden). Frühere Datierung bei RUSKA, *TURBA a.a.O.* 267, GANZENMÜLLER, *Alchemie a.a.O.* 29 und LIPPMANN, *Beiträge a.a.O.*, Bd. 2, 115, Bd. 3, 16. Chrysokolla zum Goldfärben (Zosimos) vgl. BERTHELOT, *Chimie*, Bd. 2, 236.

¹⁰⁵ Geheimnis der Geheimnisse I § 13. u. 21. Gute Malachitbeschreibung, richtig dem Kupfer zugeordnet. Rotfärbende Wirkung auf Gold erwähnt. Ruska, *Geheimnisse a.a.O.* 86.

¹⁰⁶ RUSKA, *Turba a.a.O.* 189, 204, 216, 219, 238. Stark mystifizierte Darstellung in Form einer Diskussion u.a. über den offenbar unklaren Chrysokolla-Begriff mit Bezug auf viele spät-griechische Schriftsteller. Chrysokolla-Begriff sprachlich verdoben (*corsufle aus corsolis*, Latinisierung *auricolla*). Als Eigenschaften werden - in Übereinstimmung mit Plinius und Dioskurides - genannt: Hoher Preis, rotfärbende Wirkung auf Gold, Goldlot (189), Erfordernis des Röstens (216), Ähnlichkeit mit Kupferrost, d.h. erste Erwähnung der chemischen Übereinstimmung von Malachit und Patina (!) und Zubereitung mit Urin (219). Deutsche Ausgabe: *Auriferae Artis quam vocant antiquissimi auctores...*, Basel 1572.

¹⁰⁷ Quellentext bei Berthelot, *La chimie au moyen âge a.a.O.*, Bd. 2, 130. Chrysokolla definiert als « Substanz, deren sich die Handwerker zum Löten bedienen ».

¹⁰⁸ *Speculum Majus*. Vgl. BERTHELOT, *La chimie a.a.O.*, Bd. 1, 289. Letzte Chrysokolla-Nennung im ursprünglichen Sinn.

¹⁰⁹ Vgl. BERMANNUS a.a.O. 1530, 89-91, 96 (Prescher a.a.O., Bd. 2, 131 f., 136). Chrysokolla wird von allen Goldschmieden benutzt. *De ortu a.a.O.* 1544 (publiziert 1546) 13 (PRESCHER, Bd. 3, 94). *De natura Fossilium a.a.O.* 1546, 185, 221-224 (PRESCHER, Bd. 4, 40, 81-85), von Goldschmieden zum Gold- und Silberlöten verwendet. *De natura eorum a.a.O.* 1546, 113 (PRESCHER, Bd. 3, 252). *Epistola ad Meurerum*, Basel 1546, 140 (PRESCHER, Bd. 3, 22), Unterscheidung Berggrün und Borax. *De re metallica a.a.O.* 1556, XII (deutsche Ausgabe a.a.O. 499). Vgl. auch *De ortu et causis subterraneorum libri V*, Basel 1546, 47 f. (PRESCHER, Bd. 3, 140 f), *Mineralregister zu Bermannus a.a.O.* 132 (PRESCHER, Bd. 2, 167; *ibidem* 247 f., 251), *Nat. foss.*

hundert fiel der ursprüngliche Chrysokolla-Begriff zum Opfer, indem seither Kieselkupfer $\text{CuSiO}_3 + \text{aq.}$ als « Chrysokoll » bezeichnet wird¹¹¹. Verwechslungen der historischen und modernen Bedeutung in der kunst- und technikgeschichtlichen Literatur sind außerordentlich häufig¹¹².

Azurit oder Kupferlasur $\text{Cu}_3[\text{OH}/\text{CO}_3]_2$ ist ebenfalls ein mineralisches, basisches Kupfercarbonat, das durch Verwitterung aus Malachit entsteht. Das gemeinsame Vorkommen beider Minerale und ihre gleichartige Verwendung als Reaktionslot wird in der Antike mehrfach beschrieben, zuerst 300 v. Chr. von Theophrast¹¹³.

Gebrauntes Kupfer besteht aus schwarzem Kupfer(II)-oxid CuO , das durch rotes Kupfer(I)-oxid Cu_2O verunreinigt ist. Es wird durch Glühen von Kupfer gewonnen¹¹⁴. Die älteste Erwähnung findet sich in den mesopotamischen Tell-Umar-Texten (17. Jh v. Chr.)¹¹⁵, die Beschreibung der Herstellung wird zuerst in chemischen Texten aus der Zeit Assurbanipals (668-626 v. Chr.)¹¹⁶, die Zusammensetzung aus zwei verschiedenen Kupferverbindungen erstmalig bei Dioskurides (77 n. Chr.)¹¹⁷ und die Verwendung als Reaktionslot in den Compositiones (8. Jh)¹¹⁸ beschrieben.

Kupferhammerschlag entsteht beim Kupferschmieden, *Kupferblüte* beim Ablöschen von geschmolzenem Kupfer. Beide Stoffe sind chemisch identisch. Sie bestehen aus rotem Kupfer(I)-oxid Cu_2O , das durch schwarzes Kupfer(II)-oxid CuO verunreinigt ist¹¹⁹. Die chemische Übereinstimmung beider Stoffe wird erstmals von Plinius (79 n. Chr.)¹²⁰, ihre Herstellung am ausführlichsten bei Dioskurides (77

a.a.O. 180, 212-215 (PRESCHER, Bd. 4, 71-73; Gold- und Silberlötten erwähnt), De re metallica a.a.O. XII (deutsche Ausgabe a.a.O. 480).

¹¹⁰ De re metallica a.a.O. 1556, VII (deutsche Ausgabe a.a.O. 211 ff. « Chrysokolla, die man Borax nennt »). Chrysokolla im Sinne der Griechen und Römer (namentlich erwähnt werden Dioskurides und Plinius) in Bermannus und De natura Fossilium (vgl. Anmerkung 109).

¹¹¹ Kurz nach 1850 von Beudant u.a. eingeführt. Vgl. C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie, Bd. 2, Leipzig 1897, 460f. und H. LÜSCHEN, Die Namen der Steine, Thun 1979², 195.

¹¹² Z. B. bei Tylecote, Metallurgy a.a.O. 154 und P. M. ROBERTS, Early Evolution of Brazing, in Welding and Metal Fabrication, XLII, London 1974 (286-290, 412-416), 412. Zusammenstellung der Quellen und Autoren zum Chrysokolla-Begriff vgl. WOLTERS a.a.O. 6 ff., 11 f., 18 f., 23 f., 28, 32 f., 37 ff., 44ff., 51 ff. (mit den übrigen als Reaktionslot verwendeten Kupferverbindungen).

¹¹³ Vgl. Anmerkung 93. Quellen zur Azurit-Verwendung vgl. Anmerkung 112.

¹¹⁴ REMY, Lebrbuch a.a.O., Bd. 2, 527.

¹¹⁵ Gadd u. Campbell Thompson a.a.O. passim.

¹¹⁶ KAPITEL C., Quellentext bei FORBES, a.a.O., Bd. 5, 136 (deutsche Übersetzung Zimmern a.a.O.). Die Herstellung erfolgt durch Glühen von Kupfer, das Oxid wird abgeschabt.

¹¹⁷ Materia medica V. 87. BERENDES a.a.O. 509.

¹¹⁸ U 22-26 (Ausgabe Hedfors a.a.O. 175) im Gemisch mit Seife und Kupfervitriol.

¹¹⁹ REMY, a.a.O. II, 527. Vgl. BERENDES a.a.O. 510 f.

¹²⁰ Nat. Hist. XXXIV. 24 f. (WITTSTEIN a.a.O.). Vgl. BERENDES a.a.O. 511.

n. Chr.)¹²¹ beschrieben, der den roten (kupferreicheren) Bestandteil als den besseren bezeichnet. Dies gilt auch für die Verwendung als Reaktionslot, die zwar nirgends erwähnt ist, aber schon deshalb als selbstverständlich angenommen werden kann, da in historischer Zeit die Kupferoxide und ihre Mischungen häufig verwechselt wurden¹²².

Grünspan ist ein Gemisch basischer Kupfer (II)-acetate mit dem Hauptbestandteil Kupfer(II)-acetat-Penthydrat $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das durch Einwirken von Essig auf Kupfer entsteht¹²³. Grünspan war bereits den Ägyptern bekannt¹²⁴. Seine Herstellung durch Einwirkung von Weinhefe auf Kupfer wird zuerst von Theophrast (300 v. Chr.) beschrieben, der den Grünspan als Ersatz für die kostspielige Chrysokolla (Malachit) bezeichnet^{124a}. Im gleichen Sinne äußert sich Strabo (30 n. Chr.), der ausdrücklich auf die Verwendung des Grünspans als Goldlot hinweist¹²⁵. Grünspanherstellung aus Kupfer unter Einwirkung von Urin, Essig oder Weinhefe wird bei Vitruv (33 v. Chr.)¹²⁶, Dioskurides¹²⁷ und Plinius¹²⁸, unter Verwendung von Messing zuerst von Pseudo-Aristoteles (9. Jh)¹²⁹ beschrieben. Die Verwendung des als « Chrysokolla » bezeichneten Grünspans zum Goldlöten ist u.a. bei Dioskurides¹³⁰ und Plinius überliefert, der berichtet, das Grünspan-Sodagemisch der Goldschmiede würde als « santerna » (*tav. XXV, 1*) bezeichnet und eigne sich zum Löten silberreichen Goldes, während dem kupferreichen eine Legierung der Zusammensetzung Au: Ag = 6 : 1 zugesetzt werden müsse¹³¹. Die Verwendung von Grünspan als Reaktionslot ist zuletzt von Cellini (1568) überliefert, der es zum Granulieren verwendet (*tav. XXV, 3-4*)¹³². Nach den erhaltenen

¹²¹ *Mat. med.* V. 88 (Kupferblüte) und V. 89 (Kupferhammerschlag; beide Berendes a.a.O. 510). Unterscheidung zweier Kupferoxide V. 87 (BERENDES 510). Die Entstehung beider Oxide durch unterschiedliches Brennen ist richtig erkannt.

¹²² Da die Entstehung beider Oxide von der -durch Glüh-temperatur und -dauer bedingten-Diffusion des Sauerstoffs in das Kupfer abhängt, ist es unter einfachen technischen Bedingungen unmöglich, Schichten von Kupfer(II)-oxid herzustellen, die nicht in der tiefer liegenden Zone auch das sauerstoffärmere Kupfer(I)-oxid enthalten. Daher ist in der Praxis immer eine Mischung beider Oxide vorhanden. Weitere Quellen vgl. Anmerkung 112.

¹²³ REMY a.a.O., II, 536 f.

¹²⁴ *Neuburger* a.a.O. 120.

^{124a} *De lapidibus* § 56, 57, 60 (STEINMETZ a.a.O. 89, 92, 95, 99 f., 110, 301 f.).

¹²⁵ Vgl. Anmerkung 95.

¹²⁶ Vgl. Anmerkung 96.

¹²⁷ *Mat. med.* V. 92 (Wurmgrünspan zum Goldlöten), II. 99 (dgl.), V. 91 (abgeschabter Grünspan der Goldarbeiter. - Berendes a.a.O. 199 f., 511 f. - Die Eignung der natürlichen Chrysokolla ist Dioskurides nicht mehr bekannt (V. 104).

¹²⁸ *Nat. hist.* XXXIV. 26, 28, zum Löten auch XXXIII. 29 (WITTSTEIN a.a.O., Bd. 6, 32 f., 89, 91).

¹²⁹ RUSKA, Steinbuch 138, 178, 192 (Grünspanherstellung aus Messing und Kupfer).

¹³⁰ Vgl. Anmerkung 127.

¹³¹ *Nat. hist.* XXXIII. 29 und XXXIV. 28 (vgl. Anmerkung 128).

¹³² *Trattati* a.a.O., *oreficeria* XXII (Brinkmann a.a.O. 84). Weitere Quellen vgl. Anm. 112.

Grünspanrezepten zu urteilen ist anzunehmen, daß sich anstelle des Grünspans mitunter *Patina* bildete, d.h. ein basisches Kupfercarbonat wechselnder Zusammensetzung.

Kupfervitriol, d.i. Kupfer(II)-sulfat-Penthydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wurde künstlich aus vitriolhaltigen Grubenwässern gewonnen. Die Herstellung ist zuerst von Dioskurides (77 n. Chr.)¹³³, die Verwendung als Reaktionslot in den *Compositiones* (8. Jh)¹³⁴ überliefert. Kupfervitriol in Mischung mit Kupferrost (CuO) wird von Mizaldus (1574)¹³⁵ und Libavius (1597/1606)^{135a} empfohlen.

Kupfer(II)-hydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist in der Salzmischung enthalten, die Theophilus (1122/23; *tav.* XXV, 2, zum Reaktionslöten von Gold verwendet¹³⁶. Das zur Bildung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ erforderliche Natriumhydroxid NaOH entsteht bei dem durch Erwärmung hervorgerufenen Zerfall der Seife in Kohlenstoff und NaOH. Das bei Theophilus überlieferte, als Reaktionslot verwendete Kupfersalz-Flußmittel-Gemisch entsteht durch eine aus Buchenholzasche-Lösung gewonnene Pottasche (reduzierendes Flußmittel), der Seife (zerfällt in reduzierenden Kohlenstoff und entfettendes NaOH) und Schweinefett (verseift durch Pottasche und zerfällt in Kohlenstoff und fettlösendes KOH) zugsetzt wird. Diese Mischung wird einem Gemisch aus Kupferoxiden, *Kupferchlorid* und Kupfer(II)-hydroxid zugesetzt, das durch Erhitzung salzbestrichener Kupferbleche entsteht¹³⁷. Die unnötig komplizierte Prozedur der Herstellung weist auf Unkenntnis der antiken Reaktionslote hin.

Schweißen nach der Schmelzintervall Methode

Bei diesem modernen Verfahren werden Legierungen mit großem Schmelzintervall bis zum Schmelzen der ersten Mischkristalle erhitzt. Dadurch wird ein Verschweißen von Granalien und Rezipienten in der Grenzzone erreicht. Ein voll-

¹³³ *Mat. med.* V. 99-102 (BERENDES a.a.O. 527 ff.).

¹³⁴ Vgl. Anmerkung 118.

¹³⁵ A. MIZALDUS, *Memorabilium sive arcanorum omnis generis per aphorismos digestorum centuriae* IX, Köln 1547, 125v. - Zum Färben von Gold verwendet. - Vgl. Anmerkung 136.

^{135a} *Alchemie* (deutsche Ausgabe a.a.O. 177). Verweist auf Mizaldus (vgl. Anm. 135). Ebenfalls zum Färben von Gold verwendet. Entspricht in der Zusammensetzung den seit den *Compositiones* (vgl. Anm. 118) überlieferten Reaktionsloten. Weitere Quellen vgl. Anmerkung 112.

¹³⁶ SCHEDULA, III. 51 f. (THEOBALD a.a.O. 100-103).

¹³⁷ Bei der beschriebenen Behandlung des Kupferblechs ist davon auszugehen, daß sich außer Kupfer(II)-hydroxid auch die drei genannten anderen Kupfersalze bilden.- Reines Kupfer(II)-hydroxid, das in historischer Zeit nicht zur Verfügung stand, verwendete Littledale 1933 bei seinen Rekonstruktionen antiker Granulationsarbeiten (vgl. Anmerkungen 1, 4, 32). Das heute am häufigsten zum Granulieren verwendete Kupfer(II)-hydroxid wurde seit 1920 von Johann Michael Wilm (TRESKOW, *Geschichte* a.a.O. 30; JOHANN MICHAEL WILM, *Der Goldschmied*, Berlin 1942, 14) und seit 1929 von Elisabeth Treskow, (TRESKOW, *Geschichte* a.a.O.; MENNETHOMÉ, *Catharina, Ein Goldschmiedeleben*, E. T. 70 Jahre, Goldschmiedezeitung, Stuttgart 1968, Heft 12, 1306-1310) zum Granulieren angewandt.

ständiges Schmelzen der Granalien ist nur bei exakter Einhaltung der Glühtemperatur zu verhindern¹³⁸. (Beurteilung s.u.).

Schweißen nach der Legier-Methode

Bei diesem neuzeitlichen Verfahren werden Granalien oder Rezipienten schmelzpunktsenkende Stoffe (Phosphor, Silicium, Wismut) zugesetzt, die jeweils ein frühzeitigeres Schmelzen der entsprechenden Legierung bewirken¹³⁹. Alle verwendeten schmelzpunktsenkenden Stoffe waren in historischer Zeit unbekannt¹⁴⁰. Das Verfahren setzt genaueste Beherrschung der Wärmebehandlung voraus, wenn eine unbeabsichtigte Verformung von Granalien oder Rezipient vermieden werden soll.

Beide Verfahren lassen sich quellenmäßig nicht belegen, entsprechen nicht den historischen wärmetechnischen Möglichkeiten einer Erhitzung mit Gebläse im Holzkohlenfeuer (Unmöglichkeit der erforderlichen subtilen Beobachtung aus nächster Nähe wegen Strahlungswärme, keine Stichflamme möglich)¹⁴¹, sind — entgegen den vielfältigen Legierungen, die bei historischen Granulationsarbeiten verwendet wurden¹⁴² — nur auf wenige Legierungen bestimmter Zusammensetzung anwendbar¹⁴³, eignen sich nicht zum Granulieren vollplastischer und Drahtrezipienten (Unmöglichkeit gleichmäßiger Erwärmung, Wärmestau)¹⁴⁴ und sind aus dem gleichen Grund nicht zur metallischen Bindung von Granalien und Drähten auf dem gleichen Rezipienten (wie bei historischen Granulationsarbeiten häufig zu beobachten) geeignet.

Sintern

In der Granulationstechnik versteht man unter Sintern ein — häufig mit dem Schweißen nach der Schmelzintervallmethode verwechseltes¹⁴⁵ — Verfahren me-

¹³⁸ Technische Beschreibungen: o. V.: *Die Goldgranulation, ein gelöstes Problem*, Deutsche Goldschmiedezeitung, Stuttgart 1951, Heft 6, 139-140. E. FREY, *Das Prinzip der Technik des Granulierens*, Deutsche Goldschmiedezeitung, Stuttgart 1956, Heft 10, 476. CHLEBECEK a.a.O. Vgl. Anmerkungen 32, 38-40.

¹³⁹ Technische Beschreibungen: BERT H. ROGGE, *Technisches zum Artikel: Die Goldgranulation*, Deutsche Goldschmiedezeitung, Stuttgart 1951, Heft 8, 207. J. SCHNEIDER: *Zur Granulation*, Deutsche Goldschmiedezeitung, Stuttgart 1951, Heft 12, 318-319. Vgl. Anmerkungen 38-40.

¹⁴⁰ Vgl. FELDHAUS, *Technik* a.a.O. 623, 796, 1334.

¹⁴¹ Vgl. Anm. 80 und Anm. 3.

¹⁴² Vgl. Anmerkungen 33-36.

¹⁴³ CHLEBECEK (a.a.O. 204) verwendet 750/000 Au mit 220 Ag und 30 Cu, TRESKOW (*Geschichte* a.a.O. 32) 900/000 Au mit 50 Ag und 50 Cu. Die gleiche Legierung verwendet FREY (a.a.O. 476), der jedoch durch Glühen der Bleche und Granalien eine Schicht von Kupferoxid entstehen läßt, das seinerseits als Reaktionslot wirkt. Alle genannten Legierungen, von denen die zitierten Goldschmiede betonen, daß nur sie zum Granulieren nach dem Schweißverfahren geeignet sind, lassen sich historisch nicht nachweisen.

¹⁴⁴ Vgl. Anmerkungen 37-39.

¹⁴⁵ So beschreibt z. B. CARROL (a.a.O. 36) die Erhitzung der Granalien bis zum Anschmelzen der Oberfläche (hierbei handelt es sich um ein Schweißverfahren!) als Sintern.

tallischer Bindung, bei dem die besondere Energielage an der Oberfläche kugelförmiger Körper¹⁴⁶, verbunden mit der hohen Selbstdiffusionsfähigkeit des Goldes¹⁴⁷ ausgenutzt wird. Granalien aus 900/000 Gold¹⁴⁸, deren Oberflächenspannung durch Langzeitglühung in Holzkohlenstaub erhöht wurde (Verhinderung des Zerfließens bei der folgenden metallischen Bindung), werden nach Befestigung auf dem Rezipienten unterhalb ihres Soliduspunktes erhitzt, sodaß eine Bindung durch Feststofftransport stattfindet¹⁴⁹. Dieses moderne Verfahren ist nur auf — in historischer Zeit nicht vorhandene — hochkarätige Goldlegierungen anwendbar¹⁵⁰. Während die technische Durchführbarkeit unter den historischen Bedingungen eines Glühens in offenem Holzkohlenfeuer bei äußerster Geschicklichkeit zur Herstellung von Granulationen mit Granalien einheitlicher Größe auf dünnen Blechrezipienten als vorstellbar erscheint^{150a}, ist das Verfahren doch mit Sicherheit aus vielerlei Gründen nicht als historisch anzusehen. Vor allem widerspricht es allen technischen Merkmalen historischer Granulationsarbeiten¹⁵¹. So ist es z.B. nicht für die historisch nachweisbaren Gold- und Silberlegierungen geeignet¹⁵², läßt sich nicht auf vollplastischen und hohlen Rezipienten (Unmöglichkeit der gleichartigen Erwärmung mit den Granalien)¹⁵³, Drahtrezipienten¹⁵⁴ und bei unterschiedlich legierten Granalien und Rezipienten¹⁵⁵ anwenden. Ferner ist das Verfahren nicht für die metallische Bindung von Draht und Granalien auf dem gleichen Rezipienten¹⁵⁶, sowie von Granalien unterschiedlichster Größe auf dem gleichen Stück¹⁵⁷ geeignet. — Die noch

¹⁴⁶ Kugelförmige Körper haben durch die vielen formbedingten Leerstellen im Kristallgitter eine hohe potentielle Energie, die sich zum Beispiel in der hohen Oberflächenspannung zeigt und hohe Diffusionsneigung zur Folge hat.

¹⁴⁷ Unter Selbstdiffusion versteht man das Wandern der Atome eines Elementes durch ein aus dem gleichen Element aufgebautes Gitter. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes bei Selbstdiffusion ($D_0 = 126 \text{ cm}^2/\text{sec}$) ist elf Mal größer als die des Kupfers und zweiunddreißig Mal größer als die des Silbers (vgl. HALLA, *Kristallchemie* a.a.O. 189 f.). Daher sind nur hochkarätige Goldlegierungen zum Sintern geeignet. Solche Legierungen sind historisch nicht nachweisbar.

¹⁴⁸ Nach TRESKOW und FREY, vgl. Anmerkung 143.

¹⁴⁹ Zum Glühen im Holzkohlenstaub vgl. TRESKOW und FREY a.a.O. Beim Sintern führt die als Antrieb wirkende ausgeprägte Grenzflächenspannung gekrümmter Oberflächen (vgl. Anm. 146) zu einem Feststofftransport, der u.a. auf viscosen Fließen (unterhalb des Soliduspunktes), sowie verschiedenen Diffusionsarten beruht. (Vgl. K. WINNACKER und L. KÜCHLER, *Chemische Technologie*, VII, München 1975, 117).

¹⁵⁰ Vgl. TRESKOW und FREY, Anmerkung 143.

^{150a} In diesem Sinne äußert sich CARROL a.a.O., nach deren Beschreibung jedoch ein Verschweißen und kein Sintern erfolgt (vgl. Anmerkung 145).

¹⁵¹ S. o. *Eingeschränkte Bedeutung praktischer Experimente*.

¹⁵² Vgl. Anmerkung 33-35.

¹⁵³ Vgl. Anmerkung 37.

¹⁵⁴ Vgl. Anmerkung 38.

¹⁵⁵ Vgl. Anmerkung 36.

¹⁵⁶ Vgl. Anmerkung 39.

¹⁵⁷ Vgl. Anmerkung 40.

immer von Rosenberg¹⁵⁸ übernommene Deutung des Sinterns als Folge einer Goldcarbidgebildung ist falsch, da sich ein solches Carbidge unter normalen technischen Bedingungen nicht bilden kann¹⁵⁹.

Zusammenfassung

Das Reaktionslöttem mit Hilfe der jeweils bekannten, quellenmäßig belegbaren, ausdrücklich als Lote beschriebenen Kupfersalze und -oxide stellt das einzige historisch nachweisbare Verfahren zur Herstellung von Granulationsarbeiten ohne Lotspuren dar. Es ist als einziges heute bekanntes Verfahren metallischer Bindung mit den historischen wärmetechnischen Möglichkeiten zweifelsfrei durchführbar und entspricht den technischen Merkmalen historischer Granulationsarbeiten in allen Punkten. Hervorzuheben sind die Anwendbarkeit auf alle Kombinationen von Metallen und Legierungen, die zum Granulieren verwendet wurden, die beliebig geringe Dosierbarkeit¹⁶⁰, die Anwendbarkeit auf Rezipienten jeglicher Form und Abmessung, die Anwendbarkeit auf Drähte und Granalien unterschiedlichster Größe und die beliebige Wiederholbarkeit der Erwärmung ohne Lösen der Verbindung¹⁶¹.

Schließlich sprechen für die Annahme des Reaktionslötens als einzigem historischen Granulationsverfahren — neben der Lötung mit metallischen Loten¹⁶² — die häufig beobachteten Spuren des Reaktionslotes auf Arbeiten verschiedener Epochen (*tav.* XXVI, 5)¹⁶³, der durch Anätzen (*tav.* XXVI, 2-3) und Analysen

¹⁵⁸ A.a.O. 13. Rosenberg beruft sich auf seinen technischen Berater F. Stanger.

¹⁵⁹ Gold besitzt unter normalen Bedingungen bei den Temperaturen, die bei seiner Verarbeitung auftreten, keinerlei Lösungsvermögen für Kohlenstoff. Selbst bei langanhaltender Erhitzung im Graphittiegel kurz unterhalb des Siedepunktes (2700 °C) werden nur unwägbar kleine Spuren von Kohlenstoff aufgenommen, die beim Erkalten wieder als Graphit ausgeschieden werden. Vgl. Versuche von O. RUFF und B. BERGDAHL, in *Zeitschrift für anorganische Chemie*, CVI, 1919, 76-94 und A. JEDELE, in *Deutsche zahnärztliche Wochenschrift*, XLII, 1939, 816-820. Zur Herstellung des explosiven Goldcarbides Au_2C_2 vgl. GMEILINS *Handbuch der anorganischen Chemie*, Gold, Lieferung 3 (System-Nummer 62), Weinheim 1979 (Neudruck von 1954³), 722.

¹⁶⁰ Durch beliebige Verdünnung des gepulverten, z. T. auch wasserlöslichen Reaktionslotes mit Wasser, Haftmitteln und Flußmittel-Lösungen.

¹⁶¹ Durch wiederholte Erwärmung wird die Lötstelle -aufgrund zunehmender Diffusionstiefe des Kupfers in den Grundwerkstoff- immer haltbarer.

¹⁶² Vgl. Tabelle historischer Edelmetallote in: J. WOLTERS, *Granulation* (vgl. Anm. 80).

¹⁶³ Anätzen eines Schnittes durch ein etruskisches, granuliertes Fibelfragment durch BORDI (a.a.O.) und PICCARDI (*Sull'oreficeria granulata etrusca* a.a.O.) führte zur Zerstörung der Lotstelle zwischen Granalien und Rezipient, die sich nur durch einen erhöhten Gehalt an Kupfer (weniger resistent als Silber und Gold) erklären läßt. Erhöhter Kupfergehalt an der Lötstelle wurden an prähistorischen irischen Ringen aus Feingold mit Draht und Kugelbelötung (LANG, *Joining Techniques* a.a.O. 172) nachgewiesen. Die bei kurzer Glühdauer zu beobachtende Spur von der in der Granulationstechnik besonders erfahrenen Goldschmiedin und Restauratorin Prof. Elisabeth Treskow auch an vielen mittelalterlichen Goldschmiedearbeiten beobachtet, so z. B. an der Limburger Stauothek und am Annoschrein (E. T. *Granulation*, Deutsche Goldschmiede-

nachgewiesene Kupfergehalt in der Grenzzone Granalie-Rezipient¹⁶⁴, sowie der Nachweis, daß der Name des von Plinius überlieferten Reaktionslotes (« santerna ») etruskischen Ursprungs ist¹⁶⁵. Die Vermutung liegt nahe, daß nicht nur der Begriff, sondern auch das so bezeichnete Verfahren auf die Etrusker zurückgeht.

ANMERKUNG:

Dieser Aufsatz stellt die Kurzfassung eines Vortrages dar, der am 3. Juni 1980 anlässlich des Internationalen Symposiums « Historische Technologie der Edelmetalle » in Ludwigsburg gehalten wurde. Es ist Professor Dr. Piera Bocci Balocchi Pacini (Florenz) zu danken, daß er den ihm im gleichen Jahr mitgeteilten Quellenbefund bei der Analyse etruskischer Granulationsarbeiten berücksichtigte – und vollauf bestätigen konnte (vgl. Parrini, Formigli und Mello in *AJA*, 86, 1982, no. 1, 118-121). – Inzwischen erschien eine monographische Bearbeitung der Granulationstechnik vom gleichen Verfasser: Jochem Wolters, *Die Granulation, Geschichte und Technik einer alten Goldschmiedekunst*, München 1983.

NOTE:

This paper was presented the 3rd June 1980 at the International Symposium « History of Technology of the Precious Metals » in Ludwigsburg. The author is obliged to Professor Dr. Bocci Balocchi Pacini (Florence) who took the result of this paper into consideration – and confirmed it completely – when he analyzed granulated Etruscan Jewellery (comp. Parrini, Formigli and Mello in: *AJA*, 86, 1982, no. 1, 118-121). – In the meantime a monograph on granulation by the same author was published: Jochem Wolters, *Die Granulation, Geschichte und Technik einer alten Goldschmiedekunst*, Munich 1983.

JOCHEM WOLTERS

zeitung, Stuttgart 1953, Heft 9, 265). Bei dem in *abb. 5* gezeigten byzantinischen Kreuz handelt es sich um ein Pasticcio, das aus originalen Teilen montiert wurde. Der wiedergegebene Ausschnitt zeigt ein Detail, das keinerlei modernen Eingriff aufweist. (Vgl. hierzu Kratz a.a.O.).

¹⁶⁴ A. ERNOUT, *Les éléments étrusque du vocabulaire latin*, *Bulletin Soc. Ling.*, XXX, 1929, 95. Die Auffassung, daß alle historischen Granulationsarbeiten, die keine erkennbaren Spuren von metallischem Lot aufweisen, mit Reaktionsloten gelötet wurden, vertreten u.a.: TRESKOW, *Geschichte* a.a.O. 35 f.; THOUVENIN a.a.O. 20 ff. 53, Anm. 53; HIGGINS a.a.O. 20 f. und ALDRES a.a.O. 99 f.



1



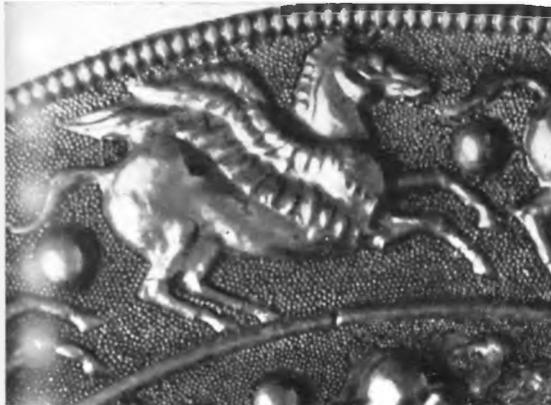
2



3



4



5



6

Granulationsarbeiten mit und ohne Spuren metallischen Lotes.

Mit Lotspuren:

1. Goldene Anhänger der Prinzessin Chemenet, Ägypten, 1910 v. Chr. (Ägypt. Museum, Cairo CG 52.977)
2. Goldener Trachtenzubehör aus Warna/Bulgarien, 400 n. Chr. (Röm.-German. Museum, Köln D 291a)
3. Goldfibel, westdeutsch, 10.-11. Jh (German. Nat. Museum, Nürnberg Fg 1973, T 2828)

Ohne Lotspuren:

4. Goldener Halsschmuck aus Dilbat, Mesopotamien, 1700-1600 v. Chr. (Metrop. Museum, New York 47 1.d)
5. Goldener Flaschenständer, griechisch, um 500 v. Chr. (Louvre, Paris, Bj 1877)
6. Etruskische Sanguisuga-Fibel, Grosseto/Vetulonia, Littore-Grab, Mitte 7. Jh v. Chr. (Museo Archeol. Nazionale, Florenz 77261)



1



2



3



4



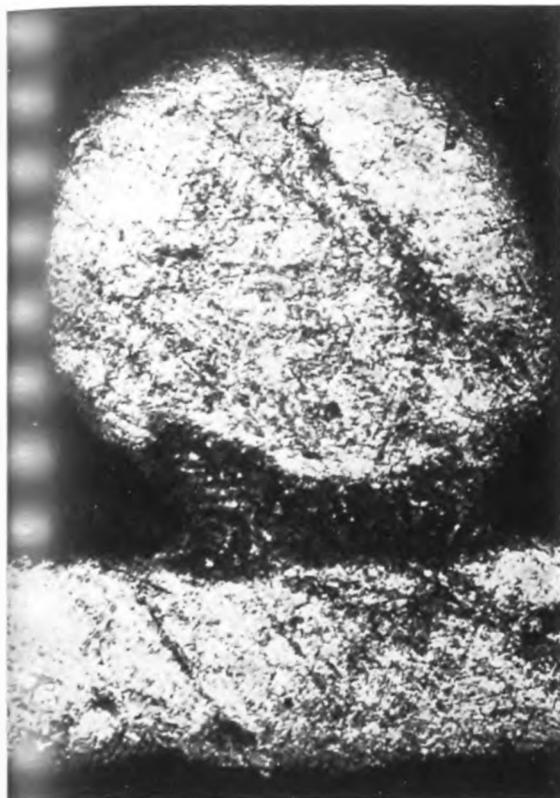
5



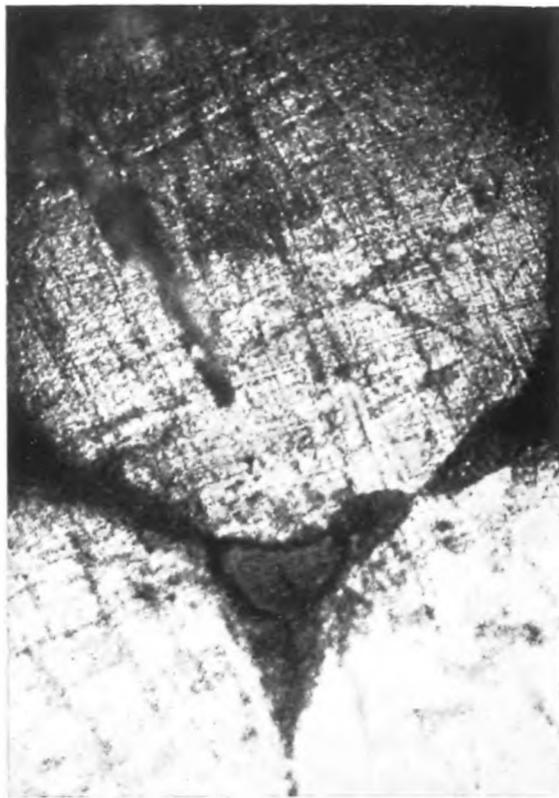
6

Technische Merkmale historischer Granulationsarbeiten

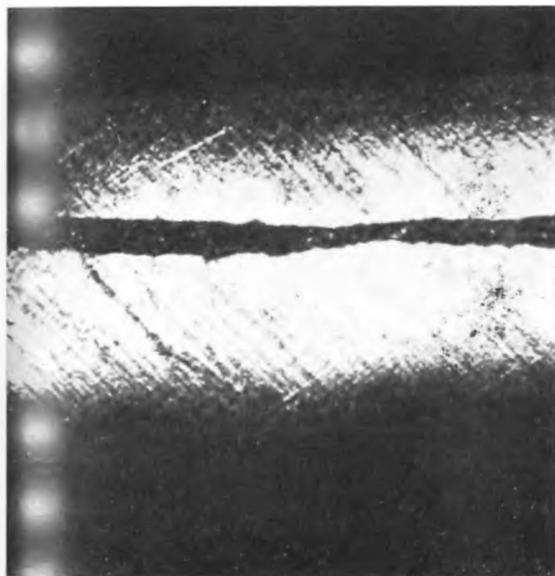
1. Granalien, Filigran-, Kordel- und Dreidraht auf planem Goldblech-Rezipienten (Anhängerscheibe von Slängs / Gotland, Schweden, Wikingerarbeit, 9. Jh, Historiska Statens Museum, Stockholm 1652)
2. Granalien auf plastisch getriebenem Goldblech-Rezipienten (Schale von Praeneste, etruskisch, 650 v. Chr., Victoria and Albert Museum, London 68806)
3. Granalien auf vollplastisch getriebenem und gepreßtem Goldblech-Rezipienten (Schlangenfibel von Vulci, etruskisch, 7. Jh v. Chr., Brit. Museum, London BMCJ 1376)
4. Granalien auf doppeltem Perldraht (Goldfibel von Aarslev/Fünen, Dänemark, wahrscheinlich ungarischer Import, Nationalmuseet, Kopenhagen)
5. Granalien unterschiedlicher Größe, Perl- und Kordeldraht auf vollplastisch getriebenem Goldblech-Rezipienten (Halskragen aus Västergötland, Schweden, 1. Hälfte 6. Jh, Statens Hist. Museum, Stockholm B 91 : 188)
6. Granalien unterschiedlicher Größe und Perldraht auf plastisch getriebenem und gepreßtem Goldblech-Rezipienten (Ohrscheibe, Piombino/Populonia, etruskisch, 6. Jh v. Chr., Schmuckmuseum Pforzheim 1969/116)



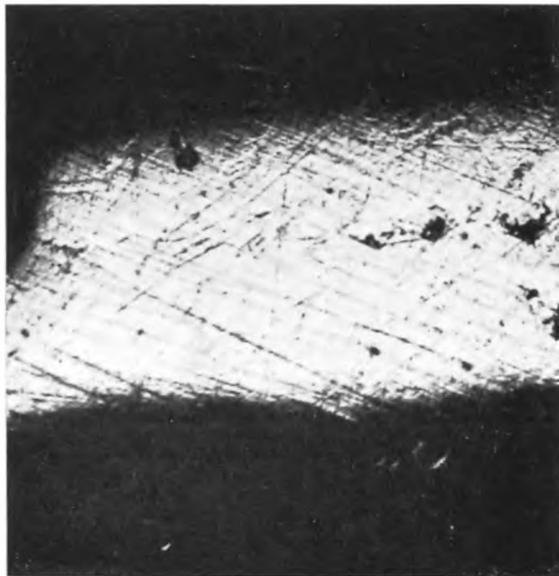
1



2



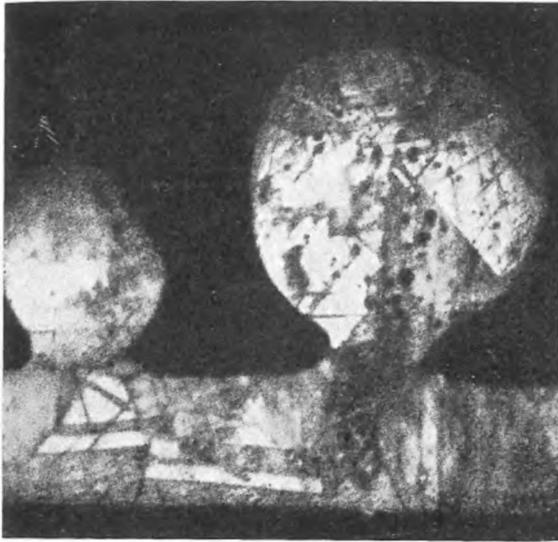
3



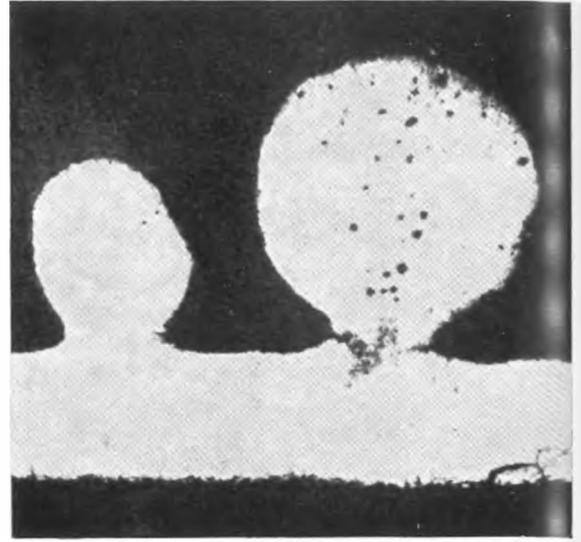
4

Reaktionslötungen nach historischen Rezepten (Versuche und Fotos: Aimé Thouvenin, Tomblaine)

1. Granulation mit der « santerna » des Plinius (79 n. Chr.). Diffusion des Kupfers in Granalie und Rezipienten nach kurzer Glühzeit (100 : 1)
2. Granulation mit dem Kupfersalzgemisch des Theophilus (1122). Diffusion des Kupfers in die Granalien nach kurzer Glühzeit (100 : 1)
3. Reaktionslötung nach Cellinis Lotrezept auf Grünspan-Basis (1568). Kurze Glühzeit (100 : 1)
4. Das gleiche Stück nach längerer Glühzeit. Vollständige Diffusion des Kupfers in das Grundmetall (100 : 1)



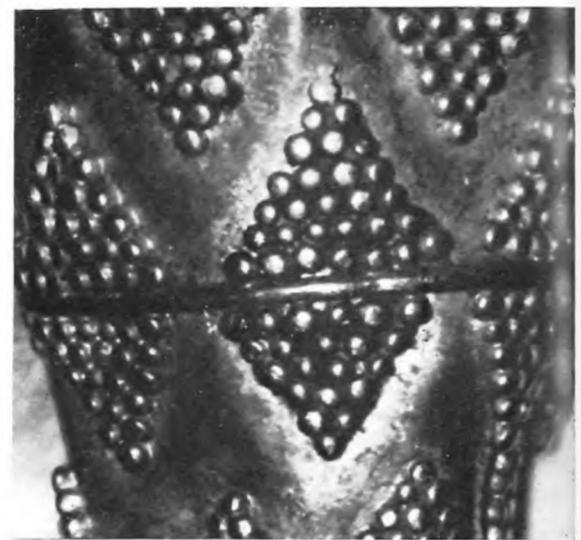
1



2



3



4

Schliffbilder eines etruskischen Fibelfragments aus dem Littore-Grab, Vetulonia, 7. Jh v. Chr. (Fotos: Silvano Bordi, Florenz)

1. Grobkristallines Gefüge der Granalien. Ursache: Herstellung durch Glühen. (110 : 1)
2. Starke Korrosion der Berührungsstelle zwischen Granalien und Rezipienten durch Ätzung. Ursache: weniger resistente Legierungszusammensetzung (Kupfergehalt)
3. Vergrößerung der stark korrodierten Berührungsstelle zwischen Granalie und Rezipient. (400 : 1)

Deutlich sichtbare, typische Spuren von Reaktionslot (kurze Glühzeit) an den Rändern der Flächengranulation. Byzantinisches Kreuz mit Aufsatz, Cleveland, Privatbesitz. (Foto: Artur Kratz, Berlin)