

Metallene Grabplatten aus Franken und Thüringen aus dem 15. bis
18. Jahrhundert

-

eine interdisziplinäre Studie zum Denkmalbestand und seiner
Gefährdung durch Umwelteinflüsse

Textteil

Inaugural-Dissertation

an der Fakultät Geschichts- und Geowissenschaften

der Otto-Friedrich-Universität Bamberg

vorgelegt von

Paul Bellendorf

aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2007

Erstgutachter:

Universitätsprofessor Dr. Rainer Drewello

Zweitgutachter:

Universitätsprofessor Dr. Josef Riederer

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Motivation	3
I Herstellung und Korrosion	5
1 Anmerkungen zur technologischen Entwicklung metallener Grabplatten	7
2 Der Bergbau im Mittelalter und der frühen Neuzeit	13
2.1 Die Förderung der Rohstoffe	14
2.1.1 Der Abbau von Kupfer	15
2.1.2 Die Zink- bzw. Galmeigewinnung	16
2.1.3 Der Abbau von Zinn	17
2.2 Die Weiterverarbeitung der geförderten kupferhaltigen Erze	18
2.2.1 Die Carbonatischen Kupfererze	18
2.2.2 Die Sulfidischen Kupfererze	19
2.2.3 Der Seigerungsprozess	20
2.3 Umweltprobleme im Kontext der Erzproduktion	21
3 Die Herstellung einer Gussform	27
3.1 Die Bestellung einer metallenen Grabplatte	27
3.2 Die Umsetzung einer Vorstellung oder konkreten Visierung in ein Modell .	28
3.3 Die verschiedenen Gussformen	29
3.3.1 Die Lehm- oder Sandform	30
3.3.2 Das Wachs ausschmelzverfahren	32
4 Das Legieren und Gießen der Metalle	37
4.1 Das Legieren von Kupfer	37
4.2 Die Herstellung von Kupferlegierungen	37
4.2.1 Messinglegierungen	38
4.2.2 Bronzelegierungen	40
4.3 Hintergrund zu Messing- und Bronzelegierungen	40
4.3.1 Benennung von Kupferlegierungen	40
4.3.2 Zustandsdiagramme von Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Legierungen	42
4.3.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften von Messing- und	
Bronzelegierungen	44
4.3.4 Einfluss der Legierungspartner und der Verunreinigungen	44
4.4 Der Guss	45

4.4.1	Vorbereitungen zum Guss	46
4.4.2	Die verschiedenen Öfen zum Schmelzen des Metalls	46
4.4.2.1	Die Pfannenöfen nach Theophilus	46
4.4.2.2	Die Flammöfen nach Biringuccio	47
4.4.3	Metallurgische Informationen zur Schmelze von Kupferlegierungen	48
4.4.4	Das Gießen	49
5	Die Nachbearbeitung, Patinierung und Aufstellung metallener Grabplatten	53
5.1	Die Werkzeuge zur Nachbearbeitung und Verzierung	53
5.2	Reinigung, Kontrolle und Ausbesserung der Gussteile	54
5.3	Das Hämmern von Platten	55
5.4	Dekorative Elemente und Linienzeichnungen	55
5.5	Patinierung	55
5.5.1	Begriffsdefinition	56
5.5.2	Gewollte farbliche Veränderung von Kupferlegierungen	57
5.6	Die Füge- und Befestigungskonstruktionen	59
5.7	Das Anbringen der Grabplatte am Aufstellungsort	61
6	Korrosion exponierter Grabplatten	63
6.1	Grundlagen der Korrosion	63
6.2	Die elektrochemische Korrosion	65
6.2.1	Das energetische Modell der Metallauflösung	66
6.2.2	Das elektrochemische Modell der Metallauflösung	66
6.2.3	Die Potenzial-pH-Diagramme	68
6.2.4	Potenzialbildung an heterogenen Oberflächen	70
6.2.5	Passivierung durch Deckschichtenbildung	70
6.2.6	Elektrochemische Korrosion im Bezug auf Kupferlegierungen	71
6.2.7	Die Bimetallkorrosion	72
6.2.8	Die Lochkorrosion	72
6.3	Entzinkung von Kupfer-Zinklegierungen	73
6.4	Die atmosphärische Korrosion	73
6.4.1	Schadstoffe und deren Herkunft	74
6.4.1.1	Aerosole und Stäube	74
6.4.1.2	Gase	75
6.4.1.3	Salze	78
6.4.2	Geltende Grenzwerte und die Veränderung der Luftqualität in Deutschland	79
6.4.3	Der Einfluss der Temperatur und der relativen Luftfeuchte	80
6.5	Die Korrosion von Kupfer	81
6.5.1	Der Einfluss von Staub und Aerosolen	81
6.5.2	Die chemischen Mechanismen der Kupferkorrosion	81
6.5.3	Modell der Korrosionsentwicklung für Kupferoberflächen	85
6.5.4	Einfluss der Legierungszusammensetzung	86
II	Untersuchung der Objekte / Analysemethoden	87

7	Beschreibung von Bestand und Zustand der Untersuchungsobjekte	89
7.1	Altdorf bei Nürnberg - Ev. Stadtpfarrkirche St. Laurentius	89
7.2	Bamberg - Nagelkapelle der Domkirche St. Peter und Georg	91
7.3	Coburg - Ev. Morizkirche	93
7.4	Erfurt - Kath. Domkirche Beatae Mariae Virginis	93
7.5	Langenzenn - Ev. Stadtkirche (ehem. Augustinerchorherrenstift)	98
7.6	Rothenburg ob der Tauber	99
7.6.1	Friedhofskapelle	99
7.6.2	Ev. Kirche (ehem. Franziskanerkirche Unserer Lieben Frau)	100
8	Hersteller metallener Grabplatten in Franken und Thüringen	103
9	Untersuchungs- und Analysemethoden	111
9.1	Erfassung von Oberflächen mittels 3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner	111
9.2	Atomabsorptionsspektroskopie	111
9.3	Klimaaufzeichnung	112
9.4	Ionenchromatografie	113
9.5	Röntgendiffraktometrie	113
9.6	Mikroskopische Verfahren	114
9.6.1	Probenpräparation	114
9.6.2	Lichtmikroskopie	115
9.6.3	Rasterelektronenmikroskopie	115
III	Ergebnisse der Untersuchungen	117
10	Resultat der 3D-Weißlicht-Streifenprojektionscans	119
10.1	Ergebnisse der digitalisierten Oberflächen	119
10.2	Virtueller Vergleich zweier Objekte	120
10.2.1	Die Gedenktafeln zu Ehren von Henning Göde	120
10.2.2	Die Grabplatte von Herzog Johann Casimir in Coburg und das Modell aus der Kunstsammlung der Veste Coburg	122
10.3	Zusammenfassung und Diskussion der 3D-Scans	122
11	Die materialspezifische Zusammensetzung der metallenen Grabplatten	125
11.1	Allgemeines zu den Legierungen	125
11.2	Homogenität der Materialzusammensetzung in einem Objekt	127
11.3	Generelle Legierungsänderung in Abhängigkeit vom Todesjahr	129
11.4	Vergleich der AAS-Analysen mit publizierten Daten	134
11.5	Die Legierungszusammensetzungen als Funktion der einzelnen Hersteller .	134
11.5.1	Vergleich der Zusammensetzung der metallenen Grabplatten von Kunz Müllig mit denen der ihm zugewiesenen Objekte	135
11.5.2	Von Sebastian Reichbrun erstellte Werke im Vergleich mit den ihm zu- gedachten	136
11.5.3	Eine Gegenüberstellung der Materialzusammensetzung der von Ja- kob Weinmann signierten und der ihm zugeschriebenen Objekte . . .	137

11.5.4	Metallene Grabplatten aus der Nürnberger Vischerhütte	137
11.6	Zeitliche Einordnung undatierter metallener Grabplatten	139
11.7	Zusammenfassung der Legierungsuntersuchung	145
12	Auswertung der Messung von Temperatur und relativer Luftfeuchte	147
12.1	Messungen von August 2004 bis Januar 2005	147
12.1.1	Altdorf - St. Laurentius	147
12.1.2	Coburg - Morizkirche	147
12.1.3	Rothenburg ob der Tauber - Friedhofskapelle	148
12.1.4	Rothenburg ob der Tauber - ehem. Franziskanerkirche	148
12.1.5	Langenzenn - Stadtkirche	148
12.2	Messungen von Februar 2005 bis Januar 2006	149
12.2.1	Langenzenn - Kreuzgang	149
12.2.2	Erfurt - Kunigundenhalle	149
12.2.3	Erfurt - Dom	149
12.2.4	Bamberg - Nagelkapelle	150
12.3	Zusammenfassung und Diskussion der Klimaergebnisse	150
13	Auswertung der bekannten Umweltdaten	153
13.1	Die Umweltbelastung in Thüringen	153
13.1.1	Die Situation in Erfurt zwischen 1977 und 2003	153
13.1.2	Vergleich der Schwefeldioxidkonzentrationen von Erfurt mit weiteren Orten in Thüringen	155
13.2	Die Schwefeldioxidkonzentration in Franken	156
13.3	Zusammenfassung und Diskussion der Schwefeldioxidkonzentration	157
14	Auswertung der Untersuchungen zu den Korrosionsprodukten	159
14.1	Bamberg - Nagelkapelle der Domkirche St. Peter und Georg	159
14.2	Langenzenn - Ev. Stadtkirche (ehem. Augustinerchorherrenstift)	160
14.3	Rothenburg ob der Tauber - Ev. Kirche (ehem. Franziskanerkirche)	160
14.3.1	Grabplatten im Chor	160
14.3.2	Grabplatten im Langhaus	162
14.4	Rothenburg ob der Tauber - Friedhofskapelle	162
14.5	Coburg - Ev. Morizkirche	163
14.6	Erfurt - Kath. Domkirche Beatae Mariae Virginis	163
14.6.1	Dom	163
14.6.2	Kreuzgang und Kunigundenhalle	163
14.7	Formulierung des Korrosionsprozesses anhand der Grabplatte von Eoban Ziegler	169
14.8	Der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Korrosionsbestän- digkeit	170
14.8.1	Die Grabplatte des Hermann Schindeleyb († 1427)	170
14.8.2	Die Grabplatte des Eoban(us) Ziegler († 1560)	174
14.8.3	Die Grabplatte des Hunold von Plettenberg († 1475)	175
14.8.4	Die Grabplatte des Johannes von Heringen († 1505)	175
14.9	Zusammenfassung und Diskussion der Korrosion metallener Grabplatten	176

15	Statistische Zusammenfassung und Diskussion des Katalogs	179
15.1	Statistik	179
15.2	Todesjahr	179
15.3	Inscriptensprache	180
15.4	Schadensgrad	181
15.5	Zusammenfassung des Katalogs	181
16	Schlussdiskussion	183
IV	Anhang mit Abbildungen und Tabellen	189
17	Abbildungs- und Tabellenanhang	191
17.1	Anmerkungen zur technologischen Entwicklung metallener Grabplatten . .	191
17.2	Der Bergbau im Mittelalter und der frühen Neuzeit	192
17.3	Die Herstellung einer Gussform	193
17.4	Das Legieren und Gießen der Metalle	193
17.5	Die Nachbearbeitung, Patinierung und Aufstellung metallener Grabplatten	198
17.6	Korrosion exponierter Grabplatten	199
17.7	Beschreibung von Bestand und Zustand der Untersuchungsobjekte	208
17.8	Hersteller metallener Grabplatten in Franken und Thüringen	226
17.9	Untersuchungs- und Analysemethoden	226
17.10	Resultat der 3D-Weißlicht-Streifenprojektionsscans	229
17.11	Die materialspezifische Zusammensetzung der metallenen Grabplatten . . .	243
17.12	Auswertung der Messung von Temperatur und relativer Luftfeuchte	270
17.13	Auswertung der bekannten Umweltdaten	275
17.14	Auswertung der Untersuchungen zu den Korrosionsprodukten	286
17.15	Statistische Zusammenfassung und Diskussion des Katalogs	301
	Literaturverzeichnis	305
	Chemisches Glossar	323
	Personen- und Sachregister	327
	Danksagung	333

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kupfer-Blei Zustandsdiagramm	19
3.1	Arbeitsschritte beim Herd- oder Tiegelguss	30
3.2	Prinzip des Gusses mit verdeckter Form	31
3.3	Prinzip der Schalen- oder Klappform.	32
3.4	Arbeitsschritte des Wachsausschmelzverfahren mit neuem Kern nach Cellini.	34
4.1	Kupfer-Zink Zustandsdiagramm	42
4.2	Kupfer-Zinn Zustandsdiagramm	42
4.3	Kubisch-flächenzentrierte und kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur	43
5.1	Ausbesserung von kleinen Gussfehlern mittels einer Vierung.	56
6.1	Korrosionskreislauf der Metalle.	63
6.2	Potenzial-pH-Diagramm für Zink	68
6.3	Potenzial-pH-Diagramm für Kupfer	68
6.4	Materialabtragungsrate von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert	69
6.5	Schematische Veränderung der Geschwindigkeit der Metallauflösung in Abhängigkeit vom Potenzial bei der Passivierung von Metallen durch Deckschichtenbildung.	71
6.6	SO ₂ -Konzentration in Deutschland im Jahr 1985, 1992 und 2003.	80
6.7	Schema der Bildung von schwefelhaltiger Patina.	83
6.8	Schema der Bildung von chloridhaltiger Patina.	83
6.9	Schema der Bildung einer Patina durch Reaktion von Kupfer mit Carboxylsäure.	83
6.10	Bildungssequenz der Korrosionsprodukte auf Kupfer bei überdachter Aufstellungssituation.	85
17.1	Ausschnitt einer farblich akzentuierten metallenen Grabplatte aus der Marienkirche in Lübeck.	191
17.2	Methode des Feuersetzens	192
17.3	Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen Berg mit Erzlagerstätte.	192
17.4	Erstellung einer portraithaften (steinernen) Grabplatte anhand des toten Vorbilds.	193
17.5	Idealisiertes Spannungs-Dehnungs-Diagramm	194
17.6	Pfannenofen mit Blasebalg nach Theophilus	194
17.7	Flammofen nach Biringuccio	195
17.8	Die Löslichkeit von Wasserstoff in reinem Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur.	196

17.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Lunkern im Gefüge von EfDoKhS02.	196
17.10	REM-Aufnahme von EfDoKhS02.	197
17.11	Markierungen zur ordnungsgemäßen Aufstellung der Einzelteile.	198
17.12	Bolzen von der Rückseite der metallenen Grabplatte EfDoKgS05 zur Befestigung der Grabplatte auf dem Steinträger.	198
17.13	Einflussfaktoren auf Wassertropfen in der Atmosphäre.	199
17.14	Verlauf der SO ₂ -Konzentration in Deutschland zwischen 1985 und 2003. . .	201
17.15	Verlauf der Staubkonzentration kleiner 10 µm in Deutschland zwischen 1985 und 2003.	202
17.16	Verlauf der NO ₂ -Konzentration in Deutschland zwischen 1990 und 2003. .	203
17.17	Verlauf der Ozon-Konzentration in Deutschland zwischen 1990 und 2003. .	204
17.18	Stabilitätsdiagramm für das System Cu-SO ₃ -H ₂ O.	207
17.19	Stabilitätsdiagramm für das System Cu-Cl-H ₂ O.	207
17.20	Grundriss der Laurentiuskirche in Altdorf mit Lage der metallenen Grabplatten.	208
17.21	Grundriss des Bamberger Doms und der Nagelkapelle.	208
17.22	Anbringungssituation der Grabplatten an der Ostwand der Bamberger Nagelkapelle.	209
17.23	Lage der metallenen Grabplatten in der Morizkirche in Coburg.	209
17.24	Chornordwand mit Grabplatten der Morizkirche in Coburg.	210
17.25	Schematische Darstellung der Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Morizkirche in Coburg.	210
17.27	Grundriss des Erfurter Doms.	211
17.28	Lage der Grabplatten im Kreuzgang des Erfurter Doms.	211
17.26	Skizze von Rudolf Böckner aus der Zeit zwischen 1862 und 1864 mit der Lage der Grabplatten im Chor und Chorbals des Doms zu Erfurt.	212
17.29	Virtuelle Rekonstruktion der Anordnung der Metallaufgaben der Grabplatten von Heinrich Brampach.	213
17.30	Fügekonstruktion mit einer dritten Platte von hinten und Dübeln.	213
17.31	Schematische Darstellung der Fügetechnik mittels Nieten und einer dritten Platte von hinten.	213
17.32	Grabplatte des Hunold von Plettenberg.	214
17.33	Grabplatte des Hunold von Plettenberg, nach Abnahme der Metallaufgaben. .	214
17.34	Grabplatten aus der Süd-Ostecke der Kunigundenhalle in Erfurt.	215
17.35	Radierung der Grabplatte von Schindeleyb (EfDoKhN01).	216
17.36	Zustand der Grabplatte von Schindeleyb um 1930.	216
17.37	Die Grabplatte von Schindeleyb vor der Restaurierung.	217
17.38	Die Grabplatte Schindeleybs nach der Restaurierung 2005.	217
17.39	Grundriss der Stadtkirche in Langenzenn und des Kreuzgangs des ehemaligen Augustiner-Chorherrenstifts.	218
17.40	Anbringungssituation der metallenen Grabplatten in der Taufkapelle der Stadtkirche zu Langenzenn.	219
17.41	Anordnung der metallenen Grabplatten in der Südwand der Taufkapelle der Stadtkirche zu Langenzenn.	219

17.42	Grundriss der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	220
17.43	Lage der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	220
17.44	Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	221
17.45	Lage der metallenen Grabplatten an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	221
17.46	Schematische Darstellung der Komposition der Metallapplikationen an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	221
17.47	Lage der metallenen Grabplatten an der Südwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	222
17.48	Anordnung der metallenen Grabplatten an der Südwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	222
17.49	Lage der Grabplatten in der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	223
17.50	Metallene Grabplatten von der Chornordwand in Rothenburg ob der Tauber.	224
17.51	Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand des Chores der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	224
17.52	Blick gen Osten in das nördliche Seitenschiff der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber auf die dort angebrachten Grabplatten an Wand und Boden.	225
17.53	Künstlersignatur an der Grabplatte des Georg von Stibar (BaNk26).	226
17.54	Blick in den 3D-Scanner VarioZoom der Firma Steinbichler.	226
17.55	Verzerrung von parallelen Linien, welche von dem 3D-Scanner projiziert werden.	227
17.56	Lichtmikroskopische Aufnahme von X4-EfDoKhS02 ohne Polarisator.	228
17.57	Lichtmikroskopische Aufnahme von X4-EfDoKhS02 mit Polarisator.	228
17.58	3D-Scan der Vorderseite der Grabplatte RoFzC02.	229
17.59	3D-Scan der Rückseite der Grabplatte RoFzC02.	230
17.60	3D-Scan der Vorderseite der Grabplatte RoFzC05.	231
17.61	3D-Scan der Rückseite der Grabplatte RoFzC05.	232
17.62	3D-Scan der Vorderseite der Grabplatte RoFzC11.	233
17.63	3D-Scan der Rückseite der Grabplatte RoFzC11.	234
17.64	3D-Scan der Vorderseite der Grabplatte RoFzC17.	235
17.65	3D-Scan der Rückseite der Grabplatte RoFzC17.	236
17.66	3D-Scan der Vorderseite der Grabplatte RoFzC19.	237
17.67	3D-Scan der Rückseite der Grabplatte RoFzC19.	238
17.68	Die Gedenkplatte von Henning Göde im Erfurter Dom.	239
17.69	Die Gedenkplatte von Henning Göde in der Schlosskirche zu Wittenberg.	239
17.70	Virtueller Vergleich der Tafeln zu Ehren von Göde.	240
17.71	Unterschiede der Platten zum Gedenken an Göde.	240
17.72	Grabplatte des Herzogs Casimir aus der Morizkirche in Coburg.	241
17.73	Holzmodell der Grabplatte für Herzog Casimir auf der Veste Coburg.	241
17.74	Virtueller Vergleich des Holzmodells und der Grabplatte von Herzog Johann Casimir.	242

17.75	Unterschiede des Holzmodells und der Grabplatte von Herzog Johann Casimir.	242
17.76	Mittelwerte der Elemente von allen AAS-Untersuchungen.	243
17.77	Mittelwerte der Konzentrationen für die Elemente Zinn, Blei und Zink von metallenen Grabplatten mit mehreren AAS-Analysen pro Objekt.	243
17.78	Kupferkonzentration in den untersuchten metallenen Grabplatten.	251
17.79	Variation der Bleianteile in den Grabplatten.	251
17.80	Zinngehalte in den Untersuchungsobjekten.	252
17.81	Der Anteil von Zink in den Grabplatten.	252
17.82	Eisenkonzentration in den metallenen Grabplatten.	252
17.83	Der Anteil des Antimons an der Legierungszusammensetzung.	252
17.84	Die unterschiedlichen Nickelgehalte im Probenmaterial der Grabplatten.	252
17.85	Variation der Arsenkonzentrationen in den Untersuchungsobjekten.	252
17.86	Die Silbergehalte in den metallenen Grabplatten.	253
17.87	Der Anteil des Elements Cobalt in den Untersuchungsobjekten.	253
17.88	Auftretende Bismutkonzentrationen in den Grabplatten.	253
17.89	Die Verteilung des Goldanteils in den Objekten.	253
17.90	Der im jeweiligen Probenmaterial gemessene Cadmiumanteil.	253
17.91	Häufigkeitsverteilung des Elementes Kupfer.	254
17.92	Histogramm zur Bleikonzentration.	254
17.93	Häufigkeitsverteilung zu den auftretenden Zinngehalten.	254
17.94	Histogramm zu den unterschiedlichen Zinkkonzentrationen.	254
17.95	Histogramm zu den unterschiedlichen Eisenkonzentrationen.	254
17.96	Jeweilige Antimonengehalte als Häufigkeitsverteilung.	254
17.97	Darstellung zur Häufigkeit der unterschiedlichen Nickelanteile.	255
17.98	Histogramm zur Arsenkonzentration in den metallenen Grabplatten.	255
17.99	Häufigkeitsverteilung der Silberanteile.	255
17.100	Histogramm der Cobaltgehalte.	255
17.101	Histogramm der unterschiedlich auftretenden Bismutkonzentrationen.	255
17.102	Häufigkeitsverteilung zum Cadmiumanteil der metallenen Grabplatten.	255
17.103	Elementanteil von Kupfer als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.104	Elementanteil von Zinn als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.105	Elementanteil von Blei als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.106	Elementanteil von Zink als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.107	Elementanteil von Eisen als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.108	Elementanteil von Nickel als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	256
17.109	Elementanteil von Silber als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	257

17.110 Elementanteil von Antimon als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	257
17.111 Elementanteil von Arsen als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	257
17.112 Elementanteil von Bismut als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	257
17.113 Elementanteil von Cobalt als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.	257
17.114 Vergleich der Daten zum Kupfergehalt aus der vorliegenden Arbeit mit denen von RIEDERER (2000).	258
17.115 Bleikonzentrationen von metallenen Grabplatten aus dieser Arbeit und RIEDERER (2000).	258
17.116 Gegenüberstellung der Ergebnisse zur Untersuchung des Zinngehaltes mit RIEDERER (2000).	258
17.117 Vergleich der Zinkanteile von dieser Arbeit mit den bereits in RIEDERER (2000) veröffentlichten Daten.	258
17.118 Vergleich der Eisengehalte aus der vorliegenden Arbeit mit denen aus RIEDERER (2000).	258
17.119 Ein Vergleich der Antimondaten aus RIEDERER (2000) mit den hier gewonnenen.	258
17.120 Die Ergebnisse zur Nickelkonzentration aus dieser Arbeit und aus RIEDERER (2000).	259
17.121 Gegenüberstellung der Arsenanteile aus RIEDERER (2000) und aus der vorliegenden Arbeit.	259
17.122 Silbergehalte aus RIEDERER (2000) und aus dieser Arbeit.	259
17.123 Vergleich der Cobaltanteile mit denen aus RIEDERER (2000).	259
17.124 Gegenüberstellung der Bismutkonzentrationen mit denen in RIEDERER (2000) veröffentlichten.	259
17.125 Auf den Grabplatten angegebenes Todesjahr aufgetragen nach Herstellern.	260
17.126 Anzahl der zuweisbaren Einzelobjekte pro Hersteller.	262
17.127 Mittelwertplot der Kupferkonzentrationen von Objekten des jeweiligen Herstellers.	263
17.128 Mittlere Bleikonzentration sortiert nach entsprechendem Hersteller.	263
17.129 Mittelwertplot für Zinngehalte nach Hersteller.	263
17.130 Darstellung der Zinkmittelwerte vom jeweiligen Produzenten.	263
17.131 Mittlere Eisengehalte der jeweiligen Hersteller.	263
17.132 Mittelwertplot der Antimonanteile nach Werkstatt.	263
17.133 Grafische Darstellung der Nickelmittelwerte.	264
17.134 Durchschnittlicher Arsengehalt nach Hersteller.	264
17.135 Durchschnittswert der Silberkonzentrationen aufgetragen nach Hersteller.	264
17.136 Mittelwertplot zum Cobaltgehalt sortiert nach jeweiligem Produzenten.	264
17.137 Mittlere Bismutanteile aufgetragen nach Hersteller.	264
17.138 Kupfergehalt der Vischerplatten aus der vorliegenden Arbeit und aus RIEDERER (2000) nach Jahreszahl sortiert.	266

17.139 Zeitliche Änderung der Bleikonzentration von Objekten aus der Vischerhütte. Die eigenen Daten wurden mit denen aus RIEDERER (2000) vereint.	266
17.140 Zinnanteil der Vischerplatten aus der vorliegenden Arbeit und aus RIEDERER (2000), nach aufsteigendem Todesjahr.	267
17.141 Veränderung des Zinkgehaltes mit dem Todesjahr. Eigenes Datenmaterial wurde mit dem aus RIEDERER (2000) vereint.	267
17.142 Eisenanteil der metallenen Vischerplatten aus Nürnberg, kombiniert mit Werten aus RIEDERER (2000).	267
17.143 Antimongehalt der Platten aus der Vischerhütte. Daten mit dem aus RIEDERER (2000) erweitert.	267
17.144 Zeitliche Änderung der Nickelkonzentration der Vischerplatten. Eigene Werte und solche aus RIEDERER (2000).	267
17.145 Arsengehalte in den Grabplatten der Vischerhütte nach Todesjahr sortiert. Werte aus RIEDERER (2000) und eigene.	267
17.146 Silbergehalte der Vischerplatten. Datenmaterial wurde um die Ergebnisse aus RIEDERER (2000) erweitert.	268
17.147 Oben angebracht ist die metallene Grabplatte von Hildebrand und Kuni- gund Hornburg und unten die von Anna Hornburg.	269
17.148 Klimadaten aus St. Laurentius in Altdorf von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.	270
17.149 Klimadaten aus der Morizkirche in Coburg von August 2004 bis einschließ- lich Januar 2005.	271
17.150 Klimadaten aus der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber von Au- gust 2004 bis einschließlich Januar 2005.	271
17.151 Klimadaten aus der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.	272
17.152 Klimadaten aus der Stadtkirche in Langenzenn von August 2004 bis ein- schließlich Januar 2005.	272
17.153 Klimadaten aus dem Kreuzgang der ehemaligen Stiftskirche in Langenzenn von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006.	273
17.154 Klimadaten aus der Kunigundenhalle zu Erfurt von Februar 2005 bis ein- schließlich Januar 2006.	273
17.155 Klimadaten aus dem Dom zu Erfurt von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006.	274
17.156 Klimadaten aus der Nagelkapelle des Doms zu Bamberg von Februar 2005 bis September 2005.	274
17.157 Änderung der mittleren Schwefeldioxidjahreskonzentration in Franken und Thüringen.	275
17.158 Topografische Karte des Erfurter Stadtgebietes mit Flussläufen.	276
17.159 Hauptwindrichtungen der Stadt Erfurt.	277
17.160 SO ₂ -Konzentration in Erfurt.	278
17.161 Monatliche Mittelwerte des SO ₂ -Gehaltes von 1977 bis 2003 aus Gera. . . .	278
17.162 SO ₂ -Konzentrationen aus Bad Salzungen.	279
17.163 SO ₂ -Konzentrationen aus Jena.	279

17.164	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Naila/Selbitzer Berg.	280
17.165	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Hof/Berliner Platz.	280
17.166	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Selb/Jean-Paul-Straße	281
17.167	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Arzberg/Egerstraße.	281
17.168	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Coburg/Lossaustraße.	282
17.169	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Bamberg/Löwenbrücke.	282
17.170	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Würzburg/Kopfclinic	283
17.171	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Bayreuth/Rathaus.	283
17.172	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Fürth/Theresienstraße	284
17.173	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Nürnberg/Olgastraße.	284
17.174	Monatliche mittlere SO ₂ -Konzentration in Erlangen/Werner-von-Siemens- Straße.	285
17.175	IC-Analyseergebnisse der Anionen von der Nordwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	288
17.176	IC-Analyseergebnisse der Kationen von der Nordwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	288
17.177	IC-Analyseergebnisse der Anionen von der Südwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	289
17.178	IC-Analyseergebnisse der Kationen von der Südwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	289
17.179	Bohrloch-Feuchtemessung an der nördlichen Chorwand der ehem. Franzis- kanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	290
17.180	Bohrloch-Feuchtemessung an der südlichen Chorwand der ehem. Franzis- kanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.	290
17.181	Semiquantitatives Ergebnis der ionenchromatografischen Untersuchung von Salzproben aus der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber. . . .	291
17.182	Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme mit polarisiertem Licht eines Quer- schliffes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS01.	291
17.183	Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme mit polarisiertem Licht eines Quer- schliffes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS06.	292
17.184	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Korrosionsprodukte von der Grabplatten von Schindeleyb (EfDoKhN01).	292
17.185	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Korrosionsprodukte von der Grabplatten von Schindeleyb (EfDoKhN01).	293
17.186	Gefüge der Grabplatte von Eoban Ziegler (EfDoKhS02).	293
17.187	Gefüge der Grabplatte von Eoban Ziegler (EfDoKhS02).	294
17.188	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Anschliffes der Grabplatte von EfDoKhS02.	295
17.189	Phasendiagramm des ternären Systems Kupfer-Zinn-Zink.	296
17.190	Elementverteilungsbilder des Grundmaterials mit aufgewachsenen Korro- sionsprodukten von der Grabplatte von Ziegler.	297
17.191	Elementverteilungsbilder eines Ausschnittes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS01.	298
17.192	Elementverteilungsbilder eines Ausschnittes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS05.	299

17.193 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von X1-EfDoKgS05.	300
17.194 Korrelation mit linearer Anpassung zwischen der Zinkkonzentration der Legierung und den Kupferzinksulfatphasen in den Korrosionsprodukten. .	300
17.195 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs der Korrosionskrusten auf der Oberfläche des Grabdenkmals von Schindeleyb.	301
17.196 Die jeweiligen Todesjahre aufgetragen gegen den Aufstellungsort.	302
17.197 Inschriftensprache auf den Grabplatten in Abhängigkeit vom angegebenen Todesjahr.	302

Tabellenverzeichnis

4.1	Preise für Rohstoffe in Nürnberg um 1500/12.	38
6.1	Standard-Elektrodenpotenzial E^0 von Me/Me ^{z+} -Elektroden bei 25° C	67
6.2	Potenziale von Kupfer und Kupferlegierungen in 10%iger Salzsäure, gemessen gegen eine Normal-Kalomelektrode bei Raumtemperatur.	72
7.1	Chronologische Aufstellung der Ausgaben der Testamentsvollstrecker zur Beschaffung der Grabplatte für Eoban Ziegler.	98
10.1	Legierungszusammensetzung der beiden Gedenktafeln für Henning Göde. . .	121
11.1	Mittelwerte der AAS-Ergebnisse in Prozent für ausgewählte Elemente in einem definierten Zeitraum.	128
11.2	Grabplatten aus der Zeit zwischen 1563 und 1611 mit niedrigem Kupfergehalt.	130
11.3	Materialzusammensetzung der von Kunz Müllig signierten und ihm zugeschriebenen metallenen Grabplatten.	135
11.4	Von der Hütte von Reichbrun aus Forchheim signierte und zugewiesene Grabplatten.	136
11.5	AAS-Einzelergebnisse der von Jakob Weinmann signierten und zugewiesenen metallenen Grabplatten.	137
11.6	Mittelwerte der Materialzusammensetzungen von Grabplatten aus den drei Phasen der Vischerhütte.	138
11.7	Summe der absoluten Differenzen der jeweiligen Elementkonzentrationen von den Standardkurven für wahrscheinlich zuweisbare Objekte.	143
11.8	Summe der absoluten Differenzen der jeweiligen Elementkonzentrationen von den Standardkurven für nicht eindeutig datierbare Grabplatten.	144
13.1	Stichprobenartige Umfrage nach genutzten Energieträgern in Erfurter Haushalten.	154
14.1	Das Verhältnis von Sulfat zu Kupfer von einigen Kupfersulfaten.	164
14.2	Legierungszusammensetzung ausgewählter Grabplatten aus der Kunigundenhalle in Erfurt.	172
17.1	Einige sulfidische, carbonatische und oxidische Kupfererze	192
17.2	Farbe von Messing und Bronze in Abhängigkeit vom jeweiligen Zink- und Zinngehalt	193
17.3	Immissionsgrenzwerte der BRD.	200
17.4	Änderung der Emissions- und Immissionswerte für Deutschland zwischen 1990 und 2000.	205

17.5	Taupunkttemperatur in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte. . .	205
17.6	Mineralien und andere kristalline Substanzen auf korrodiertem Kupfer.	206
17.7	Hersteller von Grabplatten in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.	223
17.8	Schwankungsbreite der Elementkonzentrationen.	243
17.9	Alle Ergebnisse der AAS-Untersuchungen, sortiert nach Probenbezeichnung. . .	244
17.10	Bronzelegierungen der untersuchten Grabplatten, aufgetragen nach abnehmendem Zinngehalt.	250
17.11	Materialzusammensetzung von metallenen Grabplatten mit Blei als wichtigstem Legierungszusatz neben dem Kupfer.	250
17.12	Liste der Mehrstofflegierungen.	251
17.13	Abhängigkeit der Legierung von metallenen Grabplatten vom Nürnberger Johannisfriedhof vom Herstellungsdatum.	260
17.14	Materialanalysen von metallenen Grabplatten, bei denen der Hersteller bekannt ist.	261
17.15	Legierungszusammensetzung metallener Grabplatten aus der Vischerhütte. . .	265
17.16	Bezeichnungen und korrespondierende chemische Formeln der in den Korrosionsprodukten mittels XRD detektierten Verbindungen.	286
17.17	Semiquantitative Ergebnisse der XRD-Untersuchungen.	287
17.18	Ausschnitt aus den semiquantitativen Ergebnissen der REM-EDS-Analysen von EfDoKhS02.	295
17.19	Anzahl der untersuchten metallenen Grabplatten an den jeweiligen Aufstellungsorten.	301
17.20	Sprache der Grabinschriften an den jeweiligen Aufstellungsorten.	303
17.21	Schadigungsgrad der Grabplatten am jeweiligen Aufstellungsort.	303

Vorwort

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt in der materialspezifischen Untersuchung von metallenen Grabplatten aus dem 15. bis 18. Jahrhundert in Franken und Thüringen. Kunsthistorische Fakten aus der Sekundärliteratur ergänzen diese vornehmlich naturwissenschaftlich geprägte Arbeit. Stillistische Betrachtungen sowie Beschreibungen wurden bewusst nicht vorgenommen, die farbigen Abbildungen im Katalog mögen dem visuellen Bedürfnis genüge leisten.

Bei der Nomenklatur der chemischen Formeln und Begriffe sind die aktuell geltenden Normen der IUPAC¹ verbindlich. So wird beispielsweise das Element mit der chemischen Kurzbezeichnung Bi als Bismut angesprochen und nicht als Wismut, wie es noch vor wenigen Jahren gebräuchlich war.

Im Anhang findet sich ein chemisches Glossar, in welchem neben der offiziellen Bezeichnung und der chemischen Formel auch der gebräuchliche Trivialname von den in der Arbeit vorkommenden Verbindungen genannt ist.

Der Großteil der Abbildungen und Tabellen ist in einem hierarchisch sortierten Abbildungs- und Tabellenanhang zusammengefasst. Dieses Kapitel entspricht in seiner Gliederung der der vorhergehenden Abschnitte. Den Abbildungs-, Gleichungs- und Tabellennummern ist jeweils die Kapitelnummer vorangestellt, sodass anhand dieser sofort erkennbar ist, in welchem Kapitel diese zu finden ist.

Zum Textteil gehört ein Katalog, in dem jeder Grabplatte eine eigene Seite gewidmet ist. Jedes Objekt erhält eine eindeutige Kurzbezeichnung, welche sich aus dem Ort, dem Gebäude und einer fortlaufenden Nummer zusammensetzt. Nach diesen Kürzeln ist der Katalog alphabetisch sortiert. Wird im Text auf ein Objekt verwiesen, so ist es anhand seiner Nummer zielsicher im Katalog zu finden.

¹IUPAC steht für *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

Motivation

Im Raum Franken und Thüringen existiert noch immer ein reicher Bestand an metallenen Grabplatten aus der Zeit des 15. bis 18. Jahrhunderts. Der Zustand der Objekte ist in einigen Fällen äußerst Besorgnis erregend. Besonders die Grabplatten im Kreuzgang des Erfurter Doms waren bis zu ihrer Restaurierung Ende 2005 vollständig von Korrosionsprodukten bedeckt. Der Korrosionsprozess war so weit fortgeschritten, dass speziell die eingravierten Figuren- und Architekturdarstellungen sowie die Inschriften nur noch partiell lesbar waren. Einige der bedeutenden Objekte mussten in diesem Zustand als Totalverlust abgeschrieben werden. Für die stark betroffenen Objekte in Erfurt wurde daher im Jahre 2003 in Zusammenarbeit mit der *Deutschen Stiftung Denkmalschutz*, dem Dombauamt in Erfurt und der Professur für Restaurierungswissenschaft der Otto-Friedrich Universität Bamberg ein Projekt initiiert², welches die Ursachen für die starke Korrosion klären und ein präventives Konservierungskonzept erarbeiten sollte. Die Vorschläge resultierten in einer Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahme der genannten Objekte im Jahre 2005.

Bei der Bearbeitung musste man sich auf einige wenige Objekte konzentrieren. Der Wunsch alle Erfurter Objekte zu erfassen, sie eingehender naturwissenschaftlicher Untersuchungen zu unterziehen war geboren. Von größtem Interesse war die Entstehungsgeschichte und die Veränderung im Laufe der Jahrhunderte. Aufgrund der extremen Umweltbelastungen durch die erhöhten Schwefeldioxidwerte in den 1980er Jahren sollten Vergleichsbeispiele aus weniger belasteten Regionen – dafür bot sich Franken an – parallel dazu untersucht werden. Hierzu wurden insgesamt über 240 metallene Grabplatten, verteilt auf sieben Aufstellungsorte im Raum Franken und Thüringen, für eine detaillierte Untersuchung ausgewählt.

Eine zentrale Aufgabe der interdisziplinär angelegten Untersuchung ist die Erstellung eines umfassenden Katalogs. Jedes Objekt erhielt ein eigenes Datenblatt mit den Objektparametern und einer farbigen fotografische Abbildung, die den aktuellen Be- und Zustand dokumentiert. Darüberhinaus eine Transkription und Übersetzung der Inschriften sowie die Ergebnisse der Legierungszusammensetzung. Durch die Verknüpfung von kunsthistorischen Erkenntnissen und naturwissenschaftlichen Fakten bildet der Katalog eine exzeptionelle Basis, um weitere Fragestellungen im Zusammenhang mit den Objekten klären zu können.

Der erste Teil der schriftlichen Arbeit widmet sich der Herstellung von metallenen Grabplatten seit dem ausgehenden Mittelalters und der Neuzeit. Ausgangspunkt ist die bergmännische Förderung der Rohstoffe und die Auswirkungen auf die Umwelt. Es folgen die einzelnen Schritte zur Aufbereitung der Erze, zur Erstellung einer Gussform, bis hin zum eigentlichen Guss des Objektes und dessen Nachbearbeitung. Insbesondere der Einfluss der

²Vollständiger Titel des Projektes: „Die metallenen Grabplatten im Kreuzgang des Erfurter Doms - Bestandsaufnahme und Erarbeitung eines präventiven Konservierungskonzeptes“. Die Ergebnisse des Projektes wurden in BELLENDORF und DREWELLO (2005) publiziert.

Umweltfaktoren auf die kupfernen Objekte und die dabei entstehenden korrosiven Veränderungen der Oberflächen werden detailliert dargelegt.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils stehen die jeweiligen Untersuchungsmethoden, deren Einzelergebnisse im dritten Teil ausgewertet und diskutiert werden. Dabei werden nicht nur die jeweiligen Aufstellungsorte vorgestellt, sondern auch Informationen zu den Herstellern gegeben, soweit diese bekannt sind. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt liegt in der Klärung des Einflusses der Umweltfaktoren, insbesondere des Schwefeldioxids. Hierzu fanden eine Reihe von naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden ihre Anwendung. Die Analyse der Korrosionsprodukte fand an Quer- und Anschliffen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie statt. Die sich durch die Umweltfaktoren gebildeten Phasen wurde mit der Methode der Röntgendiffraktometrie identifiziert. Um Aussagen über den Einfluss der relativen Luftfeuchte am Aufstellungsort treffen zu können, wurden an allen Orten für mindestens sechs Monate die Temperatur und relative Luftfeuchte aufgezeichnet. Die lokalen Schwefeldioxidkonzentrationen sind von den zuständigen Umweltämtern dankenswerterweise zur Verfügung gestellt und in der Arbeit ausgewertet worden.

Anhand der Legierungen sollte untersucht werden, ob hersteller- und/oder epochenspezifische Zusammensetzungen für metallene Grabplatten gegeben sind. Um aussagekräftiges Datenmaterial zu erhalten, wurden die eigenen Ergebnisse durch die bereits in der Literatur veröffentlichten Werte ergänzt.

Die vorliegende Arbeit versucht den Werdegang und Verfall von metallenen Grabplatten zu thematisieren und zu diskutieren, die realen Probleme vor Ort zu charakterisieren und Thesen zu den Ursachen zu formulieren.

Metallene Grabplatten waren bislang vor allem von kunsthistorischem Interesse, das sich vornehmlich dem Inschriften- und Figurenprogramm widmete. Eine detaillierte Analyse und Auswertung der Materialzusammensetzung und der Herstellungstechnik erfolgte nur selten. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen von Josef Riederer, der eine Vielzahl von Objekten legierungstechnisch analysierte und in den *Berliner Beiträgen zur Archäometrie* auch publizierte³. Der Großteil der Analysen wird aber bislang nur in Zahlentabellen wiedergegeben, ohne diese konkret zu bewerten und zu interpretieren.

Die *Akademien der Wissenschaft und Literatur* haben sich die Aufgabe gesetzt, die noch erhaltenen nachrömischen Inschriften bis 1650 zu sammeln, zu kommentieren und zu veröffentlichen. Seit 1942 sind über 60 Einzelbände in der Reihe *Die Deutschen Inschriften* erschienen, die jeweils eine Stadt oder einen Landkreis zum Inhalt haben. Bei den hier bearbeiteten Aufstellungsorten liegt bisher nur Rothenburg ob der Tauber als Band vor (LUTZ (1976)).

Die wichtigen Arbeiten der Nürnberger Vischerhütte wurden vor kurzem in HAUSCHKE (2006) neu bearbeitet und bewertet. Der Autor greift zwar die Materialanalysen von Riederer auf, nennt aber nur die Legierungselemente Kupfer, Zinn, Blei, Zinn und Eisen. Die aber gerade für eine zeitliche Datierung von Objekten wichtigen Nebenlegierungselemente werden nicht übernommen.

Wie man anhand der genannten Literatur erkennt, fehlt ein grundlegendes Werk über metallene Grabplatten, das sich vor allem mit der Frage der Materialzusammensetzung und der Reaktion der Objekte auf die Umwelteinflüsse beschäftigt. Diese Lücke möchte das vorliegende Werk schließen.

³RIEDERER (2000) S. 143-216

Teil I

Herstellung und Korrosion

1 Anmerkungen zur technologischen Entwicklung metallener Grabplatten

Begrifflich unterscheidet man zwischen einem *Grabmal*, einem *Grabdenkmal* und einem *Memorienstein* oder *Epitaph*. Ein Grabmal markiert die Stelle der Begräbnisstätte. Es gibt keinerlei Auskunft über den hier Bestatteten. Anders das Grabdenkmal: Dieses wurde errichtet um die Lebenden an den Toten zu erinnern. Aus diesem Grund sind mindestens Namen und Todesjahr angeführt. Vom 11. bis zum 15. Jahrhundert nahm der Umfang des Textes auf Grabdenkmälern zu¹. Der Memorienstein – oder das Epitaph – ist hingegen nicht an das Grab selbst gebunden. Er findet sich, unabhängig vom eigentlichen Bestattungsort, an einer Wand oder an einer Säule in der Heimatkirche des Verstorbenen. Bei überregional bekannten und verehrten Persönlichkeiten können Gedenktafeln für den Verstorbenen auch an mehreren Orten angebracht sein.

Eine Grabplatte im eigentlichen Sinne ist eine Abdeckung, die ein Bodengrab verschließt. In diesem Zusammenhang ist der Begriff *metallene Grabplatte* unkorrekt, da nicht das Metall den Verschluss bildet, sondern der Träger des Metalls, die Steinplatte. Dennoch hat sich der Begriff *metallene Grabplatte* durchgesetzt und wird daher in diesem Sinne im Folgenden verwendet. Die Metallapplikation dient der Verzierung und Aufwertung des Steins und hat die Funktion des Informationsträgers inne.

Eine Grabplatte hat neben der praktischen Funktion des Grababschlusses auch eine ideale Aufgabe. Sie dient dazu, an die Verstorbenen zu erinnern². Hierfür wurden auf der Platte Namen, Todes- und eventuell Geburtsjahr sowie weitere biografische Details, wie Beruf, Name des Ehegatten, Anzahl der Kinder oder ähnliches, notiert. Auf großen Platten kam auch eine stilisierte Darstellung des Verstorbenen, mit bisweilen porträthaften Zügen, sowie Wappen und diverse Schmuckelemente hinzu. Die Ausgestaltung der Grabplatten war immer an den Zeitgeist und das ästhetische Empfinden der jeweiligen Stilepoche gebunden.

Von den Grabplatten zu unterscheiden sind Epitaphien, welche zwar ebenfalls die Funktion haben an den Verstorbenen zu erinnern, aber nicht in direktem Zusammenhang mit der Bestattungsstätte stehen. Sie finden ab Ende des 14. Jahrhunderts und im großen Maße ab dem 16. Jahrhundert Verbreitung³. Da die hier untersuchten Objekte in der Regel aufgrund von Umbaumaßnahmen nicht mehr in direktem Zusammenhang mit der Bestattungsstätte stehen, wurden aus ehemaligen Grabplatten eigentlich Epitaphien. Dennoch werden in der vorliegenden Arbeit sowohl die großen Platten, welche ursprünglich am Boden von Kirchen zu finden waren, als Grabplatten bezeichnet, als auch kleinformatige Inschriftentafeln von Friedhöfen oder Kirchenwänden.

Als Bestattungsplatz dienten im Mittelalter und der frühen Neuzeit Friedhöfe, welche in der Regel direkt neben der Kirche angelegt waren. Höhere Geistliche – wie beispielsweise

¹WISCHERMANN (1980) S. 8

²OHLEH (1993) S. 16

³EICHLER (1933) S. 3

Bischöfe oder Konventsangehörige – und Personen mit einer entsprechenden gesellschaftlichen Stellung konnten sich auch im Inneren von Kirchen, in Krypten oder Kreuzgängen bestattet lassen⁴. In diesem Zusammenhang sei an die berühmten Kaisergräber im Magdeburger und Bamberger Dom erinnert.

Der Ort der Bestattung war dabei nicht beliebig. Je höher der Status des Verstorbenen war, desto näher sollte sein Grab am Altar und somit näher an den dort liegenden Gebeinen von Märtyrern und Heiligen der Kirche gelegen sein⁵. Denn mit zunehmender Nähe zum Altar glaubte man auch Gott näher zu sein. Aus demselben Grund bevorzugte man auf Friedhöfen Plätze in möglichst geringer Entfernung zu dem in der benachbarten Kirche stehenden Altar. Die Verstorbenen wurden in der Regel – in Anlehnung an die Ausrichtung der Altäre – gen Osten bestattet, da man davon ausging, dass die Auferstehung, die der Verstorbene ersehnte, in Analogie zum Sonnenaufgang, im Osten beginnen würde.

Vor allem bei größeren Domstiften, wie dem Marienstift in Erfurt, war bald der gesamte Kirchenfußboden mit Grabplatten belegt. Aus Platzmangel entschloss man sich zu einer Zweitbelegung. Die Gedenktafel des zuunterst Bestatteten wurde zu diesem Zweck entweder durch Anfügungen erweitert oder ganz entfernt, wie es mit der Grabplatte von Heinrich von Sieleben in Erfurt geschehen ist, als Eoban Ziegler in das gleiche Grab gelegt wurde.

Als Grababdeckung dienten massive Steinplatten, die eine Größe von bis zu zwei mal drei Metern haben konnten. In den Stein waren Name, Todesjahr, Amtsbezeichnungen und eventuell eine figurale Darstellung des Verstorbenen gemeißelt. Da die dabei entstandenen Stege unter Umständen sehr schwach dimensioniert waren, wurden die Vertiefungen anschließend teilweise wieder aufgefüllt. Hierzu benutzte man einen Kitt, beispielsweise Mastix⁶, welcher zusätzlich angefärbt sein konnte. Auch Füllungen aus Blei sind überliefert⁷. Diese sollten nicht nur stabilisieren, sondern dienten durch ihre Farbigkeit auch der künstlerischen Aussage. Zusätzlich konnten Teile der Grabplatte mit Auflagen aus Metall, Marmor oder Alabaster versehen werden⁸. Die partiellen Metallauflagen bildeten den Ausgangspunkt für vollflächige metallene Grabplatten, wie sie vermehrt ab dem 14. Jahrhundert zu finden sind. Bei gravierten Werken können die Rillen wiederum dunkel nielliert⁹ oder farbig hervorgehoben sein. Dies wurde dadurch erzielt, dass eine unter Umständen eingefärbte Paste oder ein Kitt die tieferen Stellen ausfüllte. Abbildung 17.1 auf Seite 191 zeigt einen Ausschnitt einer solch farblich akzentuierten Grabplatte. Die genaue Beschaffenheit der originalen Oberfläche, ob patiniert, farblich akzentuiert oder nielliert, ist heute in den meisten Fällen nicht mehr nachweisbar, denn bedingt durch den eigentlichen Aufstellungsort im Fußboden und den damit verbundenen Verschleiß durch häufiges, regelmäßiges Begehen, ist die originale Oberfläche meist verloren. Die genaue Lage in der Kirche war natürlich für das Ausmaß des Verschleißes verantwortlich. Platten in unmittelbarer Altarnähe waren den tribologischen Beanspruchungen selbstverständlich nicht in dem Maße ausgesetzt, wie solche, die beispielsweise mitten in einem Wallfahrts- oder Prozessionsweg gelegen waren.

⁴MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000) Stichwort: Bestattungen

⁵WISCHERMANN (1980) S. 5

⁶Mastix ist das Harz eines Pistazienbaums und dient bis heute vor allem zur Zubereitung von Firnissen auf Alkohol- und Terpentinölbasis, BRACHERT (2001) S. 162.

⁷EICHLER (1933) S. 6

⁸EICHLER (1933) S. 5

⁹Beim Niello wird eine schwarze Masse, bestehend aus Blei, Kupfer und Schwefel in die beim Gravieren entstandenen Rillen eingerieben. Zur Herstellung und Verarbeitung siehe CELLINI und BREPOHL (2005) S. 43ff.

Die ersten gravierten metallenen (Teil-)Grabplatten könnten noch von Goldschmiedehandwerkern erstellt worden sein. Diese waren im 13. Jahrhundert sowohl mit dem Umgang mit Messing, als auch den Gravurtechniken vertraut. Das spezielle Handwerk des Graveurs ist wohl erst im 15. Jahrhundert entstanden¹⁰.

Die gravierten mittelalterlichen Grabplatten lassen sich mehreren Herstellerzentren zuweisen. Ein bekanntes Zentrum war Flandern; typische flandrische Platten des späten 13. bis 15. Jahrhunderts stammen vermutlich vor allem aus Werkstätten in Brügge, Tournai und Gent. Mit flandrisch wurden aber auch generell Grabplatten aus der Region des Niederrheins bezeichnet, vermutlich weil sie über Flandern gehandelt wurden¹¹.

In Deutschland haben sich gleich mehrere Zentren herausgebildet. Möglicherweise ist hier auch die Tradition der gravierten metallenen Grabplatten entstanden¹². Die älteste, erhaltene metallene Platte in Deutschland ist das nach 1080 für Rudolf von Schwaben gegossene plastische Objekt. Das 196 Zentimeter lange und 68 Zentimeter breite Werk aus einer Kupferlegierung liegt auf einem Steinsockel im Dom zu Merseburg. Die ältesten noch überkommenen gravierten Werke sind die aus dem niedersächsischen Kunstkreis im Dom zu Verden an der Aller für Bischof Yso von Welte († 1231) und die für Bischof Otto von Braunschweig († 1231) im Dom zu Hildesheim. Als Zentren sind vor allem Lübeck, Magdeburg, Halberstadt, Braunschweig, Hildesheim und Erfurt zu nennen¹³. Ab der Mitte des 15. Jahrhunderts kommt dann die Nürnberger Gießwerkstatt der Familie Vischer hinzu.

Auch in England bildete sich seit der Mitte des 13. Jahrhunderts eine Tradition im Gravieren von Grabplatten heraus¹⁴. Die Bezeichnung einiger der Objekte als *cullen platen* weist darauf hin, dass diese in Köln produziert oder zumindest über Köln nach England verkauft wurden¹⁵.

Neben gravierten Platten werden aber auch immer wieder plastisch ausgearbeitete Objekte hergestellt. Es war durchaus nicht unüblich, dass eine Werkstatt beide Typen produzierte, wie es beispielsweise für die Nürnberger Vischerhütte dokumentiert ist.

Die stilistische Ausarbeitung einer Grabplatte spiegelt in der Regel immer den aktuellen regionalen Zeitgeschmack wider. Hierbei ist aber zu beachten, dass verbindliche Zeitangaben zu relativieren sind, da regionale Ausformungen zu äußerst unterschiedlichen Zeiten stattgefunden haben. Weiterhin hat an manchen Orten ein bewusster Rückgriff auf Vorbilder stattgefunden, der sich auch im Stil niedergeschlagen hat. Als Beispiel seien hier die Grabplatten aus der Nagelkapelle des Bamberger Doms genannt. Über mehrere Jahrzehnte (1510-1545) bleibt der Typus des stehenden Domherren mit parallel verlaufenden Falten am Untergewand und einem Volumen verleihenden, pelzbesetzten Obergewand nahezu identisch. Der so bedeutende Übergang zur Renaissance hat sich weniger in der Figurendarstellung widergespiegelt, als mehr in der architektonischen Ausgestaltung des Hintergrundes (BaNk24). Ganz deutlich wird hierbei der Wunsch, die Darstellung der ehrwürdigen Person so traditionell wie möglich auszuformen, die Neuerungen aber im Hintergrund zuzulassen. Die Erkenntnis der Zentralperspektive sollte allerdings deutlich zum Ausdruck gebracht werden.

¹⁰EICHLER (1933) S. 9ff.

¹¹HAUSCHKE (2006) S. 33 und KRAMER (1912) S. 10

¹²EICHLER (1933) S. 35

¹³EICHLER (1933) S. 35ff.

¹⁴ROGERS (1987) S. 8ff. und NITZ (1980) S. 2

¹⁵LÜER und CREUTZ (1904) S. 322

Über den Herstellungsprozess metallener Grabplatten sind bislang keine primären Quellen bekannt. Allerdings gibt es im Zusammenhang mit der Anfertigung metallener Objekte Schriftquellen aus dem Mittelalter und der Neuzeit, die uns noch heute einen Einblick in den Erstellungsprozess gewähren.

Die wohl älteste und wichtigste mittelalterliche Beschreibung von Handwerkstechniken ist das Traktat „*Schedula diversarum artium*“¹⁶ von **Theophilus Presbyter**¹⁷ aus dem 12. Jahrhundert. Das Werk war bis ins 16. Jahrhundert von Bedeutung¹⁸, was vor allem den anschaulichen und allgemein verständlichen Beschreibungen der einzelnen Arbeitsschritte und Werkzeuge für den handwerklichen Umgang mit Glas, Gold und weiteren Edelmetallen zuzuschreiben ist.

Im Jahr 1540, ein Jahr nach seinem Tod, erschien „*De la pirotechnia*“¹⁹ von **Vannoccio Biringuccio**, ein Werk über die Gewinnung, Aufbereitung und Weiterverarbeitung verschiedener Erzarten, einschließlich der dafür benötigten Werkzeuge und Öfen. Biringuccio beschreibt bis ins kleinste Detail den damaligen Stand der Technik und illustriert diesen mit diversen Holzschnitten. „*Er würdigt die technischen Errungenschaften der Alchemie, verwirft jedoch ihr Ziel, die Transmutation. In der Theorie Aristoteliker, gibt er jedoch der eigenen Erfahrung den Vorrang. Die »pirotechnia« förderte den Übergang dieser zuvor schriftarmen »Künste« zu erprobten Wissenschaften und hat viele Autoren, u.a. Georgius Agricola, nachhaltig beeinflusst*“²⁰.

Georgius Agricola verfasste die Abhandlung „*De re metallica libri XII*“²¹, die kurz nach seinem Tode im Jahre 1556 erschien. Agricola gliedert sein Werk in zwölf Bücher. In den ersten sechs erläutert er ausgiebig, welche Eigenschaften ein Bergmann mit sich bringen sollte und wie man Erze finden und fördern kann. Dabei unterrichtet er den Leser auch darüber, wie die Arbeit zu organisieren und welche Werkzeuge zu verwenden seien. Im siebten Buch erklärt der Autor, wie man das geförderte Erz *probiert*, also feststellt, ob es für eine weitere Verarbeitung geeignet ist und welche Metallausbeute man erwarten kann. In den Büchern acht bis elf beschreibt Agricola alle zur Aufbereitung der Erze und somit zur Trennung der Metalle notwendigen Schritte. Das letzte Kapitel widmet er schließlich der Zubereitung der benötigten Substanzen. Neben den ausführlichen Erläuterungen tragen vor allem die zahlreichen und detaillierten Holzschnitte zum Verständnis der komplexen Zusammenhänge bei. Nahezu alle Arbeitsschritte und besonders die Apparate und Maschinen werden in liebevollen Abbildungen dargestellt. Den Schwerpunkt der zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen bildet die Kupfer- und Silbergewinnung im sächsisch-böhmischen Raum. Die Gewinnung von weiteren Erzen an anderen Orten wird zwar beschrieben, ist aber bei weitem nicht so ausführlich und verständlich²².

Eine der wichtigsten Veröffentlichungen zu den unterschiedlichen bildgebenden Handwerkstechniken ist das Werk „*I trattati dell' oreficeria e della scultura*“²³ von **Benvenuto Cel-**

¹⁶Deutsche Ausgabe zum Beispiel PRESBYTER und BREPOHL (1999).

¹⁷Theophilus Presbyter ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Roger von Helmershausen, ein Benediktinermönch der vermutlich Goldschmied gewesen ist, LUDWIG (2000).

¹⁸LUDWIG (2000)

¹⁹Eine Deutsche Übersetzung findet sich bei BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925).

²⁰JÜTTNER (2000)

²¹In deutscher Sprache unter anderem veröffentlicht von AGRICOLA und SCHIFFNER (1977).

²²SUHLING (1977) S. 582

²³Im Deutschen: „*Abhandlung über die Goldschmiedekunst und die Bildhauerei*“.

lini²⁴, welches das erste ausführliche Werkstattbuch seit Theophilus Presbyter ist. In dieser erstmals 1568 in Italien veröffentlichten, zweigeteilten Schrift – der erste Abschnitt ist der Goldschmiedekunst, der zweite der Bildhauerei gewidmet – erhält der Leser eine ausführliche Beschreibung der damals üblichen Techniken. Unter anderem erklärt Cellini präzise alle Schritte, die für einen erfolgreichen Guss von kupfernen Werken nötig sind. Dadurch, dass die Beschreibungen von einem der führenden Handwerker und Künstler niedergeschrieben wurden und einige seiner Werke bis heute erhalten sind, macht diese Abhandlung so einzigartig.

²⁴Zuletzt als kommentiertes Werkstattbuch herausgegeben von CELLINI und BREPOHL (2005). Cellini wurde am 03.11.1500 in Florenz geboren. Er arbeitete über 50 Jahre als Goldschmied, Bildhauer und Erzgießer vor allem in Florenz, Paris und Rom. Eines seiner bemerkenswertesten Werke ist die 3,20 Meter hohe Bronzeplastik des Perseus, die bis heute in der Loggia dei Lanzi an der Piazza della Signoria in Florenz aufgestellt ist. Vor seinem Tod am 14.02.1571 in Florenz hat er neben dem erwähnten Traktat auch noch eine ausführliche Vita verfasst, CELLINI und BREPOHL (2005) S. 15ff und Tafel X.

2 Der Bergbau im Mittelalter und der frühen Neuzeit

Für eine Analyse der Materialzusammensetzung von Metallen ist es unerlässlich, über die Herkunft der Rohstoffe und deren Auf- und Weiterverarbeitungsprozesse im Detail informiert zu sein. Nur auf diese Weise können Nuancen in den Spurenelementkonzentrationen, die für Datierung und lokale Zuweisung von Bedeutung sind, erklärt werden.

Der Abbau von Metallen in Europa kam zu Beginn des Mittelalters¹ aufgrund fehlender Rohstoffnachfrage nahezu vollständig zum Erliegen. Erst in der Karolingerzeit stieg das Interesse an Metallen wieder an. Ursache hierfür war der wachsende Bedarf an Silber, welches als Münzmetall dringend benötigt wurde². Das Edelmetall kommt in der Natur nur in sehr seltenen Fällen in *gediegener*³ Form vor, in der Regel ist es mit Kupfer und Blei vergesellschaftet. Die Wirtschaftlichkeit eines Bergwerks hing eng mit der Menge des geförderten Silbers zusammen. War dessen Ausbeute zu gering, so war auch der Abbau der Kupfer- und Bleierze⁴ nur in den seltensten Fällen noch rentabel.

Der Schwerpunkt des frühmittelalterlichen Bergbaus war der Rammelsberg bei Goslar. Hier wurde ab 968 n. Chr. silberhaltiges Kupfer- und Bleierz abgebaut. Ab 1028 wurde in Freiburg im Schwarzwald Silber gefördert. Im Mansfeldischen Land am Ostrand des Harzes ist ab 1199 Kupfer gewonnen worden, Silber wurde in Freiberg in Sachsen ab 1168 gewonnen. Der Gold- und Silberbergbau nach 1220 prägt auch Iglau und Kuttenberg in Böhmen. In Schwaz im Tirol ist ab 1400 sowohl Kupfer als auch Silber abgebaut worden⁵.

¹Die genaue zeitliche Definition des Mittelalters ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Je nach wissenschaftlichem Ansatz gibt es unterschiedliche Start- und Endtermine. Generell ist das Mittelalter als die Zeit zwischen der Antike und der Neuzeit definiert. Diese Zeit lässt sich in drei Phasen gliedern: in das Frühmittelalter (5./6. Jahrhundert bis etwa 10./11. Jahrhundert), das Hochmittelalter (11. Jahrhundert bis etwa Mitte des 13. Jahrhunderts) und das Spätmittelalter (13. Jahrhundert bis Ende 15. Jahrhundert/Anfang 16. Jahrhundert), JÜTTNER (2000).

²BARTELS (1996a) S. 235, STEUER (1990) S. 23-32, LUDWIG und SCHMIDTCHEN (1992) S. 37 und 42

³Als *gediegen* werden Mineralien bezeichnet, in denen die chemischen Elemente, meist Metalle, in Reinform, also in freier und ungebundener Form, enthalten sind. Die Metalle sind ohne weitere Verarbeitung direkt nutzbar, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Gediegen.

⁴*Erze* bezeichnen metallhaltige Mineralien, aus welchen mittels technischer Methoden das Metall mit wirtschaftlichem Nutzen gefördert werden kann. Der Begriff leitet sich vom althochdeutschen Wort *aruz* ab, was so viel wie ungereinigtes Metall bedeutet (RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Erz). *Aruz* selbst ist wieder ein Lehnwort und geht auf das sumerische Wort *urud(u)* für Kupfer zurück, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Erz.

⁵SUHLING (1996) S. 269, MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000) Stichwort: Verbreitung des Bergbaus im Mittelalter

2.1 Die Förderung der Rohstoffe

Bis zum Übergang vom 12. in das 13. Jahrhundert waren Grubenfelder die übliche Methode zur Gewinnung von metallhaltigen Mineralien. Der Abbau in solchen war vielerorts offenbar ähnlich geregelt. Die Felder entsprachen in der Regel Quadraten mit einer Kantenlänge von etwa 14 Metern, manchmal auch Kreisen⁶. Man baute das Erz in diesen Arealen mittels einer maximal zwölf Meter tiefen und glockenförmigen Grube ab. An besonders erzeichen Stellen sind in den Gruben zusätzlich horizontale Nischen in den Berg getrieben worden.

Erst gegen Ende des 13. Jahrhunderts konnte man mit der Methode des Schachtbaus auch in größere Tiefen vordringen⁷. Mit zunehmender Tiefe wuchs aber das Problem des eindringenden Wassers (Stichwort: *Wasserhaltung*⁸), dem man mittels Eimern bald nicht mehr beikam. Deshalb grub man am Rammelsberg mit großem Aufwand flach ansteigende Dränagestollen⁹. Bei zu großen Tiefen versagte aber diese Methode, da der finanzielle und zeitliche Aufwand dafür in der Regel nicht tragbar war. Erst mit der Entwicklung von wassergetriebenen Hebewerken war man im Stande, noch weiter in den Berg vorzustoßen¹⁰. Aus dem Jahr 1315 sind Bemühungen im Auftrag des böhmischen Königs Johann von Luxemburg über den Bau einer Anlage bekannt, die mittels zweier Stollen und sechs Wasserräder einen Wassereinbruch in das Bergwerk bei Iglau verhindern sollten¹¹. Der große Durchbruch bei den hydromechanischen Hebewerken gelang aber erst mit dem Einsatz von Gestängepumpen im 16. Jahrhundert¹².

Neben der Gewinnung von Erzen mit einfachen Eisen und Schlägeln hat man vielerorts auch Feuer beim Abbau eingesetzt. Dazu ist vor die abzubauenen Erze ein Holzhaufen in den Stollen gestapelt und entzündet worden (Abbildung 17.2). Durch die Wärmeeinwirkung des Feuers und der damit verbundenen Ausdehnung des Gesteins hatte sich der Mineralienverbund der Gesteine an der Oberfläche gelockert und die Erze konnten mit Brechstangen und Eisen abgearbeitet werden¹³. Für die Erzförderstätte von Konsberg in Norwegen ist errechnet worden, dass pro laufendem Streckenmeter Gestein – das entspricht circa drei Kubikmetern Ausbruch – etwa 11,3 Kubikmeter Holz zum Feuer setzen benötigt wurden¹⁴. Für einen Kubikmeter Gestein benötigte man demnach die 3,8-fache Menge an Holz. Diese Zahlen sind auch auf andere Erzförderstätten übertragbar. Bedenkt man die kilometerlangen Stollen, so kann man sich die immensen Holzmassen vorstellen, die man bei der Methode des Feuer setzens benötigte. Die aufwändige und materialverbrauchende Technik wurde erst durch die Erfindung des Schießpulvers und dessen Einsatz zur Sprengung im Bergbau zu Beginn des 17. Jahrhunderts abgelöst¹⁵.

⁶BARTELS (1996a) S. 236; WAGENBRETH und WÄCHTLER (1886) S. 23-25, 31; ZIEGENBALG (1984) S. 40, 44-46

⁷MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000) Stichwort: Bergbautechnik

⁸Unter *Wasserhaltung* versteht man die Entsorgung des sich in den Schächten ansammelnden Wassers.

⁹BARTELS (1996a) S. 240

¹⁰MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000) Stichwort: Bergbautechnik

¹¹BARTELS (1996a) S. 241, STROMER (1984) S. 53

¹²Ein solche Pumpe wurde erstmals nach 1540 in Ehrendorf im Erzgebirge nachgewiesen, BARTELS (1996b) S. 122f.

¹³KRAUME (1949) S. 19f.

¹⁴BARTELS (1992) S. 170

¹⁵BARTELS (1992) S. 170ff.

2.1.1 Der Abbau von Kupfer

Kupfervorkommen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: in primäre und in sekundäre Kupferlagerstätten. Zur ersten Gruppe gehören *sulfidische* Kupfererze, zur zweiten vor allem *carbonatische* und *oxidische*¹⁶. In Tabelle 17.1 sind die wichtigsten Erze mit ihrem jeweiligen Kupfergehalt zusammengestellt.

Dass sich vor allem schwefelhaltige Kupferverbindungen in den primären Lagerstätten finden lassen – in Abbildung 17.3 im Bereich des Erzganges – ist damit zu begründen, dass Kupfer *chalkophil*¹⁷ ist, sich also bevorzugt mit Sulfiden verbindet¹⁸. Innerhalb dieser Vorkommen konnten sich durch Luftsauerstoff sowie sauren und basischen Sickerwässern partiell Bereiche mit carbonatischen und oxidischen Kupfermineralien bilden (siehe die Sedimentationszone in Abbildung 17.3). Im Inneren dieser Bereiche entstanden daraus oft sekundäre Kupfererze. Diese waren bei Bergleuten besonders begehrt, da sie zum einen in der Regel einen höheren Kupfergehalt besaßen und zum anderen leichter zu reduzieren waren. Durch die Kupferanreicherung in den unteren Bereichen der Oxidationszone wird in den oberen Schichten vermehrt Eisen angereichert: Es bildet sich der so genannte *Eiserne Hut*¹⁹.

Der Mensch nutzt Kupfer seit über 10000 Jahren; es ist damit das am längsten genutzte Metall. Dies lässt sich damit erklären, dass Kupfer in der Natur auch in gediegener Form auftritt. Man konnte es also direkt verwenden, ohne es erst aufzubereiten zu müssen. Auch ist die Verarbeitung des relativ weichen Materials mit einfachsten Mittel möglich. Der Steinzeitmensch formt das gefundene Kupfer lediglich durch Hämmern, wobei sich das Material gleichzeitig verfestigt. Erst später lernt man das Kupfer zu erwärmen, um es leichter verformen zu können. In der anschließenden Entwicklungsstufe wird das Metall geschmolzen und in Steinformen gegossen. Ab wann Kupfer auch aus Erzen gewonnen wird, ist noch nicht eindeutig geklärt. Arsenhaltige Funde von Kupfergegenständen aus Çayönü Tepesi aus dem 8. und 7. Jahrtausend v. Chr. lassen vermuten, dass zu jener Zeit bereits Kupfererze aufbereitet wurden, da gediegenes Kupfer kein Arsen enthält²⁰. In der letzten Entwicklungsstufe erkennt man schließlich, dass man das Metall auch mit anderen Metallen legieren kann, zuerst mit Zinn, später auch mit weiteren Elementen.

Die ältesten Kupferzeugnisse stammen aus der frühsteinzeitlichen Siedlung Çayönü Tepesi in Obermesopotamien, heute Türkei, und datieren in die Zeit zwischen 8400 bis 7500 v. Chr.²¹. Ausgehend von diesem Gebiet verbreitete sich das Wissen um die Verarbeitung von Kupfer auch in andere Länder der Alten Welt. Die Ägypter stellten beispielsweise diverse Gegenstände aus dem Metall her. Dabei benutzten sie um 4800 v. Chr. nur gediegenes Metall, ab 3900 v. Chr. sind Malachit und später auch Azurit das Ausgangsmaterial. Im

¹⁶SUHLING (1990) S. 28 und SCHRÖDER (1966) S. 13ff.

¹⁷Die Bezeichnung *chalkophil* leitet sich von den griechischen Worten für Kupfer (*χαλκός*) und für liebend (*φίλος*) ab und beruht auf der geochemischen Klassifizierung der Elemente von Goldschmid aus dem Jahre 1923. Demnach lassen sich die Elemente in vier Hauptgruppen, mit verschiedenen Affinitäten, unterteilen. Die chalkophilen Elemente – darunter zählen neben Kupfer unter anderem auch Zink, Silber, Blei, Eisen und weitere – verbinden sich folglich besonders gerne mit Sulfiden und da Kupfer besonders gerne als Sulfiderz auftritt, gab es der Gruppe den Namen, GREENWOOD und EARNSHAW (1990) S.844.

¹⁸SCHRÖDER (1966) S. 12f.

¹⁹SUHLING (1990) S. 28

²⁰RIEDERER (2004) S. 394f.

²¹PERNICKA (1995) S. 29

Zeitraum zwischen 3200 und 1160 v. Chr. förderten sie die beiden metallhaltigen Minerale in einem umfangreichen Bergbau auf der Halbinsel Sinai²². Die Griechen perfektionierten das Kupferhandwerk und schufen wunderbare Objekte aus Kupferlegierungen; zum Beispiel eine um etwa 30 v. Chr. entstandene Statue des Apoll. Die antike Bronzekunsttechnik ist uns anhand der Beschreibung der Schmiede des Hephaistos aus der Ilias Homers gut bekannt. Da Kupfer in der Antike vor allem auf der Insel Zypern gefördert wurde, nannte man es *aes cuprium*, also Erz aus Zypern. In Anlehnung an diese Bezeichnung entwickelte sich schließlich der bis heute verwendete Begriff *Kupfer*²³.

Das erste große Zentrum für Kupfer in Mitteleuropa war der Rammelsberg bei Goslar. Dort wurden neben Silber auch Blei und Kupfer gefördert. Am Rammelsberg standen vor allem oberflächennahe primäre Schwermetallsulfide an. Die erste Blütephase am Rammelsberg dauerte bis etwa 1235. Ab diesem Zeitpunkt nahm der Bergbau bis ca. 1360 immer mehr ab. Ursache hierfür waren vor allem technische Schwierigkeiten in Bezug auf die Wasserhaltung. Die oberflächennahen Erzvorkommen waren beinahe erschöpft und ein Vordringen in immer größere Tiefen war erforderlich, um den Bergbau überhaupt weiter betreiben zu können. Auch ließ offensichtlich die Qualität des Kupfers immer mehr zu Wünschen übrig. Objekte aus Goslarer Kupfer aus dem 14. Jahrhundert und später zeigten bei Analysen eine deutliche Zunahme von Nickel, Arsen und Antimon²⁴.

Nach dem Niedergang des Rammelsberger Kupferabbaus wurde der Mansfelder Erzabbau im 14. und 15. Jahrhundert in Mitteleuropa führend. Fast 80 % der damals benötigten Kupfermengen kamen von dort²⁵. Das Kupfer aus diesem Gebiet soll sich durch seine besondere Reinheit ausgezeichnet haben. Es war fast vollständig frei von Antimon und Arsen. Auch der Gehalt an Kobalt und Bismut war sehr gering. Nur der Nickelgehalt lag angeblich höher als bei Kupfer aus anderen Regionen²⁶.

Weitere Abbaugelände für Kupfer im Mittelalter in Mitteleuropa waren die Alpen, vor allem die Gebiete um Schwaz, Rattenberg und Taufers, und das im Süden Ungarns gelegene Neusohl²⁷.

2.1.2 Die Zink- bzw. Galmeigewinnung

Neben Kupfer ist für die Produktion von Messing vor allem Zink notwendig. Man erkannte allerdings erst 1657, dass es sich dabei um ein eigenständiges Element handelt²⁸. In reiner Form konnte man es sogar erst ab dem 18. Jahrhundert herstellen²⁹. Bis zu dieser Zeit hat man zur Messingherstellung Galmei verwendet.

Das Wort *Zink* entstand am Ende des 15. Jahrhunderts und hat seinen Ursprung wohl im Begriff *Zinken* oder *Zacken* und leitet sich vermutlich von der Form ab wie sich das Metall im Ofen anlagert, nämlich in Zackenform³⁰.

²²DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1999)

²³KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Kupfer

²⁴WERNER (1977) S. 148

²⁵SUHLING (1978) S. 348

²⁶WERNER (1977) S. 146

²⁷SUHLING (1978) S. 348

²⁸Im asiatischen Raum war das metallische Zink und dessen Herstellung bereits mindestens seit dem 12. Jahrhundert bekannt, vergleiche RIEDERER (1997) S. 14f.

²⁹STAHLSCHEIDT (1970) S. 125

³⁰LÜSCHEN (1979) S. 346f. und KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Zink

Die Bezeichnung *Galmei* steht als Sammelname für carbonatische und silicatische Zinkerze, wie beispielsweise Smithonit, Hydrozinkit (Zinkblüte), Hemimorphit (Kieselzinkerz) und Willemit³¹. Das Wort hat seinen Ursprung im griechischen Wort für Zinkerz, *καδμεία*, welches man zur Herstellung von Messing benutzte. Im Lateinischen nannte man dieses *cadmea* oder *cadmia*. Über das Arabische gelangte der Begriff schließlich als *climia*, *calamia* und *lapis calaminaris* ins Mittellateinische und wurde als *Galmei* schließlich ins Deutsche übersetzt³².

Neben den Begriffen Zink und Galmei waren im Mittelalter für metallisches Zink und Zinkerze aber auch die Begriffe *Calaem*, *Spiauter* und *Conterfey* gebräuchlich³³.

Der mineralische Galmei lässt sich in verschiedenen Arten finden: als so genannter *edler Galmei*, bestehend aus Zinkspat (ZnCO_3), und als *gemeiner Galmei*, bestehend aus Kieselerz ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)³⁴. Aufgrund des ungewöhnlich niedrigen Siedepunktes von Zink von 906°C ³⁵, verdampft es bereits bei den für die Verhüttung notwendigen Temperaturen³⁶. Der Zinkdampf kann sich im Inneren der Schmelzöfen als Zinkoxid abscheiden. Dieser *Ofengalmei* oder *Ofenbruch* kann nach einem Röstvorgang für die Messingherstellung wieder aufbereitet werden³⁷.

Galmei-Abbaugebiete in Mitteleuropa gab es vor allem im Maastal, nachgewiesen seit der Römerzeit³⁸, in Aachen ab dem Hochmittelalter und im südlichen Kärnten, dort bezeugt ab dem 16. Jahrhundert³⁹. Weiterhin wurde der Galmei in Bergisch-Gladbach, bei Iserlohn und Lemgo abgebaut. Ein Galmei von hervorragender Qualität wurde am Altenberg bei Moresnet im heutigen Belgien gefördert⁴⁰. Vor allem der Bleigehalt dieses Galmeis soll niedrig gewesen sein⁴¹.

2.1.3 Der Abbau von Zinn

Die Bezeichnung *Zinn* geht auf das althochdeutsche Wort *zin* oder *cin* und auf das altnordische *tin* zurück. Die etymologischen Ursprünge dieser Begriffe sind bis heute nicht befriedigend geklärt. Eventuell sind sie mit dem gotischen Wort *zaine* verwandt, womit in bestimmten Regionen ein Metallstab bezeichnet wurde. Dieser Ausdruck könnte wiederum in Anlehnung an die geometrische Form von vorgeschichtlichen Zinnfunden entstanden sein⁴².

Erstmalig wurde Zinn in der Zeit zwischen 3500 und 2700 v. Chr. als Legierungselement für Bronze in Mesopotamien eingesetzt⁴³. Frühe Bronzegeräte kommen aus Susa, Kish und mehreren anderen Fundstellen im Gebiet von Euphrat und Tigris. Die älteste bekann-

³¹RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Galmei

³²LÜSCHEN (1979) S. 221f.

³³RIEDERER (1997) S. 18

³⁴SCHRÖTER u. a. (1995) S. 532

³⁵MERKEL (1994) S. 343

³⁶Biringuccio bemerkt dazu: „...denn allein schmilzt er nicht, sondern verbrennt und geht vollkommen in Rauch auf.“

BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 132.

³⁷STAHLSCHEMIDT (1970) S. 125

³⁸PELTZER (1908) S. 246

³⁹MATHAR und VOIGT (1956) S. 44 und STAHLSCHEMIDT (1970) S. 125

⁴⁰STAHLSCHEMIDT (1970) S. 128

⁴¹WERNER (1977) S. 157

⁴²KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Zinn

⁴³PASCHEN u. a. (1983) S. 642 und DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1999)

te Zinnförderstätte ist die Kestelmine in Südanatolien, die auf das dritte Jahrtausend v. Chr. datiert wird⁴⁴. Als reines Element war Zinn ab etwa 1800 v. Chr. bekannt⁴⁵. Die wenigen Vorkommen im Mittelmeerraum erlaubten nur einen Abbau in geringen Mengen. Aus diesem Grund entwickelte sich bereits im alten Ägypten ein ausgeprägter Zinnhandel mit Nordpersien. Im europäischen Raum war in der Antike vor allem Südengland – die Zinnförderung in Cornwall lässt sich bis in die Römerzeit zurückverfolgen⁴⁶ – mit seinen reichen Lagerstätten der Hauptlieferant und sollte es bis ins Mittelalter bleiben. Ein sächsisch-böhmisches Zinnvorkommen wird erstmals 1240 erwähnt. Es ist wahrscheinlich von Bergleuten entdeckt worden, die aus Cornwall einwanderten⁴⁷. Ein weiteres Abbaugbiet im Mittelalter entstand im Fichtelgebirge⁴⁸.

2.2 Die Weiterverarbeitung der geförderten kupferhaltigen Erze

Da Metalle nur in den seltensten Fällen in gediegener Form vorliegen, ist eine Trennung und Weiterverarbeitung der geförderten Mineralien notwendig. Für das Aufbereiten der Erze ist die Menge an benötigtem Holz bzw. Holzkohle um ein Vielfaches höher als die des zu raffinierenden Erzes. Aus diesem Grund konnte die Weiterverarbeitung vielerorts nicht direkt in den Bergbaugebieten durchgeführt werden, sondern musste in Gebieten mit einer hohen Walddichte betrieben werden.

Der Weiterverarbeitungsprozess von sulfidischem und carbonatischem Kupfererz unterscheidet sich grundlegend. Während das carbonatische Erz sich mit relativ einfachem Aufwand reduzieren lässt, ist die Verarbeitung der sulfidischen Kupfererze ungleich schwieriger.

2.2.1 Die Carbonatischen Kupfererze

Theophilus Presbyter beschreibt sehr detailliert den Prozess der Weiterverarbeitung von carbonatischem Erz, vermutlich von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), welches möglicherweise noch mit Cerussit (PbCO_3) vermengt war. Das geförderte Material soll man nach Theophilus auf einen brennenden Holzstoß werfen und ähnlich dem Kalk brennen. Durch das Brennen verliert der Malachit aufgrund einer Gefügelockerung seine Härte⁴⁹, aber nicht seine Farbe, und kann daher anschließend *gepocht*⁵⁰, also zerkleinert werden. Beim Brennen erfolgt eine Carbonatdissoziation, offenbar wandelt sich das $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ zu CuO und CO_2 und das PbCO_3 zu PbO und CO_2 ⁵¹; diese Dissoziation ist aufgrund der immer noch grünen Färbung des Erzes nicht vollständig abgeschlossen. Das zerkleinerte Erz wird nun kontinuierlich in einem Ofen, in welchem abwechselnd mehrere Lagen aus Kohle und Erz geschichtet werden, solange gebrannt, bis das Blei abfließt. Dieses Ausschmelzen des Bleis wird verständ-

⁴⁴CRADDOCK (1995) S.36 und CRADDOCK (2004) S. 42

⁴⁵RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Zinn

⁴⁶WERNER (1977) S. 151f.

⁴⁷WERNER (1977) S. 152

⁴⁸MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000)

⁴⁹SUHLING (1990) S. 48

⁵⁰Der Begriff *pochen* lässt sich etymologisch auf den mittelhochdeutschen Begriff *bochen* und *puchen* zurückverfolgen (KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Pochen).

⁵¹SUHLING (1990) S. 48

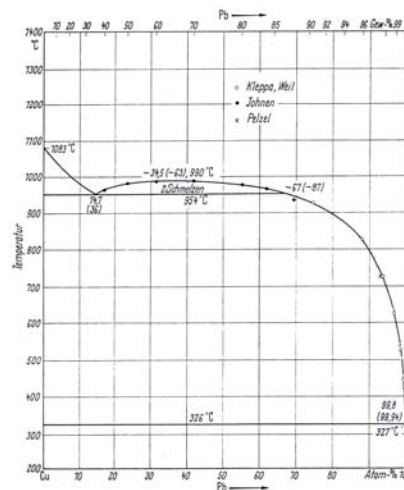


Abbildung 2.1: Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Blei, DIES (1967) S. 611.

lich, wenn man sich das Kupfer-Blei-Zustandsdiagramm in Abbildung 2.1 ansieht. Daran kann man erkennen, dass bereits ab einer Temperatur von 326°C neben festem Kupfer auch flüssiges Blei vorliegt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Gehalt an flüssigem Kupfer in der Schmelze immer mehr zu, bis bei einer Temperatur von 954°C der Kupferanteil bei 13 % liegt⁵². Das abfließende Blei wird also in jedem Fall noch mit reichlich Kupfer durchsetzt sein. Während des Brennvorgangs wird das Bleioxid zu Blei reduziert und Malachit zu Kupferoxid oxidiert⁵³. Bei weiterer Wärmezufuhr wandelt sich das Kupferoxid schließlich langsam in Kupfer um. Bei 1083°C schmilzt es, soweit es in reiner Form vorliegt. Dieses noch immer stark mit Verunreinigungen und anderen Metallen durchsetzte Roh- oder Schwarzkupfer ist für einfache Arbeiten bereits gut genug. Um reineres Kupfer, Garkupfer genannt, zu erhalten, muss das Metall in anschließenden Raffinierprozessen weiter gereinigt werden⁵⁴. Dazu wird das Schwarzkupfer in einer Pfanne geschmolzen. Wenn es flüssig ist, treibt man mit einem Blasebalg Sauerstoff über die Oberfläche und gibt im selben Augenblick Kohlestücke zu. Durch den zugeführten Sauerstoff wird das Blei oxidiert und haftet an der Kohle, gleichzeitig wird durch die Kohle Cu_2O zu Cu reduziert. Das Blei kann dann zusammen mit der Kohle aus der Schmelze entfernt werden. Nach einer mehrmaligen Wiederholung der Prozedur sollte man, noch vor dem vollständigen Erkalten, eine Qualitätsprobe durchführen. Dazu schmiedet man ein noch warmes Kupferstück; wenn dieses dabei nicht mehr rissig und brüchig wird, ist das Kupfer geeignet, um zu Drähten oder Blechen weiterverarbeitet zu werden⁵⁵. Auch zur Herstellung von Messing kann dieses Kupfer dienen.

2.2.2 Die Sulfidischen Kupfererze

So einfach der Verhüttungsprozess von oxidischen Kupfererzen ist, so schwierig ist derjenige von sulfidischen. Der genaue Weiterverarbeitungsprozess hängt stark von der Art der

⁵²PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 172

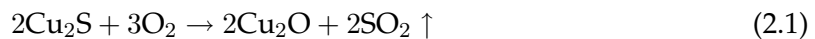
⁵³nach SUHLING (1990) S. 49

⁵⁴SUHLING (1990) S. 49

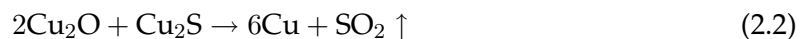
⁵⁵PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 193-194

mit dem Kupfererz verbundenen Mineralien und vom Kupfergehalt ab⁵⁶. Mittels einer Proberprobe wird geprüft, ob und welche Metalle in welcher Konzentration vorhanden sind. Agricola widmet in seinem Buch „*De re metallica libri XII*“ das siebte Kapitel der *Proberprobe*, was dem Verhüttungsprozess entspricht. Die Probe war von essenzieller Wichtigkeit, da die Hüttenfachleute damit erkannten, ob das gewonnene Erz einer aufwändigen Weiterverarbeitung überhaupt lohnt und welche Schritte zur Raffinierung des Erzes notwendig sind.

Um die sulfidischen Erze weiterverarbeiten zu können, müssen sie in einem ersten Schritt zerkleinert werden. Dies geschieht entweder mit manuell geführten oder mit mechanisch betriebenen Hämmern. Davor ist bisweilen ein erster Röstprozess nötig, *„damit festes weich und mürbe gemacht wird und es desto leichter mit Fäusteln oder Stempeln gepocht und darauf geschmolzen werden kann, oder damit fette Bestandteile, wie Schwefel, Bitumen, Auripigment, Realgar, verbrannt werden“*⁵⁷. Ziel des anschließenden Brennens und Röstens ist es, in einem Oxidationsprozess durch den Luftsauerstoff den Schwefelgehalt in den Erzen zu verringern. Der Prozess sei in einem vereinfachten Schema am Beispiel des Kupfersulfids dargestellt⁵⁸:



Nach der Oxidation zu Cu_2O wird dieses weiter zu Cu reduziert.



Bei dem gesamten Verhüttungsprozess werden erhebliche Mengen an Schwefeldioxid emittiert.

Ein vollständiger Verhüttungsprozess besteht aus mehreren Röst- und Schmelzprozessen, deren Anzahl und Dauer, ebenso wie die benötigten Zuschläge, stark von den vorliegenden Erzen abhängen. Zur Entsilberung des so entstandenen Kupfersteins wird dieser mit der etwa dreifachen Menge an Blei versetzt und eingeschmolzen. Dabei geht etwa 50 % des Silbers ins Bleibad. Um die Ausbeute an Silber zu erhöhen, wird dieser Vorgang mehrfach wiederholt.

2.2.3 Der Seigerungsprozess

Das Wort *Seigerung* ist mit dem Adjektiv *seiger* für senkrecht verwandt. Dies ist eine Wortbildung aus *seigen*, was sinken bedeutet⁵⁹. Die Bezeichnung wird in zwei unterschiedlichen Arten benutzt: In der Metallurgie versteht man darunter einen schwerkraftbedingten Entmischungsvorgang. Dieser kann bei metallischen Mehrkomponentenschmelzen beobachtet werden. Dabei kommt es zur Bildung von Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die in der Regel unerwünscht sind, da die Homogenität des Gefüges gestört wird⁶⁰. In der Hüttentechnik bezeichnet man mit Seigern das Herausschmelzen von leichter löslichen Metallen aus einem Metallkonglomerat.

⁵⁶SUHLING (1990) S. 50

⁵⁷AGRICOLA und SCHIFFNER (1977) S. 235

⁵⁸SUHLING (1990) S. 56

⁵⁹KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Seiger

⁶⁰RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Seigern

Ein großer technologischer Fortschritt für die Trennung von Silber und Kupfer in sulfidischen Erzen war die Entwicklung des Seigerungsprozesses im 15. Jahrhundert. In den Quellen wird diese Arbeitsweise zum ersten Mal in den 1420er Jahren in Schriftstücken über die städtischen Schmelzhütten am Nürnberger Frauentor angedeutet⁶¹. Eine frühere Nutzung ist wahrscheinlich. Spätestens in der Mitte des 15. Jahrhunderts hat sich das Verfahren im Nürnberger Raum etabliert. Ab etwa 1460 wurden aufgrund der durch den Seigerungsprozess hervorgerufenen, unerwünschten Umweltprobleme, die vor allem die immense Emission von Schwefeldioxid und die Holzknappheit im Nürnberger Raum betrafen, die Seigerungshütten im Thüringer Wald gegründet⁶².

Beim Seigerungsverfahren ist die Silberausbeute, bei beinahe gleichem Bleieinsatz, um bis zu 60 - 70 % höher. Somit lohnte es sich jetzt auch, Kupfererze mit einem geringeren Silbergehalt zu verarbeiten. Ein weiterer Vorteil war, dass als Ausgangspunkt nicht der Kupferstein, sondern direkt das Rohkupfer entsilbert werden konnte. Dazu gab man zum Rohkupfer etwa die drei- bis vierfache Menge an Blei und schmolz das Ganze zu so genannten Seigerstücken. Beim Abkühlen wird die Schmelze aufgrund der nur sehr begrenzten Löslichkeit von Blei und Silber in Kupfer⁶³ und der unterschiedlichen Schmelztemperaturen zuerst zu einer festen Kupfermatrix erstarren. Erst bei Erreichen der Erstarrungstemperatur des Blei-Silbergemischs, welche je nach Massenzusammensetzung variiert, wird auch die noch flüssige Phase innerhalb des Kupfergefüges fest. In einem Seigerofen werden die Stücke nun mittels Kohle vorsichtig erwärmt. Dabei fließt die entstandene Silber-Bleilegierung heraus, da der Schmelzpunkt dieser Legierung geringer als der von Kupfer ist. Zurück bleibt das feste Kupfergerüst. Die ausgeschmolzene Silber-Bleiverbindung wird anschließend in einem Treibherd in die Metalle separiert. Die große Herausforderung beim Seigerungsprozess ist die exakte Zuführung der Legierungsbestandteile und die vorsichtige Regulierung der Temperatur beim Schmelzen unter reduzierender Atmosphäre⁶⁴.

2.3 Umweltprobleme im Kontext der Erzproduktion

Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, war der Bergbau und die Weiterverarbeitung von Metallen nur durch massive Eingriffe in die Umwelt möglich. Dies ist umso bedeutender, da durch die Luftverschmutzung mit Schwefeldioxid die aus den Erzen geförderten Metalle auch schneller wieder korrodierten, was eine Umkehrung des Aufbereitungsprozesses darstellt, siehe Kapitel 6.

Beschreibungen von Umweltproblemen beim Metall- und Erzabbau und beim Weiterarbeiten der Mineralien gehen bis in die Antike zurück. So schreibt Strabo (64 v. Chr. bis 23 n. Chr.) in der „*Geographica*“ im dritten Buch im zweiten Abschnitt:

*„Aber die Schmelzöfen des Silbers bauet man hoch, damit der Dampf aus den Erzen, welcher schädlich und gar tödtlich ist, in die Höhe aufsteige.“*⁶⁵

Im siebten Abschnitt des vierten Buches bei der Beschreibung der Goldwäscher auf der Iberischen Halbinsel am Fluss Durias, heute Duero genannt, schreibt er:

⁶¹SUHLING (1996) S. 274

⁶²WOLFEGG (1997) S. 83 und MÜLLER und LUDWIG (1987) S. 171

⁶³DIES (1967) S. 192 und 610

⁶⁴SUHLING (1996) S. 275

⁶⁵STRABO und GROSKURD (1988) S. 244

„Deshalb vertheilten sie das Wasser an vielen Orten in Ableitungsgräben, und entleerten den gemeinschaftlichen Strom. So wie nun dieses Verfahren Jenen für des Goldes Gewinnung nutzte, so verdross es die Andern, welche unterhalb Jenen die Ebenen bebauend der Wässerung entbehrten, indem der Fluss, weil er ein höher liegendes Bett hat, das Land tränken konnte.“⁶⁶

Am Durias wurde am Oberlauf also zu Zwecken der Goldwäsche so viel Wasser abgezweigt, dass es für die Bewohner am Unterlauf nicht mehr zur Bewässerung der Felder reichte⁶⁷.

Gaius Plinius Secundus, auch Plinius der Ältere genannt, (23 oder 24 n. Chr. bis 79 n. Chr.) schreibt im 34. Buch der *„Naturalis historiae“* über das Schmelzen des Bleis:

„Während geschmolzen wird, ist es ratsam, bei dieser Arbeit die Zuglöcher zu verstopfen, sonst macht sich aus den Bleiöfen ein schädlicher Dunst bemerkbar. Er ist tödlich, besonders schnell für Hunde, <wie> alle Metalldämpfe für Fliegen und Schnaken, weshalb dieses Ungeziefer in Metallgruben nicht vorkommt.“⁶⁸

Agricola (1494 bis 1555) schildert Beeinträchtigungen durch den Abbau und die Weiterverarbeitung von Bodenschätzen:

„Durch das Schürfen nach Erz werden die Felder verwüstet; [...] Wälder und Haine werden umgehauen; denn man bedarf zahlloser Hölzer für die Gebäude und das Gezeug sowie, um die Erze zu schmelzen. Durch das Niederlegen der Wälder und Haine aber werden die Vögel und andren Tiere ausgerottet, von denen sehr vielen den Menschen als feine und angenehme Speise dienen. Die Erze werden gewaschen; durch dieses Waschen aber werden, weil es die Bäche und Flüsse vergiftet, die Fische entweder aus ihnen vertrieben oder getötet.“⁶⁹

Der englische Chronist John Evelyn (1620 bis 1706) beschreibt in dem Werk *„Fumifugium, or the Inconvenience of the Aer and Smoake of London Dissipates“* über die zunehmende Belastung durch schwefelhaltigen Rauch in London folgendes:

„For when in all other places the Aer is most Serene and Pure, it is here Ecclipsed with such a Cloud of Sulphure, as the Sun it self, which gives day to all the World besides, is hardly able to penetrate and impart it here; and the weary Traveller, at many Miles distance, sooner smells, than sees the City to which he repairs. This is that pernicious Smoake which sullyes all her Glory, superinducing a sooty Crust or furr upon all that it lights, spoyling the moveables, tarnishing the Plate Gildings, and Furniture, and corroding the very Iron-bars and hardest stones with those piercing and acrimonious Spirits which accompany its Sulphure; and executing more in one year, then expos'd to the pure Aer of the Country it could effect in some hundreds. It is this horrid Smoake which obscures our Churches, and makes our Places look old, which fools our Clothes, and corrupts the Water, so as the very Rain, and refreshing Dews which fall in several Seasons, precipitate this impure vapour, which, with its black and tenacious quality, spots and contaminates whatsoever is expos'd to it.“⁷⁰

⁶⁶STRABO und GROSKURD (1988) S. 353f.

⁶⁷GOLDENBERG (1996) S. 231

⁶⁸PLINIUS und KÖNIG (1989) S. 115

⁶⁹AGRICOLA und SCHIFFNER (1977) S. 6

⁷⁰EVELYN (1661) S. 6

John Evelyn beschwert sich also darüber, dass die Schwefelschwaden die Sonne behindern und dass Wanderer die Stadt London, bevor man sie aus der Ferne sieht, bereits riechen können. Dieser Rauch ist seiner Aussage nach dafür verantwortlich, dass alle Materialien korrodieren, die diesem ausgesetzt sind.

Der Abbau und die Weiterverarbeitung von Erzen im Mittelalter und der frühen Neuzeit konnte also nicht ohne erhebliche Schäden für die Umwelt betrieben werden und hatte für die damalige Bevölkerung große Nachteile.

Sowohl für den oberflächigen Abbau über als auch unter Tage wurde mit wachsendem Rohstoffbedarf und steigenden Fördermengen der Einsatz hydromechanischer Hilfsgeräte unerlässlich. Die zum reibungslosen Antrieb der Wasserräder benötigten Wassermassen konnten oftmals nur durch Aufstauung oder Änderung ganzer Flussläufe gewährleistet werden. So gab es zum Beispiel im Oberharzer Raum um 1600 zirka 0,64 Mio. Kubikmeter an aufgestautem Wasser. Diese Zahl stieg in den folgenden Jahren kontinuierlich an. Bis im Jahre 1640 wurden etwa 1,15 Mio. Kubikmeter Wasser gestaut. Erleichtert durch den Einsatz von Schießpulver ab 1632/33⁷¹ und den proportional steigenden Förder- und Wassermengen entstanden bis 1680 insgesamt 27 Teiche und Stauseen mit etwa 3,85 Mio. Kubikmeter Wasser⁷².

Beim Bergbau wurde eine große Menge an Holz für das Feuersetzen und vor allem zum Abstützen der Stollen benötigt. Hierfür bevorzugte man lange, alte und kräftige Stämme, die man gezielt in den Wäldern schlug. Sehr schnell waren im Umkreis um ein Erzabbaugebiet keine derartigen Baumstämme mehr zu finden⁷³. Holz, auch in Form von Holzkohle, war für die Aufbereitung der geförderten Erze nötig⁷⁴; für eine Tonne Roheisen zum Beispiel etwa acht Tonnen Meilerkohle. Dies entsprach ungefähr 30 Tonnen Holz⁷⁵. Bereits aus der Zeit um 1300 sind aus dem Raum Nürnberg und Amberg Klagen über Holzmangel bekannt. Die Ausbeutung der natürlichen Ressource Wald durch diverse Berufe – darunter die Köhler, Pechscharrer, Aschenbrenner und die Glashütten – führte dazu, dass immer mehr Waldflächen verschwanden. Aus gegebenem Anlass wurde bereits 1294 in Nürnberg eine erste Waldverordnung erlassen⁷⁶, dieser folgten zwischen 1315 und 1330 weitere⁷⁷. Ziel der Anordnungen war es, die Regeneration des Waldes voranzutreiben. In ihrer Folge wurde um Nürnberg eine Fünf-Meilen-Zone errichtet, innerhalb derer keine Holz verbrauchenden Betriebe tätig sein durften, nicht einmal die der eigenen Bürger. Im Zusammenhang mit dem Bergbau traf dies besonders die Hammerwerke, vor allem auch im Raum Amberg-Sulzbach, die sich nun neue Standorte suchen mussten. Die Holzknappheit in der Oberpfalz war so groß, dass im Jahre 1340 sogar die Entnahme jeglichen Holzes aus dem Reichswald verboten wurde. 1368/69 hat der Nürnberger Rats- und Handelsherr Peter der Ältere Stromer erfolg-

⁷¹BARTELS (1992) S. 170ff.

⁷²BARTELS (1996b) S. 125

⁷³WEISGERBER (1996) S. 129

⁷⁴Wegen der Schwefelbestandteile in der mineralischen Kohle und der damit verbundenen Qualitätsverschlechterung der Schmelzprodukte wurde Kohle erst ab dem 18. Jahrhundert für die Aufbereitung von Erzen in großem Maßstab verwendet, MÜLLER und LUDWIG (1987) S. 153. In waldarmen Ländern, wie in England oder in den Niederlanden, wurde sie bereits im Mittelalter eingesetzt. Zentrum der mineralischen Kohle war neben England vor allem auch der Lütticher Raum. An Orten an denen Steinkohle anstand, war deren Verwendung als Alternative zum Holz und der Holzkohle selbstverständlich, KRANZ (2000) S. 415ff.

⁷⁵WEISGERBER (1996) S. 139

⁷⁶SCHUBERT (1996) S. 264

⁷⁷WEISGERBER (1996) S. 137

reich begonnen, den Nürnberger Wald mit Tannensaat gezielt wieder aufzuforsten. Innerhalb weniger Jahre gelang auch der Anbau von Laubbäumen. Obwohl die Technik der Wiederaufforstung der abgeholzten Areale sich rasch verbreitete, gelang der flächendeckende Durchbruch der künstlichen Ansaat von Bäumen erst im 16. Jahrhundert⁷⁸. Trotz der Möglichkeit den originalen (Laub-)Baumbestand wieder aufforsten zu können, entschied man sich sehr oft für die schneller wachsenden Nadelhölzer. Dadurch wurde der ursprüngliche Charakter der Wälder grundlegend verändert⁷⁹.

Problematisch für Mensch und Umwelt waren zudem die Poch- und Trennvorgänge. Die Separation von Erz und nutzlosem Gestein erfolgte niemals gänzlich. Kontinuierlich gelangten Erzreste als feinkörniger Zuschlag in die Flüsse und wurden dadurch kilometerweit entlang der Flussläufe verteilt. Vor allem die Verbreitung von Blei hatte dramatische Folgen. Immer wieder starben nach Hochwässern unzählige Tiere an Bleivergiftung, da die Metalle nach dem Rückgang des Wassers auf den überschwemmten Wiesen zurückblieben und somit in die Nahrungskette der Tiere gelangten⁸⁰.

Feste Rückstände und Schlacken wurden meist in der Nähe der Abbau- bzw. Weiterverarbeitungsstätten gelagert. Die Halden lassen sich vereinzelt heute noch finden und zeichnen sich durch spärlichen Bewuchs aus. Die in Resten enthaltenen Erze und Mineralien wirken sich wachstumshemmend auf den Pflanzenbewuchs aus. Weiterhin können die nur lose aufgeschichteten Schlacken oftmals schlecht Wasser und Nährstoffe speichern⁸¹. Diese Schlackeberge stellen aus umwelttechnischer Sicht ein echtes Problem dar, sind sie doch vielerorts als Sondermüll zu behandeln, da sie giftige Schwermetalle in hohen Konzentrationen enthalten. Als Beispiel sei die Schwermetallbelastung durch den historischen Bergbau im Raum Wiesloch südlich von Heidelberg genannt⁸².

Ein weiteres Umweltproblem entstand bei der Raffinierung von sulfidischen Kupfererzen. Bei den in den Gleichungen 2.1 und 2.2 beschriebenen Reaktionsschritten wird jeweils Schwefeldioxid an die Umwelt abgegeben. Hält man sich die Menge an verhüttetem Kupfer vor Augen, so kann man von einer immensen Luftverschmutzung durch die Verarbeitung sulfidischer Mineralien sprechen. Die anthropogene Belastung der Umwelt mit Schwefeldioxid ist also kein Phänomen der Neuzeit, sondern bestand bereits im ausgehenden Mittelalter.

Die Belastung der Umwelt durch Schwermetalle in dieser Zeit lässt sich auch heute noch in Regenwassermooren nachweisen⁸³. Untersuchungen an Torfschichten im bergbaureichen Harzer Raum zeigen, dass die Umweltbelastung durch Kupfer, Zink, Brom, Schwefel, Aluminium und vor allem Blei ab dem 12. Jahrhundert stetig angestiegen ist. Ursache für das erhöhte Vorkommen dieser Elemente ist eindeutig der stetig wachsende Bergbau und die daran gekoppelte Metallindustrie⁸⁴.

⁷⁸SCHUBERT (1996) S. 265f. und WEISGERBER (1996) S. 137f.

⁷⁹PFEIFFER (1972) S. 162

⁸⁰BARTELS (1996b) S. 126

⁸¹GOLDENBERG (1996) S. 237

⁸²HILDEBRANDT (1997)

⁸³Torfmoose wachsen jedes Jahr einige Millimeter in die Höhe, nach unten sterben sie entsprechend ab. Dadurch lassen sich anhand stratigrafischer Schnitte Aussagen über den zeitlichen Verlauf von Konzentrationen der in den organischen Substanzen eingelagerten nassen und trockenen Depositionen treffen, KEMPTER (1996) S. 7.

⁸⁴KEMPTER (1996) S. 22ff. und 200ff.

Die gesamte Umwelt in den Abbau- und Weiterverarbeitungsregionen, insbesondere Wälder und Flussläufe, wurden an die Bedürfnisse des Bergbaus angepasst. Systematisch wurden die Ressourcen der Natur für die Zwecke des Bergbaus miss- und verbraucht. Dabei war man sich allerdings durchaus bewusst, dass sich bei Überschreitung gewisser Grenzen das System nicht regenerieren kann und zwangsläufig kollabieren muss⁸⁵. Immer wieder mussten Berg- oder Hüttenwerke aufgrund des exzessiven Raubbaus an der Natur und dem damit einhergehenden Holzangel ihre Produktion reduzieren oder ganz einstellen⁸⁶.

⁸⁵BARTELS (1992) S. 35

⁸⁶HILLEBRECHT (1996) S. 282

3 Die Herstellung einer Gussform

Im Folgenden wird die Herstellung einer Gussform dargestellt, wie sie auch für metallene Grabplatten üblich war. Ausgangspunkt ist dabei der Auftrag an die Gusswerkstatt, unter deren Leitung ein Modell entsteht, das die Basis für die endgültige Form bildet.

3.1 Die Bestellung einer metallenen Grabplatte

Grabplatten hat man sich im Mittelalter und der frühen Neuzeit durchaus schon zu Lebzeiten erstellen lassen. Nur so konnte man sicher gehen, dass Art und Inschrift der Gedenktafel den eigenen Wünschen entsprachen. Wichtig war das Bild, das der Nachwelt von dem Verstorbenen durch Grabstein und Inschrift überliefert wurde. Im Gegensatz zu den heutigen Gepflogenheiten, wo in der Regel nur noch ein schlichter Name sowie Geburts- und Todesdatum an den Verstorbenen erinnern, sind im Mittelalter und der frühen Neuzeit oft neben den wichtigsten Ämtern und Aufgaben auch die Ehefrauen und die Anzahl der Kinder sowie berufliche Tätigkeiten mit auf den Grabplatten verewigt worden.

Der Inschriftentext wurde im Lauf der Jahre immer umfangreicher¹. Mancher hat das ganze Leben dafür gespart, um sich ein imposantes Grabmal zu schaffen. Das Todesjahr konnte bei zu Lebzeiten erstellten Grabplatten selbstverständlich noch nicht eingetragen werden. Anstelle dessen blieb bei den reliefierten Objekten ein Steg stehen, der nach dem Tod abgearbeitet werden sollte. Bei gravierten Platten konnte man das Datum später einfach noch nachtragen. Bisweilen wurde das Datum nach dem Tod nicht mehr ergänzt und ist somit nicht überliefert. An einigen Grabplatten sind neben dem Platzhalter für das Datum auch noch weitere freie Stellen vorhanden, deren Zweck nicht eindeutig ist. Warum die freigebliebenen Stellen nach dem Tode nicht ausgearbeitet wurden, könnte mehrere Gründe haben: Vielleicht verstarb der Tote ohne weitere Verwandte, die sich um die Ergänzung der Grabplatte hätten kümmern können, oder aber die Hinterbliebenen wollten die Kosten für die weitere Bearbeitung einsparen.

Neben dem Text bestanden die Grabplatten für kirchliche und weltliche Würdenträger in der Regel auch aus einer lebensgroßen Darstellung des Toten, wobei die Physiognomie bis auf wenige „Verschönerungen“ durchaus dem Abbild des Verstorbenen ähnlich ist. Man denke nur an die Darstellung in der Weltchronik von Rudolf von Ems aus der Zeit zwischen 1430 und 1450, in der ein Bildhauer die Figurendarstellung auf einer Grabplatte bearbeitet und daneben als Vorbild der gekrönte Verstorbene liegt (siehe Abbildung 17.4 auf Seite 193).

Bei der Vielzahl der Figurenplatten, die für die Domherren des Domkapitels in Bamberg und Würzburg erstellt wurden, sind die Darstellungen eher stilisierend und sich im großen Maße ähnlich. Es gab offenbar einen allgemein gültigen Grundtypus. Dieser ist, unabhängig von den finanziellen Mitteln oder persönlichen Wünschen, jeweils nur leicht variiert

¹OHLEK (1993) S. 38

worden².

Doch nur ein Teil der Grabplatten sind vom Verstorbenen bereits vor dem Tod in Auftrag gegeben worden. So wurden die im Marienstift des Erfurter Doms von den jeweiligen Testamentsvollstreckern bestellt. Diese organisierten im Auftrag des Verstorbenen eine passende Gedenktafel. Inschrift und Darstellung waren meist mündlich abgesprochen. Ab der Mitte des 16. Jahrhunderts finden sich aber auch vermehrt Anmerkungen zu Art und Gestalt des Grabmals in den Testamenten³.

Ob nun durch den Nachlassverwalter oder bei den bereits zu Lebzeiten bestellten Grabplatten, in der Regel existierte ein genaue Vorstellung davon, wie das Endergebnis auszu-sehen hatte. Bei Werken von besonderer Bedeutung existierte vermutlich bereits ein erster grafischer Entwurf, eine so genannte *Visierung*. Diese konnte aus der Feder eines berühmten Künstlers stammen, wie beispielsweise die drei von Lucas Cranach d. Ä. für das Grabmal des Kurfürsten Friedrich des Weisen oder die vom Bamberger Maler Wolfgang Katzheimer für die Grabplatte von Bischof Georg II. aus dem Bamberger Dom⁴. Die Grabplatten von Eberhard von Rabenstein (BaNk27) basieren möglicherweise auf einem Vorentwurf von Albrecht Dürer, die von Georg Graf von Löwenstein (BaNk01) stammt unter Umständen aus der Hand von Hans Pleydenwurff. Auch die Platte für Berthold Graf von Henneberg aus der Nagelkapelle des Bamberger Doms (BaNk15) muss aus der Hand eines bedeutenden Künstlers stammen, möglicherweise Simon Lainberger⁵.

Mit der Visierung begab man sich zu einem regional oder überregional tätigen *Rotschmied*⁶. Die bedeutendste Werkstatt war die von etwa 1453 bis zirka 1550 tätige Vischerfamilie in Nürnberg⁷. Objekte aus dieser Werkstatt zeichnen sich durchweg durch ihre hohe handwerkliche Güte aus. Viele bedeutende weltliche und kirchliche Amtsträger haben sich ihr Grabmal in der Nürnberger Vischerhütte bestellt. Der Niedergang der Werkstatt steht in engem Zusammenhang mit der wiedergewonnenen Vorliebe für steinerne Grabmale ab etwa 1530 und mit der zunehmenden Konkurrenz durch andere Gießereien⁸.

Die Bezahlung der Grabplatte richtete sich in der Regel nicht nach der künstlerischen Leistung der Arbeit, sondern vielmehr nach dem Gewicht des Objektes, welches mit einem vorher festgelegten Faktor multipliziert wurde. Aufwändige Modelle oder kostspielige, zeit-intensive Nachbearbeitungen wurden normalerweise nicht extra vergütet⁹.

3.2 Die Umsetzung einer Vorstellung oder konkreten Visierung in ein Modell

Nach der im Auftrag festgelegten Beschreibung wurde in der Werkstatt des Rotschmieds in der Regel eine Visierung des Werks erstellt, soweit diese nicht bereits vorlag. Für die plastischen Güsse bildeten diese die Grundlage für die Gussmodelle, die je nach angewandter

²HAUSCHKE (2006) S. 110

³BORNSCHEIN (1997) S. 21f.

⁴HAUSCHKE (2006) S. 47f.

⁵DEHIO u. a. (1999) S. 106f.

⁶Als *Rotschmied* wird ein Messingschmied bezeichnet. Der Name stammt vermutlich von der roten Farbe bestimmter Messinglegierungen, WIXOM (1986) S. 76.

⁷PECHSTEIN (1962) S. 39

⁸STAFSKI (1971) S. 230 und 233

⁹HAUSCHKE (2006) S. 62

Methode aus Holz oder Wachs waren. Die Holzmodelle hatten gegenüber denen aus Wachs den großen Vorteil, dass sie wieder verwendet werden konnten¹⁰. So gibt es zu der Gedenkplatte von Henning Göde im Erfurter Dom (EfDo01) ein Pendant in der Schlosskirche in Wittenberg (WiSk). Von der Vischerwerkstätte in Nürnberg weiß man, dass für die Modellerstellung spezielle Arbeiter zuständig waren. Von den Künstlern der Holzmodelle ist wenig bekannt. Im Zusammenhang mit der Vischerhütte ist nur der Name Simon Lainberger sicher nachweisbar. Dass die Hüttenmeister der Gießereien selbst auch die hölzernen Modelle herstellten, kann als unwahrscheinlich gelten, müssten diese doch neben einer Ausbildung als Rotschmied auch eine als Holzschnitzer absolviert haben¹¹. Von den Holzmodellen sind leider nur noch vereinzelt Exemplare erhalten. So wird der Entwurf von der großen metallenen Grabplatten des Herzog Casimir aus der Moritzkirche in Coburg (CoMz20) auf der Veste Coburg verwahrt. In einigen Fällen wurde das hölzerne Modell auch farbig gefasst und separat aufgestellt, wie beispielsweise das 1551 aus Lindenholz geschnitzte Gussmodell für die Grabplastik von Nikolaj Herbut-Odnowski aus der Werkstatt von Pankraz Labenwolf, welches sich im Germanischen Nationalmuseum in Nürnberg befindet¹².

War das Modell nach den Vorstellungen des Auftraggebers angefertigt, konnte mit der eigentlichen Gussform begonnen werden. Dass das Modell dem Besteller noch einmal zur Kontrolle vorgelegt wurde, ist zwar nicht explizit überliefert, kann aber als sicher gelten.

Erfahrene Hersteller einer Gussform wussten, dass sich alle Metalle beim Erstarren und beim Abkühlen in einem charakteristisch Maß zusammenziehen. Dieses so genannte Schwindmaß ist vor allem bei mehrteiligen Gussstücken zu berücksichtigen, da die Einzelteile sich sonst nicht exakt zusammenfügen ließen. Entscheidend für das Schwindmaß ist neben dem verwendeten Metall die Temperatur der Schmelze. Metall, das stark über den eigentlichen Schmelzpunkt erhitzt wurde, wird sich nach dem Einfüllen in die Form mehr zusammenziehen als jenes, dessen Temperatur nur knapp über dem Schmelzpunkt liegt. Daneben hat aber auch die geometrische Form des Gussstücks und das Material der Form einen Einfluss. Flache Objekte schwinden weniger als runde, da bei ersteren die erstarrte Außenfläche keinen Druck auf das noch flüssige Metall ausüben kann. Besteht die Negativform aus einem eher weichen Material, wie zum Beispiel Sand, dann hat das einen positiven Effekt auf das Schwindmaß, der Guss wird also größer ausfallen. Dies liegt darin begründet, dass sich bereits beim Eingießen des flüssigen Metalls die Form durch den Flüssigkeitsdruck etwas vergrößert. Lehmformen schwinden dagegen bereits beim Trocknen¹³. Um all diese Faktoren berücksichtigen zu können, bedurfte es einer fundierten Ausbildung und viel Erfahrung.

3.3 Die verschiedenen Gussformen

Für die Herstellung von metallenen Objekten in der spanlosen Bearbeitungsmethode des Gießens ist es nötig, zuerst eine Negativform für den Guss zu schaffen. Diese muss diversen Anforderungen genügen: Sie muss mindestens einem Guss standhalten, das heißt, sie muss dem durch das Gießmaterial auf die Form ausgeübten Flüssigkeitsdruck widerstehen. Die-

¹⁰MEYER (1961) S. 27 und VOLK (1989) S. 1492

¹¹STAFSKI (1971) S. 230f.

¹²KAMMEL (1997) S. 12f.

¹³UHLENHUTH (1912) S. 110

ser Druck wirkt immer senkrecht auf die jeweilige Fläche. Die Form sollte einen schlechten Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten haben, damit das Material möglichst langsam und gleichmäßig abkühlt. Lehm und Sand erfüllen diese Bedingungen bereits sehr gut. Durch Untermischen von Kohlestaub kann die Wärmeleitfähigkeit noch verringert werden. Die Form darf unter keinen Umständen ihre Gestalt ändern. Weiterhin müssen bei mehrteiligen Formen die Verbindungsstellen dicht halten, damit der an den Fügstellen entstehende Grat möglichst klein bleibt. Außerdem wird vom Formmaterial verlangt, dass es sich nicht mit dem Gussmaterial verbindet und sich problemlos von ihm trennen lässt, es darf also zu keiner Adhäsion zwischen Form und Metall kommen¹⁴. Weiterhin muss die Form so beschaffen sein, dass die beim Guss verdrängte Luft entweichen kann. Nur so ist gewährleistet, dass das Gussmaterial auch alle Stellen erreichen kann. Hierzu sind so genannte Gusspfeifen anzubringen¹⁵.

Im Laufe der jahrtausendealten Geschichte des Gusses haben sich verschiedene Formarten entwickelt. Jede hat Vor- und Nachteile und ist daher für verschiedene Arten von Objekten unterschiedlich gut geeignet. Im Folgenden werden nur solche Formen behandelt, die beim Guss von Metallgrabplatten angewendet wurden. Moderne Formmethoden, zum Beispiel mit elastischen Materialien, finden keine Berücksichtigung. Die hier vorgestellten Beschreibungen halten sich weitgehend an ERSFELD (1982).

3.3.1 Die Lehm- oder Sandform

Die starre Lehm- oder Sandform ist die einfachste und traditionellste Art der Gussform. Hinterschneidungen sind mit solch einer starren Form nicht realisierbar. Für die Herstellung komplizierterer Geometrien werden mehrere Einzelformen benötigt, wobei man darauf achten muss, dass die Einzelteile eine möglichst hohe Passgenauigkeit besitzen, um Fügenähte und Verschiebungen im Guss zu vermeiden. Für die Herstellung der Form ist ein Modell notwendig, welches in der Regel aus Holz besteht. Man nennt diese Art des Gusses deshalb auch indirekten Guss¹⁶.

Die Herd- oder Tiegelform

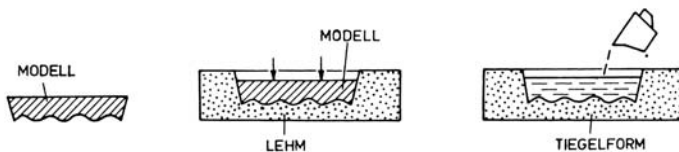


Abbildung 3.1: Arbeitsschritte beim Herd- oder Tiegelguss, aus ERSFELD (1982) S. 11.

Beim Guss mit Herd- oder Tiegelformen wird das hergestellte Positiv in Lehm, in späterer Zeit auch in Sand abgedrückt (Abbildung 3.1). Um ein Anhaften des Formmaterials zu vermeiden, wird das Modell vorher mit Öl eingestrichen¹⁷. Nach dem Trocknen ist die Herd- oder Tiegelform bereits fertig

für den Guss. Die Rückseite wird nicht extra gebildet, sie bleibt offen. Der Nachteil des Verfahrens ist, dass bei nicht exakt horizontal stehenden oder schief eingedrückten

¹⁴UHLENHUTH (1912) S. 117

¹⁵ERSFELD (1982) S. 10

¹⁶WIXOM (1986) S. 75

¹⁷BAUMGÄRTEL (1982) S. 173

Strukturen der Rücken nicht waagrecht ist. Außerdem kann durch Blasenbildung des Metalls die Rückseite aufgeworfen werden. Diese Nachteile der Herd- oder Tiegelform lassen sich durch Verwenden der so genannten verdeckten Form vermeiden (siehe folgenden Abschnitt).

Bei dünnen und flachen Objekten besteht die Gefahr, dass sich das Metall beim Abkühlen aufgrund von Eigenspannungen verzieht oder aufwirft. Diese Verformungen entstehen bei unterschiedlich rascher Abkühlung der Ober- und Unterseite. Man muss daher versuchen, die Abkühlung der Oberseite der der Unterseite anzupassen. Dies kann man zum Beispiel durch Abdecken erreichen; beim Eisenguss wird dazu beispielsweise heißer Sand aufgeschüttet¹⁸.

Die verdeckte Form

Die verdeckte Form ist eine Weiterentwicklung der Herd- oder Tiegelform. In Abbildung 3.2 ist das Prinzip des Gusses grafisch dargestellt. Der Unterschied zur Herd- und Tiegelform besteht darin, dass bei der verdeckten Form die Rückseite zusätzlich entweder mit einer Stein- oder Lehmplatte abgedeckt wird. Um die Bildung von Blasen im Material zu vermeiden, wird die Form beim Guss entweder leicht an- oder ganz aufgestellt. Dadurch liegt der Materialeinguss höher und die Luft kann nach oben entweichen. Idealerweise werden in die Form zusätzlich nach oben offene Luftkanäle – auch Gusspfeifen genannt

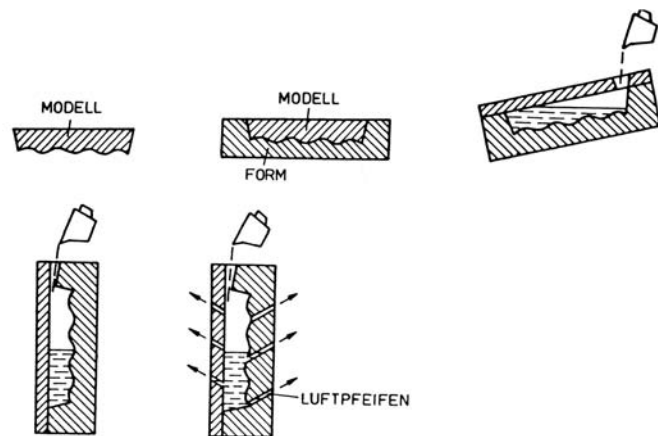


Abbildung 3.2: Prinzip des Gusses mit verdeckter Form, aus ERSFELD (1982) S. 18.

– angelegt. Diese sind besonders an den Stellen nötig, an denen das einfließende Material die sich in der Form befindliche Luft komprimiert. Da in die Gusspfeifen beim Gießen auch Gussmaterial einfließt, müssen diese danach entfernt und die Oberflächen entsprechend angepasst werden.

Die Position des Eingusses und die Geschwindigkeit, mit der das flüssige Metall in die Form fließt, ist von entscheidender Bedeutung. An der Stelle, an der das Material einfließt, werden sich Luftblasen bilden, die nicht mehr vollständig aus dem Gussmaterial entweichen können; deshalb werden im Material am Einfüllort unweigerlich Fehler auftreten. Auch so genannte *Lunker*¹⁹ können die Qualität vor allem im Bereich des Eingusses schmälern. Aus diesem Grund muss die Platzierung der Eingussstelle wohl überlegt sein. Ein kegel- oder trichterförmiges Materialreservoir vor dem eigentlichen Einlauf in die Gussform gewährleistet einen gleichmäßigen Materialeinfluss in die Form und erhöht zusätzlich den

¹⁸UHLENHUTH (1912) S. 113f.

¹⁹*Lunker* sind Hohlräume im gegossenen Material, die wegen der Volumenabnahme beim Erstarren der Schmelze auftreten.

Druck auf das geschmolzene Metall, drückt dieses besser in die Details der Form und erhöht die Wiedergabeschärfe. Zusätzlich dient das Reservoir als Sammelbecken für Luftblasen und Schlacken. Der Übergang vom Reservoir zur eigentlichen Form sollte möglichst so angelegt sein, dass das Metall an der Wandung entlang in die Form fließt.

Die Schalen- oder Klappform

Die nächste Entwicklungsstufe der starren Form ist die Schalen- oder Klappform (Abbildung 3.3). Mit dieser Methode lassen sich nun auch vollplastische Objekte herstellen. Dazu wird in der zweiten Formenhälfte eine Vertiefung, zum Beispiel ein Relief oder ähnliches eingebracht. Die beiden Hälften werden mittels Schließern in Form von Zapfen und Löchern fixiert. Durch diesen technologischen Fortschritt können jetzt auch Geometrien mit Aussparungen und Löchern hergestellt werden, wie es beispielsweise bei einem Torus der Fall ist. Hierzu bedient man sich eines mit Halteklammern fixierten Kerns aus Lehm, Stein oder Metall. Die Halterungen sind in der Regel wiederverwendbar, was bei der Produktion von größeren Stückzahlen von Bedeutung ist.

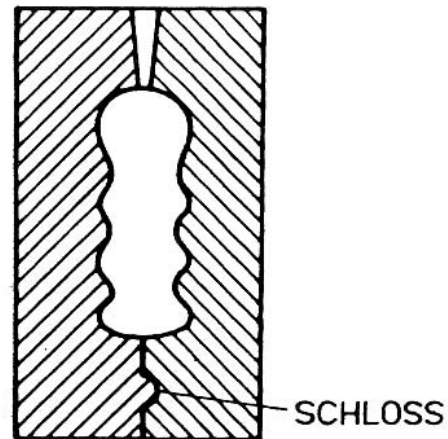


Abbildung 3.3: Prinzip der Schalen- oder Klappform, ERSFELD (1982) S. 22.

Die Keil- oder Stützform

Weiterentwicklungen der Schalen- oder Klappform sind die Keil- oder Stützformen. Hierbei besteht die Form nun aus einer ganzen Reihe unterschiedlicher Einzelteile, die mit Schließern zusammen gehalten werden. Damit diese beim Zusammenbau fixiert sind, werden die einzelnen Teile in Keilform hergestellt. Mit dieser Technik ist es nun auch möglich, komplexe geometrische Figuren herzustellen. Da bei größeren Objekten der Flüssigkeitsdruck sehr groß werden kann, werden die Formen in Gruben versenkt und mit Sand verfüllt. Dadurch kann ein Auseinanderdriften der einzelnen Formteile vermieden werden. Im Mittelalter wurden mit dieser Technik vor allem Glocken und Bildwerke angefertigt. Beim Glockenguss ist das Einbetten der Form auch heute noch Stand der Technik.

Alle Lehm- und fetten Sandformen müssen vor dem Guss unbedingt getrocknet werden. Wasser in einem noch feuchten Lehm oder Sand würde beim Guss sofort verdampfen. Dies könnte zu ungewollten Störungen im Guss führen. Um sicher zu gehen, dass die Form auch wirklich kein Wasser mehr enthält, empfiehlt man, diese zu brennen²⁰.

3.3.2 Das Wachsausschmelzverfahren

Beim Wachsausschmelzverfahren wird bei der Herstellung der Form Wachs benutzt. Man unterscheidet bei diesem Verfahren drei Gruppen: die verlorene Form, das Verfahren mit

²⁰UHLENHUTH (1912) S. 115

neuem Kern und den Verbundguss. Da in allen Fällen immer ein Wachsmo­dell als Ausgangsbasis für die endgültige Gussform dient, nennt man diese Gussart auch *direkten Guss*²¹.

Die Verlorene Form

Die Technik des Wachs­ausschmelzverfahrens lässt sich in Ägypten bis ins zweite Jahrtausend vor Christus zurückverfolgen. In der Nachfolge nutzten vor allem die Griechen diese Methode. Nach dem Niedergang des römischen Reiches geriet die Technik weitgehend in Vergessenheit. Erst im 11. Jahrhundert entstanden wieder großartige Plastiken mit der Methode des Wachs­ausschmelzverfahrens. Zu nennen seien hier beispielsweise die 1015 gegossenen Türflügel des Doms zu Hildesheim²² oder der um 1166 entstandene Braunschweiger Löwe²³. Einen neuen Höhepunkt erlebte das Wachs­ausschmelzverfahren in Italien des 15. und 16. Jahrhunderts, wo monumentale Kunstwerke, unter anderem von Donato di Niccolò di Betto Bardi, genannt Donatello, Andrea Briosco, genannt Riccio, und Benvenuto Cellini mit Hilfe dieser Technik hergestellt wurden. Von dort fand die technologische Kunstfertigkeit um 1500 auch wieder breite Anerkennung in Deutschland²⁴. Einer der ersten Anwender war wohl Peter Vischer der Jüngere (1487-1528). Dieser schuf nach einer Italienreise, welche sich zeitlich nicht genau fassen lässt, hervorragende Wachs­ausschmelzarbeiten²⁵. Als ein Werk von besonderem Rang, an dem Peter Vischer der Jüngere wesentlich beteiligt war, sei das Sebaldusgrabmal aus der Ev.-luth. Stadtpfarrkirche St. Sebald in Nürnberg genannt.

Cellini berichtet in seinem Werk „*I trattati dell' oreficeria e della scultura*“ von zwei unterschiedlichen Wachs­verfahren²⁶:

Beim Ersten beginnt man damit, ein Tonmodell in Originalgröße zu erstellen, das anschließend gebrannt wird. Dabei verdunstet das im Ton enthaltene Wasser und die Dimension des Modells reduziert sich um etwa die Dicke eines Fingers. Auf den getrockneten Kern wird anschließend eine Schicht aus Wachs aufgebracht, sodass das Modell der erwünschten Größe entspricht. Die Oberfläche wird dabei auf das Genaueste modelliert, da sie die spätere Metalloberfläche bildet. Die Wachs­schicht soll daraufhin in drei Durchgängen mit messerrückendicken Schichten aus einem Gemenge aus dem zerstoßenen und gebrannten Mark von Widderhörnern, einer Hälfte Tripel²⁷ und einem Viertel Eisenhammerschlag²⁸, vermischt mit Ochsen- und Pferdemit bestrichen werden. Umgeben wird das Ganze mit mehreren fingerdicken Lagen aus *magerem* Ton²⁹, in den nach Cellini Scherwolle zur Verhinderung von Rissbildung gegeben wird. Man ließ das Gemenge, das auch Formsand oder

²¹WIXOM (1986) S. 75

²²LÜER und CREUTZ (1904) S. 19-25

²³DRESCHER (1985) S. 291ff.

²⁴ERSFELD (1982) S. 37 und STAFSKI (1962) S. 16

²⁵HAUSCHKE (2006) S. 26 und STAFSKI (1962) S. 14

²⁶Die beiden Verfahren werden entsprechend der Ausgabe CELLINI und BREPOHL (2005) S. 167 bis 183 zusammengefasst wiedergegen.

²⁷Bei Trip(p)el handelt es sich um gelblichgraues bis braunes Gesteinsmehl. Es besteht vor allem aus den kiesel­säurehaltigen Schalen von fossilen Kieselalgen (Diatomeen). Das Material stammte ursprünglich aus Tripolis, daher der Name, BRACHERT (2001) Stichwort: Trippel.

²⁸Unter *Hammerschlag*, auch *Zunder* genannt, versteht man Eisen(II)(III)-oxid in unreiner Form, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Eisenoxide.

²⁹Als *mager* werden solche Tonarten genannt, deren Sandanteil gering ist und die somit die Konsistenz von magerem Quark haben, also krümmelig und fettarm sind. Im Gegensatz hierzu enthält *fetter* Ton weniger Sand und hat daher die Beschaffenheit von streichfähigem Quark, CELLINI und BREPOHL (2005) S. 169.

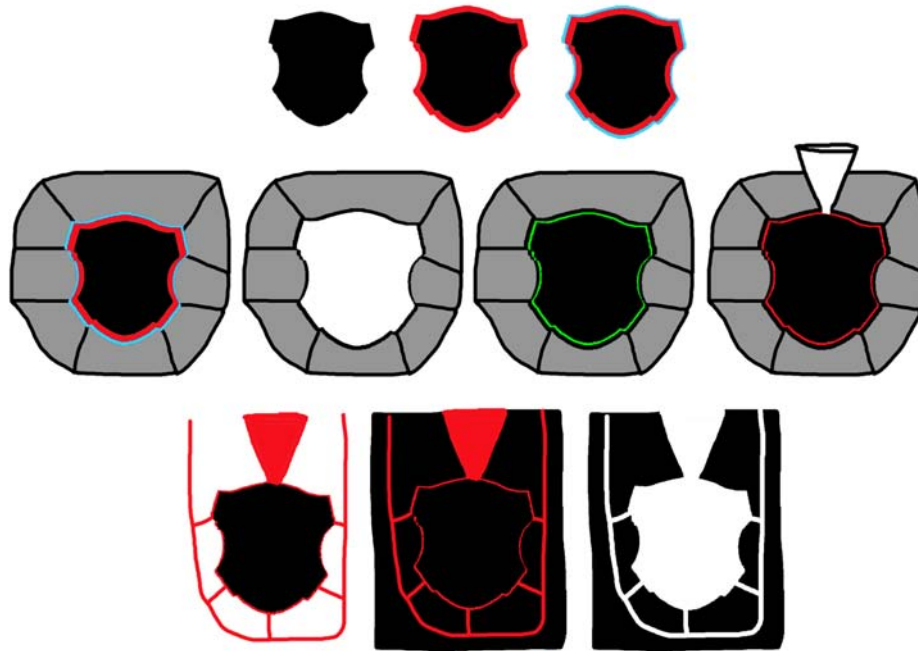


Abbildung 3.4: Arbeitsschritte des Wachsaußschmelzverfahrens mit neuem Kern nach Cellini. In schwarzer Farbe ist Ton, in roter Wachs, in blauer Stanniol, in grauer Gips und in grüner die Lasagne dargestellt.

Formerde genannte wurde, vor dem Verarbeiten mindestens vier Monate ruhen. Dabei verrotteten die organischen Substanzen und es entstand eine Masse mit ausgezeichneten Reproduktionseigenschaften. Die weiteren Schritte sind identisch mit dem folgenden Verfahren.

Der Nachteil bei der dargestellten Vorgehensweise ist, dass das eigentliche Tonmodell nach dem Guss nicht mehr zur Verfügung steht. Dies hat gleich mehrere Auswirkungen: Bei einem Fehlguss muss ein komplett neues Modell erschaffen werden und das Originalmodell fehlt als Vorlage für die Nachbearbeitung, was das manuelle Herausarbeiten von Details ungleich schwieriger macht.

Verfahren mit neuem Kern

Aus den genannten Gründen haben die Handwerker eine Methode entwickelt, mittels der sie das originale Tonmodell auch nach dem Guss noch benutzen konnten (Abbildung 3.4). Hierzu wird laut Cellini das getrocknete Modell mit einer Mischung aus Terpentinöl und Wachs eingestrichen. Mit einem Kleister aus Mehlstaub werden anschließend dünne *Stanniolblätter*³⁰ auf der Oberfläche angebracht. Im nächsten Schritt wird die Tonfigur mit Gips ummantelt. Um auch Unter- und Hinterschneidungen erfassen zu können, wird er hierzu in kleine Teilstücke aufgebracht, sodass man diese später separat wieder abnehmen kann. Dabei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Teile gut aneinander liegen und keine Hohlräume entstehen. In die Einzelteile werden auf der Rückseite zusätzlich noch eiserne

³⁰Das Wort *Stanniol* ist eine Neuschöpfung aus dem 15. Jahrhundert und geht auf die lateinischen Worten *stagnum* und *stannum* zurück, welche *Mischung aus Silber und Blei* bedeuten, BRACHERT (2001) S. 238 und KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Stanniol.

Ösen angebracht. Bei großen Flächen ohne Hinterschneidungen ist solches Stückwerk nicht notwendig, da die gesamte bearbeitete Fläche, einschließlich der angepassten kleinteiligen Gipsstücke – nachdem alles vorher mit Olivenöl eingestrichen wurde – zusätzlich mit einem zweifingerdicken Gipsmantel überzogen wird. Die Ösen im Stückwerk haben die Funktion, die Einzelstücke im Gipsmantel zu fixieren. Hierzu wird durch die Ösen ein Faden gezogen, der auch durch den Gips geht. Mit einem Holzstück wird schließlich eine Spannung zwischen Gipsmantel und -stück aufgebaut. Der Gipsmantel sollte je nach Größe des Objektes maximal eine Hälfte bis ein Viertel der Figur bedecken. Ist der Gips gut durchgetrocknet, werden die mit Holz fixierten Fäden gelöst und das Tonmodell Stück für Stück befreit. Auf diese Weise hat man eine Negativform des Originals erstellt, die wieder zusammengefügt und innenseitig mit Speck bestrichen wird. In dem nun folgenden, *Lasagne* genannten Arbeitsschritt wird auf die Innenseite eine etwas mehr als messerdicke Schicht aus Lehm und Wachs oder Lehm und Teig aufgebracht. Nun kann man daran gehen, einen neuen, mit Eisen armierten Kern aus dem mit Scherwolle vermischten Ton herzustellen. Passt dieser genau in die Gipsform und berührt dort die *Lasagne*, wird die neue Form gebrannt. Die *Lasagne* kann nun entfernt werden. Die Form wird erneut mit Speck eingerieben und anschließend um den neuen Tonkern fixiert. Anschließend werden Einguss- und Luftlöcher angebracht und der Hohlraum zwischen Gipsmantel und Ton- und Eisenkern mit einer ausreichenden Menge an Wachs verfüllt. Nach dem Auskühlen des Wachses wird der Gipsmantel vorsichtig entfernt. Das Modell kann jetzt noch einmal überarbeitet werden. Gusskanäle und Luftabzüge sind im gleichen Material anzulegen. Danach wird das Ganze mit mehreren Lagen aus Ton, dem jeweils genug Zeit zum Trocknen gegeben wird, umhüllt. In einem anschließendem Brennvorgang wird das Wachs ausgeschmolzen. Der so entstandenen Hohlraum entspricht in seiner Dimension genau dem des Wachses. Alle Einzelheiten der Darstellung sind als Negativ detailgenau im Ton wiedergegeben. Die Form ist fertig für den Guss.

Der Verbundguss

Der Verbundguss wird hauptsächlich dazu benutzt, um bereits bestehende Gussgegenstände zu ergänzen, so etwa einen Griff an eine Messerklinge zu gießen oder um Defekte Stellen zu reparieren. Dazu wird an das bereits bestehende Objekt mit Wachs die gewünschte Form modelliert und diese anschließend mit Lehm umschlossen. Die weiteren Arbeitsschritte entsprechen denen des Wachsausschmelzverfahren mit der verlorenen Form.

4 Das Legieren und Gießen der Metalle

4.1 Das Legieren von Kupfer

Das Legieren, also Zusammenschmelzen, von Kupfer mit Zink oder Zinn bringt mehrere Vorteile:

Der Schmelzpunkt von reinem Kupfer liegt bei 1083°C. Diese Temperatur konnte lange Zeit mit den einfachen Schmelzöfen nicht erreicht werden. Die Schmelztemperatur von Kupferlegierungen liegt dagegen, je nach Legierungstyp, deutlich darunter (siehe Kapitel 4.3).

Reines Kupfer ist nur schlecht gießbar, da es nach Überschreitung des Schmelzpunktes eine geringe Viskosität besitzt, also sehr dickflüssig wird. Aufgrund der zähen Eigenschaften weisen Kupfergüsse keinen hohen Detailgrad auf, da das flüssige Kupfer nicht in der Lage ist, in die feinen Konturen einer Gussform zu fließen. Fügt man aber bereits ein Prozent Zink hinzu, so eignet sich diese Legierung sehr gut zum Gießen¹. Der Grund für die Zähigkeit flüssigen Kupfers ist die Aufnahme von Sauerstoff und die dadurch geförderte Bildung von Kupferoxid. Gibt man ein Element mit einer höheren Sauerstoffaffinität hinzu, beispielsweise Zink, so wird der Sauerstoff gebunden und das entsprechende Oxid entsteht, das in der Schmelze nach oben steigt und dort eine Schlacke bildet, welche mit einfachen Mitteln entfernt werden kann. Auf diese Weise wird die flüssige Kupferlegierung vom Sauerstoff gereinigt und dünnflüssiger². Der Vorgang wird *Deoxidation* genannt und heute durch die gezielte Zugabe von Phosphor zur Kupferschmelze erreicht³.

Weiterhin können Güsse aus reinem Kupfer aufgrund des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs sehr blasenreich werden⁴. Dies mindert die Qualität des Gussstücks mitunter drastisch⁵ (siehe Kapitel 4.4.3 und Abbildung 17.8). Durch eine Deoxidation mit einem geeigneten Element kann das Problem aber umgangen werden.

Das Beimengen von diversen Zusatzstoffen ermöglicht es, die Eigenschaften der Legierung, wie Farbe oder Härte, gezielt zu manipulieren (Kapitel 4.3.3 und 4.3.4).

4.2 Die Herstellung von Kupferlegierungen

Messing- und Bronzelegierungen wurden nicht nur von Rotschmieden hergestellt. Man bezog die Legierung auch direkt über einen Händler oder, wie in Nürnberg nachgewiesen, direkt von den städtischen Schmelzhütten, in denen man aber offenbar nicht immer fertige Bronzelegierung kaufen konnte. Aus den Unterlagen des Nürnberger Ulrich Glockengießer

¹UHLENHUTH (1912) S. 119

²MARKL (1968) S. 672

³HASSE (2001) S.233

⁴UHLENHUTH (1912) S. 119

⁵SCHUMANN und OETTEL (2005) S. 485

Tabelle 4.1: Preise für Rohstoffe in Nürnberg um 1500/12, aus HACHENBERG (2006) S. 13.

Rohstoff	Gulden pro Zentner
Garkupfer	4-5
Kupferschrott	4
Stücmessing (Großabnehmer) (Kleinkunden)	5
	6
Messingschrott	5
Zinn	12 - 15
Bronze (für Glocken mit 20 % Sn)	9,5
Blei	2 - 2,2

– nomen est omen – aus der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts geht hervor, dass er Kupfer direkt aus der städtischen Schmelzhütte bezog, das benötigte Zinn aber in Sachsen einkaufte⁶. Untersuchungen an einer Reihe von Messinglegierungen aus Nürnberg, darunter Leuchter, Grabplatten usw., zeigten, dass die Legierung von vielen verschiedenen Produkten sehr ähnlich gewesen ist. Die Materialzusammensetzung hat sich sogar in gleicher Weise im Lauf der Jahre verändert⁷. Es war nicht nur möglich, einen in Teilen auf einem im Mittelmeer gesunkenen Schiff gefundenen Messingleuchter einem Meister aus dem Nürnberger Raum zuzuschreiben: Durch die kontinuierliche Veränderung der Legierungszusammensetzung konnte man den Leuchter sogar zeitlich eingrenzen⁸. Die Übereinstimmung der Messinglegierungen von verschiedenen Gegenständen lässt den Schluss zu, dass man in der Nürnberger Schmelzhütte zumindest Stücmessing direkt beziehen konnte. Bestätigt wird diese These durch das Inventar der Nürnbergerin Katharina Amman aus dem Jahre 1529. In diesem ergeben sich keinerlei Anzeichen dafür, dass ihr verstorbener Mann – vermutlich ein Leuchtermacher – selbst Messing in seiner Werkstatt hergestellt hätte. Vielmehr hat er fertiges Stücmessing oder ältere Stücke eingeschmolzen. Das Recht zum Schmelzen von Messing hatten in Nürnberg die Messingbrenner, die Rotschmiede und die Beckenschläger⁹.

Die Gießer gaben zur Herstellung der Legierung nur die Elemente Kupfer, Zink, Zinn und Blei hinzu. Andere Elemente, die in geringen Spuren enthalten sind, wie Eisen, Gold, Silber, Nickel usw., sind als Verunreinigungen der Rohstoffe oder über Schrott hinein gelangt. Einen Einblick in die Rohstoffpreise um die Zeit zwischen 1500 und 1512 in Nürnberg gibt Tabelle 4.1.

4.2.1 Messinglegierungen

Die Messingherstellung beschreibt Theophilus im 12. Jahrhundert wie folgt:

„Wenn die [...] [Tiegel] rotglühend sind, nimm Galmei [...] zusammen mit Kohle fein zerrieben, und fülle (davon) die einzelnen Tiegel bis zu ungefähr einem Sechstel, fülle mit dem oben genannten Kupfer ganz auf und bedecke (dies) mit Kohle. [...] Ist aber das Kupfer gänzlich geschmolzen, [...] fülle wiederum in alle, wie vorher Galmei nach, gib

⁶MEYER (1961) S. 22

⁷RIEDERER (1993) S. 65

⁸RIEDERER (1993) S. 70

⁹HACHENBERG (2006) S. 11

Kupfer zu und bedecke (die Tiegel) mit Kohlen.

Wenn es erneut gänzlich geschmolzen ist, rühre wiederum sehr sorgfältig um, nimm mit der Zange einen (Tiegel) heraus, gieße das Ganze in Furchen, [...] und bewahre es auf, bist du es benötigst. Diese Legierung heißt Messing“¹⁰.

Weiter unterscheidet Theophilus zwischen Guss- oder Gelbmessing, das maximal 3 % Blei enthält und für zahlreiche Gussarbeiten geeignet ist, und bleifreiem Edelmessing, welches zur Herstellung von Drähten oder Blechen benutzt wurde¹¹.

Biringuccio beschreibt im 16. Jahrhundert das Messing als ein „*künstlich gelb gefärbtes Kupfer*“¹². Die Herstellung erfolgte zur Zeit Biringuccios noch ganz ähnlich wie bei Theophilus: In einen Tiegel, der etwa 50 bis 60 Pfund Metall fasste, gab man 25 Pfund an Rohkupfer und füllte den Rest mit pulvrigem, gelbem Galmei auf. Komplettiert wurde das Ganze durch eine Schicht aus Glaspulver. Nach 24 Stunden im Messingschmelzofen wurde aus dem ehemals roten Kupfer goldgelbes Messing.

Bei der Herstellung von Messing laufen eine Reihe chemischer Prozesse ab, die kurz skizziert seien:

Ab einer Temperatur von 150°C zerfällt das gereinigte Zinkcarbonat (Galmei) in Zinkoxid und Kohlendioxid:



Das Zinkoxid wird bei 1050°C mit Hilfe von Kohle zu Zink reduziert:



Weil Zink bereits bei 907°C in den gasförmigen Zustand übergeht, verdampft es sofort. Im Gegensatz zu anderen Metallen, wie Blei oder Kupfer, liegt es bei der Reduktionstemperatur also nicht flüssig sondern dampfförmig vor. Kann der Zugang von Luft zum Zinkdampf nicht unterbunden werden, oxidiert das dampfförmige Zink sofort wieder zu Zinkoxid. Um dennoch eine Messinglegierung herstellen zu können, setzt man dem Zinkerz Kupfermetall zu. Wird das Zink nun dampfförmig, so bindet es sich sofort an das Kupfer und die Oxidation mit der Luft wird unterbunden¹³.

Die Galmei-Methode der Messingherstellung hat zwei Einschränkungen: Bis ins 15. Jahrhundert lag der maximale Zinkgehalt im Messing aufgrund der begrenzten Reinheit der Rohstoffe bei 28 %. Danach betrug er bis zur Entdeckung des metallischen Zinks (1657) maximal 30 %. Versuche und Berechnungen haben gezeigt, dass die Ursachen hierfür thermodynamischer Natur sind. Mit dem Galmei-Verfahren können daher keine höheren Zinkgehalte als ca. 30 % erreicht werden¹⁴. Erst durch die Verwendung von metallischem Zink wurde es möglich, auch Kupferlegierungen mit höheren Zinkgehalten herzustellen. Ein weiteres Problem ist die Reinheit der auf dieser Weise hergestellten Messinglegierungen. Alle im Erz enthaltenen Eisenerze können zu metallischem Eisen reduziert und somit im Messing gelöst werden¹⁵.

¹⁰PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 176

¹¹PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 193

¹²BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 80

¹³WERNER (1977) S. 155f.

¹⁴WERNER (1977) S. 162. Neuere Schmelzversuche nach dem historischen Verfahren deuten an, dass mit dieser Methode durchaus auch höhere Zinkkonzentrationen als 30 % möglich seien (mündlicher Hinweis von K. Hachenberg am 18.12.2007). Die Ergebnisse zu den Versuchen sind noch nicht publiziert.

¹⁵CRADDOCK (1987) S. 227 f.

Das Messing wurde zur Weiterverarbeitung geschlagen, gefeilt, gegossen, gedreht oder gehämmert. Auf diese Weise entstanden falsches Blattgold, Schnürsenkelzwingen, Nähringe, Schnallen, Schellen, Löffel, Becken, Messingleuchter und andere Dinge¹⁶.

Als große mittelalterliche Messingzentren galten vor allem die Gebiete an der Maas, insbesondere die Stadt Dinant, sowie Hildesheim, Magdeburg und Goslar. Ab 1450 ist auch in Aachen eine bedeutende Messingmanufaktur nachweisbar. In Nürnberg wurde Messing spätestens seit Beginn des 14. Jahrhunderts produziert. Die exakten Anfänge sind allerdings nicht zu belegen. Zu dem Kreis der Messinghersteller und -verarbeiter gesellten sich im Laufe der Jahrhunderte Orte wie Braunschweig, Köln, Lübeck, Frankfurt, Magdeburg, Augsburg, Bremen, Breslau, Königsberg und Danzig. Als führend galten aber weiterhin Aachen und Nürnberg, wobei Aachen vor allem nach Westeuropa und Norddeutschland lieferte, Nürnberg nach Italien und nach Mittel- und Osteuropa. Zwischen den beiden Orten kam es kaum zur Konkurrenz – im Gegenteil, Nürnberg bezog sogar Messingrohlinge aus Aachen¹⁷.

4.2.2 Bronzelegierungen

Die Herstellung von mittelalterlichen Bronzen erfolgt nach Theophilus durch das Zulegieren von einem fünftel Zinn zum Kupfer¹⁸. Eine solche Bronze sei für den Glockenguss geeignet. Nach Biringuccio ist das Zulegieren von Zinn zu Kupfer unerlässlich, um die dem Kupfer eigene „Fettigkeit“ zu nehmen¹⁹. Kennzeichen der Bronze sind laut Biringuccio der helle Glanz und die Sprödigkeit.

Im Mittelalter gab es Bronzen mit verschiedenen Zusammensetzungen. Diese wurden jeweils auf die entsprechende Verwendung hin angepasst. Einem Zentner Kupfer setzte man üblicherweise zwischen acht bis zwölf Pfund Zinn zu. Für den Glockenguss variierte der Zinngehalt allerdings, je nach gewünschtem Klang, zwischen 23 und 26 Pfund Zinn je Zentner Kupfer. Benötigte man Bronzen, die besonders dünnflüssig oder hart werden sollten, wurden Zinngehalte über zwölf Prozent zugegeben. Aus solchen Legierungen wurden unter anderem Bildwerke und Geschütze erstellt²⁰. Zu allen Bronzelegierungen ist in der Regel auch immer Blei zugesetzt worden, teilweise auch nur aus Sparsamkeitsgründen, da Blei billiger war als die anderen Rohstoffe (Tabelle 4.1).

4.3 Hintergrund zu Messing- und Bronzelegierungen

4.3.1 Benennung von Kupferlegierungen

Die Benennung von Objekten aus Kupferlegierungen in der Literatur ist auf den ersten Blick verwirrend. Während viele Kunst- und Kulturwissenschaftler auch heute noch alle Kupferlegierungen pauschal als Bronzen bezeichnen, unterscheiden vor allem Werkstoffkundler

¹⁶BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 81

¹⁷STAHLSCHMIDT (1970) S. 129f.

¹⁸PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 171

¹⁹BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 247

²⁰BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 248 und S. 356

differenzierter und exakter²¹.

Generell sollte zwischen folgenden Kupferlegierungen unterschieden werden²²:

- Eine Legierung aus Kupfer mit maximal 35 % Zink wird **Messing** genannt. Häufig sind auch geringe Spuren Blei – zwischen 1 und 5 % – und Zinn – von 0,5 bis 2 % – enthalten.
- Als **Bronze** wird eine Legierung bezeichnet, in der sich neben Kupfer maximal 30 % Zinn findet; ebenfalls ist sehr oft Blei enthalten, dessen Anteil bis zu 30 % betragen kann. Weiterhin können sich geringe Mengen Zink in solchen Materialzusammensetzungen finden.
- Unter der Bezeichnung **Bleibronze** versammeln sich all die Legierungen, bei denen Blei neben Kupfer das wichtigste Legierungselement ist. Häufig liegt der Zinnanteil bei dieser Gruppe höher als der von Zink, daher stammt auch die Bezeichnung Bleibronze und nicht Bleimessing.
- Sind die Legierungspartner Zinn, Zink und Blei zu etwa gleichen Teilen in der Kupferlegierung enthalten, spricht man von einer **Mehrstofflegierung** oder von einem **Rotguss**.
- Der historisch verwendete Begriff **Rotguss** bezeichnet hingegen keine konkrete Legierung. Im Mittelalter wurden so alle Produkte des Rotgießers genannt. Es kann sich dabei also um alle vorher genannten Legierungen handeln.

Als Bronzen gelten allgemein auch solche Kupferlegierungen, in denen der Zinngehalt höher ist als der von Zink. Zu Messing zählen dann all die Legierungen, bei denen es sich umgekehrt verhält.

Die bisher vorgeschlagene Unterteilung ist für heutige Standards in Wissenschaft und Industrie viel zu ungenau. Aus diesem Grund werden Legierungen dort mit Kurzzeichen spezifiziert. Dabei werden die chemischen Symbole des Grundmaterials und der wichtigsten Legierungselemente angegeben. Um zu verdeutlichen, wie hoch die Konzentration der Legierungsbestandteile ist, wird hinter das Elementsymbol noch die Konzentration in Prozent, allerdings ohne %-Zeichen, mit angegeben. Die Abkürzungen *Ms* für Messing- und *Bz* für Bronzelegierungen sind nicht mehr gebräuchlich und wurden durch CuZn, bzw. CuSn mit den entsprechenden Prozentangaben abgelöst. Die Benennung und Zusammensetzung der Kupferlegierungen ist in mehreren *Deutschen Industrie-Normen* (DIN) definiert. Einige Beispiele sollen die heute gebräuchliche Methode verdeutlichen: CuZn28 bezeichnet eine Messinglegierung mit 72 % Kupfer und 28 % Zink. Unter CuSn8 versteht man eine Legierung mit 92 % Kupfer und 8 % Zinn. Bei Mehrstofflegierungen können selbstverständlich auch mehrere Bestandteile mit angegeben werden. CuSn5Pb1 meint eine Legierung mit 94 % Kupfer, 5 % Zinn und 1 % Blei.

Im Folgenden werden die Materialien nicht mit der heute üblichen Bezeichnung, sondern in der allgemeinen zuvor beschriebenen Fassung benannt; es wird nur zwischen Messing, Bronze, Bleibronze und Mehrstofflegierungen unterschieden.

²¹Der missverständliche Umgang mit den Begriffen Messing und Bronze wurde unter anderem von den Verfassern der großen Allgemeinlexika mitverschuldet. Bis in jüngste Zeit werden Definitionen zu Bronze- und Messinglegierungen gegeben, die nicht einmal in denselben Lexika bei allen Artikeln übereinstimmen, ZAHN (1999) S. 65f. Materialangaben, vor allem in der älteren Literatur, sind deshalb mit Vorsicht zu behandeln.

²²Nach ZAHN (1999) S. 78 f.

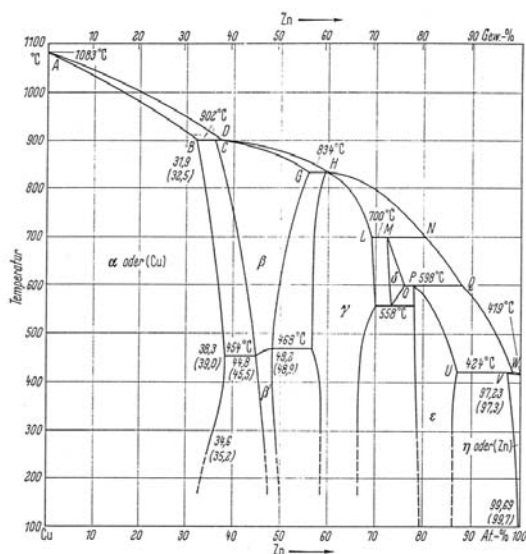


Abbildung 4.1: Kupfer-Zink-Zustandsdiagramm, DIES (1967) S. 255.

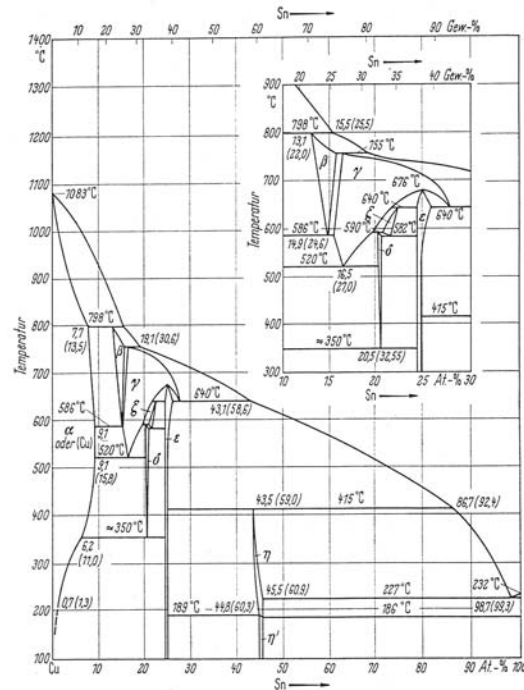


Abbildung 4.2: Kupfer-Zinn-Zustandsdiagramm, DIES (1967) S. 505.

4.3.2 Zustandsdiagramme von Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Legierungen

In Abbildung 4.1 und 4.2 sind die Zustandsdiagramme von Messing und Bronze abgebildet. In einem Zustands- oder Phasendiagramm werden unterschiedliche Existenzbereiche eines Legierungssystems mit jeweils homogenen physikalischen Eigenschaften dargestellt²³. Die Phasenbereiche zeigen an, welcher Zustand bei gegebener Zusammensetzung und Temperatur konstant ist. Auf der Abszisse werden die Konzentrationen der Elemente aufgetragen – in Abbildung 4.1 nimmt beispielsweise Kupfer von rechts nach links ab und Zink im gleichen Maße von links nach rechts zu – und auf der Ordinate die Temperatur. Das Zustandsdiagramm von Messing wird im Folgenden exemplarisch vorgestellt:

Am Schnittpunkt der Ordinaten sind die Schmelzpunkte der reinen Stoffe abzulesen. Demnach besitzt reines Kupfer einen Schmelzpunkt von 1083°C und reines Zink von 419°C. Die oberste Linie ist die Liquiduslinie. Oberhalb davon liegt die Schmelzphase vor, das heißt, alles Material ist flüssig. Unterhalb der Liquiduslinie ist das Zweiphasengebiet. In diesem finden sich neben flüssigem Metall auch die ersten Kristalle. Unterhalb des Zweiphasengebiets, das durch die Soliduslinie charakterisiert wird, ist alles Material fest geworden und es liegen nur noch Mischkristalle vor²⁴.

Kupfer besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur (Abbildung 4.3 links). Wird nun Zink zu Kupfer hinzugegeben, wie es bei Messing der Fall ist, nehmen die Zinkatome in einer regellosen Verteilung die Positionen der Kupferatome ein. Die Anzahl der Zinkatome entspricht dabei dem Mengenverhältnis Kupfer-Zink. Der Bereich mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur ist im Zustandsdiagramm in Abbildung 4.1 als α-Phase

²³RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Phasen

²⁴ILSCHNER (1990) S. 31

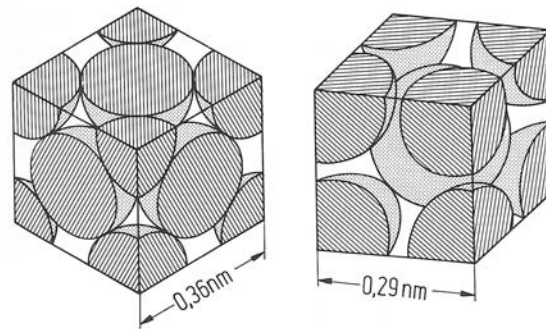


Abbildung 4.3: Links ist eine kubisch-flächenzentrierte und rechts eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur abgebildet, ILSCHNER (1990) S. 45.

bezeichnet. Durch den Austausch von Kupfer durch Zink kommt es im Gitter zu Spannungen, da Zink ein größeres Atomvolumen hat als Kupfer. Diese Spannungen führen unter anderem dazu, dass die Härte der Legierung zunimmt. Wie man an der Ausdehnung des α -Bereichs in Abbildung 4.1 sieht, hat der Einbau von Zink im Kupfergitter aber seine Grenzen. Zink ist in Kupfer also nicht unbegrenzt löslich, wie zum Beispiel Nickel. Ab 39 % Zink tritt neben dem α -Mischkristall ein β -Mischkristall auf. Dieser besitzt eine kubisch-raumzentrierte Struktur (Abbildung 4.3 rechts). Nimmt der Zinkgehalt weiter zu, bilden sich ausschließlich β -Mischkristalle. Die unterschiedlichen Kristallarten eignen sich für verschiedene Bearbeitungsformen. Während α -Kristalle sich gut kalt verformen lassen, sind β -Mischkristalle gut warm verformbar²⁵.

Das Zweiphasendiagramm gilt immer nur für die angegebenen Elemente und für extrem langsame Abkühlgeschwindigkeiten. Befinden sich weitere Elemente in der Legierung, und seien es auch nur Spuren, kann das Diagramm unter Umständen völlig anders aussehen. Ausschlaggebend hierfür ist, ob die Elemente in dem Gitter der Hauptbestandteile untergebracht werden können oder ob sich eine neue Phase bildet. Blei ist beispielsweise im Kupfergitter nicht löslich²⁶ und liegt daher als fein verteilte, erstarrte Tröpfchen in der Messingmatrix vor. Zinn ist hingegen bis zu einem gewissen Prozentsatz in das Messinggefüge zu integrieren und steigert so die Festigkeit der Legierung²⁷. Übersteigt der Zinngehalt allerdings eine Grenze von 2 % Sn bei 67 % Cu, bildet sich eine neue Kristallart²⁸.

Bei endlichen Abkühlgeschwindigkeiten haben die oben vorgestellten Zustandsdiagramme keine Gültigkeit mehr. Bedingt durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit steht nicht genügend Zeit zum Konzentrationsausgleich über Diffusionsprozesse zur Verfügung, wodurch sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Somit können auch keine homogenen Mischkristalle entstehen. Für die Zustandsdiagramme hat das zur Folge, dass die Liquidus- und die Soliduslinien sich verschieben. Für das erstarrende Gefüge bedeutet das beispielsweise, dass Legierungen erst bei niedriger Temperatur vollständig auskristallisieren²⁹.

²⁵ DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1982) S. 11ff.

²⁶ DIES (1967) S. 259 und 610

²⁷ UHLENHUTH (1912) S. 123

²⁸ DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1982) S. 20f.

²⁹ SCHUMANN und OETTEL (2005) S. 472f.

4.3.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften von Messing- und Bronzelegierungen

Die unterschiedliche Zugabe von Zinn oder Zink zu Kupfer beeinflusst stark die Eigenschaften der dabei entstehenden Legierungen. So verändert sich je nach Konzentration des jeweiligen Legierungspartners die optische Beschaffenheit und die Farbe des fertigen Produkts. Die Änderung der Farbigkeit der Messinglegierungen hängt mit der Verteilung des Zink im Kupfer ab. α -Mischkristalle sind gelb, β -Mischkristalle rötlich. Erhöht sich nun der Zinkgehalt in der Legierung, nimmt der Anteil an β -Phasen zu³⁰. Ähnliches lässt sich bei Bronzelegierungen beobachten. In Tabelle 17.2 sind für Messing und Bronze die unterschiedlichen Färbungen bei den jeweiligen Zink- bzw. Zinngehalten zusammengefasst.

Das Legieren von Kupfer mit anderen Elementen hat entscheidenden Einfluss auf die Festigkeit des Produktes. Man unterscheidet generell zwischen zwei Festigkeitsextremen: spröden und duktilen Materialien. Spröde Werkstoffe, wie zum Beispiel Glas oder Keramik, brechen im festen Aggregatzustand bei Kraftereinwirkung ohne sich vorher plastisch zu verformen. Duktile Werkstoffe, wie die meisten Metalle, sind hingegen in bestimmten Grenzen formbar. Die Unterschiede werden im idealisierten Spannungs-Dehnungs-Diagramm deutlich (Abbildung 17.5). Spröde Materialien lassen sich im Zugversuch nur in einem sehr engen Bereich elastisch verformen. Überschreitet man einen legierungsspezifischen Grenzwert, brechen sie spröde. Anders reagieren duktile Werkstoffe. Auch diese verhalten sich zuerst elastisch, erkennbar an der Geraden im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Ab einem gewissen Wert aber verformen sie sich plastisch irreversibel, ohne sofort zu brechen. Wie genau dieser plastische Bereich aussieht, ist materialspezifisch. Duktile Materialien können in der Regel vor dem Bruch mehr Energie aufnehmen als spröde. Die mechanischen Eigenschaften von Kupferlegierungen sind deshalb von Interesse, da sowohl Messing-, als auch Bronzelegierungen mit Zinkgehalten, ab etwa 48 %, bzw. Zinngehalt, über 10 %, spröder werden³¹. Spröde Legierungen lassen sich nach dem Guss aber kaum noch nachbearbeiten.

4.3.4 Einfluss der Legierungspartner und der Verunreinigungen

Weil die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kupferlegierungen niemals frei von Verunreinigungen waren und es bis heute nicht sind, ist es wichtig, den Einfluss einiger (ungewollter) Elemente auf das Legierungssystem zu kennen. Die nachfolgende Auflistung beinhaltet vor allem die Elemente, die bei den Analysen mit der Methode der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelt wurden. Hinter dem kursiven Elementnamen ist in runden Klammern das chemische Kurzsymbol angegeben.

Beimengungen aus *Antimon* (Sb), die eine gewisse legierungsabhängige Konzentration überschreiten, führen zur Porenbildung. In zinnfreien Legierungen und in Messing liegt diese Grenze bei 0,1 %. Bis zu 0,25 % Sb sind in Zinnbronzen und im Rotguss geduldet und sogar bis zu 0,5 % Sb in Zinn-Bleibronzen³². Messinglegierungen mit 70 % Kupfer und einem Antimongehalt von 0,015 % neigen zur Versprödung³³.

Der Gehalt an *Arsen* (As) sollte nicht größer als 0,3 % sein. Idealerweise liegt er zwischen

³⁰DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1956) S.68

³¹DIES (1967) S. 255, KOESLING (1999) S.174

³²BRUNHUBER (1959) S. 96f.

³³DIES (1967) S. 259

0,1 und 0,15 %. Andernfalls kann eine arsenbedingte Porenbildung im fertigen Gussstück nicht ausgeschlossen werden³⁴.

Bismut (Bi) zählt zu den schädlichsten Beimengungen in Kupfer und Kupferlegierungen. Da Bismut, ähnlich wie Blei, in Kupfer unlöslich ist, setzt es sich bevorzugt an den Korngrenzen ab und schwächt diese. Die Schwächung wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass das Volumen von Bismut beim Erkalten zunimmt. Der Bismutgehalt sollte daher 0,005 % nicht überschreiten³⁵.

Blei (Pb) ist in Kupfer unlöslich. Ebenso wie Bismut kann es nicht in die Kupfermatrix oder Cu-Legierungen eingebaut werden und lagert sich bevorzugt an den Korngrenzen der Kupferphasen ab. Bedingt durch den niedrigen Schmelzpunkt von Blei von 327°C werden herstellungsbedingt auftretende Lunker durch das zuletzt erstarrende Blei aufgefüllt. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine langsame Abkühlgeschwindigkeit³⁶.

Der Einfluss von *Eisen* (Fe) muss differenziert betrachtet werden. In Legierungen, die sowohl Zink als auch Eisen enthalten, können sich bei einer Eisenkonzentration von mehr als 0,4 % intermetallische Eisen-Zink-Phasen bilden. Diese Phasen sind verantwortlich für eine unerwünschte Materialversprödung. In Messing und Zinn-Messinglegierungen liegt die gefährliche Eisenkonzentration hingegen bei 1 %³⁷.

Das Element *Nickel* (Ni) hat auf Kupferlegierungen eine positive, da festigkeitssteigernde Wirkung³⁸.

Kupfer hat eine große Affinität zu *Schwefel* (S). Es kann entweder über die Verbrennungsgase oder aber über die Legierungselemente selbst in die Schmelze geraten. Vor allem mineralische Kohle hat einen relativ großen Schwefelanteil. Aus diesem Grund verzichtete man lange Zeit auf mineralische Kohle als Brenngut. Aber auch über nur unzureichend gereinigte, sulfidische Kupferminerale gelangt Schwefel in die Schmelze. Es verbindet sich dort mit Kupfer zu Kupfersulfid, welches beim Abkühlen zu Schwefeldioxidgas reagiert. Kann das SO₂ die Legierung nicht verlassen, bildet es unerwünschte Poren im Metallgefüge³⁹.

Die Edelmetalle *Silber* (Ag) und *Gold* (Au) stehen im Periodensystem der Elemente in der elften Hauptgruppe direkt unter Kupfer. Somit haben alle drei ähnliche chemische Eigenschaften. Dies ist der Grund dafür, dass sich sowohl Gold, als auch Silber in der Kupfermatrix vollständig lösen lässt. Die Elemente bilden in jeder Konzentration einen Mischkristall⁴⁰. Silber- und Goldverunreinigungen beeinflussen eine Kupferlegierung daher kaum.

4.4 Der Guss

Nachdem der Rotschmied die benötigten Rohmaterialien beschafft und die Form angefertigt hatte, konnte er mit den Vorbereitungen zum Guss beginnen. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Arbeitsschritte erläutert, die dafür notwendig sind.

³⁴BRUNHUBER (1959) S. 97

³⁵DIES (1967) S. 157f. und BRUNHUBER (1959) S. 100

³⁶BRUNHUBER (1959) S. 97f.

³⁷BRUNHUBER (1959) S. 98

³⁸BRUNHUBER (1959) S. 99

³⁹BRUNHUBER (1959) S. 99f.

⁴⁰DIES (1967) S. 191ff. und 206ff.

4.4.1 Vorbereitungen zum Guss

Der Gießer stellte seine Form in unmittelbarer Nähe des Ofens auf, schließlich hätte eine allzu große Distanz automatisch dazu geführt, dass das flüssige Metall zu stark abgekühlt wäre. Der Transport der flüssigen Schmelze zu den Formen erfolgte entweder manuell durch Tiegel oder aber sie gelangte über extra dafür angelegte Rinnen im Boden direkt von den Öfen zu den Formen.

Um das Anhaften von Metall am Formmaterial zu verhindern, wurden Lehmformen vor dem Guss noch mit Leim und Asche, Sandformen mit Kohlestaub versehen. Die Formen wurden vor dem Guss in der Regel erwärmt, damit der Temperaturunterschied für das einfließende Metall nicht zu groß war und das Metall langsamer abkühlen und erstarren konnte⁴¹.

4.4.2 Die verschiedenen Öfen zum Schmelzen des Metalls

Die Rohmaterialien wurden meist zusammen mit bis zu einem Drittel Schrott in der Werkstatt des Rotschmieds eingeschmolzen. Beim Schrott handelte es sich um nicht mehr benötigte oder dem Zeitgeschmack nicht mehr entsprechende Objekte. Auch fehlerhafte Güsse zählten dazu.

Als Öfen dienten im Mittelalter zuerst wohl noch einfache Tiegel-Schmelzöfen. Die einfachste Form dieses Ofens bestand aus einem feuerfesten Lehmtiegel, der durch ein Korbgeflecht oder eine Tonne zusammengehalten wurde. Das Brenngut wurde zusammen mit den zu schmelzenden Rohstoffen schichtweise, ähnlich wie bei den späteren Schachtöfen, eingelagert. An der Seite befand sich ein Abstich, um das flüssige Metall ausfließen zu lassen. Um größere Mengen an Metall gleichzeitig schmelzen zu können, wurden um das Jahr 1500 die so genannten Flammöfen entwickelt. Bei diesen wurde die Hitze nicht im Tiegel, sondern in einer extra Brennkammer darunter erzeugt. Neben den Flammöfen wurden aber vermutlich auch bereits Schachtöfen zum Schmelzen der Legierungen verwendet⁴².

Im Folgenden werden zwei wichtige Ofentypen näher beschrieben: Der von Theophilus geschilderte Pfannenofen, der in abgewandelter Form lange Zeit benutzt wurde, und der im 16. Jahrhundert für größere Mengen aufkommende Flammenofen, in der Beschreibung nach Biringuccio. Während beim Ersten mit Kohle die nötige Hitze zum Schmelzen der Metalle erzeugt wurde, kam beim Zweiten getrocknetes junges Holz, welches zu starker Flammenbildung neigt, zum Einsatz.

4.4.2.1 Die Pfannenöfen nach Theophilus

Theophilus erklärt detailliert den Aufbau eines Pfannenofens (Abbildung 17.6 auf Seite 194). Dieser ist vom Prinzip her identisch mit den Korb- und Tiegelöfen. Er fand nach Theophilus besonders beim Glockenguss Verwendung. Das Metall wurde in einer gewölbten und mit Ton bestrichenen eisernen Pfanne eingeschmolzen. Der Autor unterscheidet zwischen stationären Pfannen nahe der Gussformen und mobilen Pfannen, welche auch in größerer Entfernung zu den Formen stehen konnten. Bei Ersterer gelangte das Metall mittels eines Ausgusses in der Pfanne und über Rinnen im Boden zu den Formen. Bei Letzterer musste

⁴¹UHLENHUTH (1912) S. 117

⁴²WÜBBENHORST (1984) S. 36

die Pfanne von zwei Mitarbeitern zu den Formen transportiert werden, was die Menge der in einer Pfanne zu schmelzenden Masse stark limitierte. Um beide Pfannenarten wurde mit Steinen und Ton ein Ofen gebaut. Durch Löcher im Ofen wurde Luft durch Blasebälge zugeführt, die von zwei Männern betrieben wurden. Es handelte sich dabei vermutlich um die bereits seit dem Altertum bekannten Plattenblasebälge. Nach dem Vorheizen des Ofens wurde auf einer Lage aus Eichenholz, in der sich ein Loch zum Durchfließen des flüssigen Metalls befand, Kohlen und darauf ein Gemenge aus Kupfer und Kohlen in den Ofen gebracht. Zum Abschluss wurde eine dicke Schicht aus teilweise brennenden Kohlen darauf gegeben. Angetrieben durch die erst langsam, dann immer schneller arbeitenden Blasebälge entzündeten sich auch die kalten Kohlen und das Kupfer wurde flüssig, was man an der grünen Färbung der Flammen erkennen konnte. Es sollte immer dafür gesorgt werden, dass reichlich Kohlen im Ofen vorhanden waren. Erst wenn das gesamte Kupfer flüssig war, ist das Zinn zur Schmelze hinzugefügt worden. Laut Theophilus ist das ideale Verhältnis von Kupfer zu Zinn 4:1, ein Mischungsverhältnis das für Glocken auch heute noch üblich ist. Hat sich das Zinn vollständig verflüssigt, wurde die Schmelze mit einem trockenen Holzstab gut vermischt. Das flüssige Metall war nun fertig für den Guss⁴³.

4.4.2.2 Die Flammöfen nach Biringuccio

Biringuccio beschreibt eine Reihe unterschiedlicher Öfen. Am wichtigsten ist allerdings die Darstellung der Flammöfen, da sie die älteste exakte Beschreibung dieser Ofenart ist⁴⁴. Offenbar gab es nicht nur eine Art des Flammofens. Die Ausführungen variierten von kreisrund bis oval, der Herd konnte längs oder quer zur Flammrichtung angeordnet sein. Es gab Öfen mit nur einem und solche mit bis zu drei Flammengängen. Auch die Art dieser Ausgänge und deren Position waren, ebenso wie die Form des Heizraumes, verschieden. Das Grundprinzip hinter all diesen Formen ist immer das Gleiche, weshalb Biringuccio sich bei seinen Ausführungen auf die von ihm bevorzugte Ofenform beschränkt.

Ein Flammofen, eine Prinzipskizze ist Abbildung 17.7 zu entnehmen, bestand aus feuerfesten Ziegeln oder Steinen. Der Aufbau des Ofens war dergestalt, dass in einem tiefer liegenden Heizraum mit jungem trockenem Holz ein Feuer entfacht werden konnte. In dem darüber befindlichen Herdraum befand sich ein direkter Zugang zum Heizraum und an der gegenüberliegenden Seite des Herdes ein Fenster. Zwischen Ofen und Fenster entstand ein Windzug, der die Flammen vom Heizraum über das Metall züngeln ließ. Ein eiserner Ausguss verschloss den Herd nach unten. Er war so ausgeführt, dass das flüssige Metall den Ausguss gegen den Ofen drückte und ihn so noch dichter versiegelte. Das flüssige Metall wurde durch Rinnen im Boden zu den in der Nähe aufgestellten Formen geleitet. Indem man von außen auf den eisernen Verschluss drückte, konnte man den Fluss des flüssigen Metalls je nach Bedarf steuern⁴⁵.

In einem Flammofen können beliebige Mengen von Metall eingeschmolzen werden. Biringuccio erwähnt zwar nicht explizit, dass das Feuer im Heizraum zusätzlich zum Luftzug mit Blasebälgen angefacht wurde, doch ist dies anzunehmen, da die nötige Hitze ansonsten

⁴³PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 234-254

⁴⁴BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 333. Eine weitere detaillierte Beschreibung des Flammofens ist bei Cellini zu finden, CELLINI und BREPOHL (2005) S. 183-189.

⁴⁵BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 333-341

kaum erreicht werden konnte. Biringuccio beschreibt diverse Blasebalgkonstruktionen, von manuellen bis zu wassergetriebenen Systemen.

Der Flammofen wurde überall dort eingesetzt, wo große Mengen an Bronze oder Messing benötigt wurden, also zum Beispiel beim Glocken- oder Geschützguss. Da für die großformatigen Grabplatten ebenfalls eine stattliche Menge an Metall benötigt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass diese Öfen auch bei deren Herstellung zum Einsatz kamen.

4.4.3 Metallurgische Informationen zur Schmelze von Kupferlegierungen

Die Energie, die zum Schmelzen von Kupferlegierungen benötigt wird, wurde im Mittelalter und in der frühen Neuzeit ausschließlich durch Verbrennen von Holz oder Holzkohle gewonnen, nur in den seltensten Fällen mit mineralischer Kohle, siehe Kapitel 2.3. Eine Verbrennung ist ein physikalisch-chemischer Prozess bei dem die Brennmaterialien mit O_2 reagieren, er ist also exotherm. Der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff ist in Luft zu etwa 20 % enthalten. Ein Ofen muss so angelegt sein, dass das Brenngut von selbst genug Luft bekommt, andernfalls muss zusätzlich Luft zugeführt werden. Die gängigste und lange Zeit einzige Methode zusätzlichen Sauerstoff zuzuführen, waren Blasebälge. Ist die Luftzufuhr ausreichend, kann der vorhandene Brennstoff optimal umgesetzt werden. In den entstehenden Abgasen wird neben Kohlendioxid Restsauerstoff enthalten sein. Eine Schmelzatmosfera in der ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht nennt man *oxidierend*, die bei Kupfer- und Kupferlegierungen an der grünen Flammenfärbung erkennbar ist⁴⁶, ein Charakteristikum des Kupfers. In der anorganischen Chemie ist die Flammprobe mittels Beilstein-Test bis heute ein wichtiges Indiz bei der Identifizierung des Elements⁴⁷. Auch die Rotschmiedemeister im Mittelalter und der Neuzeit wussten, dass man anhand der Flammenfärbung die Qualität des Feuers deuten konnte.

Führt man Kupfer oder einer Kupferlegierung thermische Energie zu, beginnen sich die Gitterstrukturen aufzulösen und das Metall geht vom festen in den flüssigen Aggregatzustand über. Die physikalischen Eigenschaften einer Schmelze unterscheiden sich von der des festen Metalls. So treiben zum Beispiel leichtere Elemente in der Schmelze nach oben und bilden dort eine Schlacke. Diese kann einfach abgeschöpft werden. Die Eigenschaft macht man sich bei der Raffination der Schmelzen zunutze. Negativ für die Legierung wirkt sich vor allem die erhöhte Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in der Schmelze aus. Wie man anhand von Abbildung 17.8 erkennen kann, nimmt bei Erreichen der Schmelztemperatur die Wasserstofflöslichkeit in reinem Kupfer sprunghaft zu. Wird der Schmelze nun Wasserstoff angeboten – zum Beispiel durch feuchtes Holz, wasserstoffhaltiges Material oder Gussformen, die nicht trocken sind – so nimmt sie H_2 bis zur Sättigungsgrenze auf. Kühlt die Schmelze ab, sinkt damit die maximale Wasserstofflöslichkeit. Ist die Abkühlgeschwindigkeit gering genug, kann der Wasserstoff entweichen. Kühlt das Metall aber zu schnell ab, verbleibt der Großteil des Gases im Material. Da es dort nicht mehr gelöst werden kann, bildet es Poren, die das Material schwächen. Die Löslichkeit des Wasserstoffs ist zudem abhängig von den Legierungspartnern. Nickel erhöht die Wasserstofflöslichkeit, Aluminium oder Zinn reduzieren sie⁴⁸.

⁴⁶BRUNHUBER (1959) S. 14f.

⁴⁷RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Kupfer

⁴⁸BRUNHUBER (1959) S. 36f.

Besonders ungünstig für einen fehlerfreien Guss ist es, wenn in der Schmelze neben einer erhöhten Konzentration von Wasserstoff auch noch eine erhöhte Sauerstoffkonzentration vorliegt. Sauerstoff neigt zwar nicht primär zur Porenbildung, aber er wird als Kupfer(I)-Oxid (Cu_2O) in der Schmelze gebunden. Bei Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff kann sich darüber hinaus auch noch Wasserdampf bilden:



In Kupferlegierungen, in denen Elemente enthalten sind, die eine größere Sauerstoffaffinität als Kupfer besitzen, bildet sich das entsprechende Oxid, bei Zinnbronzen beispielsweise Zinn(IV)-Oxid (SnO_2). Dieses ist bei Anwesenheit des Wasserstoffs dann wiederum Ausgangsbasis für die Bildung von Wasserdampf:



Wasserdampf kann ebenfalls zur Bildung von Poren in der fertigen Legierung führen, die einen Anteil bis zu 5 % einnehmen können. Wie man an den Gleichungen 4.3 und 4.4 sehen kann, ist der Vorgang reversibel. Die Schmelze kann Wasser auch aus der Luft aufnehmen. In welcher Richtung der Prozess verläuft, ist von der Gleichgewichtsbedingung und den lokalen Temperatur- und Druckverhältnissen abhängig⁴⁹.

Die Wasserstofflöslichkeit in der Schmelze nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt stark ab (oxidierende Schmelze). Je mehr Sauerstoff in der Atmosphäre enthalten ist, umso mehr wird von dem flüssigen Metall aufgenommen. Die Gießer im Mittelalter haben also ohne genaue Kenntnis der Zusammenhänge genau richtig gehandelt. Sie haben den Schmelzprozess so durchgeführt, dass genug Sauerstoff in die Schmelze gelangen konnte, was sie an der grünen Flammenfärbung erkannten und die Bildung von Wasserdampf und somit von Poren wurde stark reduziert.

Allerdings bringt der hohe Sauerstoffanteil in der Schmelze nicht nur Vorteile. Sauerstoff verbindet sich mit Kupfer zu Kupfer(I)-Oxid, das im festen Gefüge eine eigene Phase bildet. Außerdem neigen Schmelzen mit zu hoher Sauerstoffkonzentration zur Bildung von unerwünschtem Schaum. In beiden Fällen werden sowohl die mechanischen als auch die physikalischen Eigenschaften des Gussstückes negativ beeinträchtigt. Befindet sich allerdings Zink oder Antimon als Legierungspartner in der Schmelze, können Oxide nach oben steigen und entweder verdampfen oder als Schlacke entfernt werden. Auf diese Weise beeinflusst das Zuviel an Sauerstoff nicht die Eigenschaften des fertigen Stücks⁵⁰.

4.4.4 Das Gießen

Die Temperatur des flüssigen Metalls darf beim Gießen nicht zu hoch sein, denn mit zunehmender Überhitzung nimmt auch der Volumenschwund des Metalls beim Abkühlen zu. Ein verzögertes Gießen der Schmelze sollte ebenfalls vermieden werden, da der Abbrand, also der Materialverlust, von Zink und Zinn zunimmt und die abgebrannten Metalle gegebenenfalls durch Zulegieren wieder ergänzt werden müssen. Das Eingießen muss mit größter Sorgfalt geschehen und bedarf großer Erfahrung. Die Geschwindigkeit, mit der das Metall in die Form fließt, muss exakt stimmen. Dringt das Metall zu schnell in die Form ein,

⁴⁹BRUNHUBER (1959) S. 36-39

⁵⁰BRUNHUBER (1959) S. 47

kann die darin enthaltene Luft nicht entweichen und es würden ungewollte Lufteinschlüsse entstehen. Wird das flüssige Metall zu langsam eingegossen, kann das zuerst einfließende Material unter Umständen bereits erstarren, bevor die ganze Form ausgefüllt ist. Eine Unterbrechung des Einfüllvorganges ist aus den gleichen Gründen zu vermeiden⁵¹.

Kühlt das flüssige Metall ab, bilden sich nach Unterschreitung der Liquiduslinie (Kapitel 4.3.2) erste Kristalle; bei Erreichen der Soliduslinie ist das gesamte Material fest geworden. Je langsamer die Abkühlgeschwindigkeit ist, desto größer ist die durchschnittliche Kristallgröße. Wird die Temperatur schnell erniedrigt, bilden sich in kurzer Zeit viele kleine Kristalle. Die Größe der Kristalle hat entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Kupferlegierungen. Während schnell wachsende kleine Kristalle eine hohe Festigkeit aufweisen, hat eine grobkörnige Struktur eine deutlich geringere⁵².

Ausgangspunkt der Kristallisation ist in der Regel die Oberfläche der Gussform. Dies hat thermodynamische Gründe, da an der Grenzfläche bei der Keimbildung Grenzflächenenergie eingespart wird⁵³. Daher sind die Innenflächen der Gussformen in der Regel der Ausgangspunkt der Kristallisation, die durch die schnellere Abkühlung der Formwand zusätzlich unterstützt wird. Mit zunehmender Abkühlung wachsen die Kristalle in einer Erstarungsfront in die Form hinein. Weil das Volumen der erkalteten Kupferlegierung geringer als das der Schmelze ist, kann es im Inneren um das zuletzt erstarrende Metall zur Bildung von Poren, den so genannten *Lunkern*, kommen (Abbildung 17.9).

Im Mittelalter und der frühen Neuzeit war die Steuerung der Abkühlgeschwindigkeit eine schwierige Angelegenheit. Man war auf die vorhandenen Formmaterialien wie Sand, Lehm oder Ton angewiesen. Moderne Gussformen, die von innen gekühlt werden können, waren unbekannt. Man konnte nur durch die Dicke der Form Einfluss auf die Kühlrate nehmen. Dünnwandige Formen kühlen schneller ab als dicke. Allerdings besteht bei den Formen die Gefahr, dass sie dem Metalldruck nicht Stand halten und auseinander driften. Aus diesem Grund wurden oftmals die Formen auch in Gruben versenkt, die mit Sand und Lehm gefüllten wurden. Durch diese zusätzliche Stabilisierung konnte eine Verformung der Gussform verhindert werden. Dadurch nahm aber die Abkühlgeschwindigkeit stark ab. Eine hohe Kühlrate ist vor allem bei Bronzelegierungen notwendig, da Bronzen ansonsten seigern, es also während der langsamen Abkühlung zur Entmischung der Bestandteile kommt⁵⁴. In Abbildung 17.10 kann man erkennen, dass sich beim Guss das Element Blei – im Rasterelektronenmikroskop aufgrund der hohen Dichte hell leuchtend – schwerkraftbedingt an der oberflächennahen Zone abgelagert hat. Beim Guss lag das Objekt also genau um 180° gedreht. Um dies zu verhindern, wurden Bronzen einige Zeit nach dem Befüllen mit flüssigem Metall wieder von dem umgebenen Material befreit.

Der gesamte Herstellungsprozess, beginnend bei der Herstellung der Form, über das Legieren des Metalls, bis zum eigentlichen Guss, erforderte einen erfahrenen Metallgießer mit einem eingespielten und qualifizierten Arbeitsteam. Die einzelnen Arbeitsschritte waren in den größeren Werkstätten genau aufgeteilt. Es hat Fachkräfte für die Erstellung der Holzmodelle gegeben, andere haben die Sandformen vorbereitet. Wieder andere waren für das Vorlegieren der Metalle und für den Guss zuständig. Die exakte Flammenführung für die

⁵¹ UHLENHUTH (1912) S. 114f.

⁵² BRUNHUBER (1959) S. 134

⁵³ ILSCHNER (1990) S. 66

⁵⁴ UHLENHUTH (1912) S. 124

Schmelze oblag mit Sicherheit nur einem sehr erfahrenen Mitarbeiter. Eine andere Gruppe von Angestellten kümmerte sich wahrscheinlich ausschließlich um die Nachbearbeitung der gegossenen Stücke – ein arbeitsteiliger Prozess von höchster technologischer Güte.

5 Die Nachbearbeitung, Patinierung und Aufstellung metallener Grabplatten

Nach dem Gießen standen noch die unterschiedlichen Schritte der Nachbearbeitung an, bis das Objekt fertig für die Aufstellung war. Die Gussstücke mussten gereinigt, überarbeitet, patiniert, zusammengefügt und schließlich zum Zielort transportiert werden. Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsprozesse dargelegt.

5.1 Die Werkzeuge zur Nachbearbeitung und Verzierung

Bei Theophilus findet sich eine detaillierte Schilderung aller zur Bearbeitung und Verzierung von Objekten aus Gold, Silber und Kupfer benötigten Werkzeuge. Viele der Arbeitsgeräte sind bis heute unverändert geblieben.

Der Handwerker benötigte eine große Anzahl unterschiedlich geformter **Hämmer**, die dem jeweiligen Arbeitsgang angepasst waren. Da diese teilweise sehr großen Belastungen stand halten mussten, wurden sie in der Regel aus Eisen oder sogar Stahl gefertigt. Theophilus unterscheidet zwischen Schmiedehämmern, welche mindestens eine flache Seite hatten, und Treibhämmern mit Kugeln unterschiedlicher Radien an den Spitzen. Beide Arten gab es in mehreren Größen¹.

Zum Gravieren der Oberfläche wurden **Stahlstichel**² mit divergenten Spitzen benötigt. Es gab sie mit rechteckigem, rautenförmigem oder rundem Querschnitt und schräg angeschliffen³.

Mittels Flach- oder **Ziehschaber** konnte man die Oberfläche glätten. Auch dieses Werkzeug wurde in mehreren Ausführungen verwendet⁴.

Zur Verzierung der Oberfläche benutzte man **Punzen**⁵, die mit Hammerschlägen geführt wurden. Die Art der jeweiligen Spitze war dabei völlig variabel⁶. Es ließen sich sogar Punzen mit komplizierter Geometrie herstellen. Damit konnte auf einfachste Art und Weise ein Muster in Rapport erstellt werden.

Zur Durchtrennung des Materials verwendete Theophilus **Trennmeißel**⁷. Diese variierten in Größe und Art, je nach Dicke des Metalls. Geführt wurde dieses Werkzeug mit einem

¹PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 42f.

²Das Wort *Stichel* leitet sich von *stechen* ab und bezeichnet demzufolge ein Werkzeug mit dem man etwas herausstechen kann KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Stichel.

³PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 50f.

⁴PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 51

⁵Der Begriff *Punze* ist entlehnt vom lateinische *punzone*, was mit Stoß oder Stempel übersetzt werden kann, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Punze.

⁶PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 52

⁷Ein *Meißel* bezeichnet ein Schneidewerkzeug. Das Wort geht auf das mittelhochdeutsche *meizel* zurück, was wiederum vom germanischen Wort für schneiden, hauen abstammt, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Meißel.

schweren Hammer⁸.

Zum Glätten benutzte man **Feilen** in diversen Größen und Formen. Als Material kam dabei vor allem Eisen, härterer Stahl oder eine Kombination aus beiden zum Einsatz. Die Feilen hatte man an einem rotierenden Schleifstein geschärft. Der Hieb wurde bei größeren Werkzeugen mit einem Hammer mit Doppelschneide erzeugt, bei kleineren mit einem Meißel. Um die Härte der Feilen zu steigern, wurden sie in einem anschließenden Arbeitsgang veredelt. Hierzu bestrich man sie vor einem eigenen Glühvorgang mit einer Mischung aus Ochsenhorn und Kochsalz. Die glühenden Metalle schreckte man in Wasser ab. Durch diesen wiederholt durchgeführten Vorgang kam es an der Oberfläche zur Aufkohlung und zur Härtung des Materials⁹.

Als weitere Werkzeuge benötigte man **Zirkel**, eventuell **Schablonen**, unterschiedliche **Dornen** und **Körner** sowie diverse **Zangen**¹⁰.

5.2 Reinigung, Kontrolle und Ausbesserung der Gussteile

Nach dem Abkühlen der Gussteile wurden sie von den Formen befreit, grob gereinigt und die auf der Oberfläche entstandenen Oxidhäute entfernt. Nun stellte sich heraus, ob der Guss geglückt war. Hatte das flüssige Metall nicht alle Bereiche gleichmäßig erreicht oder waren Fehler in der Legierung vorhanden, musste man das Objekt entweder einschmelzen und die Arbeit wiederholen – was bei Güssen mit verllorener Form bedeutete, eine gänzlich neue Form herzustellen – oder die fehlerhaften Bereiche mussten ausgebessert werden. Hierzu boten sich zwei unterschiedliche Verfahren an, die von der Art der Defekte abhingen. Wurden bestimmte Regionen der Form nicht mit Metall ausgefüllt und ließen sich diese anschließend einfach komplettieren, wie etwa ein Körperteil einer Figur, goss man diesen mit der Methode des Verbundgusses nach. War jedoch ein Bereich in der Mitte des Gegenstandes mangelhaft, so konnte man die Defektstelle mit einem Flachmeißel ausstemmen, in Wachs nachmodellieren und nachgießen. Eine weitere Möglichkeit war das Einfügen eines exakt angepassten Ersatzstückes anstelle des fehlerhaften Teils und dessen Fixierung mit einer der im Folgenden beschriebenen Methoden.

An den Gussstücken befanden sich noch diverse herstellungsbedingte Bauteile, die beseitigt werden mussten. Dazu zählten neben den mit Metall verfüllten Gusskanälen und -pfeifen auch Materialreservoirs und der Gusskopf. Alle diese Elemente wurden mit einem Trennmeißel entfernt. Zurückbleibende Überstände wurden unter Zuhilfenahme von Feilen geglättet.

Bei hohlen Gegenständen, die im Wachsausschmelzverfahren mit Kern gegossen worden waren, waren nach dem Guss noch die kupfernen oder eisernen Kernhalter fest mit dem Gussstück verbunden und mussten entweder abgefeilt oder ausgebohrt werden. Beim Ausbohren entstanden Löcher, welche in der Regel mit Kupfer, einer dem Gussmaterial ähnlichen Kupferlegierung oder mit Eisen verschlossen wurden. Diese *Inlays* kann man üblicherweise an den vom Grundmaterial divergierenden Färbungen auch heute noch leicht erkennen. Sie sind entweder rund oder quadratisch und in vielen Fällen etwa 0,5 cm breit.

⁸PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 53

⁹PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 56ff.

¹⁰EINSIEDEL (1988) S. 34

Die Oberfläche der Füllungen wurde der des Produktes angepasst. Im Objekt sind sie als ein Zentimeter lange Dornen in der Regel schnell lokalisierbar¹¹.

5.3 Das Hämmern von Platten

Neben plastischen Güssen wurden für metallene Grabplatten auch einfache flache Platten verwendet, wie es beispielsweise bei den Grabplatten von Schindeleyb (EfDoKhN01) oder Ziegler (EfDoKhS02) der Fall ist. Die Herstellung solcher Objekte war relativ einfach, da man nur simple Herd- oder Tiegelformen verwenden musste. Die Platten konnten anschließend durch Hämmern auf die gewünschte Stärke reduziert werden¹². Auch ist es vorstellbar, dass solche Objekte nicht speziell für Grabplatten gegossen wurden, sondern handelsübliche Messingplatten verwendet wurden.

5.4 Dekorative Elemente und Linienzeichnungen

Nach der Reinigung und der Korrektur ging es an die eigentliche Bearbeitung der Metalloberfläche. Geometrische Details wurden mit den diversen Werkzeugen eingearbeitet. Beispielsweise konnten an einer Figurenplastik Konturen im Gesicht oder der Gewandung noch stärker reliefiert werden. Linienzeichnungen, die oft nur zum Teil bereits in der Form angelegt waren, wurden mit Punzen und Hämmern herausgearbeitet. Dieser Arbeitsgang wird auch *ziselieren*¹³ genannt. Die eingravierte Inschrift bei planen Grabplatten wurde mit Stichel erzeugt. Durch das Anwenden von Schabern und Feilen konnten sowohl beim Guss entstandene scharfe Kanten entfernt als auch die Oberfläche geglättet werden.

Der Schritt der Überarbeitung der Metallobjekte war sehr zeitaufwändig und musste mit größter Sorgfalt betrieben werden. Da in diesem Arbeitsprozess das Gussstück sein endgültiges Erscheinungsbild erhielt, wurde diese Tätigkeit wohl in der Regel vom Hüttenmeister selbst oder von einem sehr erfahrenen Mitarbeiter ausgeführt.

Wollte man nur kleinere Bereiche der Oberfläche ausbessern, bot es sich an, in Kaltarbeit eine so genannte Vierung zu setzen. Dabei wurde der fehlerbehaftete Teil flächig aus dem Material entfernt und zwar so, dass die Ränder einen Unterschnitt bildeten (Abbildung 5.1 A). In diese Lücke wurde nun ein neues Stück eingesetzt und mit dem Hammer getrieben, bis die Vierung fest saß (Abbildung 5.1 B). Selbstverständlich konnte diese Methode auch dazu verwendet werden, um einzelne Partien des Werkstücks durch ein Metall mit einer anderen Materialzusammensetzung gezielt farbig hervorzuheben¹⁴.

5.5 Patinierung

Die *künstliche* Patinierung unterscheidet sich von der natürlich ausgebildeten Patina darin, dass die Oberfläche in einer vom Künstler oder Auftraggeber gewollten Art manipuliert

¹¹FALKE und MEYER (1983) S. 95

¹²NITZ (1980) S. 29f.

¹³Unter dem Begriff *ziselieren* versteht man das Einarbeiten von Ornamenten in Metall. Der Begriff wurde im 18. Jahrhundert vom französischen *ciseler* und *ciseau* (Meißel) entlehnt. Dieses lässt sich wiederum auf das lateinische *caedere* (schneiden, abhauen) zurückverfolgen, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Ziselieren.

¹⁴ZIMMER (1982) S. 11

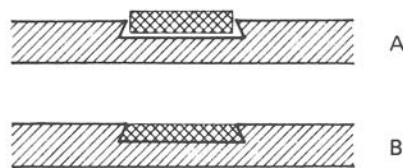


Abbildung 5.1: Ausbesserung von kleinen Gussfehlern mittels einer Viering. Zuerst wird der fehlerhafte Bereich aus dem Material getrennt. Danach wird ein neues Materialstück kalt in die Lücke geschlagen, ZIMMER (1982) S. 11.

wurde. Eine natürliche Patinierung ist hingegen eine Reaktion der Metalloberfläche auf seine Umwelt, einschließlich der darin enthaltenen Schadstoffe. Zur natürlichen Patina siehe Kapitel 6.4. Eine Übersicht über mögliche Rezepte und Methoden zur Erzeugung einer künstlichen Patinierung findet sich in HUGHES und ROWE (2004).

5.5.1 Begriffsdefinition

Der Begriff *Patina* entstammte vermutlich der Malerei und wurde erst ab dem 18. Jahrhundert auch für Metallkunstwerke gebraucht. Im Kunstlexikon „*Vocabolario Toscano dell' Arte del Disegno*“ von Filippo Baldinucci¹⁵ aus dem Jahr 1681 wird der dunkle Ton, der sich im Lauf von Jahren auf Gemälden bildet, erstmals als *Patena* bezeichnet. *Patena* entstammt dem Italienischen und bezeichnet ursprünglich einen schimmernden dunklen Überzug auf Schuhen¹⁶. In einem Werk über Münzenkunde aus dem Jahre 1738 wird die Metallpatina noch als *vernis* bezeichnet, das ist der altfranzösische Begriff für den heute verwendete Begriff Firnis¹⁷. 1762 wird von Algarotti¹⁸ zum ersten Mal die Patina von Münzen mit denen von Gemälden verglichen und als solche bezeichnet¹⁹.

Heute versteht man unter Patina allgemein alle Alterungsvorgänge an jeglicher Art von Materialien. Im Besonderen wurde der Begriff ein Synonym für „die helle, graugrüne, seidig glänzende, durch Einwirkung der Atmosphäre entstehende Schicht auf Kupfer und seinen Legierungen“²⁰. Weiterhin wird die künstlich erzeugte Farbigkeit der Metalloberfläche mittels verschiedener Hilfsmittel so benannt.

Brachert hat die verschiedenen Patinaformen klassifiziert. Er unterscheidet vier Typen²¹:

- **Patina auf anorganischen Werkstoffen:** Hierzu zählen, neben mineralischen Krusten auf jeglicher Art von Bodenfunden und Sinterablagerungen auf Steinen und Keramik, vor allem alle Umwandlungsprozesse von Metalloberflächen.

¹⁵Filippo Baldinucci wurde am 1625 in Florenz geboren und ist ebenda 1697 verstorben, BAMBACH-HORST u. a. (2001) S. 77.

¹⁶WEIL (2004) S. 42

¹⁷*Firnis* lässt sich über jenes altfranzösische *vernis* auf das italienische *vernice* oder das mittellateinische *veronice* zurückverfolgen – Bezeichnung für ein speziell zur Firnisherstellung verwendetes Harz, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Firnis.

¹⁸Francesco Algarotti lebte von 1712 bis 1764 und war italienischer Kunstkritiker, Schriftsteller und Radierer, MEISSNER (2005) Stichwort: Algarotti.

¹⁹BRACHERT (1995) S. 11

²⁰BROCKHAUS (2004) Stichwort: Patina

²¹BRACHERT (1995) S. 10ff.

- Zur **Patina auf organischen Werkstoffen** gehören alle durch Belichtung ausgelösten Beeinflussungen von Holz, Textil und Leder.
- Unter **Patina als plastische Verformung** versteht der Autor alle räumlichen Veränderungen der Oberfläche. Dies kann zum Beispiel eine abgeriebene Malschicht, eine Schlüsselbildung an Leinwandgemälden, aber auch eine Kruste oder ein Krater auf oder in Metallen sein.
- Als **unechte Patina** bezeichnet Brachert jegliche Art von Schmutzschichten, die aber in der Regel leicht zu entfernen seien.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Patina auf Kupfer und dessen Legierungen.

5.5.2 Gewollte farbliche Veränderung von Kupferlegierungen

Bereits in der vorrömischen Antike beeinflussten die Künstler gezielt die Farbigkeit von kupfernen Oberflächen. Hierzu wurden die Metalle mit anderen Elementen legiert oder mittels eines kolorierten Überzuges lackiert²². Über die Statuen des Praxiteles²³ heißt es beispielsweise: „Obgleich Erz war er doch von rötlicher Farbe ... Der Thyrsos täuscht das Auge, obgleich von Erz gebildet. Dem Walde selbst entsprechend, erschien er hier und da frisch grün sprossend“. Und über ein anderes Objekt von ihm heißt es: „An den Wangen war ihm Röte mitgeteilt, was doch wahrhaftig am Erze wunderbar ist“²⁴. Das Objekt war dabei nicht immer nur im Ganzen farbig gefasst, sondern es wurden auch nur einzelne Bereiche farbig akzentuiert. Laut dem lateinischen Schriftsteller Plinius dem Älteren wurden kupferne Bildwerke mit einem Überzug aus Bitumen bestrichen²⁵, das möglicherweise noch Öl oder Harz enthielt. Ziel der Beschichtung war es offenbar, die Oberfläche vor der Bildung einer natürlichen grünen Korrosionsschicht zu schützen²⁶. Plinius nennt auch einen Überzug ohne Bitumen, also nur aus Harz oder Öl bestehend²⁷. Eine damit behandelte Kupferlegierung würde sich durch einen dunklen Lackglanz auszeichnen.

Wie die Beispiele aus der Antike zeigen, war die natürliche Patina ein unerwünschtes Erscheinungsbild von Gegenständen aus Messing oder Bronze. Damit die Objekte dauerhaft die vom Künstler gewollte Erscheinung behielten, war eine regelmäßige Pflege unerlässlich²⁸. Auch im Mittelalter strebte man die Erhaltung der vom Hersteller erzeugten Oberfläche an, wie ein Hinweis auf den 1076 erschaffenen, metallenen Türen von San Michele in Monte Sant' Angelo verdeutlicht. Dort steht geschrieben: „Ich bitte und beschwöre Euch, Ihr Rektoren des Hl. Erzengels Michael, daß Ihr einmal im Jahre diese Türen reinigen laßt,

²²BRACHERT (1995) S. 143

²³Praxiteles zählte im 4. Jahrhundert v. Chr. zu einem der bedeutendsten Bildhauern seiner Zeit. Seine Leistung bestand neben einer vortrefflichen Körpersprache vor allem in einer meisterlichen Oberflächenbehandlung der Skulpturen. Neben Marmor arbeitete er auch mit Kupfer und dessen Legierungen. Keines seiner Kunstwerke hat im Original die Zeit überdauert, BAMBACH-HORST u. a. (2001) S. 918f.

²⁴ALT (1886) S. 81f. zitiert bei REUTERSWÄRD (1960) S. 114

²⁵PLINIUS und KÖNIG (1989) S. 23 und PLINIUS und KÖNIG (1997) S. 137

²⁶BRACHERT (1995) S. 144

²⁷PLINIUS und KÖNIG (1989) S. 73

²⁸WEIL (2004) S. 40

wie wir es jetzt zeigen lassen, damit sie immer leuchtend hell sind“²⁹. Viele kupferne Metallgegenstände des Mittelalters wurden mit einem konservierenden und emailartig glänzendem Lack, der nach dem Einbrennen transparent schimmerte, versehen. Der Schutzüberzug sollte die Oberfläche sowohl vor Korrosion schützen, als sie auch dekorativ verschönern. Der bewahrende Charakter des Lackes blieb nachweislich über Jahrhunderte hinweg erhalten³⁰. Theophilus beschreibt die Oberflächenbearbeitung von Kupfer im dritten Buch im 71. Abschnitt wie folgt:

„Dann nimm Öl, das aus Leinsamen gemacht wird, streiche es mit dem Finger dünn über die ganze Fläche, verteile es gleichmäßig mit der Gänsefeder und halte (das Blech) mit einer Zange über die glühenden Kohlen. Sobald es mäßig erwärmt und das Öl flüssig geworden ist, verstreiche es erneut mit der Feder und bringe es wieder auf die glühenden Kohlen, tue dies bis (das Öl) ausgetrocknet ist. Wenn du erkennst, daß es überall glatt ist, bringe es auf lebhaft brennende Kohlen und laß es so lange darauf liegen, bis es völlig aufhört zu rauchen. Und wenn es dunkel genug ist, dann ist es gut.“³¹

Dieser Überzug ist aber keine Patinierung im eigentlichen Sinne, also keine gezielte Kolorierung der Oberfläche, sondern lediglich eine konservatorische Maßnahme, um den ursprünglichen Charakter der Oberfläche zu bewahren.

Davon zu unterscheiden ist das künstliche Patinieren von Metalloberflächen, die in Europa erst im 15. Jahrhundert mit dem Beginn der Renaissance modern wird. Eine der ersten Beschreibungen finden sich im Werk „*De sculptura*“ von Pomponius Gauricus aus dem Jahr 1504. Dort wird neben einer Kolorierung des Metalls durch entsprechendes Legieren auch das Patinieren, also das künstliche Älter-Aussehen, der Oberfläche mit gelblichgrüner und schwärzlicher Farbe und durch eine Behandlung mit Essigsäure, Pech und Ruß beschrieben³². Auch der als Maler, Baumeister und vor allem als Kunstschriftsteller bekannte Giorgio Vasari³³ gibt Hinweise zur Schwärzung (Brennen in Öfen) und zur Vergrünung (Anwendung von Essig). Auch ein mit schwarzer Farbe versetzter Firnis wird erwähnt³⁴.

Der manieristische Künstler Giambologna³⁵ und sein Schülerkreis experimentierten mit den Möglichkeiten der Patinierung von kupfernen Metalloberflächen. Ergebnis dieser Forschungen war eine Lackpatina mit verschiedenfarbiger Schattierung, welche golden schimmerte. Da keine Fertigungsbeschreibungen mehr erhalten sind, ist das Wissen um deren technologische Herstellung heute bedauerlicherweise verloren³⁶.

Im Barock tendierte man zum einen zu künstlich erzeugten, farbigen Lacküberzügen und zum anderen zu natürlich gewachsenen Korrosionsschichten mit metallischem Charakter. Ab der Mitte des 17. Jahrhunderts kam das großflächige Vergolden mit Matt- oder Glanzgold immer mehr in Mode. In den darauf folgenden Epochen variierte die künstliche Patina stark: Dunkle Oberflächen mit geradezu schwarzem Charakter mit einem braunen oder

²⁹BRACHERT (1995) S. 144

³⁰PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 199

³¹PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 198

³²GAURICUS und BROCKHAUS (1886) S. 69 und S. 237 sowie BRACHERT (1995) S. 145

³³Giorgio Vasari wurde am 30.7.1511 in Arezzo geboren und verstarb am 27.6.1574 in Florenz. Er war als Maler, Baumeister und Kunstschriftsteller tätig, BAMBACH-HORST u. a. (2001) S. 1190.

³⁴BRACHERT (1995) S. 145

³⁵Giambologna wurde 1529 in Douai geboren und ist am 13.8.1608 in Florenz verstorben, BAMBACH-HORST u. a. (2001) S. 380f.

³⁶BRACHERT (1995) S. 146

grünem Schimmer, gelegentlich kombiniert mit matten oder glänzenden, mit Gold verzierten Flächen, wurden am Ende des Louis-seize-Stils entwickelt. Danach patinierte man die Oberflächen in einem matten Dunkelbraun mit dezent eingesetztem Mattgold. Im 19. Jahrhundert wurden kupferne Objekte mit einer glänzenden schwarzen Patina versehen. Polychrome Oberflächen wurden gegen Ende des 19. Jahrhundert immer beliebter³⁷.

Heute noch erhaltene Objekte aus den verschiedenen Epochen unterscheiden sich in der tatsächlichen Farbigkeit von der ursprünglich vom Künstler gewünschten zum Teil sehr deutlich. Die Ursache hierfür liegt in dem trotz eventueller Schutzschichten zwar verlangsamten, aber stetig fortschreitenden, natürlichen Alterungsprozess (Kapitel 6.4). Einen nachteiligen Effekt hatten die zur künstlichen Patinierung verwendeten Chemikalien, die auch nach Jahren noch die Oberfläche beeinflussen konnten. Ob eine Patina eine künstliche und daher vom Hersteller gewollte, oder eine natürliche, als Reaktion auf die Umwelteinflüsse entstandene ist, lässt sich selbst mit hohem experimentellen Aufwand nicht immer zufriedenstellend klären³⁸.

Ist die Oberfläche kontinuierlich einem Verschleißprozess ausgesetzt, beispielsweise durch intensives Berühren, Begehen oder Polieren, kann die ursprüngliche Patina gänzlich abgerieben sein. Hält der Abrieb dauerhaft an, so kann sich auf so beanspruchten Flächen auch keine Alterspatina bilden. Aus all diesen Gründen lassen sich kaum konkrete Aussagen über den vom Künstler ursprünglich gewollten Farbeindruck machen.

5.6 Die Füge- und Befestigungskonstruktionen

Aufgrund der Größe der Grabplatten wurden diese in der Regel in mehreren Teilen hergestellt und anschließend zusammengefügt. Die dabei am häufigsten benutzte Methode ist die von alters her bekannte Verwendung von Metalldübeln, Bolzen oder Nieten. Aus optischen und korrosionstechnischen Gründen bietet sich als Material hierfür eine gleiche oder zumindest ähnliche Legierung wie die des Grundmaterials an. Die Dübel wurden entweder in den Werkstätten selbst hergestellt oder aber man bezog sie als genormte Fertigware, wie sie zum Beispiel in Nürnberg in Stangenform vertrieben wurde³⁹. Die Metallstifte werden durch vorher hergestellte oder bereits beim Guss berücksichtigte Löcher gesteckt und eingeschlagen. Bei Verwendung eines solchen Befestigungssystems bieten sich zwei verschiedene Arten an: Zum einen kann bereits bei der Herstellung der Form ein Überlappungsbereich definiert werden, in dem die Teile mit Dübeln fixiert werden. Zum anderen können die einzelnen Teile mit Hilfe eines zusätzlichen Metallstreifens von hinten befestigt werden (Abbildung 17.30 und schematische Darstellung 17.31, beide Seite 213). Die Zahl der benötigten Elemente ist bei der zweiten Methode auf jeden Fall höher als bei der ersten. Wenn die Dübel aus der gleichen Legierung wie das Grundmaterial bestehen und bei der Verarbeitung ein hoher Qualitätsanspruch zugrunde liegt, dann ist ein solches Verbindungselement mit dem bloßen Auge kaum mehr wahrnehmbar. Ein Vergleich von Objekten aus dem 15. und 16. Jahrhundert (beispielsweise EfDoKhN01 mit EfDoKhS02) dokumentiert, dass mit zunehmendem Alter des Gegenstandes die Qualität der Dübelverbindung zunimmt. Von besonders hervorragender Beschaffenheit waren die Stabdübel der Nürnberger Erzeugnis-

³⁷BRACHERT (1995) S. 146 f.

³⁸SCOTT (2002) S. 327ff.

³⁹ZAHN (1999) S. 76f.

se. Diese waren nicht nur versenkt in die Oberfläche eingelassen, sondern die Oberfläche war auch in der gleichen Art und Weise bearbeitet wie das sie umgebene Metall⁴⁰.

Neben Dübeln werden an Grabplatten auch Schrauben zur Verbindung einzelner Teile gefunden, insbesondere zur Anbringung von kleinteiligen Wappen- oder Ornamentapplikationen. Diese sind in der Regel durch den Schraubenschlitz in der Oberfläche leichter zu identifizieren.

Weitere Verfahren zur Kombination von Metallen sind das Schweißen und das Löten. Beim Schweißen werden die gleichartigen Werkstoffe mittels Wärmeeintrag aufgeschmolzen und danach verbunden. In der Regel wird kein neues Material dabei hinzugefügt. Während des Schweißens vereinen sich die aufgeschmolzenen Bereiche zu einem homogenen Ganzen⁴¹. Die Schweißstelle hat so im Idealfall die gleichen physikalischen Eigenschaften wie das restliche Objekt. Die Vereinigung der Metalle ist sehr innig.

Beim Löten wird die Haftung mittels eines zusätzlichen Metalls, dem so genannten Lot⁴², hergestellt. Der Schmelzpunkt des Lotes muss unterhalb der Schmelzpunkte der zu verbindenden Metalle liegen, welche während des gesamten Lötvorgangs im festen Zustand bleiben müssen⁴³.

Bei einigen mehrteiligen Grabplatten wurden in der Nähe der Stoßstelle kleine identische Markierungen angebracht. Deren Ziel war es, die Zu- und Anordnung der Einzelteile am Aufstellungsort zu erleichtern. Die in der Regel geritzten Marken konnten die Form von Punkten, Kreisen, Strichen, Kreuzen oder Ähnlichem haben (Abbildung 17.11).

Zur Befestigung der Metallauflage auf dem eigentlichen Grabstein wurden auf der Rückseite der Grabplatten mehrere Zentimeter lange, metallene Stifte angebracht. Diese konnten nun entweder direkt mitgegossen oder nach dem Guss noch angebracht worden sein. Als Material hat man in der Regel eine Legierung mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die des Grundmaterials verwendet. Ebenso wie bei den oben erwähnten Verbindungsdübeln konnte aber auch vorkonfektionierte Ware Verwendung gefunden haben. Die Verankerungsstifte wurden in der Regel an Dübeln fixiert, die durch das Metall geschoben wurden. Um die Haftung im Stein zu maximieren, hatten die Metallstifte keine völlig ebene Oberfläche, sondern wiesen eine verdrehte Geometrie auf (Abbildung 17.12).

Nach einer abschließenden Politur der Oberfläche wurden die Metallobjekte für den Transport zum eigentlichen Aufstellungsort vorbereitet. Dieser erfolgte über das dichte Wegenetz, welches große Teile des Landes durchzog. Franken und Thüringen waren beispielsweise durch die so genannte Kupferstraße miteinander verbunden. Auf diesem Handelsweg wurde das im Mansfeldischen geförderte und im Thüringen geseigerte Kupfer in die Reichsstadt Nürnberg transportiert⁴⁴ und die fertigen Produkte in alle Welt verschickt. Auch die Güsse aus der Nürnberger Vischerhütte gelangten auf der Kupferstraße so von Nürnberg nach Bamberg oder Erfurt.

⁴⁰ZAHN (1999) S. 76f.

⁴¹ILSCHNER (1990) S. 191

⁴²Der Begriff *Lot* entstammt dem 13. Jahrhundert und bezeichnete das Metall Blei, mit dem gelötet wurde, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Lot.

⁴³ILSCHNER (1990) S. 190

⁴⁴BIEHL (1996) S. 17f.

5.7 Das Anbringen der Grabplatte am Aufstellungsort

Am endgültigem Aufstellungsort angekommen, wurden die Metallteile mit dem eigentlichen Grabstein vereint. Hierzu wurden in das Trägermaterial an die Haltestifte angepasste Vertiefungen eingeschlagen. Die Haftung zwischen Stein und Metall wurde durch flüssiges Blei, das in die Löcher gegossen wurde, hergestellt. In seltenen Fällen waren die Metalltafeln bündig in den Stein eingelassen. Dazu musste vorher eine passende Fläche in der Größe der Platte aus dem Stein ausgespart werden.

Die genaue Komposition der Einzelteile wurde in vielen Fällen durch Markierungen (Abbildung 17.11) an den Stoßstellen erleichtert. Dies war vor allem dann angebracht, wenn kein Mitarbeiter der Gießhütte bei der Anbringung vor Ort war und die Arbeiten ausschließlich von lokalen Handwerkern durchgeführt wurden.

6 Korrosion exponierter Grabplatten

Bei der Förderung und Raffination wird ein Großteil der Metalle aus einem thermodynamisch bevorzugten Zustand auf ein weniger bevorzugtes Energieniveau gehoben (Abbildung 6.1). Da alle natürlichen Systeme einen Zustand geringster Energie anstreben, neigen Metalle nach den Gesetzen der Thermodynamik dazu, wieder auf das Niveau der stabilsten und energieärmsten Oxide und Sulfide zurückzufallen, es sei denn, es handelt sich um Edelmetalle. In der natürlichen Umwelt bilden sich deshalb Korrosionsprodukte auf den Grenzflächen zwischen Metall bzw. Legierung und Atmosphäre, die in der Regel den natürlichen Mineralien bereits wieder sehr ähnlich sind.

Gäbe man mehr Zeit zur Umwandlung, würden anthropogen aufbereitete Metalle schließlich wieder in ihren Mineralienzustand übergehen. Korrosionsprozesse kehren demnach den Herstellungsprozess um. Die Energie, die zur Raffination der Rohstoffe dem Material zugeführt wird, wird bei der Korrosion wieder frei. Bei Metallen, die auch in gediegener Form gefunden werden, wie Edelmetalle oder Platin, ist das Bestreben sich umzuwandeln geringer, als bei solchen, die nur in Form ihrer Oxide oder Salze in der Natur vorkommen, beispielsweise das Eisen¹.

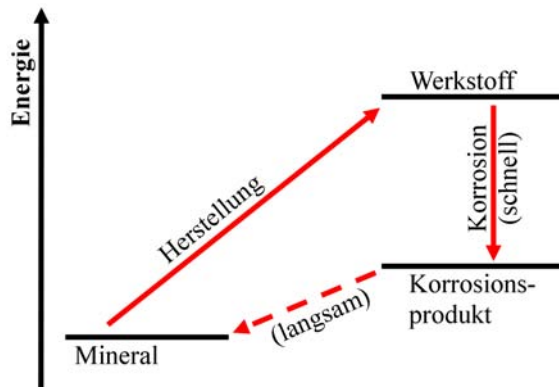


Abbildung 6.1: Korrosionskreislauf der Metalle, nach STRATMANN (1995).

6.1 Grundlagen der Korrosion

Die erste Begegnung des Menschen mit der Korrosion (lat. *corrodere* = zerfressen, zernagen) von Metallen dürfte etwa zeitgleich mit der erstmaligen Herstellung von Eisen, also etwa 1500 v. Chr., einhergehen. Eisen, welches vor dieser Zeit verwendet und verarbeitet worden ist, war Meteoreisen; es wurde in nutzbarer Form gefunden und musste nicht explizit hergestellt werden². Die ältesten bekannten schriftlichen Beschreibungen von rostendem Eisen finden sich bei Platon³. Dieser beschreibt Rost als erdige Ausscheidung des Eisens. Im Jahre 1603 wurde von Guibert zum ersten Mal in diesem Zusammenhang der Begriff Korrosion verwendet⁴. 1785 erscheint die Bezeichnung erstmals im Deutschen in einer Übersetzung

¹FRANKEL und LANDHOLT (2003) S. 4, TROSTMANN (2001) S. 22 und SCHEWE (2004) S. 109

²BAECKMANN (2001) S. 18

³Platon, lateinisch Plato, wurde 427 v. Chr. in Athen geboren und ist ebenda 348 oder 347 v. Chr. verstorben, BROCKHAUS (2004) Stichwort: Platon.

⁴BAECKMANN (2001) S. 18f.

aus dem Französischen über die Bleiweißherstellung⁵.

Korrosion wird in der DIN EN ISO⁶ 8044⁷ „Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen“ vom November 1999 folgendermaßen definiert:

Korrosion ist die „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann“⁸.

Da die Korrosionsphänomene sehr mannigfaltig sind, werden in der DIN EN ISO 8044 insgesamt 37 verschiedene Korrosionsarten unterschieden. Im Folgenden werden einige wichtige davon herausgegriffen. Bei allen Beschreibungen wird grundsätzlich immer von Systemen ohne mechanische Beanspruchung ausgegangen.

- a) Bei der **elektrochemischen Korrosion** findet an mindestens einer Anode eine Oxidation und an einer Kathode eine Reduktion statt⁹. Die Höhe des Elektrodenpotenzials zwischen Anode und Kathode ist verantwortlich für die Korrosionsgeschwindigkeit¹⁰. Eine ausführliche Beschreibung ist in Kapitel 6.2 zu finden.
- b) Unter einer **chemischen Korrosion** versteht man alle Prozesse, die nicht auf einer elektrochemischen Reaktion beruhen.
- c) Ist das Korrosionsmedium die Erdatmosphäre und läuft die Korrosion bei Umgebungstemperatur ab, so spricht man von der **atmosphärischen Korrosion** (Kapitel 6.4).
- d) Geht die Korrosion von Mikroorganismen aus, so nennt man dies **mikrobiologische Korrosion**.
- e) Wird die gesamte dem Korrosionsmedium ausgesetzte Oberfläche angegriffen, so spricht man von **allgemeiner Korrosion**.
- f) **Örtliche Korrosion** liegt vor, wenn nur ein Teil der Oberfläche, nämlich die, die den Korrosionsmedien ausgesetzt ist, beeinträchtigt wird.
- g) Die **gleichmäßige Flächenkorrosion** ist eine Eingrenzung der unter Punkt e beschriebenen allgemeinen Korrosion. Diesen Terminus verwendet man, wenn die Korrosion auf der gesamten Oberfläche mit nahezu äquivalenter Geschwindigkeit abläuft.

⁵LEYERZAPF (1985) S. 93

⁶DIN kann als Kurzwort für das Deutsche Institut für Normung e.V oder für die Deutsche Industrie Norm stehen. EN steht für Europäische Norm und ISO bedeutet International Organization for Standardization. Die DIN EN ISO-Norm ist somit eine „Europäische Norm in die eine Internationale Norm unverändert übernommen wurde und deren Deutsche Fassung den Status einer Deutschen Norm hat.“ BEUTH (2003) S. V.

⁷Vormals DIN 50900-1.

⁸NORM DIN EN ISO 8044 Abschnitt 2.01, S. 3

⁹Bei der Oxidation gibt ein Reaktionspartner Elektronen ab und mindestens ein Reduktionspartner nimmt diese wieder auf. Da die beiden Prozesse einander bedingen, spricht man von einer Redoxreaktion.

¹⁰SPÄHN (2001a) S. 45 und WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 10

- h) Ist ein Korrosionselement Ursache für die Korrosion, so bezeichnet man diese als **galvanische Korrosion**. Unter einem Korrosionselement versteht man ein galvanisches Element¹¹, wobei das Metall entweder als Kathode oder Anode fungiert.
- i) Bei der **Bimetallkorrosion**¹² werden beide Teile des Korrosionselements – Kathode und Anode – von unterschiedlichen Metallen gebildet (Kapitel 6.2.7).
- j) Eine Spezialisierung der unter Punkt f aufgeführten örtlichen Korrosion ist die **Lochkorrosion**. Hierbei entstehen durch den korrosiven Angriff in das Material hineinwachsende Löcher und Hohlräume (Abschnitt 6.2.8).
- k) Die **Spaltkorrosion** tritt in beziehungsweise unmittelbar neben Spalten an der Grenzfläche von Metallen/Metallen oder Metallen/Nichtmetallen auf. Sie ist eine weitere Untergruppe der unter Punkt f gelisteten örtlichen Korrosion.
- l) Erscheint Korrosion unter oder neben Ablagerungen auf der Oberfläche, so spricht man von **Korrosion unter Ablagerungen**. Diese können, müssen aber keine Korrosionsprodukte sein. Dies ist eine Untergruppe der örtlichen Korrosion.
- m) Die **selektive Korrosion** tritt bei Legierungen auf. Hierbei korrodieren einzelne Legierungspartner mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, als es die Zusammensetzung der Legierung eigentlich erwarten ließe.
- n) Wie der Name bereits sagt, wird bei der **Entzinkung von Kupfer-Zink-Legierungen** vorrangig Zink aus der Legierung entfernt.
- o) Bei **interkristalliner Korrosion** beschränkt sich der korrosive Angriff auf den Bereich entlang oder direkt neben den Korngrenzen.
- p) Das Korrosionsphänomen des **Anlaufens** bezeichnet die farbige Veränderung der Oberfläche infolge einer oder mehrerer dünner Schichten aus Korrosionsprodukten.

Die wichtigste Korrosionsart im Kontext metallener Objekte ist die unter Punkt a aufgeführte elektrochemische Korrosion. Bei Grabplatten, die im Freien aufgestellt sind, kommt zusätzlich die atmosphärische Korrosion zum Tragen. Im Zusammenhang mit Befestigungsmaterialien kann es bei Grabplatten oder Metalltafeln zur Bimetallkorrosion kommen. Aufgrund der Bedeutung der genannten Varianten für die untersuchten Objekte werden die wichtigsten Mechanismen im Folgenden genauer beschrieben.

6.2 Die elektrochemische Korrosion

Bei der elektrochemischen Korrosion kommt es in Folge einer Reaktion an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt zur Auflösung des Metalls. Grundlage dieses Prozesses

¹¹Ein *galvanisches Element* ist eine Anordnung von Elektroden, die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. Durch ihren Aufbau sind sie in der Lage aufgrund einer elektrochemischen Reaktion elektrische Energie zu liefern, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Galvanisches Element.

¹²Die ehemals verwendete Bezeichnung *Kontaktkorrosion* ist nach DIN EN ISO 8044 3.13 zu vermeiden.

ist ein Potenzialunterschied zwischen den beteiligten Reaktionspartnern und ein dadurch bedingter Elektronen- oder Ladungsaustausch¹³.

Die Bindung von Metallatomen untereinander erfolgt durch die so genannte *metallische Bindung*. Darunter versteht man das Phänomen, dass alle Metallatome ihre Bindungselektronen an einen gemeinsamen *Elektronenpool* abgeben. Da die Elektronen nicht lokal an ein Atom gebunden, sondern delokalisiert sind und sich frei zwischen den Atomen in einem Metall bewegen können, wird die Gesamtheit dieser Elektronen auch *Elektronengas* genannt¹⁴. Die freien Elektronen reichen über das eigentliche Metallgitter hinaus – man nennt dies *spill over* – und erzeugen daher an der Oberfläche ein elektrisches Feld¹⁵. Das Elektronengas ist für die guten elektrischen Eigenschaften der Metalle verantwortlich. Sie sind daher *elektrische Leiter erster Ordnung*, dies bedeutet, der Stromfluss kommt direkt durch die Elektronen zu Stande. Anders verhält es sich bei *elektrischen Leitern zweiter Ordnung*, wozu auch wässrige Elektrolyte zählen. Der Stromtransport in einem elektrischen Feld wird hier von den im Wasser gelösten Anionen und Kathoden übernommen¹⁶.

Durch das *spill over* der Elektronen kommt es an der Phasengrenze zwischen Metall/Metall beziehungsweise Metall/Elektrolyt zu Potenzialdifferenzen. Durch elektrische oder stoffliche Ströme können diese Differenzen abgebaut werden.

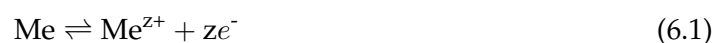
6.2.1 Das energetische Modell der Metallauflösung

Alle Stoffe in der Natur streben den Zustand mit der geringsten Energie und damit größtmöglicher Stabilität an. Ein Metallatom in einem Gitterverband besitzt eine diskrete Energie. Wird das Metall aus dem Gitter entfernt, steigt mit zunehmendem Abstand vom Gitter die Energie stark an. Ein freies Metallkation besitzt daher eine hohe Energie. Da es bestrebt ist, einen stabileren Zustand mit einem niedrigeren Energieniveau einzunehmen, verbindet es sich leicht mit polaren Verbindungen wie Wasser. Ist der energetische Zustand des gebundenen Metallkations niedriger als der des gebundenen Metallatoms, verläuft dieser Vorgang freiwillig, also ohne weitere Energiezufuhr ab.

6.2.2 Das elektrochemische Modell der Metallauflösung

Tritt ein Elektronenleiter in Kontakt mit einem Ionenleiter, spricht man von einer Elektrode¹⁷. Der Ionenleiter ist dabei in der Regel eine wässrige Lösung, kann aber auch ein fester oxidischer oder sulfidischer Elektrolyt sein¹⁸.

Die Reaktion an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt zerfällt in zwei sich bedingende Teilprozesse: in eine *kathodische* und in eine *anodische Reaktion*. Bei der anodischen Reaktion spaltet sich eine gewisse Anzahl (z) an Elektronen (e^-) von einem Metallatom (Me) ab und lässt ein entsprechend positiv geladenes Metallkation zurück¹⁹.



¹³SPÄHN (2001b) S. 79

¹⁴MORTIMER (1987) S. 435

¹⁵TROSTMANN (2001) S. 15

¹⁶WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 21

¹⁷NORM DIN EN ISO 8044 Abschnitt 6.1.02, S. 11

¹⁸TROSTMANN (2001) S. 18

¹⁹WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 22 und TROSTMANN (2001) S. 18

Tabelle 6.1: Standard-Elektrodenpotenzial E^0 von Me/Me^{z+}-Elektroden bei 25° C, KAESCHE (1990) S.30. Alle Angaben in Volt. Eine solche Aufstellung mit steigenden Normalpotenzialen wird auch *Spannungsreihe der Metalle* genannt.

Me/Me ^{z+}	$E^0_{\text{Me/Me}^{z+}}$	Me/Me ^{z+}	$E^0_{\text{Me/Me}^{z+}}$	Me/Me ^{z+}	$E^0_{\text{Me/Me}^{z+}}$
		Cr/Cr ³⁺	-0,74	H ₂ /H ⁺	±0,0...
Na/Na ⁺	-2,714	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Mg/Mg ²⁺	-2,37	Cd/Cd ²⁺	-0,403	Cu/Cu ⁺	+0,521
Be/Be ²⁺	-1,85	In/In ³⁺	-0,342	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,789
Al/Al ³⁺	-1,66	Co/Co ²⁺	-0,277	Ag/Ag ⁺	+0,7991
Ti/Ti ²⁺	-1,63	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Pd/Pd ²⁺	+0,986
Zr/Zr ⁴⁺	-1,53	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Pt/Pt ²⁺	+1,2
Mn/Mn ²⁺	-1,18	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Au/Au ³⁺	+1,50
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Fe/Fe ³⁺	-0,036	Au/Au ⁺	+1,7

Zur Wahrung des Gleichgewichts zwischen Anionen und Kationen an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt werden die Metallkationen als anodischer Teilchenstrom an den Elektrolyten abgegeben²⁰. Die freigesetzten Elektronen werden wiederum in einer kathodischen Redoxreaktion gebunden²¹.



Die Geschwindigkeit dieser voneinander abhängigen Prozesse wird durch den anodischen Teilprozess bestimmt. Je schneller dieser abläuft, desto höher ist der Materialverlust.

Als kathodische Redoxreaktion können, je nach Medium, verschiedene Oxidationsmittel unterschieden werden. Man differenziert zwischen drei wichtigen Arten. Die so genannte *Säurekorrosion* trifft man bei sauren Elektrolyten an. Die Redoxreaktion dazu lautet wie folgt:



In neutralen oder alkalischen Medien allerdings, welche sauerstoffhaltig sind, kommt es zur *Sauerstoffkorrosion*, mit folgender Reaktionsgleichung²²:



Bei der dritten wichtigen Redoxgleichung wird in alkalischen Medien Wasserstoff aus Wasser abgeschieden²³.



Jede anodische und kathodische Teilreaktion hat ihre eigenen individuellen Ströme. Diese sind neben den Eigenschaften der beteiligten Komponenten vor allem vom *Potenzial*²⁴ abhängig. Anhand der Tabelle 6.1 lässt sich ablesen, welche Me/Me^{z+}-Elektroden bei Kontakt

²⁰TROSTMANN (2001) S. 18

²¹WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 22

²²MERKEL (1994) S. 550

²³TROSTMANN (2001) S. 25

²⁴Der Begriff *Potenzial* geht auf den lateinischen Begriff *potentialis*, was mächtig oder wirksam bedeutet, zurück, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Potential. Physikalisch gesehen ist das Potenzial die Fähigkeit eines Systems Arbeit zu verrichten.

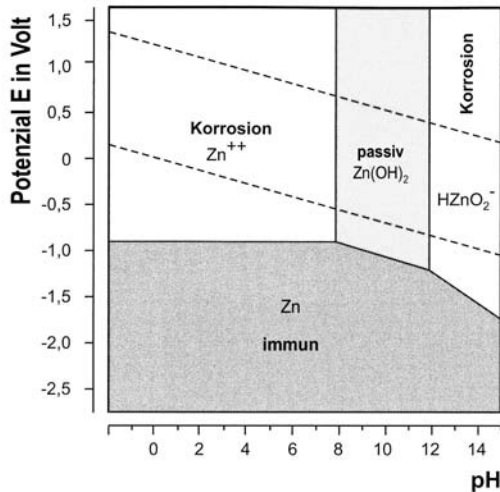


Abbildung 6.2: Potenzial-pH-Diagramm für Zink, nach TROSTMANN (2001) S. 32.

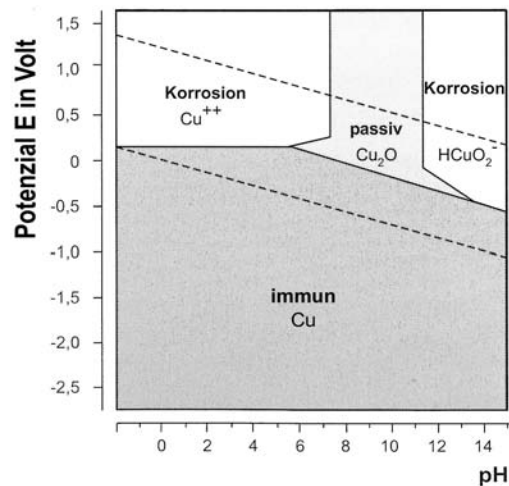


Abbildung 6.3: Potenzial-pH-Diagramm für Kupfer, nach TROSTMANN (2001) S. 33.

mit einer Lösung mit der Konzentration von $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$, bei einem Druck von einem Bar und einer Umgebungstemperatur von 25°C spontan zur Säurekorrosion neigen, wobei gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff gebildet wird.

Die Werte in der Tabelle sind so angeordnet, dass die stärksten Reduktionsmittel links oben, die stärksten Oxidationsmittel rechts unten stehen. Ein weiter oben stehendes Reduktionsmittel sollte in der Lage sein, ein darunter stehendes Metall zu reduzieren und umgekehrt²⁵.

Mit Hilfe einer abgewandelten Form der *Nernstschen Gleichung* kann die elektromotorische Kraft einer Zelle berechnet werden, auch wenn die Komponenten nicht im Standardzustand vorliegen, was in der Regel nie vorkommt²⁶.

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (6.6)$$

$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0$ = Standard-Elektrodenpotenzial aus Tabelle 6.1; R = allgemeine Gas-konstante; T = absolute Temperatur; z = Anzahl der umgesetzten Elektronen; F = Faraday-Konstante; $a_{\text{Me}^{z+}}$ = Aktivität der Metallionen in der Lösung

Um den natürlichen Bedingungen besser gerecht zu werden, empfiehlt es sich mit einer Aktivität von $a_{\text{Me}^+} = 10^{-6}$, anstelle von $a_{\text{Me}^+} = 1$ zu rechnen. Die Werte in Tabelle 6.1 wären dann alle um den Faktor $-0,354/z$ (V) niedriger²⁷.

6.2.3 Die Potenzial-pH-Diagramme

Mit *Potenzial-pH-Diagrammen* (*Pourbaix-Diagramme*) lassen sich thermodynamische Beurteilungen von Korrosionssystemen durchführen. Anhand einer solchen grafischen Aufzeichnung kann man schnell erkennen, bei welchen Potenzialen und pH-Werten Metallionen mit

²⁵GREENWOOD und EARNSHAW (1990) S. 556

²⁶KAESCHE (1990) S. 29f.

²⁷KAESCHE (2003) S. 38f.

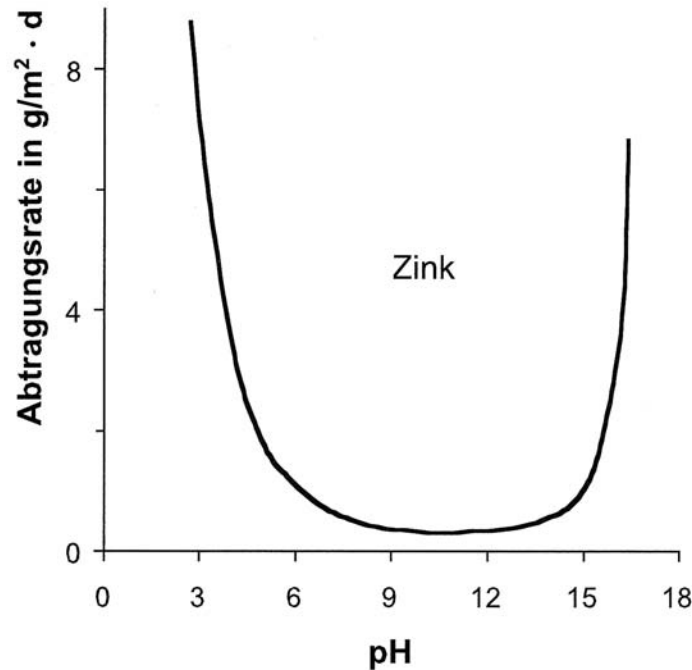


Abbildung 6.4: Materialabtragungsrate von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert, TROSTMANN (2001) S. 32.

Hydroxidionen reagieren. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind exemplarisch die Diagramme für Zink und Kupfer dargestellt. In der Grafik für das System Zn/H₂O wurde lediglich die Bildung von Zn⁺⁺ in saurem, von Zn(OH)₂ in neutralem und von HZnO₂⁻ in alkalischem Milieu berücksichtigt. Man kann gut erkennen, dass bei Potenzialwerten von größer -0,763 V und pH-Werten zwischen null und etwa acht Zink zu Zn⁺⁺ korrodiert. Bei niedrigeren Potenzialen ist Zink immun. Liegt der pH-Wert zwischen acht und zwölf, so bildet sich auf der Oberfläche eine passivierende und damit schützende Schicht aus Zn(OH)₂, zur Passivierung und Deckschichtenbildung siehe Kapitel 6.2.5. Gibt man Zink in alkalische Lösungen mit einem pH-Wert größer als zwölf, so korrodiert es unter der Bildung von HZnO₂⁻-Ionen. Zink korrodiert also in sauren und in alkalischen Medien (*amphoter*es Verhalten²⁸)²⁹. Deutlich wird dieses Phänomen der Unbeständigkeit, wenn man die Abtragungsraten gegen den pH-Wert aufträgt (Abbildung 6.4). Die Grafik demonstriert, wie die Abtragungsrate von Zink im alkalischen und im sauren Bereich stark ansteigt, während sie im neutralen Bereich nahezu vernachlässigbar ist³⁰.

Ein ebenfalls amphoterer Metall ist Kupfer, wie man anhand des Potenzial-pH-Diagramms (Abbildung 6.3) sehen kann. Der Grafik kann man entnehmen, dass das Potenzial, bei dem Kupfer sich immun gegen Angriffe verhält, im Gegensatz zu dem von Zink, zu deutlich höheren Werten verschoben ist. In einem neutralen Milieu bilden sich auf Kupfer Deckschichten aus Cu₂O und dem nicht dargestellten CuO. Beide haben eine passivierende Wirkung und schützen, zumindest solange sie unbeschädigt sind, das darunter liegende

²⁸Der Begriff *amphoter* geht auf das griechische Wort für *beiderlei* (αμφότερος) zurück, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Amphoter.

²⁹KAESCHE (1990) S. 34f. und TROSTMANN (2001) S. 31f.

³⁰TROSTMANN (2001) S. 32

Metall vor weiteren Angriffen³¹.

Bei den Potenzial-pH-Diagrammen muss man beachten, dass sie nur Aussagen über Elektrodenreaktionen aus thermodynamischer Sicht machen. Über kinetische Einflussgrößen und deren Hemmwirkungen lassen sie keine Schlussfolgerungen zu³².

6.2.4 Potenzialbildung an heterogenen Oberflächen

Die bisherigen Betrachtungen gingen von einer homogenen Oberfläche aus. Häufig hat man aber in historischen Kontexten mit Materialien mit chemischen oder physikalischen Inhomogenitäten zu tun. Zur ersten Gruppe gehören alle mehrphasigen Legierungen. Auch bei homogenen Mischkristallen können sich lokale Konzentrationsunterschiede und heterogene Bereiche herausbilden; physikalische Inhomogenitäten können bei allen Legierungen und Metallen durch unterschiedliche kristallografische Orientierungen, durch Texturunterschiede, durch Gleitvorgänge etc. entstehen³³.

Treten an einer heterogenen Oberfläche Metalle mit unterschiedlichen Standard-Elektrodenpotenzialen in Kontakt, bildet sich dort ein so genanntes *Lokalelement*³⁴. Das Metall mit dem niedrigeren Potenzial dient bei der nun folgenden chemischen Korrosion als Anode, das mit dem höheren Potenzial als Kathode. Durch die in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Prozesse wird durch die anodische Reaktion das „unedlere“ Metall aufgelöst und das „edlere“ kathodisch geschützt. Es kommt zur selektiven oder heterogenen Korrosion von unterschiedlichen Oberflächenbereichen.

Ist in einer Lösung die Konzentration an gelöstem Sauerstoff inhomogen verteilt, dann kann es auf bestimmten Bereichen einer Oberfläche schneller zur Bildung von Oxiden kommen als an anderen Stellen. Oxidisch bedeckte Flächenanteile besitzen ein höheres Standard-Elektrodenpotenzial als das blanke Metall, sie wirken also als Kathode und das Metall als Anode. Auf diese Weise sind an lokalen Stellen die Umstände für elektrochemische Korrosion gegeben³⁵.

6.2.5 Passivierung durch Deckschichtenbildung

Der Begriff Passivierung wird in DIN EN ISO 8044 unter Punkt 6.3.01 als „Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit durch Bildung einer Passivierungsschicht“³⁶ definiert. Einige Metalle, die einem korrosiven Medium ausgesetzt werden, bilden aufgrund des Korrosionsprozesses an der Oberfläche eine schützende Schicht. Während der Zustand der Metallauflösung als *aktiv* bezeichnet wird, nennt man den der Schutzschichtbildung *passiv*. In Abbildung 6.5 ist schematisch die Änderung der Geschwindigkeit der Metallauflösung gegen das Potenzial aufgetragen. Man erkennt, dass bis zu einem gewissen Passivierungspotenzial U_{pas} die Materialabtragsrate sehr hoch ist. Im Übergangsbereich zwischen dem Potenzial U_{pas} und

³¹TROSTMANN (2001) S. 33f.

³²WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 25f.

³³SPÄHN (2001b) S. 123f.

³⁴Ein *Lokalelement* ist nach DIN 50900-2:2002-06 ein bis zu einigen Zentimetern großes Korrosionselement, bestehend aus einem anodischen und einem kathodischen Bereich, NORM DIN 50900-2:2002-06 Abschnitt 5.2.5.

³⁵DIES (1967) S. 52f.

³⁶NORM DIN EN ISO 8044 Abschnitt 6.3.01, S. 16

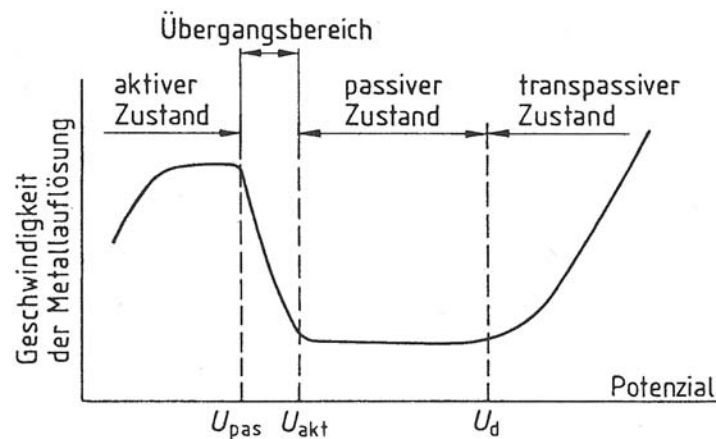


Abbildung 6.5: Schematische Veränderung der Geschwindigkeit der Metallauflösung in Abhängigkeit vom Potenzial bei der Passivierung von Metallen durch Deckschichtenbildung, SPÄHN (2001b) S. 138.

dem Aktivierungspotenzial U_{akt} sinkt die Geschwindigkeit der Metallauflösung in der Regel um mehrere Zehnerpotenzen. Im passiven Zustand hat sich auf der Oberfläche des Metalls eine schützende, zum Teil nur wenige Nanometer dicke Schicht gebildet. Die weitere Auflösung des Metalls wurde somit weitgehend unterbunden. Überschreitet das Potenzial ein Durchbruchpotential U_d , findet wieder eine ungebremste Metallauflösung statt. Problematisch bei den Deckschichten sind Heterogenitäten im Material, innere Spannungen in der Passivierungsschicht aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Volumina von Metall und Oxid sowie Verunreinigungen auf der Oberfläche³⁷, die bisweilen dazu führen, dass sich keine gleichmäßige deckende Schicht ausbilden kann. Weiterhin sind bestimmte Anionen, allen voran die Chloride, in der Lage, die Passivierungsschicht lokal zu zerstören, siehe Kapitel 6.2.8. Durch diese Störungen entstehen in der passiven Schicht lokal aktive Metallanoden; dadurch kann es zur Bildung von Lokalelementen mit den oben genannten Folgen kommen³⁸.

6.2.6 Elektrochemische Korrosion im Bezug auf Kupferlegierungen

Gemäß Tabelle 6.1 ist das Potenzial von Kupfer in beiden Oxidationsstufen größer als das von Wasserstoff. Kupfer löst sich also nicht in nichtoxidierenden Säuren, wie beispielsweise Salzsäure (HCl) oder kalte Schwefelsäure (H₂SO₄). In oxidierenden Säuren, zum Beispiel in Salpetersäure (HNO₃), oder bei Gegenwart eines Oxidationsmittels, ist Kupfer hingegen löslich³⁹. Der Tabelle ist weiterhin zu entnehmen, dass die Legierungspartner für Messing beziehungsweise Bronze, Zink und Zinn, in der Spannungsreihe der Elemente deutlich über Kupfer stehen („unedle“ Metalle). Aufgrund dieser Tatsache ist eine Kupferlegierung vom Standard-Elektrodenpotenzial her nicht mit dem von reinem Kupfer gleichzusetzen. In Tabelle 6.2 sind Potentiale von verschiedenen Kupferlegierungen mit dem von Elektrolytkupfer verglichen. Demnach ist das Potenzial von Kupferlegierungen in der Regel immer

³⁷KAESCHE (1990) S. 308

³⁸SPÄHN (2001b) S. 138ff. und WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 41ff.

³⁹DIES (1967) S. 50

Tabelle 6.2: Potenziale von Kupfer und Kupferlegierungen in 10%iger Salzsäure, gemessen gegen eine Normal-Kalomelektrode bei Raumtemperatur, aus DIES (1967) S. 51.

Metall bzw. Legierung	Wert in mV
Elektrolytkupfer	-274
Zinnbronze 1,5 % Sn	-290 bis -294
Aluminiumbronze 4 % Al	-296 bis -298
Messing 70/30	-318

niedriger als das vom reinen Kupfer.

6.2.7 Die Bimetallkorrosion

Die Bimetallkorrosion beruht auf der Ausbildung eines Korrosionselements zwischen den Reaktionspartnern Metall/Metall oder Metall/elektronenleitender Festkörper, welcher von einem gemeinsamen Elektrolyten zumindest benetzt wird. Entscheidend für die Bimetallkorrosion ist, dass die beteiligten Elemente beziehungsweise Legierungen unterschiedliche Korrosionspotenziale besitzen. Für die Bimetallkorrosion ist nicht unbedingt ein metallischer Kontakt zwischen den Partnern notwendig. Der Elektronenfluss kann auch über Schrauben, Nieten, Bolzen, Schweißverbindungen oder Ähnlichem hergestellt werden⁴⁰.

Die Gefahr der Bimetallkorrosion ist abhängig von der Höhe der Potenzialdifferenz zwischen den beteiligten Komponenten. Je größer der Unterschied, desto größer die Gefahr des korrosiven Angriffs⁴¹. Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 können einen ersten Anhaltspunkt dafür liefern wie zwei Materialkompositionen agieren werden.

Bei metallenen Grabplatten besteht die Gefahr der Bimetallkorrosion durch den Kontakt des Grundmaterials mit Befestigungselementen. Tritt in Anwesenheit eines Elektrolyten ein Element mit einem niedrigeren Korrosionspotenzial, wie beispielsweise Eisen, in Kontakt mit einer Kupferlegierung, wird das Eisen anodisch korrodieren. Ist das Objekt aber mit einer Schraube oder einem Haken befestigt, welches ein höheres elektrochemisches Potenzial hat als die Platte selbst, so wird sich die Grabplatte um die Befestigung herum zersetzen. Eine ideale Befestigung würde so aussehen, dass das Material der Grabplatte und das des Befestigungselements elektrochemisch äquivalent ist und dass zusätzlich keinerlei Feuchtigkeit, welche als Elektrolyt wirken könnte, auf die Materialoberfläche gelangt.

6.2.8 Die Lochkorrosion

Die *Lochkorrosion*, eine Form der selektiven Korrosion, trifft man bei den meisten passivierbaren Metallen an. Hierunter zählen Eisen, Stahl, Kupfer usw. Bedingt durch einen Angriff mit aggressiven Anionen, allen voran durch Chloride, kommt es zur lokalen Zerstörung der Passivierungsschicht.

Damit die Lochkorrosion auftreten kann, muss ein kritisches Potenzial überschritten werden. Dieses ist unter anderem abhängig von der (Chlorid-)Ionenkonzentration, der Temperatur und dem pH-Wert des Elektrolyten⁴².

⁴⁰SPÄHN (2001b) S. 153ff., KIRCHBERG (2001) S. 1194ff. und TROSTMANN (2001) S. 90

⁴¹TROSTMANN (2001) S. 90f.

⁴²KAESCHE (1990) S. 302f.

Morphologisch zeigt sich die Lochkorrosion von langen dünnen Vertiefungen, die an Nadelstiche erinnern, bis hin zu kraterförmigen Mulden⁴³.

Für ihre Initiierung gibt es drei divergente Mechanismen. Zum einen kann die Passivierungsschicht geschädigt sein, sodass der aggressive Elektrolyt ungehinderten Zugang zur Metalloberfläche erhält. Dort wird es zu einer Konkurrenz zwischen der Bildung eines neuen Oxidfilms, also einer Repassivierung, und der Bildung eines Chloridfilms kommen. Bei dem zweiten Mechanismus lagern sich clusterartig die aggressiven Ionen auf dem Oxidfilm an und lösen diesen so lokal auf. Der letzte Mechanismus beruht darauf, dass die aggressiven Anionen durch den Oxidfilm hindurchwandern und die Auflösung des Metalls starten⁴⁴.

Im nun folgenden elektrochemischen Korrosionsprozess bildet die Passivierungsschicht die Kathode und die Störstelle die Anode. Ausschlaggebend für die Geschwindigkeit, mit der dieser Prozess abläuft, ist die elektrische Leitfähigkeit der Oxidschicht und das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode. Hat die Passivierungsschicht eine sehr gute Leitfähigkeit und dominiert die Kathodenfläche deutlich, ist die Angriffsgeschwindigkeit hoch. Beschleunigt werden kann die Lochkorrosion durch das Zustandekommen von Hydrolyse, wodurch eine Säurekorrosion gemäß Gleichung 6.3 initiiert wird⁴⁵.

6.3 Entzinkung von Kupfer-Zinklegierungen

Bei Kupfer-Zinklegierungen ist das Phänomen der *Entzinkung* in chloridhaltigen wässrigen Lösungen zu beobachten. Man kann dabei zwischen zwei unterschiedlichen Schadensformen differenzieren: zwischen der *Lagen-* und der *Propfenentzinkung*. Bei Ersterer geht offenbar das Zink aus den oberflächennahen Bereichen in Lösung. Zurück bleibt eine zinklose Grenzfläche.

Die Propfenentzinkung ist hingegen ein heterogenes Phänomen und tritt vor allem unter Deckschichten und Ablagerungen auf. Durch den Korrosionsprozess entstehen Mulden, welche mit porösem Kupfer gefüllt sind.

Bei beiden Prozessen geht man heute davon aus, dass es sich weniger um eine selektive Korrosion des Zinks handelt, sondern eher um eine Auflösung des Mischkristalls mit einer anschließenden Wiederabscheidung von Kupfer⁴⁶.

Der Entzinkung von Messing kann man durch Zulegieren von Arsen, Zinn, Antimon oder Phosphor entgegenwirken. Mit steigendem Kupfergehalt in der Legierung nimmt die Neigung zur Entzinkung ab⁴⁷.

6.4 Die atmosphärische Korrosion

Kupfer und seine Legierungen reagieren sofort nach der Herstellung mit atmosphärischem Sauerstoff. Innerhalb kürzester Zeit hat sich auf der Oberfläche eine erste matte braune Schicht gebildet. Wird das Objekt eine längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt, so wird sich

⁴³ SPÄHN (2001b) S. 164

⁴⁴ KAESCHE (1990) S. 307ff.

⁴⁵ WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 119f.

⁴⁶ TROSTMANN (2001) S. 96 und WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 148ff.

⁴⁷ WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998) S. 150.

die Farbigkeit der Oberfläche weiter verändern. Die genaue Zusammensetzung und Farbe der Oberflächenschicht ist abhängig von den Umgebungsbedingungen. Diese natürlich gewachsene Schicht wird auch (*natürliche*) *Patina* genannt und ist eine Reaktion der Legierung auf die Bestandteile der Atmosphäre. Während die langsam gewachsene Schicht erwünscht ist, führt die Anwesenheit von Schadgasen ab einer gewissen Konzentration dazu, dass dieser Wachstumsprozess ungewollte Ausmaße annimmt. Die Schicht wächst nun nicht nur ungleichmäßig, sondern es kann sogar das Grundmaterial geschädigt werden. Die dabei entstehenden Korrosionsprodukte hängen sowohl von der Zusammensetzung der angebotenen Schadgase, als auch von der relativen Luftfeuchte ab.

6.4.1 Schadstoffe und deren Herkunft

Die Schadstoffe, die bei Kupfer und seinen Legierungen Korrosionsprozesse auslösen, lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: in natürliche und in anthropogene, vom Menschen hervorgerufene Agenzien. An der Spitze letzterer stehen vor allem die bei einer unvollständigen Verbrennung übrig bleibenden Restprodukte wie Schwefeldioxid, unterschiedliche Stickstoffoxide und Rußteilchen, die an der Bildung von Stäuben und Aerosolen beteiligt sind.

6.4.1.1 Aerosole und Stäube

Aerosole sind kolloidale dispergierte Systeme mit einem Durchmesser zwischen 0,001 Mikrometer und 0,1 Mikrometer. Mit Stäuben bezeichnet man hingegen sedimentierbare Partikel von Feststoffen, deren Durchmesser kleiner als 1 Mikrometer ist. Im Gegensatz zu Stäuben können Aerosole auch flüssige Phasen enthalten⁴⁸.

Aerosole und Stäube gehören zu den wichtigsten Trägern von Schadstoffen. In ihnen findet man, wenn teilweise auch nur in geringer Konzentration, beinahe die gesamte Palette an Elementen und Verbindungen. Man unterscheidet zwischen *primären* direkt in der vorliegenden Form in die Atmosphäre gelangten Partikeln und *sekundären* Aerosolen. Letztere bilden sich in der Atmosphäre aus gasförmigen Stoffen. Bei der homogenen Kondensation von übersättigten Dämpfen entsteht zuerst ein Kristallisationskeim, der durch Anlagerung weiterer Teilchen bis zu einem Durchmesser von 10 µm anwachsen kann. Die Keime sind vermutlich auch Ausgangspunkt für die Bildung von Regenwasser- und Nebeltropfen. Wasser sammelt sich um die festen Aerosolpartikel an und löst diese schließlich auf. Zusätzlich werden aus der Atmosphäre weitere Gase absorbiert, siehe Schema 17.13 auf Seite 199. Somit hat sich ein System gebildet, welches einen hervorragenden Ausgangspunkt für weitere Oxidationsprozesse bildet⁴⁹.

Aerosole und Partikel aus natürlichen Quellen sind Salzkörner, die aus der Gischt des Meerwassers entstehen, oder Mineralstäube, die auf trockene Böden zurückgehen. Bei Vulkanausbrüchen werden Staub und Asche emittiert, während bei Vegetationsbränden und bei Reaktion von Gasen, wie Nitrate und Sulfate, Rauchpartikel entstehen.

Anthropogene Aerosole und Stäube sind vor allem Ruß und Rauch, die von Verbrennungsanlagen erzeugt werden, sowie Reaktionsprodukte von anthropogen erzeugten Ga-

⁴⁸FELLENBERG (1997) 18f.

⁴⁹BLIEFERT (2002) S. 229f.

sen, besonders von Sulfaten⁵⁰.

Der überwiegende Teil der emittierten Stäube und Aerosole entstammt natürlichen Quellen. Die anthropogen emittierten Anteile gelangen vor allem in großen Ballungszentren in die Umwelt und sind an der Bildung von Dunstglocken beteiligt, welche bei starkem Windaufkommen auf größere Gebiete verteilt werden⁵¹.

6.4.1.2 Gase

Bei Gastransportphänomenen unterscheidet man drei Kategorien: Emissionen, Transmissionen und Immissionen, deren Begrifflichkeit in Deutschland durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) definiert sind⁵².

Unter *Emission*⁵³ versteht man alle von einer Quelle ausgehenden Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen, Wärme usw. Unter *Transmission*⁵⁴ sind alle Transport- und Verteilungsmechanismen der Emissionen zusammengefasst. Die physikalischen und chemischen Einwirkungen und Veränderungen der Emissionen auf die Umwelt werden schließlich als *Immissionen*⁵⁵ oder *Deposition*⁵⁶ bezeichnet.

Schwefeldioxid Der britische Chemiker Robert Angus Smith brachte vor etwa 100 Jahren zum ersten Mal das Schwefeldioxid in Verbindung mit Schäden an Vegetation, Steinen und Metallen⁵⁷.

Schwefeldioxid wird bei Vulkanausbrüchen, der Verbrennung von Pflanzen, durch die Gischt der Meere und mikrobielle Umsetzung von schwefelhaltigen Stoffen natürlich emittiert. Anthropogenes SO₂ entsteht primär bei der Verbrennung von Ölen und Kohle, aber auch bei der Verhüttung von sulfidischen Erzen (Abschnitt 2.2.2) und bei industriellen Prozessen.

Schwefeldioxid verweilt in der Atmosphäre nur etwa zwei Wochen. In dieser Zeit ist eine globale Verbreitung nur bedingt möglich. Eine hohe SO₂-Konzentration ist speziell ein Problem in Gebieten mit hoher Industriedichte. Um die Schädigung in solchen Bereichen gering zu halten, versuchte man, das Schwefeldioxid mittels Schloten in möglichst hohe Luftschichten zu emittieren. Auf diese Weise wurde zwar die Belastung um die eigentlichen Emittenten verringert, aber das leicht wasserlösliche und säurebildende SO₂ wurde so bis zu 1500 km weit transportiert. Durch Einlagerung des Gases in Wolken kam es zu *saurem Regen*⁵⁸. Schwefeldioxid kann aber auch als trockene Depositionen in Form des reinen Gases adsorbiert und in Staubpartikeln gebunden niedergehen. Um den eigentlichen Emittenten herum finden sich bevorzugt trockene Ablagerungen, mit zunehmender Entfernung nehmen

⁵⁰FELLENBERG (1997) S. 18ff

⁵¹FELLENBERG (1997) S. 20

⁵²RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Emission

⁵³Der Begriff *Emission* geht zurück auf das lateinische Wort für schicken (*mittere*) und der lateinischen Vorsilbe *ex-* für heraus- oder weg-, KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Emission.

⁵⁴*Transmission* setzt sich zusammen aus dem lateinischen *mittere* und der Vorsilbe *trans* für hinüber, hindurch.

⁵⁵Der Begriff *Immission* leitet sich vom lateinischen *immittere* ab, was hineinschicken oder hineinsenden heißt.

⁵⁶Das Wort hat seine Wurzeln im lateinischen *deponere*, ablegen, niederlegen, BLIEFERT (2002) S. 120.

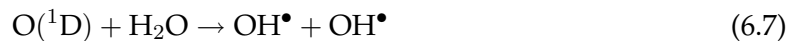
⁵⁷FELLENBERG (1997) S. 64f.

⁵⁸Unter *saurem Regen* versteht man Niederschlag mit einem pH-Wert der geringer ist als der von unbelastetem, also pH < 5,6. In saurem Regen befinden sich diverse Säuren und saure Salze, wie beispielsweise Schwefel- oder Stickstoffoxide, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Saurer Regen.

feuchte Depositionen zu⁵⁹.

Schwefeldioxid erfährt in der Atmosphäre diverse Umwandlungsprozesse, es kann in seine wässrige Säure umgewandelt oder oxidiert werden. Durch UV-Strahlung wird SO_2 , je nach Wellenlänge, in einen angeregten Singulett ($\lambda > 320 \text{ nm}$) oder Triplett-Zustand ($\lambda = 320$ bis 390 nm) überführt. Vor allem die sich im Triplett-Zustand befindenden Schwefeldioxidmoleküle werden über SO_4 -Radikale zu SO_3 umgewandelt. Eine besondere Rolle spielen Oxidationsprozesse, die durch OH^\bullet -Radikale katalysiert werden.

Aus dem Sauerstoff im Singulett-Zustand $\text{O}(^1\text{D})$ (Gleichung 6.16) werden zusammen mit Wasserdampf aus der Atmosphäre Hydroxylradikale (OH^\bullet) gebildet⁶⁰.



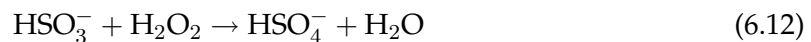
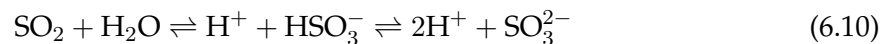
Die reaktiven Radikale reagieren mit Schwefeldioxid und ergeben Schwefelsäure:



Auch eine direkte Reaktion mit Ozon unter Bildung von Schwefeltrioxid ist möglich, wie in der nachfolgenden Gleichung beschrieben.



Kommt das Schwefeldioxid mit Feuchtigkeit (Kondensat) in Kontakt, so bildet sich zunächst schweflige Säure (Gleichung 6.10), die bei Anwesenheit von Ozon (Gleichung 6.11) oder Wasserstoffperoxid (Gleichung 6.12) zu Schwefelsäure reagiert.



Schwefeldioxid ist einer der wichtigsten Bestandteile des so genannten *Smogs*⁶¹. Dabei lagert sich das Gas bei austauscharmer Wetterlage an Partikeln an und bildet schwefelhaltige Aerosole. Weitere Bestandteile des Smogs sind Schwebstäube, Kohlenmonoxid, Stickoxide und Kohlenwasserstoffe – alles Produkte, die bei Verbrennungsanlagen und durch Kraftfahrzeugsabgase entstehen⁶².

Stickstoffoxid Die Hauptquelle für natürliche Stickstoffoxide sind elektrische Entladungen in der Atmosphäre und der mikrobielle Abbau von Ammoniumverbindungen im Boden.

Anthropogene Stickstoffoxide entstehen vor allem bei Hochtemperaturverbrennungsprozessen über 1000°C , also sowohl bei industriellen Anlagen als auch in Verbrennungsmotoren. Das dabei emittierte Stickstoffmonoxid (NO) wird entweder mit Ozon (O_3) oder mit

⁵⁹FELLENBERG (1997) 64f.

⁶⁰FABIAN (1992) S. 29 und FELLENBERG (1997) 24f.

⁶¹Der Begriff *Smog* ist eine Kurzform der englischen Worte *smoke* (Rauch) und *fog* (Nebel), RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Smog.

⁶²FELLENBERG (1997) S. 66 und RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Smog

Hydroperoxidradikalen (HO_2^\bullet) zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert. Das Stickstoffdioxid zerfällt allerdings unter der Einwirkung von UV(b)-Strahlung der Sonne in hochreaktive Radikale, aus denen sich wieder Ozon bilden kann⁶³.

Ozon Das Ozon⁶⁴ auch Trisauerstoff genannt, wurde 1839 entdeckt und ist eines der stärksten Oxidationsmittel, das bis auf Gold, Platin und Iridium alle Metalle in ihre höchste Oxidationsstufe oxidiert. 90 % des natürlich vorkommenden Ozons befinden sich in der Stratosphäre in einer Höhe von 30 Kilometern.

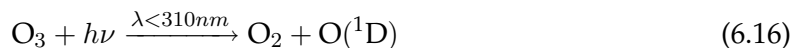
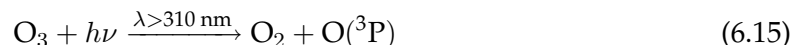
Nach der Theorie von Chapman ist der erste Schritt bei der Entstehung von O_3 die Photodissoziation von Sauerstoff.



Dabei entstehen zwei Sauerstoff-Radikale (O^\bullet), die mit Sauerstoff und unter Anwesenheit eines weiteren Stoßpartners (M) zu Ozon weiter reagieren⁶⁵.



Das neu gebildete Ozon kann durch Adsorption von UV(b)- oder UV(c)-Strahlung wieder zerfallen. Hierbei entsteht je nach Wellenlänge Sauerstoff im Grundzustand $\text{O}({}^3\text{P})$ oder im angeregten Singulettzustand $\text{O}({}^1\text{D})$ ⁶⁶.



Diese Adsorption der gefährlichen UV-Strahlung macht das Ozon so wichtig für das gesamte Leben auf der Erde. Die letzten beiden Reaktionen können auch durch Chloride, Stickstoffoxide und OH^\bullet angestoßen werden⁶⁷.

Chloride Chlor in elementarer Form (Cl_2) und als Chlorwasserstoff⁶⁸ trägt neben SO_2 und NO_2 zur Säurebelastung der Atmosphäre bei.

Chloride wurden und werden bei diversen industriellen Prozessen freigesetzt. Als Beispiel sei hier das ehemals verwendete Leblanc-Verfahren (Gleichung 6.18) zur Herstellung von Natriumcarbonat aus Kochsalz und Schwefelsäure genannt. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wurde zuerst einfach in die Atmosphäre abgegeben, was zur Folge hatte, dass um die produzierenden Fabriken reihenweise Pflanzen und Bäume abstarben⁶⁹.

⁶³FITZ (1998) S. 13

⁶⁴Das Wort *Ozon* wurde von seinem Entdecker dem Schweizer Chemiker Christian Friedrich Schönbein aus dem griechischen Wort *ὄζον* für „das Duftende“ neu gebildet, ALLOWAY und AYRES (1996) S. 135 und KLUGE und SEEBOLD (2002) Stichwort: Ozon.

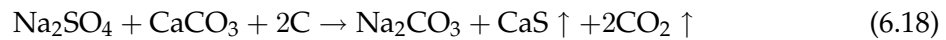
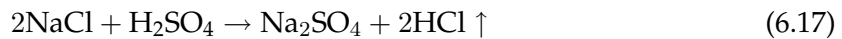
⁶⁵ALLOWAY und AYRES (1996) S. 136

⁶⁶FABIAN (1992) S. 28

⁶⁷RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Ozon

⁶⁸Chlorwasserstoff mit dem chemischen Kurzzeichen HCl ist bei Temperaturen oberhalb von -85°C gasförmig. Löst man Chlor in Wasser, so entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche man auch Salzsäure nennt, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Chlorwasserstoff und Salzsäure.

⁶⁹BLIEFERT (2002) S. 8f.



Chloride treten vor allem in der Nähe von Emaillier- und Porzellanfabriken, Müllverbrennungs- und Pyrolyseanlagen und Galvanobetrieben auf. Die Umwelteinflüsse sind aufgrund der geringen Mobilität in der Regel auf die Gebiete unmittelbar um die Emittenten beschränkt⁷⁰.

6.4.1.3 Salze

Neben Staubpartikeln, Aerosolen und Schadgasen können auch Salze Metallobjekte schädigen. Salze werden entweder aus der Luft trocken adsorbiert, aus wässrigen Lösungen kondensiert oder sie erreichen, gelöst in Wasser, als aufsteigende Feuchte die Objekte. Salze setzen sich zusammen aus negativ geladenen Anionen und positiv geladenen Kationen.

Salze auf oder an metallenen Grabplatten entstehen in der Regel durch die Säuren in der Atmosphäre, die sich mit den gelösten Ionen aus der baulichen Umgebung der Objekte – also Stein, Mörtel oder dem Baugrund – verbinden oder durch biogene Stoffwechselforgänge. Auch in Form von Streusalz, das im Winter immer noch viel zu gedankenlos verwendet wird, kann es in Kontakt mit metallenen Kunstobjekten kommen⁷¹.

In der Regel entstehen Salze am Bauwerk aus verdünnten wässrigen Lösungen. Durch Verdunsten des Wassers kommt es zur Fällung und Kristallisation des Feststoffs. Schwer lösliche Salze werden beim Verdunsten des Wassers zuerst ausgefällt. Aus diesem Grund treten bei kapillar aufsteigender Mauerfeuchte separierte Salzphasen auf. Die schwer löslichen Salze werden nahe der Quelle ausgefällt, die leicht löslichen werden über weite Strecken transportiert.

Salze lassen sich bezüglich ihrer Löslichkeit in drei Gruppen unterteilen⁷²:

- a) In einem Liter Wasser lösen sich über zehn Gramm *leicht lösliches Salz*. Salze dieser Gruppe haben eine sehr hohe Mobilität. Ihre Anreicherungszone sind klimaabhängig. Aufgrund der guten Löslichkeit haben sie ein hohes Feuchtespeichervermögen. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat und Calciumnitrat sind typische Vertreter dieser Salzart.
- b) Von einem *mäßig löslichen Salz* lassen sich in einem Liter Wasser zwischen 0,5 und zehn Gramm Salz lösen. Daher lassen sich diese weitgehend ortsfest lokalisieren. Ein typischer Vertreter ist Calciumsulfatdihydrat (Gips).
- c) Zur Gruppe der *schwer löslichen Salze* zählen all jene, deren Löslichkeit in Wasser unterhalb von 0,5 g/l liegt. Hierzu zählen zum Beispiel Calciumcarbonate (Calcit und Aragonit) oder das Calcium-Magnesiumcarbonat (Dolomit) und Calciumoxalate (Whewellit und Weddelit). Diese sind in der Regel auf Grenzflächen von Gesteinen zu finden und

⁷⁰FELLENBERG (1997) S. 63

⁷¹ARNOLD und ZEHNDER (1991) S. 105

⁷²WENDLER und RÜCKERT-THÜMLING (1996) S. 184

entstehen über diverse Vorstufen. Durch Regen werden schwer lösliche Salze normalerweise nicht abtransportiert.

6.4.2 Geltende Grenzwerte und die Veränderung der Luftqualität in Deutschland

In Deutschland gelten die in der EU-Richtlinie 1999/30/EG festgelegten und in der 22. *Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes* vom 11. September 2002 bestätigten Schadstoffgrenzwerte. In Tabelle 17.3 sind die jeweiligen Werte für Schwefeldioxid, für Stickoxide und Partikel kleiner 10 Mikrometer dargestellt. Weiterhin wurden die angestrebten Ziele für die Ozongrenzwerte in die Tabelle aufgenommen.

Bei der Diskussion über die Luftqualität muss man zwischen verschiedenen Standorten differenzieren, da SO_2 , NO_x und Aerosole nur wenige Tage bis Wochen in der Atmosphäre verweilen und daher auch nicht beliebig weit transportiert werden. Da wären zum einen die Gebiete direkt um die Emittenten der Luftschadstoffe (Industriegebiete) und zum anderen ländliche Regionen, deren Schadstoffemissionen von Haus aus deutlich geringer sind. Um der Umweltprobleme in den Industriegebieten Herr zu werden, hat man lange Zeit nicht die eigentliche Schadstoffquelle verändert, sondern eine *Politik der hohen Schornsteine* betrieben. Dies hatte zur Folge, dass die Gesamtmenge an ausgestoßenen Schadstoffen nicht verringert wurde, sondern die Belastung auf ein größeres Gebiet verteilt wurde. Durch diese Maßnahme ist auch in eigentlich unbelasteten Gebieten die Konzentration an umweltgefährdenden Stoffen angestiegen⁷³.

Die Luftqualität in Deutschland hat sich in den alten und neuen Bundesländern unterschiedlich entwickelt. Während in Westdeutschland die Spitzenwerte für SO_2 in den 1960er Jahren lagen und die Werte danach kontinuierlich sanken, wurde die maximalen Schwefeldioxidbelastung in Ostdeutschland oft erst in den 1980er Jahren erreicht. Der Umschwung kam im Osten dann nahezu schlagartig mit der Wende im Jahre 1989 und der damit verbundenen Schließung beziehungsweise Umrüstung vieler Industriebetriebe⁷⁴.

Anhand von jährlichen Jahresmittelwert-Landkarten kann man die regionale Veränderung der Luftqualität über einen längeren Zeitraum verdeutlichen. In den Abbildungen 17.14 bis 17.17 (Seite 201 - 204) sind solche Karten aus der Zeit zwischen 1985, 1990 und 2003 für SO_2 , Staubpartikel mit einer Größe kleiner 10 Mikrometer, NO_2 und Ozon aufgetragen. Diese Karten geben immer nur die Verhältnisse in überregionalen Zusammenhängen wieder. Lokal auftretende Spitzenwerte werden nicht berücksichtigt. Eine tabellarische Zusammenfassung der Karten findet sich in Tabelle 17.4.

Wie man an dem Ausschnitt 6.6 von Abbildung 17.14 für die SO_2 -Jahresmittelwerte erkennen kann, war in der Mitte der 1980er Jahre die Schwefeldioxidbelastung in Ostdeutschland, speziell auf den Gebieten der Bundesländer Thüringen, Sachsen und Sachsen-Anhalt, mit Werten, die $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ überschritten erschreckend hoch. Ursache hierfür war neben Kraftwerken auch die Verfeuerung schwefelreicher Braunkohle (Hausbrand)⁷⁵. Auch auf dem Gebiet der alten Bundesländer wurden teilweise noch Jahresmittelwerte von über $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Zu Beginn der 1990er Jahre hat sich die Schwefeldioxid-

⁷³FITZ (1998) S. 11

⁷⁴FITZ (1998) S. 13

⁷⁵BECKER u. a. (2005) S. 38

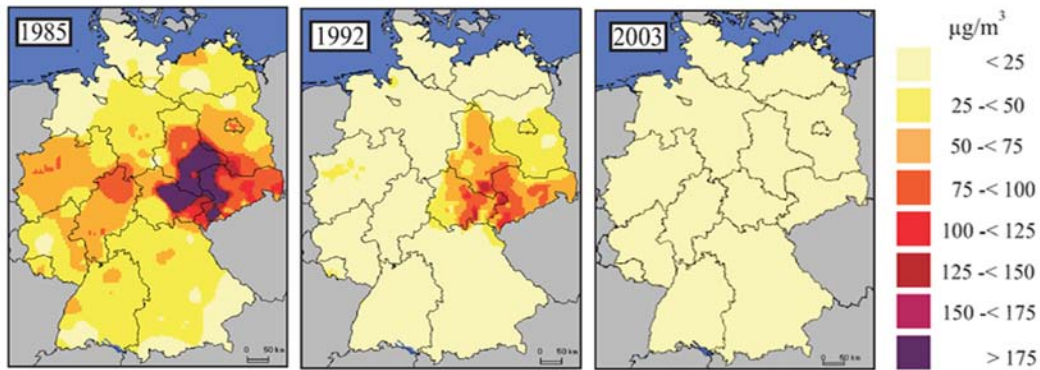


Abbildung 6.6: SO₂-Konzentration in Deutschland im Jahr 1985, 1992 und 2003. Quelle: <http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/SO8503DEV9.pdf>. Stand: 20.07.2005.

konzentration auf dem gesamten Gebiet der alten Bundesländer auf ein Niveau unter 25 µg/m³ eingependelt. In den ostdeutschen Ländern änderte sich bis zur Wende an der dramatischen Situation dagegen kaum etwas. Ab 1990 nahm die SO₂-Konzentration auch dort schnell ab, so dass spätestens seit 1998 auf dem gesamten Bundesgebiet die Schwefeldioxidbelastung unterhalb von 25 µg/m³ pro Jahr lag.

Ähnlich wie bei der Schwefeldioxidkonzentration verhielt es sich mit der Staubbelastung. In Abbildung 17.15 sind die PM₁₀-Jahresmittelwerte, darunter versteht man Partikel kleiner 10 Mikrometer, aufgetragen. Auch hier war in den 1980er Jahren die Belastung vor allem in Ostdeutschland mit partiellen Konzentrationen über 140 µg/m³ sehr hoch. Ab 1990 nahm die Konzentration im gesamten Bundesgebiet kontinuierlich ab. Seit 1997 wurden nur noch vereinzelt Werte über 40 µg/m³ gemessen. Insgesamt reduzierte sich die Staubbelastung zwischen den 1960ern und 1990er Jahren um den Faktor 10⁷⁶.

Etwas anders verhielt es sich bei der Stickstoffdioxid- und Ozonbelastung. Der Hauptmittler der Stickstoffoxide und damit auch der Stickstoffdioxide, war und ist immer noch der Kraftverkehr. Die Stickoxidbelastung stieg bis Ende der 1980er Jahre kontinuierlich an⁷⁷. Durch einen flächendeckenden Einsatz von Katalysatoren konnten Schadstoffe signifikant reduziert werden. Durch das steigende Fahrzeugaufkommen besteht dieser Effekt allerdings inzwischen nicht mehr. Vor allem durch den immer mehr zunehmenden Schwerlastverkehr ist mit einer weiter ansteigenden NO_x-Belastung zu rechnen⁷⁸.

Die Ozon-Jahresmittelwerte waren in den Jahren zwischen 1990 und 2003 stark schwankend, siehe Abbildung 17.17. Generell ist eine Tendenz zu einer ansteigenden Ozonbelastungen zu beobachten. Ausnahme bilden hier Standorte mit sehr starkem Kraftfahrzeugverkehr, da dort Ozon photochemisch abgebaut wird⁷⁹.

6.4.3 Der Einfluss der Temperatur und der relativen Luftfeuchte

Die atmosphärische Korrosion von Metallen ist stark von der relativen Luftfeuchte abhängig. Unterhalb von 60 % relativer Luftfeuchte läuft in der Regel keine atmosphärische Korro-

⁷⁶FELLENBERG (1997) S. 26

⁷⁷FELLENBERG (1997) S. 74

⁷⁸BECKER u. a. (2005) S. 39

⁷⁹FITZ (1998) S. 13

sion ab. Allerdings ist dieser Wert abhängig von der gegebenen Konzentration an Schadgasen, insbesondere an SO_2 . Weiterhin ist die Dicke des Feuchtigkeitsfilms nicht unerheblich, da der für die Sauerstoffkorrosion benötigte Sauerstoff durch den Sorbatfilm diffundieren muss. Deshalb ist die Korrosionsgeschwindigkeit bei sehr dünnen Filmen, wie man sie beim Abtrocknen von Schichten oder bei nur geringer Wasserdampfkondensation vorfindet, besonders hoch⁸⁰. Die relative Luftfeuchte auf exponierten Grabplatten ist im Laufe eines Tageszyklus nicht konstant. Das liegt unter anderem daran, dass Luft je nach Temperatur unterschiedlich viel Wasser aufnehmen kann. Warme Luft ist in der Lage, mehr Feuchtigkeit zu speichern als kalte. Dies hat zur Folge, dass sich abkühlende warme und feuchte Luft mit sinkender Temperatur Wasser in Form von Kondensfeuchte an die Umgebung und somit auch an Objekte abgibt.

Zu jeder relativen Luftfeuchte gibt es eine so genannte *Taupunkttemperatur*, bei der die Luft den Sättigungsgrad an Feuchtigkeit erreicht hat. Bei weiterer Abkühlung würde Wasser kondensieren. Luftfeuchte wird also an allen Flächen, die die Taupunkttemperatur erreichen oder unterschreiten, abgeschieden. Eine exakte Umrechnung zwischen Taupunkttemperatur und relativer Luftfeuchte ist nicht möglich. Man bedient sich deshalb entweder experimentell ermittelter Werte (Tabelle 17.5) oder aber man benutzt eine Näherungsformel⁸¹.

6.5 Die Korrosion von Kupfer

6.5.1 Der Einfluss von Staub und Aerosolen

Stäube und Aerosole können auf sehr glatten Oberflächen dünne Schichten ausbilden, die meistens hygroskopisch sind, also Feuchtigkeit an sich ziehen, und Sulfate und Chloride enthalten können. Die Feuchtigkeit ermöglicht es nun wiederum, dass sich saure Gase, allen voran SO_2 , im Staubfilm lösen. Das adsorbierte Schwefeldioxid wandelt sich nach Gleichung 6.10 mit dem im Staubfilm enthaltenen Wasser zu schwefliger Säure um.

Angeregt durch katalytische Prozesse unterschiedlicher Schwermetallstäube oder die Anwesenheit von Hydroxidradikalen, die photochemisch gebildet wurden, reagiert schweflige Säure zu Schwefelsäure.

Die in der Troposphäre erzeugte Schwefelsäureaerosole bilden in Großstädten auf allen frei exponierten Metallen und Steinen Sulfatkrusten. Bedingt durch den Säurefilm, der durch die Staub- und Aerosolpartikel auf den Oberflächen festgehalten wird, korrodieren fast alle Materialien bei hoher Partikelkonzentration schneller als in Gebieten mit einer niedrigen Staubkonzentration⁸².

6.5.2 Die chemischen Mechanismen der Kupferkorrosion

In Tabelle 17.6 (Seite 206) sind die wichtigsten Mineralien, die bei der Korrosion von Kupfer auftreten können, aufgelistet. Die Aufstellung enthält den jeweiligen Mineralinnamen, die geometrischen Struktur und die chemische Formel.

⁸⁰TROSTMANN (2001) S. 64f.

⁸¹HILBERT (1996) S. 150ff.

⁸²FELLENBERG (1997) S. 27

Oxide

Die erste Phase, die sich auf Kupfer und seinen Legierungen nach kurzer Expositionszeit bildet, ist Cuprit (Cu_2O). Dieses liegt in der Regel direkt auf der kompletten Metalloberfläche auf und erscheint entweder rot, orange, braun oder schwarz. Cuprit ist in Wasser unlöslich und in Säuren schwach löslich⁸³.

Schwefel

Die Bildung von Kupfer(I)-Sulfid (Cu_2S) (Chalkocit) kann in der natürlichen Umgebung nur selten beobachtet werden. Dies liegt daran, dass Kupfer als Cu^+ vorliegen müsste. In Anwesenheit von Luftsauerstoff wird Cu^+ allerdings sehr schnell zu Cu^{2+} oxidiert. Weiterhin ist die Konzentration der für die Bildungsreaktion von Cu_2S benötigten Partner wie Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS) in der Regel sehr gering.

Hingegen ist die Reaktion von Kupfer mit Schwefeldioxid eine der Schlüsselreaktionen bei der Kupferkorrosion, da dieser Prozess sowohl mit oxidierendem, als auch reduzierendem Schwefel ablaufen kann. Mittels Laborversuchen hat man pH-Anionenkonzentrations-Diagramme erstellt, aus denen ersichtlich wird, unter welchen Bedingungen welche Phase stabil ist. Sie gelten aber nur für reine Systeme mit chemischen Gleichgewichtsbedingungen. Beide Voraussetzungen sind in der Natur in der Regel nicht erfüllt. Dennoch geben die Schaubilder einen Einblick in die Prozesse der Bildungsreaktionen. In Abbildung 17.18 ist das Diagramm für das System $\text{Cu-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Daran wird ersichtlich, dass bei pH-Werten kleiner als vier sich unabhängig von der SO_4^{2-} -Konzentration bevorzugt Antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), bei pH-Werten größer vier und zunehmender SO_4^{2-} -Konzentration Brochantit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) bildet. Weiterhin kann man dem Diagramm entnehmen, dass bei Nebel bevorzugt Antlerit entsteht. Brochantit ist das am häufigsten zu findende Mineral in grünen Patinas. Antlerit kommt bevorzugt in Gebieten mit einer verstärkten Schwefeldioxidkonzentration vor.

Um das Zusammenspiel der beteiligten Komponenten bei der atmosphärischen Korrosion durch Schwefelverbindungen besser verstehen zu können, bedient man sich Schaubilder, in denen die Funktion der Reaktionspartner schematisch erläutert wird. In Abbildung 6.7 sind drei Phasen dargestellt: Die gasförmige Atmosphäre (oben im Bild), die flüssige Phase, in Form des Oberflächenwassers (Bildmitte), welche von der festen, gestrichelt gezeichneten Kupferphase umgeben ist. In der Gasphase sind Schwefeldioxid, Carbonylsulfid und Hydrogensulfid enthalten. Alle drei sind in städtischer Atmosphäre zu finden. Aus dem Carbonylsulfid wird mittels Wasser Hydrogensulfid, welches schließlich zur Bildung von Chalkocit führt. Schwefeldioxid löst sich in Wasser unter der Bildung von Hydrogensulfitionen. In Kombination mit Wasserstoffperoxid, Ozon, Ruß oder einem Übergangsmetallion (TIM für *transition metal ions*) werden daraus Sulfationen. Hieraus entstehen, eventuell unter der Einwirkung von Bleioxid, in einem katalytischen Prozess je nach Säuregehalt Brochantit oder Antlerit. Als instabiles Zwischenprodukt ist manchmal Posnjakit involviert⁸⁴.

⁸³STRANDBERG (1997) S. 53

⁸⁴LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 274-277

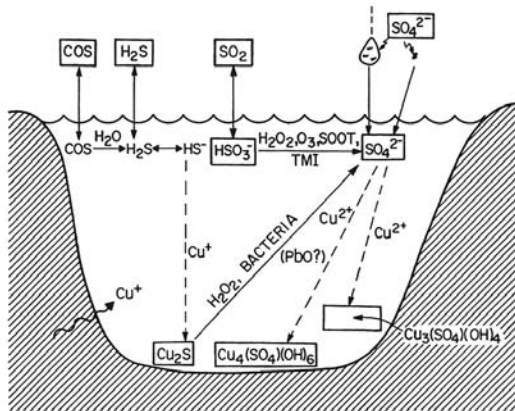


Abbildung 6.7: Schema der Bildung von schwefelhaltiger Patina, aus LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 276.

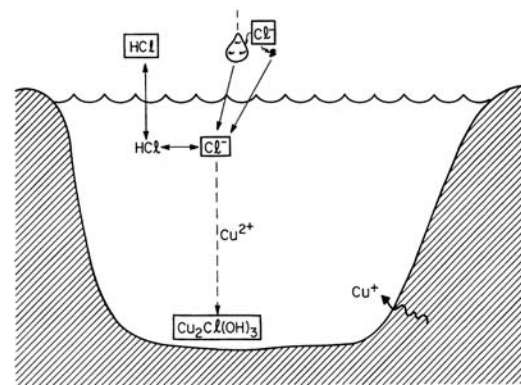


Abbildung 6.8: Schema der Bildung von chloridhaltiger Patina, aus LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 279.

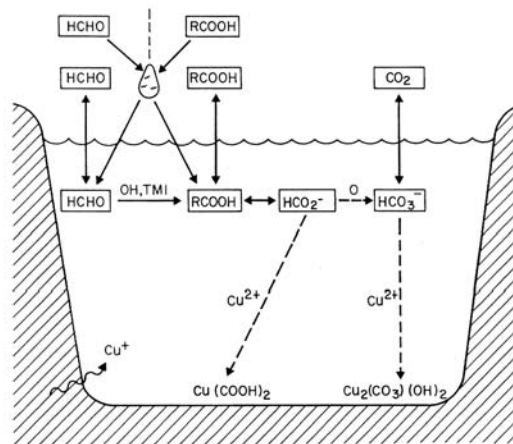


Abbildung 6.9: Schema der Bildung einer Patina durch Reaktion von Kupfer mit Carboxylsäure LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 279.

Chloride

In Abbildung 17.19 ist das Stabilitätsdiagramm von Cu-Cl-H₂O dargestellt. Man kann erkennen, dass der Bereich mit stabilen Atacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) den Regenbereich gerade noch tangiert. Erhöht sich die Konzentration an Cl^- durch Verdunsten des Lösungsmittels, ist Atacamit stabil. Chloride und dessen Kupferminerale trifft man vor allem bei maritimem Klima an. Dort ist die Häufigkeit von Atacamit mit der von Brochantit mindestens gleich zu setzen. Da sich Atacamit bereits in schwachen Säuren löst, tritt es in Regionen mit starker Umweltbelastung nur sehr selten auf. Abbildung 6.8 skizziert den Bildungsprozess von Atacamit. Chloride gelangen entweder aus der gasförmigen Salzsäure der Atmosphäre oder durch die Deposition von Salzwasser auf die feuchte Kupferoberfläche. Die Chloridionen führen dort zur Bildung von Atacamit⁸⁵.

Kohlenstoff / Oxalate

Die Konzentration von gelöstem CO_2 in Sorbatfilmen auf Kupferoberflächen ist zu gering, als dass sich stabiles Malachitmineral ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) als Korrosionsprodukt bilden könnte. Von Bedeutung ist hier die Bildung von Kupfercarboxylaten, vor allem bei der Korrosion im Innenbereich, die durch Aldehyde und Carbonsäure aus der Atmosphäre gestartet werden kann. In feuchten Systemen werden Aldehyde durch Übergangsmetallionen, OH-Radikale oder katalytische Oberflächen in Säuren umgewandelt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser werden diese sofort auf der Patinaschicht unter dem Wasserfilm abgeschieden. Dieser Prozess wird als einer der Gründe für die große Menge an Oxalaten in Kupferpatinas genannt⁸⁶.

Weitere Ursachen für die Oxalatbildung können in einer ehemaligen Behandlung der Oberfläche mit Oxalsäure oder in einer Reinigung mit oxalsäurehaltigen Pflanzen zu suchen sein. Darüber hinaus ist auch eine mikrobiell induzierte Bildung von Oxalsäure durch Pilze und Bakterien denkbar. Während eine vorangegangene Reinigung der Oberfläche mit Oxalsäure eher unwahrscheinlich ist, wäre eine Behandlung der Objekte mit oxalsäurehaltigen Pflanzen durchaus möglich, da Oxalsäure zu den am meisten verbreiteten Pflanzensäuren zählt⁸⁷. Beispielsweise könnten die Oberflächen der Grabplatten mit Schachtelhalm behandelt worden sein, einem beliebten Schleif- und Poliermittel, von welchem bekannt ist, dass es unter anderem auch zur Reinigung von Zinngeschirr benutzt wurde⁸⁸. Möglich wäre aber auch Sauerampfer, Rhabarber oder (Wald-)Sauerklee, dessen lateinische Bezeichnung *oxalis acetosella* schon den hohen Anteil an Oxalsäure impliziert.

Die Überproduktion von biogener Oxalsäure durch „Schimmelpilze“ ist auf Stoffwechselstörungen zurückzuführen. Diese sind vor allem bei leicht sauren und neutralem pH-Wert zu beobachten und können durch eine hohe Konzentration an mikrobiell abbaubarem Kohlenstoff, durch ein alkalisches Milieu und durch das Vorhandensein von Eisen- und Calciumionen stimuliert werden. Durch die produzierte Oxalsäure nimmt der pH auf Werte unter zwei ab⁸⁹. In der Regel dienen proteinhaltige Bindemittel von Malereien als Nährstoffquelle von Pilze und Bakterien. Außerdem bildet Kupfer bereits in leicht saurer Umgebung kupferhaltige Salze, welche bereits in geringen Dosen für Algen, Kleinpilze und Bakterien giftig sind⁹⁰.

Nitrate

Befindet sich das kupferne Objekt in direkter Nähe zu einer Nitratquelle, zum Beispiel einem Stall, einer Jauchegrube oder einem Friedhof, so findet man in seiner Patina Gerhardt ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$), das aber nur bei sehr hohen Nitratkonzentrationen stabil ist und daher nur in Umgebungen mit außergewöhnlichen Expositionsbedingungen und hohem Nitratüberschuss auftritt⁹¹.

⁸⁵ LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 277

⁸⁶ LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 277

⁸⁷ RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Oxalsäure

⁸⁸ BRACHERT (2001) Stichwort: Schachtelhalm, RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Schachtelhalme

⁸⁹ DREWELLO und WEISSMANN (2007) S. 90ff.

⁹⁰ RÖMPP und FALBE (1999) Stichwort: Kupfer

⁹¹ LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 277

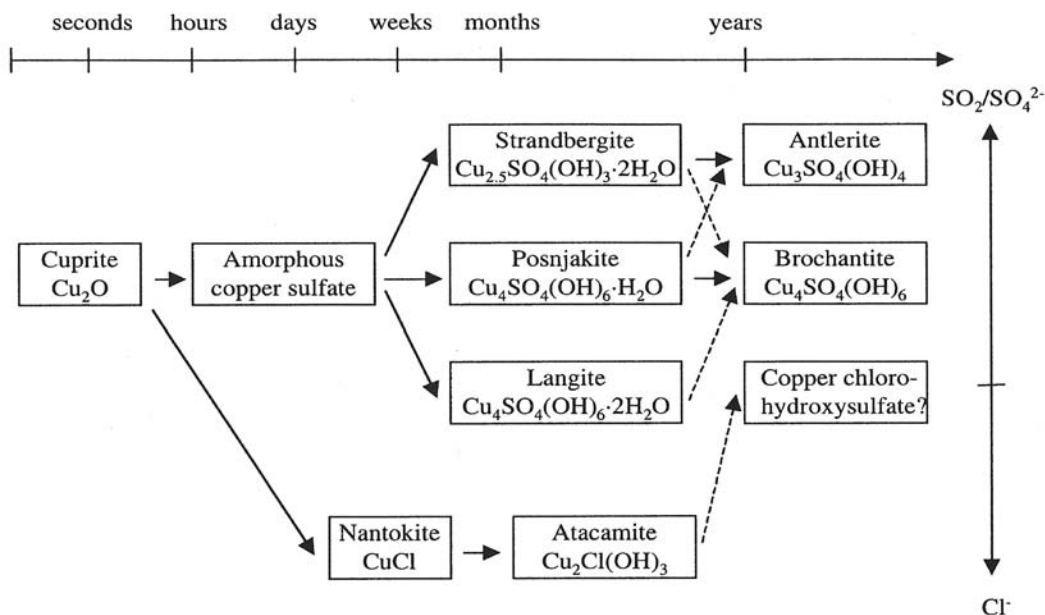
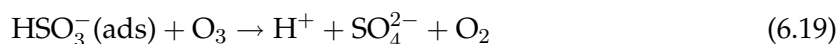


Abbildung 6.10: Bildungssequenz der Korrosionsprodukte auf Kupfer in Abhängigkeit von der $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ bzw. Cl^- -Konzentration bei überdachter Aufstellungssituation, LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 142.

Ozon

Der singuläre Einfluss von Ozon auf Kupfer und seine Legierungen ist nahezu vernachlässigbar. In Kombination mit Schwefeldioxid wird allerdings die Bildung von Cuprit und Sulfaten in großen Mengen angeregt und das bereits bei einer relativen Luftfeuchte von 70 %. Offenbar unterstützt die Anwesenheit von Ozon in schwefeldioxidbelasteter Umgebung die Oxidation von adsorbierten Sulfiten.



Durch die Sulfatbildung entsteht auf der Oberfläche eine saure Elektrolytlösung, was schließlich in einer Auflösung des schützenden Oxidfilms auf der Kupferoberfläche resultiert und ideale Bedingungen für eine elektrochemische Korrosion schafft. Kupfer wird anodisch aufgelöst und Sauerstoff kathodisch reduziert. Die genaue Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist abhängig vom jeweiligen pH. In sauren Lösungen, beispielsweise in der Kombination von SO_2 und O_3 , bilden sich bevorzugt lösliche Kupfersulfate und Strandbergit, wohingegen in weniger sauren Lösungen vor allem Brochantit entsteht⁹².

6.5.3 Modell der Korrosionsentwicklung für Kupferoberflächen

Aus vielen praktischen Untersuchungen verschiedener Forschergruppen ergab sich ein Bild von den Einzelschritten der Korrosionsprozesse von Kupfer (Abbildung 6.10).

Demnach entsteht auf dem Metall innerhalb von wenigen Sekunden eine dünne Schicht aus Kupfer(I)-Oxid (Cuprit). Diese wächst während der gesamten Expositionszeit weiter an. Man nimmt an, dass sich nach wenigen Wochen amorphes Kupfersulfat bildet, welches aber

⁹²STRANDBERG (1997) S. 77ff. und DOKTOR (2001) S. 43f.

aufgrund seiner nichtkristallinen Struktur und der nur kurzen Anwesenheit am Beginn des Korrosionsprozesses schwer nachweisbar ist. Innerhalb weniger Monate findet sich auf der Oberfläche Posnjakit und nach einem Jahr schließlich Brochantit. Voraussetzung dafür ist, dass das Objekt in gering verschmutzter städtischer Umgebung mit geringer Chloriddeposition aufgestellt ist. Bei höherer Schwefeldioxidkonzentration oder Anwesenheit von sulfathaltigen Aerosolen wird sich statt des Posnjakit Strandbergit als Zwischenprodukt zum Antlerit bilden. In gering belasteter Umgebung mit höherer Feuchte kann parallel zum Posnjakit auch Langit nachgewiesen werden. Wie die gestrichelten Linien in Abbildung 6.10 verdeutlichen, sind die zu bildenden Zwischenprodukte nicht immer eindeutig. Antlerit kann beispielsweise auch aus Posnjakit entstehen.

In chloridhaltiger Umgebung bildet sich auf Cuprit Nantokit und daraus Atacamit, das möglicherweise sich zu einem Kupfer-Chlorid-Hydroxidhydrat entwickelt, aber bis heute bei im Freien exponierten Objekten nicht gefunden wurde.

Die Geschwindigkeit mit der die einzelnen Korrosionsprodukte entstehen ist abhängig von der Aufstellungssituation. Bei berechneten Gegenständen hat man beobachtet, dass die Wachstumsrate der Korrosionsschichten deutlich geringer ist, als das bei geschützt stehenden, aber dennoch den Umweltbedingungen ausgesetzten Objekten der Fall ist, da der Regen die auf der Oberfläche adsorbierten Partikel regelmäßig entfernt⁹³.

6.5.4 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Legierung spielt beim Korrosionsfortschritt eine wesentliche Rolle. Strandberg hat die diversen Untersuchungen zusammengefasst⁹⁴: Kupferlegierungen mit einem hohen Anteil an Zinn haben eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, die sogar die von reinem Kupfer übertrifft. Ist in der Legierung allerdings Zink mit enthalten, so steigt die Korrosionsrate an. Die Zugabe von Blei zur Kupferlegierung wirkt sich hingegen positiv aus.

Eine Erklärung hierfür ist, dass sich in der obersten Korrosionsschicht vor allem leicht lösliches Zink, Kupfer und schwefelreiche Korrosionsprodukte ansammeln. Auf der dem Metall zugewandten Seite der Korrosionsschicht, der Anode des elektrochemischen Korrosionsprozesses, hat sich das Zinn als schwer lösliches $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden. Nach Aussage von Strandberg sind offenbar diese Zinnverbindungen für die guten Korrosionseigenschaften von zinnreichen Kupferlegierungen verantwortlich.

⁹³LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 140-148

⁹⁴STRANDBERG (1997) S. 95f.

Teil II

Untersuchung der Objekte / Analysemethoden

7 Beschreibung von Bestand und Zustand der Untersuchungsobjekte

Für die vorliegende Arbeit musste aufgrund der großen Zahl an metallenen Grabplatten, die vor allem im Raum Franken und Thüringen noch vorhanden sind, aus dem Gesamtbestand eine Auswahl getroffen werden. Zu diesem Zweck wurden in einer ersten Phase über 500 Grabplatten gesichtet und fotografiert. Für die letztendliche Auswahl dienten als Kriterien die Gesamtzahl der jeweiligen Grabplatten am Aufstellungsort, die genaue Lage und Anbringung der Objekte, deren Umfeld und die Größe und geografische Lage der Städte.

Als Untersuchungsobjekte wurden 242 metallene Grabplatten an sechs verschiedenen Orten in sieben Kirchen und Kapellen ausgewählt. Die Objekte sind in geschlossenen Innenräumen und auch in offenen Kreuzgängen aufgestellt. Der Großteil der Objekte befindet sich nicht mehr am ursprünglichen Aufstellungsort. Die meisten wurden von ihrem originalen Steinträger entfernt und in oder vor Kirchenwänden angebracht. Die Formate der Metalauflagen reichen von wenigen Quadratzentimetern bis zu mehreren Quadratmetern. Die Objekte datieren vorwiegend in das 15. bis 18. Jahrhundert.

Zur besseren Unterscheidung wurde jedem Objekt eine eindeutige Bezeichnung zugewiesen. Diese enthält neben dem Aufstellungsort und dem Gebäude auch die Angabe weiterer Gebäudeteile. Hinzu kommt eine Nummerierung, welche im Uhrzeigersinn von links nach rechts und oben nach unten, beginnend am Eingang, vergeben wurde¹. Bei der Probenentnahme wurde dieser Schlüssel durch weitere Ziffern ergänzt. Auf diese Weise lässt sich eine Materialprobe bereits anhand der Bezeichnung eindeutig einem Objekt zuordnen.

Im Katalogband sind alle ausgewählten metallenen Grabplatten aus dem Raum Franken und Thüringen systematisch aufgenommen. Für jedes Objekt ist ein eigenes Blatt mit Objektnummer, Aufstellung, Todesjahr und Größe erstellt worden, bisweilen ergänzt mit den Angaben zum Hersteller und Herstellungsjahr. Außerdem wird der Bestand und Zustand der Grabplatten sowie die Lage der Probenentnahmestellen mit Kartierungen auf Farbfotos wiedergegeben. Großer Wert wurde auf die Transkription der Um- und Inschriften gelegt; soweit notwendig wird eine Übersetzung mit angegeben. Zuletzt sind die Ergebnisse der Materialanalysen mit abgedruckt, die mit der Methode der Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt wurden. Mit Hilfe dieser Arbeitsblätter ist es möglich, detailliert einzelne Objekte miteinander zu vergleichen.

7.1 Altdorf bei Nürnberg - Ev. Stadtpfarrkirche St. Laurentius

Das Nürnberger Gymnasium wurde im Jahr 1575 in die Stadt Altdorf verlegt. Drei Jahre später wurde es zu einer Akademie erhoben und im Jahre 1622 wurde Altdorf schließlich Universitätsstadt. Der Geistliche der Stadtkirche St. Laurentius, die auf einen vermutlich

¹Eine Ausnahme bildet die Nagelkapelle im Bamberger Dom.

1407 fertig gestellten Bau zurückgeht, war in den meisten Fällen nun auch gleichzeitig Professor an der Universität. Aus diesem Grund gab es in St. Laurentius eine Gruft für Professoren und verdiente Persönlichkeiten, in der unter anderem Scipio Gentilis (AllaN01 und AllaN02) und Christoph Sonntag (AllaS05) begraben liegen. Der die Gruft bedeckende Gedenkstein wurde 1753 entfernt².

Die 14 heute noch vorhandenen und an den Wänden des Chors aufgehängten metallenen Grabplatten – die genaue Lage ist Abbildung 17.20 auf Seite 208 zu entnehmen – waren ursprünglich größtenteils Metallapplikationen steinerner Begräbnisplatten. Bei WILL (1796) werden einige Grabplatten, ohne diese genau zu benennen, als im Boden des Chors liegend und an den Wänden angebracht genannt. Wann die anderen Metallapplikationen an den Wänden aufgehängt wurden, ist nicht bekannt. Eventuell geschah dies im Zuge einer Maßnahmenkampagne in den Jahren 1894 bis 1896. Die letzte große Renovierung erfolgte zwischen 1983 und 1986 aufgrund von Feuchtigkeitsproblemen im Kirchenraum³.

Die Metallgrabplatten in Altdorf reichen von kleinen Tafeln mit einfachen Hauszeichen (AllaN03) bis zu aufwändigen, plastisch gestalteten und inschriftenreichen Platten (AllaN07). Das nach dem Todesjahr älteste Epitaph ist das für den 1474 verstorbenen Peter Markhauser (AllaS04), das jüngste ist das des 1717 verstorbenen Christoph Sonntag (AllaS05), welches von Johann Christoph Dürsch gegossen wurde. Bei dem Wappen mit Huhn (AllaS03) handelt es sich laut WILL (1796) S. 222 um das des Heinrich Stainling (AllaS02). Beide waren ursprünglich zusammen auf dem Grabstein im Chor angebracht.

Zu denken gibt die Gedenkplatte zu Ehren des Hugo Donellus, verstorben 1591 (AllaN07). Der Wortlaut im Schriftfeld weicht von dem im Nachdruck von BAIER (1984) – das Original stammt aus dem Jahre 1717 – auf Seite 104f. veröffentlichtem Text ab. So fehlt die Zeile

obque pietatem, candorem & humanitatem

zwischen *docuit* und *deo* gänzlich, andere Worte sind hingegen schlicht anders wiedergegeben. Kann die falsche Schreibweise einzelner Worte noch auf Ungenauigkeiten bei der Wiedergabe zurückzuführen sein, so ist die zusätzliche Zeile im Text ein deutlicher Hinweis darauf, dass wir heute nicht mehr vor dem Original stehen. Eine Inschrift am unteren Rand mit dem folgenden Wortlaut löst das Rätsel:

GEZ. WANDERER MOD. G. LEISTNER GUSS CH. LENZ NÜRNBERG 1898

Bei dem heute in der Laurentiuskirche in Altdorf angebrachten Objekt handelt es sich also um einen Neuguss vom Ende des 19. Jahrhundert. Die Vorzeichnung stammte der Inschrift nach von Wanderer, das Modell von Leistner und der Guss entstand in der Nürnberger Hütte von Christoph Lenz. Warum diese Grabplatte neu gegossen wurde und warum der Wortlaut mit dem Original nicht identisch ist, lässt sich nicht mehr klären.

²LENGENFELDER (1986) S. 10-13. Weitere Informationen zur Stadtpfarrkirche in Altdorf finden sich bei: WILL (1796) S. 256f., GEBESSLER (1961) S. 10f., in dem unveränderten Nachdruck des Werkes von Baier aus dem Jahre 1717 BAIER (1984) auf S. 103 bis 107, in MEYER (1986) und bei MEYER (1990). Speziell mit dem Epitaph von Hugo Donellus befasst sich RECKNAGEL (1998) S. 97 bis 101 und mit dem von Paulus III. Tucher RECKNAGEL (2003) S. 747 bis 749.

³MEYER (1990)

Die metallenen Grabplatten in Altdorf sind in einem zufriedenstellenden Zustand. Nur vereinzelt finden sich an den Rändern Anzeichen von Korrosion. Die kleine Inschriftentafel von Scipio Gentilis (AIlLaN01) weist einen durchgehenden Riss auf, der seinen Ausgangspunkt in einer Aussparung für einen heute nicht mehr vorhandenen Bolzen hat.

Alle Objekte sind mittels Bolzen fest in der Wand verankert. Es besteht also ein direkter Kontakt zwischen der Chorwand und den Metallobjekten.

7.2 Bamberg - Nagelkapelle der Domkirche St. Peter und Georg

Die Nagelkapelle des Bamberger Doms geht auf einen Vorgängerbau zurück, der das Querhaus des Heinrichsdomes in gleicher Breite nach Süden verlängerte. Die heutige Kapelle steht an derselben Stelle wie ihr Vorgängerbau. Durch die größeren Abmessungen des Eckberthdoms schließt die Nagelkapelle heutzutage allerdings nicht mehr unmittelbar an das Querhaus an, sondern tangiert dieses nur um wenige Meter, siehe Abbildung 17.21. In der nordwestlichen Ecke der Kapelle findet sich eine Tür, die zum Querhaus des Doms führt. Im 15. Jahrhundert wurde die ursprünglich zwei Joche umfassende dreischiffige Kapelle um vier weitere ergänzt⁴.

Die Kapelle hatte unterschiedliche Benennungen. Der Vorgängerbau wurde *capitolium* genannt, nach dem Neubau im 13. Jahrhundert tritt der Name *capitulum* auf. Diese Bezeichnungen gehen auf die vormalige Nutzung des Raums als Kapitelsaal zurück. Nach der Erweiterung ist kurzzeitig der Begriff *nova structura* in den Quellen zu finden. Da der Raum immer auch als Grablege verwendet wurde, ist ab dem 15. Jahrhundert die offizielle Bezeichnung für die Kapelle *Sepultur* oder *sepultura*. Um 1830 erhielt der Raum den heute gebräuchlichen Name *Nagelkapelle*. Diese Bezeichnung geht auf die seit dem Dreißigjährigen Krieg währende Verehrung des dort ausgestellten Heiligen Nagels zurück⁵.

Die Metallauflagen, welche ursprünglich auf steinernen Grabplatten, die die Bestattungen im Boden der Nagelkapelle bedeckten, angebracht waren, wurden während der Restaurierungsmaßnahmen von 1762/63 an den Wänden aufgestellt. Als 1808 die Kapelle als Versammlungsort der Kreisstände dienen sollte, musste die vollständige Ausstattung, einschließlich der Grabplatten, entfernt werden. Bereits ein Jahr später kam das Inventar auf Befehl des Königs Max I. Joseph wieder zurück. Im Jahre 1840 wurden die Grabplatten zur Restaurierung der Wände kurzzeitig entfernt. In den 1840er Jahren bat man den Altertumsforscher Martin von Reider und den Kuratus Oesterreicher vom Historischen Verein um eine Untersuchung, welche die Ergänzung der fehlenden Teile an den metallenen Grabplatten zum Ziel hatte. Für die Umsetzung der Vorschläge wurden der Bamberger Glockengießer Lotter und der Bildhauer Kamm, unter Hinzunahme des königlichen Bauamtes, verpflichtet. Zunächst wurden nur vier Objekte ausgebessert. Die Wiederherstellung aller anderer Grabplatten erfolgte schließlich im Jahre 1870. Lotter goss für 12 Monumente und 22 Wappen insgesamt 665 Buchstaben und erhielt dafür 1487 fl. und 30 Kreuzer. Die Grabplatten

⁴Zur Nagelkapelle und den dort aufgestellten Grabplatten gibt es eine ganze Reihe an Literatur: LANDGRAF (1836), PFISTER (1896), LEITSCHUH (1914), STIERLING (1920), PASCHKE (1972a), PASCHKE (1972b), BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986a), BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986b) und BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN u. a. (1987). Materialanalysen zu den Grabplatten wurden bereits in RIEDERER (2000) veröffentlicht.

⁵BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986b)

wurden mit steinernen Rahmen gefasst, wie sie auch heute noch zu sehen sind⁶. Die letzte umfangreiche Restaurierungsmaßnahme erfolgte im Jahre 1986. Diese wurde dringend nötig, da sich bereits einzelne Objekte von der Wand gelöst hatten. Die Arbeiten wurden durch die Metallrestaurierungswerkstatt Sämann und Schnellenberger aus Würzburg durchgeführt. Die Anordnung der Grabplatten blieb dabei erhalten. Lediglich einige der Wappen, welche nicht Teil der vorliegenden Untersuchung sind, wurden umgruppiert.

Die Metallobjekte sind an allen vier Wänden der Nagelkapelle in einer Höhe von etwa 20 Zentimeter über dem Boden angebracht (Abbildung 17.21 und 17.22). An der Westwand befinden sich 27, an der Südwand sieben, an der Ostwand sechs⁷ und an der Nordwand eine großflächige Grabplatte. Die Nummerierung im Katalog erfolgt, entgegen den anderen Aufstellungsorten gegen den Uhrzeigersinn⁸.

Bei den untersuchten Objekten handelt es sich ausschließlich um großformatige metallene Grabplatten. Drei sind gravierte Platten (BaNk01, BaNk27 und BaNk41), der Rest plastische Darstellungen. Die meisten stellen den Verstorbenen, den Kelch, die Bibel oder den Rosenkranz haltend dar. In der Regel ist er umgeben von einem umlaufenden Schriftband mit Evangelistensymbolen oder Wappen in den Ecken. Die Bestattung in der Kapelle war an keinerlei finanzielle Bedingungen geknüpft: Wollte man jedoch eine metallene Grabplatte anbringen, musste man dafür vorher einen Jahrtag stiften. Angeschafft wurden die Objekte entweder vom Verstorbenen selbst vor seinem Tod oder von einen Testamentsvollstrecker⁹.

In Bamberg finden sich eine Reihe von Herstellern. Die Liste¹⁰ umfasst diverse Grabplatten aus der gesamten Schaffensperiode der berühmten Nürnberger Vischerhütte (BaNk01, BaNk03, BaNk04, BaNk07, BaNk09(?), BaNk11, BaNk15, BaNk17, BaNk19, BaNk22, BaNk25, BaNk28, BaNk31, BaNk32, BaNk33, BaNk35). Weiterhin finden sich Epitaphien von Hans Kopp (BaNk10), Hans Krebs (BaNk26), Kunz Müllig (BaNk06, BaNk12, BaNk13, BaNk24(?)), Sebastian Reichbrun (BaNk05(?), BaNk14(?), BaNk21), und von Weinmann (BaNk23, BaNk40). Eine große Gruppe kann keinem Hersteller zugeschrieben werden.

Das älteste Objekt ist die Grabplatte für den 1464 verstorbenen Georg Graf von Löwenstein (BaNk01), das jüngste die für den 1661 verstorbenen Balthasar von Seckendorf (BaNk38).

Der Zustand der Platten in der Nagelkapelle ist größtenteils hervorragend. An einzelnen Objekten sind Spuren von Korrosion zu finden, besonders an den Werken BaNk11 bis BaNk15. Ursache hierfür ist offenbar ein Problem mit der Wasserführung an der dazugehörigen Außenwand. Durch die Feuchtigkeit hat sich bereits der Stein, auf welchem die Grabplatten angebracht sind, partiell aufgelöst. Wie dem Restaurierungsbericht der letzten Maßnahme von 1986 zu entnehmen ist, waren gerade diese Objekte auch damals schon besonders von Korrosion betroffen.

Das untere Teilstück des Schriftbandes der Grabplatte für Johannes den Jüngeren Marschalk von Ebneith (BaNk07) ist um 180° gedreht. Die Schrift ist dort nicht mehr, wie sonst üblich, von der Figurenmitte aus zu lesen, sondern steht auf dem Kopf. Auf den fotografi-

⁶BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986a)

⁷Die kleineren Tafeln der Ostwand sind nicht Teil der vorliegenden Untersuchung.

⁸Riederer führte zu den Grabplatten in der Nagelkapelle in Bamberg bereits Materialuntersuchungen durch RIEDERER (2000). Aus diesem Grund wurde seine Nummerierung übernommen.

⁹BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986b) S. 4f.

¹⁰Einem Künstler nur zugeschriebene Werke sind mit einem ? versehen.

schen Aufnahmen, die aus der Zeit vor der Kampagne von 1986 stammen, ist die Inschrift korrekt platziert.

7.3 Coburg - Ev. Morizkirche

Der Chor der Morizkirche in Coburg ist ein Bau des 14. Jahrhunderts. Ein Jahrhundert später war auch das Langhaus in spätgotischen Formen und der Westbau fertig gestellt. Im Jahre 1595 wurde von Herzog Johann Casimir für seinen Vater Johann Friedrich II. dem Mittleren ein Alabasterepitaph bei Nikolaus Bergner in Auftrag gegeben¹¹. Das zwölf Meter hohe Epitaph bildet das zentrale Element des Chorraumes und steht dort anstelle eines Hochaltars. Der Chor diente lange Jahre als Grablege. Von den Grabsteinen sind heute nur noch die Metallauflagen erhalten. Zwischen 1738 und 1742 wurde das Langhaus umgebaut, dabei gingen fast alle spätgotischen Formen verloren. Während der Wiederherstellungsarbeiten im Chor im Jahre 1925 wurden die metallenen Grabplatten in der heutigen Form angeordnet¹².

Die kleinen metallenen Grabplatten befinden sich an der Nordwand des Chores. Die relative Lage im Raum ist Abbildung 17.23 zu entnehmen, die Positionierung der Grabplatten verdeutlicht die Abbildung 17.24 und die schematische Darstellung 17.25. In der Nordostecke des Chors befindet sich die mächtige, plastisch gearbeitete Grabplatte für Herzog Johann Casimir. Daran anschließend ist die zweiteilige, gravierte Platte für Johann Ernst angebracht. An der Südwand, rechts neben dem Alabasterepitaph, findet sich die Tafel für Johann Friedrich den Mittleren, daneben die seiner Frau Elisabeth von der Pfalz, die beide von dem Gießer Benedikt Wurzelbauer erstellt wurden. Die von Johann Ernst stammt von Leonhard Eberlein. Georg Werther ist neben dem Epitaph für Johann Casimir auch für weitere kleinere Objekte verantwortlich (CoMz03, CoMz10 und CoMz12).

Der Zustand der Coburger Platten ist ausgezeichnet. Nur sehr vereinzelt finden sich an den Rändern Spuren von Korrosion. Die Objekte sind mit Hakenkloben an der Wand befestigt. Dabei sorgen Abstandhalter aus Aluminum dafür, dass das Metall der Grabplatten nicht in direktem Kontakt mit der Wand steht.

7.4 Erfurt - Kath. Domkirche Beatae Mariae Virginis

Bereits im Jahr 742 wurde das Bistum Erfurt gegründet, 752 der Gründungsbau geweiht. Am 11.03.1030 findet sich die erste Erwähnung des Klosters zu Ehren der heiligen Maria, Georgius und Blasius. 1153 stürzt der vermutlich karolingische Bau St. Marien ein. In den Jahren zwischen 1154 und 1182 wird ein zweiter Dom gebaut, der im 13. Jahrhundert erweitert wird. 1201 ist der Südturm vollendet und nachdem 1237 auch der Nordturm stand, beginnt der Bau des Kreuzgangs, welcher sich im Süden an die Kirche anschließt und bis etwa 1250 abgeschlossen ist. Zwischen 1282 und 1290 wurden die Kavaten errichtet, der Chor daraufhin erweitert. Von 1316 bis 1329 werden, um den Chor ausbauen zu können, Substruktionen erstellt. Zwischen 1329 und 1337 wird das Querhaus, der Chorchals und das

¹¹Coburg war bis 1918 Residenzstadt der Herzöge von Sachsen-Coburg.

¹²LEHFELDT und VOSS (1906) S. 275-279 und KRAUSS (1933) S. 50ff. Weitere Informationen zu den Grabplatten finden sich bei: LEHFELDT und VOSS (1906) S. 301 bis 304, KRAUSS (1929), KRAUSS (1933) S. 50 bis 65 und DEHIO u. a. (1999) S. 258.

Triangelportal errichtet, in den Jahren von 1354 und 1370/72 folgt die vierte Bauphase des Domchors.

Aus einer Skizze, welche zwischen 1862 und 1864 von Rudolf Böckner angefertigt wurde, ist die Lage der Grabplatten im Chor und Langhaus des Doms zur damaligen Zeit verzeichnet (Abbildung 17.26). Diese Zeichnung entspricht aber nicht uneingeschränkt der originalen Belegung. Die Platte von Hunold von Plettenberg (EfDoKhN02), in der Skizze im Chor an südlichster Position liegend, befand sich 1765 noch in der zweiten östlichen Viererreihe, wohl an der zweiten Stelle südlich vom Nordturm¹³. Der Skizze sind neben der Lage der bereits angesprochenen Platte von Plettenberg unter anderem auch deutlich die von Eoban Ziegler (EfDoKhS02) (im Chorraum die Mittlere), von Hermann Schindeleyb (EfDoKhN01) (im Chor die Nördliche) und von Johannes von Heringen (EfDoKhS01) (im Chorbereich die Süd-Östlichste) zu entnehmen.

Hinsichtlich der Veränderungsgeschichte der Grabplatten ist bekannt, dass im 17. Jahrhundert einige der den Fußboden bildenden Grabplatten verlegt werden. Zwischen 1802 und 1803 verkauft das Marienstift 80 Pfund Messing, das vermutlich größtenteils von den Grabplatten stammt. Im Oktober 1813, nach der Völkerschlacht bei Leipzig, werden Teile des Doms als Pferdestall genutzt. Dabei werden mehrere Objekte beschädigt. Im Jahr 1833 und zwischen Mai 1864 und Juni 1865 hat man die Grabplatten vom Fußboden des Doms an den Wänden aufgestellt. Ein Teil geht dabei verloren. 1889 wurde der Auftrag erteilt, dass acht Objekte im Kreuzgang befestigt, hintergossen, verputzt und überarbeitet werden. 1896/1897 und 1899/1900 sind auch noch die letzten Grabplatten vom Boden unter anderem im Kreuzgang aufgestellt worden. 1930 hat man die Platten nochmals umgestellt¹⁴.

Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde es dringend nötig, einige beschädigte Fenstergewände zu reparieren. Da man aufgrund von Benzinmangel nicht in der Lage war, zu den noch betriebenen Steinbrüchen zu fahren, fanden stark abgetretene steinerne Grababdeckungen und -platten als Baumaterial Verwendung¹⁵.

Von den heute noch vorhandenen Objekten befindet sich keines mehr am originalen Aufstellungsort. Sieben Objekte, darunter ein Werk aus der Vischerhütte (EfDo02), ein speziell der Hütte von Peter Vischer zugeschriebenes (EfDo07), zwei von Melchior Möring (EfDo03, EfDo06), eines von Hans Möring (EfDo04) und eines von Heinrich Ciegler (EfDo05), wurden an den Wänden des Langhauses aufgestellt (Abbildung 17.27). Hinzu kommt eine Gedenktafel für Henning Göde (EfDo01), zu der es ein bis auf die Inschrift identisches Schwesterobjekt in der Schlosskirche in Wittenberg gibt (WiSk)¹⁶. Beide Objekte sind dem Nürnberger Hans Vischer zugeschrieben. Im Chor an der Nord- und Südwand sind insgesamt fünf kleinformatige Objekte aufgehängt (EfDoCh01 bis EfDoCh05).

An der Südwand des offenen Arkadenkreuzgangs (Abbildung 17.28) finden sich sechs kleinere Inschriftentafeln (EfDoKgS01 bis EfDoKgS06), eine davon von dem Gießer Melchior Möring (EfDoKgS05). Die Wappentafel des zweiten Objekts von Heinrich Brampach (EfDoKgS02) gehört zu einem Schriftband und einer Gesichtsdarstellung, welche sich aktuell im Kunstarchiv des Doms befinden (EfDoKa01). Diese Teile wurden kürzlich auf dem

¹³BORNSCHEIN (2005) S. 124

¹⁴Weitere Informationen zum Erfurter Dom und dem Kreuzgang, sowie zu den Grabplatten finden sich bei: BECKER u. a. (1929); BELLENDORF und DREWELLO (2005); BORNSCHEIN (1997); BORNSCHEIN (2005); CREE-
NY (1884); OVERMANN (1911); REICHE (2005); WEDEMEYER (1997a); WEDEMEYER (1997b).

¹⁵REICHE (2005) S. 12, WEDEMEYER (1997a) S. 426-455 und BORNSCHEIN (2005) S. 118ff.

¹⁶Das Wittenberger Objekt (WiSk) wurde im Katalog direkt hinter dem Erfurter (EfDo01) einsortiert.

Dachboden entdeckt. Die Zuordnung und originale Anordnung ist durch eine historische Aufnahme von Bissinger belegt. Diese Fotografie bildet die Grundlage einer virtuellen Rekonstruktion der Komposition (Abbildung 17.29). Im Ostflügel des Kreuzgangs steht der Grabstein mit Metallaufgabe für Nikolaus Elgard (EfDoKgO01). In der südöstlichen Ecke schließt an den Kreuzgang, verbunden durch zwei offene Durchgänge, die so genannte *Kunigundenhalle* an. Hier befinden sich insgesamt fünf Grabplatten mit Metallaufgaben, verteilt an die Süd-, Nord- und Westwand. Links neben dem nördlichen Zugang steht die Grabplatte für Hermann Schindeleyb (EfDoKhN01), verstorben 1427. Dabei handelt es sich um das älteste Stück in dieser Untersuchungsreihe. Das Objekt besteht aus fünf einzelnen, etwa gleich großen Platten und einem mehrteiligen Schriftband mit vier Eckmedallions. Zusammengehalten werden diese durch ein von hinten angenietetes Verbindungsstück. Abbildung 17.31 verdeutlicht das Prinzip anhand einer Schemazeichnung. Die Fügetechnik ist auf einem so hohen Niveau, dass die Nahtstellen und Nietenköpfe mit dem Auge fast nicht erkennbar sind.

Rechts neben dem Durchgang steht die Grabplatte des Hunold von Plettenberg (EfDoKhN02), siehe Abbildung 17.32. Die Metallaufgaben folgen hier der Geometrie des Verstorbenen und sind umgeben von einem Schriftband mit Wappen in den Ecken. Die genaue Befestigungsmethode der Figurenaufgabe zeigte sich erst nach deren Abnahme¹⁷. Wie Abbildung 17.33 verdeutlicht, wurden zur Fixierung der Figur auf dem Untergrund in den Stein zwei schmale, parallele, geschmiedete Eisenschienen eingelassen, an denen wiederum die Darstellung angebracht war. Diese Konstruktion ist aber offenbar aus späterer Zeit, da zusätzlich noch die üblichen Gusskanäle zum Eingießen der Platten mit Blei vorhanden sind. Diese stehen aber in keinem direkten Zusammenhang mit den Eisenschienen. Ursprünglich waren die Metallaufgaben also in traditioneller Technik mit Blei eingegossen. Bei späteren Restaurierungsmaßnahmen, eventuell in Kombination mit der Umsetzung der Grabplatte in den Kreuzgang, wurden dann die Eisenschienen eingebracht und die Auflagen daran befestigt. Zwischen dem unteren Ende der Eisen sind Holzdübel zur zusätzlichen Befestigung vorhanden. Das Schriftband war bis zuletzt in Blei eingegossen.

An der Südwand der Kunigundenhalle sind drei Grabplatten mit Metallapplikationen angebracht (Abbildung 17.34). Hierbei handelt es sich, von Ost nach West, um die von Johannes von Heringen (EfDoKhS01), Eobanus Ziegler (EfDoKhS02) und Heinrich Gassmann (EfDoKhS03). Das erste Objekt, eine Werk aus der Vischerhütte in Nürnberg, besteht aus einem rechteckigen, gravierten, metallenen Brustbild des Verstorbenen, dessen Körper sich im Stein fortsetzt. Das Wappen zu Füßen ist abgängig. Umrahmt wird die Figur von einem mehrteiligen Inschriftenband mit Wappen. An den Fügstellen des Schriftbandes sind auf den aneinander stoßenden Teilen jeweils identische Markierungen angebracht. Diese ermöglichten den Handwerkern vor Ort die richtige Anordnung der Metallaufgaben auf dem Grabstein. Die 240 x 142 Zentimeter große Grabplatte für Eobanus Ziegler, ein Werk von Eckhart Kucher, besteht aus fünf über- und nebeneinander angebrachten Platten. Der Steinträger wird davon fast vollständig ausgefüllt. Die Linienzeichnung stellt den voluminösen Verstorbenen, umgeben von einem Schriftband, dar. Das rechte Objekt für Heinrich Gassmann an der Südwand der Kunigundenhalle enthält drei kleine Metallapplikationen, den Kopf, einen Kelch und ein Wappen. An der Westwand ist der Grabstein für Johannes Er-

¹⁷Die Metallaufgaben der Grabplatten von Plettenberg wurden im Sommer 2005 zu Restaurierungs- und Konservierungszwecken abgenommen.

bes (EfDoKhW01) aufgestellt. Die Metallauflagen bestehen aus einer zentral angebrachten, hochrechteckigen Inschriftentafel und einem darunter fixierten Wappen.

Der Zustand der Erfurter Platten war sehr unterschiedlich. Während die Objekte im Inneren des Doms in einem sehr guten Erhaltungszustand waren und sind, waren die im Kreuzgang und in der Kunigundenhalle vor der Restaurierung im Jahre 2005 fast ausschließlich sehr stark korrodiert. Große Teile der Oberflächen waren von braunen, zum Teil millimeterstarken Krusten überzogen. An Stellen, an denen diese bereits abgeplatzt waren, wurde die grün korrodierte Oberfläche sichtbar. Wie desaströs das Ausmaß der Korrosion war, verdeutlicht der Vergleich der Abbildungen 17.37 und 17.38. Die Aufnahme 17.37 zeigt die Grabplatten des Hermann Schindeleyb (EfDoKhN01) im Zustand von Anfang 2004, die Fotografie 17.38 gibt das Erscheinungsbild nach der Reinigung und Konservierung 2005 wieder.

Die Grabplatte von Eoban Ziegler

Zu der Grabplatte von Eoban Ziegler sind neben dem Testament auch noch Archivalien im Zusammenhang mit der Beschaffung des Objektes erhalten, aus denen neben den Kosten für die einzelnen Posten auch noch der zeitliche Ablauf der Erstellung einer Grabplatte ersichtlich wird. Daher wird im Folgenden dieses Objekt exemplarisch detailliert beschrieben.

Objektbeschreibung mit der historischen und heutigen Aufstellung

Die Grabplatte für den 1560 verstorbenen Eoban(us) Ziegler (EfDoKhS02) befindet sich an der Südwand der Kunigundenhalle am Dom zu Erfurt. Die Metallauflagen mit den Maßen 240 x 142 Zentimeter sind noch auf dem originalen Steinträger angebracht. Dieser hat eine Größe von 250 x 150 Zentimeter. Die Platten bestehen aus fünf großen Einzelteilen. Drei nahezu identisch große Stücke, jedes etwa 78,3 x 92 Zentimeter, sind übereinander montiert und machen über zwei Drittel der Fläche aus. Rechts daneben sind übereinander zwei hochrechteckige Platten mit den Abmessungen 117,5 x 42,5 Zentimeter angebracht. Die vier Ecken sind halbkreisförmig ausgebuchtet. In der linken oberen Ecke ist ein weiteres Stück angesetzt, das eventuell auf die Reparatur eines fehlerhaften Gusses zurückgeht. Die Metallauflagen waren ursprünglich bündig in den Steinträger eingelassen, sodass keine „Stolperfallen“ am ursprünglichen Aufstellungsort entstehen konnten. Bedingt durch den Verschleiß des Trägersteins, der durch das Betreten des Objektes entstand, sitzen die Metallauflagen heute nicht mehr planparallel im Stein. Die metallenen Teile sind mittels Bolzen, welche immer am Rand verlaufen, befestigt. Die Verarbeitungsqualität der Befestigungsmaterialien ist unterschiedlich. Während einige sehr gut erkennbar sind, sind andere nur zu erahnen.

Die figurale Darstellung und die Inschrift sind als reine Linienzeichnung ausgeführt und nicht plastisch gegossen. Der Verstorbene ist in seiner Funktion als Priester und Kanoniker frontal dargestellt. Als Kleidung trägt er Albe und Kasel, als Kopfbedeckung ein breites Birett. In der linken Hand hält er einen Kelch, die Rechte ist zum Segensgestus erhoben. Zu seinen Füßen ist das Wappen des Verstorbenen abgebildet. Im Hintergrund ist ein von zwei Säulen getragener Rundbogen zu sehen. Die Architekturteile sind mit naturalistischen

Ornamenten verziert¹⁸. Umrahmt wird die mittige Darstellung von einem umlaufenden Inschriftenband, welches links oben über dem Kopf des Verstorbenen beginnt, um den Rand der Platte herumläuft, um links oben zu enden. Da die Inschrift für das umlaufende Band zu lang ist, wird sie am Ende in der Architektur fortgesetzt. Die Schrift ist so abgebildet, dass man sie auf der Grabplatte stehend lesen kann. Unterbrochen wird sie von den in den Ecken sitzenden Rundmedaillons mit Evangelistensymbolen. Das Ende der Schrift bilden die Initialen *15 E.K.61*. Dies ist zum einen ein Hinweis auf den Glockengießer Eckhart Kucher und zum anderen der Beleg für das Herstellungsjahr 1561¹⁹.

Aus einer Zusammenstellung der Begräbnisstätten im Erfurter Dom, welche um das Jahr 1560 erstellt wurde²⁰, geht die genaue Lage des Bestattungsortes von Eoban Ziegler hervor. Demnach wurde er im Grab des bereits 1356 verstorbenen Heinrich von Siebleben bestattet. Auf der Zeichnung 17.26, welche zwischen 1862 und 1864 entstand, ist die Lage ebenfalls verzeichnet. Deutlich ist seine Grabplatte als die Mittlere der drei im Chor liegenden identifizierbar. Bedingt durch diese exzeptionelle Lage war das Objekt dem fortwährenden Begehen und unaufhörlichem Verschleiß ausgesetzt.

Im Zuge der sukzessiven Aufstellungskampagne der Grabplatten wurde auch die von Eoban Ziegler um 1900 in den Kreuzgang verbracht²¹. Seitdem befindet sich das Objekt aufrecht stehend an der Südwand der Kunigundenhalle, welche südwestlich an den Kreuzgang des Erfurter Domes anschließt (Abbildung 17.28).

Entstehung der Grabplatte von Ziegler

Die im Zusammenhang mit dem Tode von Eoban Ziegler erhaltenen Dokumente wurden in BORNSCHEIN (1997, 2005) bereits ausführlich aufgearbeitet. Die folgenden Betrachtungen sind eine Zusammenfassung dieser Ausführungen.

Neben einer Abschrift des Testaments und einer schriftlichen Bestandsaufnahme seiner weltlichen Besitztümer, sind zusätzlich noch die Testamentsabrechnungen vorhanden. Am Erfurter Marienstift war es nicht üblich, dass der Verstorbene in seinem Testament Angaben über Art, Ausführung oder Materialwahl seiner Grabplatte machte. Aus diesem Grund finden sich bei Eoban Ziegler auch keinerlei Anhaltspunkte über die Beschaffenheit der Grabstätte. All dies lag in den Händen der jeweiligen Testamentsvollstrecker. In diesem Fall waren dies Henning Hopfe, Johann Bosse und Johann Bezolt. Beachtlich ist, dass die Bestellung der Grabplatte erst acht Monate nach dem Tode erfolgte. Da Eoban Ziegler im Grab des Heinrich von Siebleben bestattet wurde, diente wohl auch dessen Grabstein in der Zwischenzeit als Grababdeckung.

Die Kostenaufstellung (Tabelle 7.1) gibt einen guten Einblick in die Arbeitsschritte zur Herstellung einer neuen Grabplatte mit Metallauflagen. Zuerst wurde bei dem für die Ausstattung und Bauvorhaben am Marienstift Zuständigen ein Leichenstein bestellt. Weiterhin wurde ein Steinmetz damit beauftragt den Stein anzupassen und die Aussparung für die Metallauflagen zu fertigen. Ein als „maler“ bezeichneter Künstler wurde mit dem Entwurf der Darstellung und der Inschriften beauftragt. Der Rotgießer erhielt eine erste Anzahlung von etwa einem fünftel der Gesamtsumme, offenbar damit er die benötigten Rohstoffe

¹⁸BORNSCHEIN (2005) S. 130f.

¹⁹OVERMANN (1911) S. 354 und BORNSCHEIN (2005) S. 132

²⁰BORNSCHEIN (2005) S. 129 und dort Fußnote 86

²¹BORNSCHEIN (2005) S. 129

Tabelle 7.1: Chronologische Aufstellung der Ausgaben der Testamentsvollstrecker zur Beschaffung der Grabplatte für Eoban Ziegler, nach BORNSCHEIN (2005) S. 133.

Datum	Art der Tätigkeit	Empfänger	Betrag
06.08.1560	Tod Eoban Zieglers		
06.04.1561	„Leichstein“, vermutlicher ein neuer Stein.	„magister fabricae“ des Marienstifts	3 $\frac{1}{2}$ Florenen
zw. April und Oktober	„Den stein zubereite“, also Aushauen der Vertiefungen für das Metall.	Steinmetz Merten Mahler	1 $\frac{1}{2}$ Taler
	Damit er „das Bilde entwerfe“.	Ein „maler“	1 Taler (in zwei Raten)
21.08.1561	Wohl zur Rohstoffbeschaffung.	Ein Rotgiesser (Ekhart Kucher)	20 Taler
09.10.1561	Wiegen des Epithaphs: 4 Zentner und 65 Pfund.		
11.10.1561	Für das Verlegen des Steins.	Steinmetz	2 Schneeberger
20.10.1561	„Die hinderstellige besoldung des Epithavio“.	Ein Rotgiesser (Ekhart Kucher)	74 Taler
	„Dem Rotgisser vor plei geben, Das Epithaviu(m) mit einzugiesßen“, also um die Metallteile zu befestigen.	Ein Rotgiesser (Ekhart Kucher)	29 Schneeberger, 2 Denare

einkaufen konnte. Das fertige Objekt wurde gewogen, das Ergebnis verzeichnet. Dies ist von Bedeutung, da die Gießer nicht nach künstlerischer Ausarbeitung, sondern ausschließlich nach Gewicht (multipliziert mit einem vorher festgelegten Faktor) bezahlt wurden. Ein Steinmetz wurde damit beauftragt den neuen Stein zu verlegen. Der Gießer erhielt etwa zwei Monate, nachdem er die erste Abschlagszahlung erhalten hatte, den Rest seines Lohns. Anschließend bekam ein Rotgießer, in diesem Fall mit großer Wahrscheinlichkeit derselbe der auch das Objekt gegossen hat, den Auftrag die Metallaufgaben anzubringen und mit Blei zu vergießen. Diese Tätigkeit wurde gesondert abgerechnet. Bei Grabplatten, die von externen Hütten erstellt wurden, ist auch das Eingießen von einem lokalen Handwerker denkbar.

Der beschriebene Ablauf der Bestellung einer metallenen Grabplatte durch einen Testamentsvollstrecker dürfte exemplarisch für einen Großteil der untersuchten großflächigen Objekte in Erfurt und Bamberg sein.

7.5 Langenzenn - Ev. Stadtkirche (ehem. Augustinerchorherrenstift)

Der Baubeginn der Kirche in Langenzenn lässt sich auf die Jahre nach 1388 datieren, in dem die Stadt durch Nürnberger Truppen in Brand gesetzt und dabei unter anderem die Kirche völlig zerstört wurde. Im Jahr 1409 gründeten die Burggrafen Johann und Friedrich VI. in Langenzenn ein Augustinerchorherrenstift. Mit dem Bau der vierflügeligen Klosteranlage

dürfte kurz darauf begonnen worden sein²². Der erste Propst des Stifts war der 1447 verstorbene Peter Imhof, der vor dem Hauptaltar begraben wurde. Mit der Reformation im Jahre 1533 wurde das Stift nicht sofort aufgelöst, die verbliebenen Chorherren durften bleiben, es wurden aber keine Neuen aufgenommen. Der letzte Propst, Konrad Burger, verstarb 1537. Er wurde in dem gleichen Grab wie der erste Propst bestattet²³. Der Chor und die Seitenkapellen wurden 1878 bis 1883 durch Prof. Georg Eberlein restauriert. In den Jahren 1972 bis 1974 ist die letzte Restaurierungsmaßnahme an Kirche und Kreuzgang durchgeführt worden. In diesem Zusammenhang hat man die Grababdeckung mit Metallauflagen der Begräbnisstätte des ersten und letzten Propstes sowie einer Kelchdarstellung von seiner ursprünglichen Lage vor dem Hochaltar in den Westflügel des Kreuzgangs verbracht²⁴. Die Metallauflagen befinden sich heute noch auf der originalen Grabplatte²⁵.

In der so genannten Taufkapelle – sie liegt südlich des Chores (Abbildung 17.39 und Abbildung 17.40) – in vier Nischen an der Südwand sind heute insgesamt 19 kleinformatige Grabplatten eingeputz. Hier finden sich diverse Wappen, Kelche und Inschriftentafeln. Zwei der Objekte gedenken der ehemaligen Chorherren Sebalt Frey (LaSk16) und Konrad Frey (LaSk13). Drei Inschriftentafeln erinnern an das Leben von Hans (LaSk05), Sixt (LaSk07) und Margret von Seckendorf (LaSk15) (Die Lage der Platten zueinander ist Abbildung 17.41 zu entnehmen).

Der Zustand der Metallgrabplatten in Langenzenn ist unterschiedlich. Ein Großteil der Objekte zeigt keinerlei Beschädigungen. Einige sind allerdings von flächiger Korrosion betroffen. Vor allem die Ränder, welche in Kontakt mit dem Wandputz stehen, weisen Anzeichen von Korrosion auf. Die Metallteile auf dem Grabstein im Kreuzgang sind in einem verhältnismäßig gutem Zustand. Hier zeigen sich nur vereinzelt korrosionsbedingte Veränderungen der Oberfläche.

7.6 Rothenburg ob der Tauber

7.6.1 Friedhofskapelle

Die Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber wurde 1526 geweiht. 1637 wird ein Teil der Metallauflagen von den Gräbern abgenommen, 1811 ein Verbot zur Entfernung der metallenen Applikationen erlassen. 1854/55 hat man etwa 90 Grabsteine für den Bau einer Treppe für die Jakobskirche verwendet. Ein Regierungsreskript vom 19.03.1855 veranlasste die Anbringung der 59 dabei abgenommenen metallenen Grabplatten an den Wänden der Friedhofskapelle, anstatt die etwa neun Zentner Metall als Rohmaterial zu verkaufen. 1880 wurden die metallenen Epitaphien bei einer Restaurierungsmaßnahme umgruppiert. Bis zur erneuten Renovierung im Jahre 1962 waren die Grabplatten in mehreren Gruppen, unter anderem an der Südwand der Friedhofskapelle, angeordnet. Seit diesem Zeitpunkt sind die Auflagen fest an der Nord-, West- und Südwand (Verteilung: 29:9:28) befestigt, wie man dem Grundriss 17.42 und den Darstellungen und Abbildungen 17.43 bis 17.48 entnehmen kann.

²²GEBESSLER (1963) S. 111.

²³HABEL (2004) S. 20 und 29f.

²⁴HABEL (2004) S. 20

²⁵Literatur zu den metallenen Objekten in Langenzenn und zu der Kirche und Kreuzgang finden sich unter anderem bei: BAUER (1923), EINFALT (1910), GEBESSLER (1963), LEYH (1993) und HABEL (2004).

Ein Großteil der Grabplatten ist für Patrizier-Familien, die ehemalige Mitglieder des inneren oder äußeren Rats der Stadt Rothenburg waren, sowie für deren Frauen. Das älteste Objekt mit Jahreszahl ist die Grabplatte des 1562 verstorbenen Christoph Löffelholz (RoFkS27), das jüngste das für Georg Friedrich Sauber (RoFkN04), verstorben 1815. Die Objekte ab dem 18. Jahrhundert sind fast ausnahmslos signiert. Tabelle 17.7 gibt einen Überblick über die Hersteller und ihre Objekte.

Der Zustand der metallenen Grabplatten an der Nord- und Südwand ist, im Gegensatz zu denen an der Westwand, sehr gut. Die Objekte an der Westwand sind aufgrund von Mauerwerksfeuchte sehr stark korrodiert. Über einige der Platten verlaufen vertikal breite grüne Korrosionsspuren.

7.6.2 Ev. Kirche (ehem. Franziskanerkirche Unserer Lieben Frau)

Im Jahr 1281 wird in Rothenburg ob der Tauber ein Franziskanerkloster gegründet, 1309 der Chor und der Hochaltar zu Ehren der heiligen Jungfrau Maria geweiht. Die Mittel für den Kirchenbau werden unter anderem von Stiftern – allen voran vom Schultheiß Hermann von Hornburg – erbracht. Das Langhaus wird im 14. Jahrhundert fertig gestellt. Die Bauarbeiten an der Klosteranlage dauern das ganze 15. Jahrhundert an. Mit dem Tod des letzten Mitgliedes im Jahr 1522 wird der Konvent aufgelöst. Das Vermögen geht in den Besitz der Stadt über, die Verwaltung wird mit der Dominikanerkirche zusammengelegt. 1602 wird das Gotteshaus renoviert. Mit der Säkularisation übernimmt 1805 der Bayerische Staat die Kirche und die Klostergebäude. Ostchor, Sakristei und Teile des Kreuzgangs werden nun als Salzamt genutzt. 1871 gehen die Kirche und die noch existierenden Klostergebäude in den Besitz der evangelischen Kirchengemeinde St. Jakob über. Der Klostertrakt wurde an die Stadt veräußert. 1844 werden die metallenen Auflagen von den Gräbern abgenommen und an den Wänden des Chors angebracht, 1881 wird die Kirche neu gepflastert. Im Zuge dieser Maßnahme hat man einige Grabplatten an den Wänden aufgestellt, andere wurden zu den bereits vor dem Lettner liegenden hinzugefügt. 1884 sind einige der vorher abgenommenen Metallauflagen mit den Grabsteinen wieder vereinigt worden²⁶.

Die Metallobjekte in der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber lassen sich in drei Gruppen unterteilen: 21 an der Nordwand des Chores hängende, 13 im Boden vor dem Lettner liegende, und 15 an der Nord-, Süd- und Westwand des Langhauses sowie an diversen Säulen angebrachte (Abbildung 17.49). Die genaue Anordnung der Grabplatten im Chor verdeutlicht die Abbildung 17.50 und die schematische Darstellung 17.51. Einen Eindruck von den Platten an Wand und im Boden zeigt Abbildung 17.52.

Es handelt sich ausschließlich um kleinformatige Inschriften- und/oder Wappentafeln. Die Objekte im Boden des Langhauses befinden sich alle noch auf ihren originalen Steinträgern. Ebenso sind die beiden Metallauflagen zum Gedenken an Hildebrand und Kuni-gunde von Hornburg (RoFzW12) und die für Anna von Hornburg (RoFzW13) noch auf dem gemeinsamen Grabstein angebracht, dieser ist im Osten an der südlichen Langhauswand unterhalb von vier weiteren Hornburgtafeln und -wappen aufgestellt. RoFzW12 ist mit dem Todesjahr 1313, RoFzW13 mit 1551 datiert. Da sich die Objekte stilistisch äußerst

²⁶RESS (1959) S. 234ff. Als Literatur zu den Grabplatten in Rothenburg empfiehlt sich vor allem die Ausgabe der Deutschen Inschriften von LUTZ (1976). Weitere Informationen zu den Gebäuden und Epitaphien finden sich bei KIESSKALT (1908), RESS (1959) und speziell zur Franziskanerkirche bei FRANZISKANERORDEN (1957).

ähnlich sind, geht man von einem zeitgleichen oder zeitnahen Guss der beiden Teile aus²⁷, siehe hierzu auch Abschnitt 11.6.

Neben der Metallaufgabe für Hildebrand und Kunigunde von Hornburg ist das Metallobjekt für Laurentius Sailer (RoFzB05) mit 1475 das älteste datierte in der Franziskanerkirche. Die jüngste Tafel gilt dem Gedenken für Johann Daniel Wolf (RoFzC14), der 1790 verstarb.

Eine Reihe von Grabplatten sind signiert. Es lassen sich folgende Hersteller ausmachen: Johann Marcellus Günzler (RoFzC08, RoFzC10, RoFzC14 und RoFzC18); C. H., vermutlich C. Herold (RoFzC11); Johann Christoph Korn (RoFzc09); Johann Georg Romsteck (RoFzC04); Friedrich Romsteck (RoFzC21); Erhard Schneider (RoFzC06, RoFzC07 und RoFzW04).

Die Grabplatten im Boden und an den Wänden des Langhauses sind in einem gutem Zustand. Nur vereinzelt sind sie grün korrodiert, anders die im Chor. Hier sind vor allem die Ränder und die Berührungsstellen mit den kupfernen Befestigungshaken aufgrund von Bimetallkorrosion stark angegriffen.

²⁷LUTZ (1976) S. 82f.

8 Hersteller metallener Grabplatten in Franken und Thüringen

Viele der Untersuchungsobjekte lassen sich einem Künstler oder einer Werkstatt zuordnen, teils aufgrund ihrer Signatur oder eindeutiger Werkstattmerkmale. Alle hier angegebenen Zuschreibungen sind entweder auf Signaturen zurückzuführen oder sind der Literatur entnommen. Eine (Neu-)Zuweisung an einen Künstler aufgrund kunsthistorischer Vergleiche ist nicht Teil der vorliegenden Arbeit. Bei den untersuchten Objekten in Franken und Thüringen konnten Werke der folgenden Künstler gefunden werden:

- Auer, Johann Georg

Die Grabplatte der 1782 verstorbenen Sophia Maria Raab (RoFkN05) ist mit dem Namen *Auer* signiert. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Johann Georg Auer, welcher 1758 das Bürgerrecht in Rothenburg ob der Tauber erwarb. Die Annahme beruht darauf, dass dieser der einzige bekannte Gießer mit dem Namen in dieser Zeit im Untersuchungsgebiet ist¹.

- Ciegler, Heinrich

Der Erfurter Heinrich Ciegler war in der Zeit zwischen 1499 und 1556 vor allem als Glockengießer im Raum Erfurt und Gera tätig². Die Grabplatte für den 1532 verstorbenen Paulus Huthenne (EfDo05), welche sich heute noch im Erfurter Dom befindet, wurde in der älteren Literatur³ dem Glockengießer zugeschrieben. Die Annahme beruht darauf, dass von den drei großen Erfurter Glockengießern Eckhart Kucher, Melchior Möring und Herinrich Ciegler nur der letztgenannte wegen der Überschneidung der Lebens- und Herstellungsdaten in Frage kommt. Einen schlüssigen Beweis liefern weder die schriftlichen Unterlagen noch das Objekt⁴.

¹HINTZE (1965) S. 227

²EICHLER und POETTGEN (2003) S. 69f

³Die Zuschreibung der Grabplatte von Huthenne zu Herinrich Ciegler geht auf HAETGE (1929) S. 33 zurück.

⁴BORNSCHEIN (1997) S. 78f.

- Denner, Johann

Die metallenen Grabplatte für die 1693 verstorbene Ursula Sabine Erhard (RoFkW01) ist signiert mit „*FECIT. JOHANN DENNER*“. Dabei handelt es sich um den Nürnberger Leuchtermacher Johann Denner, der 1692 seine Meisterprüfung ablegte, beziehungsweise in jenem Jahr in Nürnberg Meister wurde. Sein Meisterzeichen ist eine Tanne begleitet von den Lettern I und D⁵.

- Dürsch, Johann Christoph

Eine Reihe von Objekten in Altdorf (AllaS05) und in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber (RoFkS06, RoFkS12, RoFkN19, RoFkN02, RoFkS16, RoFkS18, RoFkS07, RoFkN16) sind mit *J. C. Dürsch* beziehungsweise *Dirsch* signiert. Dabei handelt es sich um den Messinggießer Johann Christoph Dürsch. Ab 1701 ist er in Nürnberg als Meister verzeichnet. Sein Kerngeschäft bestritt er als Leuchter- und Waagenmacher. Zwei Altarleuchter aus der Kirche des nahe bei Nürnberg gelegenen Kraftshof und ein Kruzifix aus der Leonhardskirche in Nürnberg aus dem Jahre 1722 sind eindeutig ihm zuweisbar. Er verstarb im Jahre 1758⁶.

- Dürsch, Johann Georg

Der Sohn des vorher genannten Johann Christoph Dürsch ist Johann Georg Dürsch. Seit 1733 ist er als Meister in Nürnberg nachweisbar. Grabplatten von ihm finden sich in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber (RoFkS07, RoFkN16, RoFkN27). Er starb im Jahre 1761⁷.

- Eberlein, Leonhard

Beim Nürnberger Rotgießer Leonhard Eberlein – er war seit 1547 als Meister in Nürnberg tätig⁸ – wurde im Jahre 1553 die Grabplatte für den im selben Jahr verstorbenen Herzog von Sachsen Johann Ernst (CoMz21) bestellt⁹. Die Platte besteht aus zwei vertikal angeordneten Teilen, die Zeichnung und Inschrift ist erst nach dem Guss angelegt worden.

- Günzler, Johann Marcellus

In der Franziskanerkirche und in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber finden sich insgesamt fünf Objekte die mit *Günzler* (RoFkS17, RoFkN15, RoFzC14, RoFzC18, RoFkN18) und noch einmal so viele, die mit *J. M. Günzler* (RoFkN29, RoFzC08, RoFkN25, RoFzC10, RoFkN22) signiert sind. Alle stammen aus der Zeit zwischen 1771 und 1790. In diesem Zeitraum ist in Rothenburg ob der Tauber ein Künstler mit dem Namen Johann Marcellus Günzler nachgewiesen¹⁰. Alle Objekte stammen demnach offenbar aus seiner Werkstatt.

- Herold, Christoph

Ress vermutet, dass die beiden Epitaphien für Johannes Jeremias Göttling (RoFzC11) und Dorothea Seyboth (RoFkS21), welche mit *C. H.* signiert sind, Produkte der Nürnberger

⁵LOCKNER (1981) S. 141

⁶THIEME und BECKER (1914) X, S. 80 und LOCKNER (1981) S. 151

⁷GRIMME (1979) S. 9. und LOCKNER (1981) S. 185

⁸LOCKNER (1981) S. 42

⁹KRAUSS (1933) S. 46

¹⁰HINTZE (1965) S. 226

Gießerfamilie Herold sind¹¹. In Nürnberg lassen sich gleich drei Gießer, alle vom Beruf Zapfenmacher, mit dem Namen Christoph Herold, beziehungsweise Hörold, nachweisen. Der Älteste wurde 1585 Meister, der Nächste 1611 und der Jüngste 1624¹². Da das Todesjahr der Verstorbenen auf den metallenen Grabplatten mit 1652 und 1662 angegeben ist, ist der Letztgenannte der wahrscheinlichste Hersteller dieser Objekte.

- Kopp, Hans

Als Hersteller der metallenen Grabplatte zum Gedenken an Sebastian Schenk von Stauffenberg (BaNk10), welcher 1626 verstarb, vermutet Georg Dehio den Gießer Hans Kopp¹³. Es gab in Forchheim einen Stück- und Glockengießer, der in der fraglichen Zeit tätig war. Die Herkunft von Hans Kopp ist unbekannt. Eine Glocke aus der Pfarrkirche von Burgebrach ist mit seinem Namen und der Jahreszahl 1616 signiert; somit hatte er zu diesem Zeitpunkt vermutlich bereits eine Gießhütte in Forchheim betrieben. Er verstarb 1646 in Forchheim und wurde dort beerdigt¹⁴.

- Korn, Johann Christoph

Eine Grabplatte aus der Friedhofskapelle (RoFkS08) und eine aus der Franziskanerkirche (RoFzC09) in Rothenburg ob der Tauber stammt aus der Werkstatt des Rothenburger Johann Christoph Korn. Ebenso wie sein Vater Georg Friedrich Korn war er vor allem Zinngießer. Er wurde im Jahr 1776 Meister, erlangte im gleichen Jahr das Bürgerrecht und verstarb 1826¹⁵.

- Krebs, Hanns

Die Grabplatte des 1515 verstorbenen Georg von Stibar (BaNk26) ist mit einem Krebs, flankiert von den Buchstaben *H* und *K*, signiert (Abbildung 17.53). Diese weisen das Objekt als ein Produkt des Gießers Hanns Krebs aus¹⁶.

Der Künstler wird in Bamberg in den Jahren zwischen 1514 und 1523 in den Hofkammerrechnungen genannt¹⁷.

- Kucher, Eckhart

Der zwischen 1557 und 1602 in Erfurt nachgewiesene Glocken- und Stückgießer Eckhart Kucher¹⁸ goss 1561 die Grabplatte des ein Jahr vorher verstorbenen Eoban Ziegler (EfDoKhS02) und signierte sie mit *15 E.K.61*. Dieses Werk ist eines der ältesten in der Reihe der gravierten Platten in Erfurt¹⁹. Der Braunschweiger Eckhart Kuchert war zwischen 1557 und 1602 in Erfurt als Stück- und Glockengießer tätig. Werke von ihm finden sich in Thüringen, Sachsen-Anhalt, vereinzelt auch in Hessen und Niedersachsen²⁰.

¹¹RESS (1959) S. 287 und 334

¹²LOCKNER (1981) S. 64, S. 81 und S. 87

¹³DEHIO u. a. (1999) S. 107

¹⁴THIEME und BECKER (1914) XXI, S. 297 und SITZMANN (1934/35) S. 33ff.

¹⁵HINTZE (1965) S. 227

¹⁶SITZMANN (1934/35) S. 85

¹⁷THIEME und BECKER (1914) S. XXI, 479 und MEISSNER (2005) Stichwort: Krebs, Hans

¹⁸MEISSNER (2005) Stichwort: Kucher, Eckhard

¹⁹OVERMANN (1911) S. 162

²⁰THIEME und BECKER (1914) XXII, S. 41; EICHLER und POETTGEN (2003) S. 170

- Lenz, Christoph

Die Tafel für Hugo Donellus in Altdorf (AlLaN07) ist mit *Ch. Lenz* und der Jahreszahl 1898 signiert. Die Signatur weist das Objekt als ein Produkt aus der Lenzschen Gießhütte in Nürnberg aus. Christoph Lenz wurde 1829 geboren und übernahm 1858, zusammen mit seinem Halbbruder Georg Herold, die Nürnberger Kunstgießerei von Jakob Daniel Burgschmiet, die in seinem Geburtsjahr gegründet wurde. Im Jahre 1894 übergab er die Firma an seinen Sohn Ernst Lenz. Dieser vermachte sie wiederum an seinen Sohn Christoph Lenz, der die Firma nach dem Tod des Vaters 1906 im Alter von nur 22 Jahren übernahm²¹. Das Werk für Hugo Donellus entstand also in der Zeit, als Ernst Lenz die Leitung der Nürnberger Gießhütte inne hatte.

- Möring, Hans

Die Grabplatte für Wolfgang Westermeyer (EfDo04) aus dem Erfurter Dom wurde von Hans Möring nach einem Modell von Alexius erstellt. Vom Tod Westermeyers im Jahre 1568 bis zur endgültigen Abrechnung der ausgeführten Arbeiten vergingen drei Jahre²². Hans Möring war ein Glockengießer aus Erfurt und gehörte der Möringschen Glockengießerfamilie an, die von 1500 bis 1700 in Erfurt tätig war. Es lassen sich mehrere Schreibweisen des Familiennamens nachweisen: Möhring, Moerinck, Moehring, Möringk, Mehring²³. Hans Möring ist in der Zeit zwischen 1566 und 1577 nachweisbar²⁴.

- Möring, Melchior

Ebenfalls der Möringschen Glockengießerfamilie gehörte Melchior Möring an. Er war zwischen 1577 und 1641 vor allem in Erfurt als Stück- und Glockengießer tätig. Im Erfurter Dom finden sich insgesamt drei Platten von ihm. Die Grabplatte für den 1573 verstorbenen Henning Hopfe (EfDo03) und die für den 1579 verschiedenen Konrad von Breitenbach (EfDo06) stammen beide aus der Werkstatt von Melchior Möring und wurden nach einem Entwurf von Hans Fridemann d. Ä. ausgeführt²⁵. Das Gussdatum der Letzteren ist 1581. Außerdem findet sich in der Südwand des Kreuzgangs am Erfurter Dom eine mit *MM* signierte kleinformatige Inschriftentafel (EfDoKgS05), die Melchior Möring anhand der Signatur und des Todesjahres zugeschrieben werden kann.

- Müllig, Kunz

Insgesamt vier Objekte aus der Zeit zwischen 1535 und 1545 aus der Nagelkapelle in Bamberg sind entweder mit *Kunz Müllig* signiert (BaNk06) oder werden diesem zugeschrieben (BaNk12, BaNk13, BaNk24)²⁶. Der Name tritt auch in folgenden Varianten auf: Milich, Kunz; Mülig, Kunz; Müllig, Kunz; Mulich, Kunz; Müllich, Kunz. Wo der gesuchte Kunz Müllig zu Hause war, lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig sagen. In den Nürnberger Meisterlisten wird ein Kunz Müllich 1477 Meister und bis 1523 in den Listen geführt²⁷. Das Allgemeine Künstlerlexikon nennt einen Kunz Müllig aus Forch-

²¹GRIMME (1979) S. 10-18

²²BORNSCHEIN (1997) S. 33

²³MEISSNER (2005) Stichwort: Moehring (Glockengießer-Familie)

²⁴EICHLER und POETTGEN (2003) S. 198

²⁵BECKER u. a. (1929) S. 331 und 334

²⁶DEHIO u. a. (1999) S. 106f.

²⁷BAUMGÄRTEL (1982) S. 170

heim und berichtet von einer ersten Erwähnung um 1535 und von der letzten um 1551²⁸. Sitzmann berichtet, dass in den Bamberger Steuerrechnungen vom Jahre 1525 ein Conz Mulich verzeichnet ist. Der Autor vermutet dahinter den gesuchten Künstler Kunz Müllig und nimmt weiter an, dass es sich dabei um einen Sohn des in Nürnberg als Stück- und Glockengießer tätigen Peter Müllig handelt, der wiederum ein Schwager von Peter Vischer d. Ä. ist²⁹.

- Reichbrun, Sebastian

Vom Forchheimer Stück- und Glockengießer Sebastian Reichbrun befinden sich zwei signierte Werke in der Bamberger Nagelkapelle. Das für den 1560 verstorbenen Kaspar von Würzburg (BaNk21) ist mit *zu Forcheim S. R. Im 1571 Jar gegossen* und das für Johann Philipp von Seckendorf (BaNk39) – gestorben 1572 – ist mit *S. R. gegossen im Vorcheim .1.5.73* bezeichnet. In der älteren Literatur wurde S. R. zuerst fälschlicherweise mit Sebastian Roth in Verbindung gebracht³⁰. Zwei weitere Objekte in der Nagelkapelle werden der Hütte von Reichbrun zugeschrieben: die Grabplatte des Johannes von Redwitz (BaNk05), verstorben 1591, und die für den 1574 gestorbenen Michael von Lichtenstein (BaNk14)³¹. Reichbrun wird erstmals 1571 namentlich erwähnt. Er stirbt 1610 in Forchheim³².

- Reiff, Gottfried

Die Grabplatte für Johann Wilhelm Erhardt (RoFkS13), verstorben 1713, ist mit der Signatur *fecit Gottfried Reiff Noric(us) - Norib(ergensis)* versehen. Reiff legte 1697 in Nürnberg seine Meisterprüfung ab. Der Bronzegießer verstarb im Jahre 1750³³.

- Romsteck, Friedrich

Der Leuchtermacher Friedrich Romsteck wurde im Jahre 1742 Meister in Nürnberg³⁴. Er ist wohl ein Verwandter des Johann Georg Romsteck³⁵. In Rothenburg ob der Tauber finden sich zwei signierte Werke von ihm: Die Platte für die 1749 verstorbene Maria Euphrosina Walther (RoFkW03) mit *FECIT. FRIEDRICH ROMSTECK* und das für den 1740 verstorbenen Johann Philipp Walther (RoFzC21) mit *FRIDRICH. ROMSTECK. · FECIT.*

- Romsteck, Johann Georg

Johann Georg Romsteck wurde am 06.04.1675 in Nürnberg geboren und verstarb ebenda am 27.07.1716. Er war in Nürnberg als Bronzegießer und Ziseleur tätig und schuf unter anderem in der Zeit zwischen 1706 und 1711 eine Reihe von Objekten für den Nürnberger Johannfriedhof³⁶. In der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber ist ein signiertes Werk von ihm zu finden, die metallene Grabplatte für den 1703 verstorbenen Johann Daniel Strauss (RoFzC04), welches mit *Joh.: Geb: Romstec fec:* bezeichnet ist.

²⁸MEISSNER (2005) Stichwort: Mülich, Kunz

²⁹SITZMANN (1934/35) S. 85ff. und BAUMGÄRTEL (1982) S. 170

³⁰SITZMANN (1934/35) S. 26

³¹DEHIO u. a. (1999) S. 106f.

³²SITZMANN (1934/35) S.25ff.

³³LOCKNER (1981) S. 145 und MEISSNER (2005) Stichwort: Reiff, Gottfried

³⁴LOCKNER (1981) S. 194

³⁵RESS (1959) S. 334

³⁶MEISSNER (2005) Stichwort: Romsteck, Joh. Georg und LOCKNER (1981) S. 150f.

- Schmidt, Johann Jacob

Die Grabplatten für die Gebrüder Raab (RoFkN01), Agatha Schwartzmann (RoFkS03) und Johann Conrad Raab und Anna Martha geborene Cunradt (RoFkS23) sind alle von Johann Jacob Schmidt signiert. Dieser legte 1716 seine Meisterprüfung ab und hat in Nürnberg unter anderem Leuchter, Ampeln, Lampen und Gefäße für Kirchen, aber auch Grabplatten hergestellt³⁷.

- Schneider, Erhard

In Rothenburg ob der Tauber finden sich fünf Objekte, welche mit *Erhard Schneider* signiert sind. Drei sind in der Franziskanerkirche (RoFzC06, RoFzC07, RoFzW04) und zwei in der Friedhofskapelle (RoFkN09, RoFkN20), die Todesjahre der Grabplatten liegen dabei im Bereich zwischen 1701 und 1713. Das Werk für die 1706 verstorbene Margaretha Dorothea Albrecht, eine geborene Sauber, (RoFzC07) ist nach Inschrift im Jahr 1712 erstellt worden. Erhard Schneider war Leuchtermacher in Nürnberg und erhielt dort 1684 das Meisterrecht³⁸.

- Seydel, H. G.

Der Künstler hinter den mit *H. G. Seydel* signierten Grabplatten in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber ist bislang nicht genau fassbar. In Rothenburg ob der Tauber ist in der Zeit zwischen 1732 und 1775 ein Heinrich Seidel, ursprünglich aus Braunschweig, als Zinngießer tätig. Dieser kommt als Hersteller der Grabplatten für die zwischen 1717 und 1757 verstorbenen Wilhelm Philipp Sauber (RoFkN23), Elisabeth Catharina Groschupft (RoFkN14) und Euphrosina Margarethe Bezold (RoFkN24) in Frage. Sein Sohn Johann Georg Seidel erwirbt 1775 das Meisterrecht³⁹.

- Ströhlein, Martin

Die Grabplatte für Caspar Hieronymus Mühlegk (RoFkN13), verstorben 1733, ist mit *M. Ströhlein* signiert. Dabei handelt es sich um den vor allem als Zinngießer tätig gewesenen Martin Ströhlein, welcher, aus Uffenheim kommend, am 16. Mai 1718 das Rothenburger Bürgerrecht erwarb.

- Vischerhütte in Nürnberg

Die bekannteste und auftragsstärkste Produktionsstätte für metallene Grabplatten im 15. und frühen 16. Jahrhundert war die Gießhütte der Familie Vischer aus Nürnberg, die über drei Generationen hin Bestand hatte. Bereits der Gründer der Hütte **Hermann Vischer der Ältere**, der ab 1453 in Nürnberg nachweisbar ist, goss vor allem Messinggrabplatten – zu finden in Meißen, Wittenberg und Erfurt – und erwarb sich einen außerordentlichen Ruhm auf diesem Gebiet. Hermann Vischer d. Ä. wurde am 13.01.1488 in Nürnberg begraben⁴⁰ und hinterließ die Werkstatt seinem um 1455 geborenen Sohn **Peter Vischer dem Älteren**⁴¹. Dieser baute die Vorherrschaft der Vischerhütte auf dem Grabplatten-sektor noch weiter aus, was durch die Anzahl der in der Werkstatt gefertigten Objekte

³⁷LOCKNER (1981) S. 165

³⁸LOCKNER (1981) S. 132

³⁹HINTZE (1965) S. 226f.

⁴⁰MEISSNER (2005) Stichwort: Vischer, Hermann (der Ältere)

⁴¹HAUSCHKE (2006) S. 16

und die Tatsache belegt ist, dass viele der Aufträge aus dem Reichsfürstenstand kamen⁴². Peter Vischer stirbt am 07.01.1529 und hinterlässt aus einer Ehe⁴³ fünf Söhne und eine Tochter. Unter diesen sind vor allem **Hermann Vischer d. J.** (vor 1487-1517), **Peter Vischer d. J.** (1587-1528) und **Hans Vischer** (nach 1488-1550), eigentlich Johannes Vischer, erwähnenswert⁴⁴.

Hermann Vischer d. J. war Mitarbeiter in der väterlichen Gießhütte. Sein Können war so groß, dass der Nürnberger Rat im Jahr 1514 mit dem Gedanken spielte, ihm eine eigene Gießhütte zu gestatten, was aber nie durchgeführt wurde. In den Jahren 1515/16 war er auf einer einjährigen Studienreise in Italien und brachte von dort vor allem architektonische Studienzeichnungen mit. Der genaue Anteil seiner Arbeiten in der Hütte lässt sich nicht genau fassen. Er dürfte aber in jedem Fall an mehreren Grabplatten, sowie bei der Herstellung des Fuggergitters und des Sebaldusgrabmals beteiligt gewesen sein⁴⁵.

Der zweitgeborene Sohn Peter Vischer d. J. war wie sein Bruder in die Werkstatt des Vaters eingebunden und somit mit allen Tätigkeiten vertraut. Eine Italienreise ist aufgrund seiner angefertigten Plaketten und Medaillen, die ganz offenbar von italienischen Vorbildern geprägt sind, wahrscheinlich. Zeitlich lässt sich diese aber nicht genau datieren. Man geht davon aus, dass sie aber spätestens mit 1514 anzusetzen ist, da er ein Jahr später einen Hausstand gründete. Wie bei seinem Bruder auch, so sind die genauen Anteile der Arbeiten der Vischerhütte nicht exakt belegt. Neben den bereits erwähnten Plaketten und Medaillen hat er mehrere kleine plastische Figuren geschaffen. Eine Beteiligung am Sebaldusgrabmal ist anzunehmen, genauso die Mitarbeit an diversen Grabplatten⁴⁶.

Hans Vischer hat nach dem Tod des Vaters 1529 die Arbeiten in der Nürnberger Hütte noch mehrere Jahre weitergeführt. In dieser Zeit hat er neben mehreren Grabplatten unter anderem auch an Ergänzungen zum Fuggergitter gearbeitet. Hans Vischer geriet wiederholt in finanzielle Schwierigkeiten, die dazu führten, dass er 1544 sein Haus, möglicherweise inklusive der Werkstatt, veräußern musste. Aus der Zeit nach 1544 sind keine Werke mehr bekannt, was eventuell im Zusammenhang mit dem Fehlen einer Werkstatt steht. Im Jahr 1549 zieht er, nachdem er sich verpflichtet hatte, sein Handwerk nicht mehr auszuüben, nach Eichstätt um. Bereits ein Jahr später stirbt er in Frankfurt⁴⁷.

- Weinmann, Jakob

Von den hier untersuchten Objekten sind zwei von Jakob Weinmann signiert: Die Grabplatte für Scipio Genitils (AllaN02) aus Altdorf und die für Michael Groß von Trokau (BaNk23) aus der Nagelkapelle in Bamberg. Außerdem wird das Objekt für Martin von Schaumberg (BaNk40) aus der Nagelkapelle diesem Künstler zugeschrieben⁴⁸.

Die Familie Weinmann stellte vom 15. bis 18. Jahrhundert eine Reihe von Rotgießern in der Stadt Nürnberg. Eine große Anzahl der Platten auf den Nürnberger Friedhöfe sind

⁴²PECHSTEIN (1962) S. 41

⁴³Dass Peter Vischer d. Ä. dreimal verheiratet gewesen sein soll, wie in der älteren Literatur zu lesen ist, wurde in HAUSCHKE (2006) S. 19f. nachdrücklich ad absurdum geführt.

⁴⁴MEISSNER (2005) Stichwort: Vischerhütte

⁴⁵HAUSCHKE (2006) S. 22ff.

⁴⁶HAUSCHKE (2006) S. 24-27.

⁴⁷HAUSCHKE (2006) S. 27ff.

⁴⁸DEHIO u. a. (1999) S. 107

Güsse aus den Weinmannschen Werkstätten⁴⁹. Jakob Weinmann wurde 1596 Meister. Die Entwürfe und Modelle für seine Werke hat er selbst entworfen. Sein Kundenkreis stammt aus allen Bevölkerungsschichten, vom einfachen Handwerker bis zu Patriziern und Domherren. Sein letztes signiertes und datiertes Werk stammt aus dem Jahre 1632⁵⁰.

- Werther, Georg

Der Erzgießer Georg Werther wurde 1595 in Coburg geboren und ist 1665 verstorben. Er war als Stück- und Glockengießer in seiner Heimatstadt tätig⁵¹. Die monumentale Grabplatte für Johann Casimir (CoMz20) entstammt seiner Werkstatt⁵². Auch einige mit G. W. signierte kleinere Werke aus seinem Tätigkeitszeitraum dürften seiner Werkstatt entstammen (CoMz03, CoMz10, CoMz12).

- Wurzelbauer, Benedikt

Der Nürnberger Benedikt Wurzelbauer, ein Enkel von Georg Labenwolf, erhielt von Johann Casimir den Auftrag für zwei Grabplatten in Coburg, die er zum Gedenken an seine Mutter Herzogin Elisabeth von der Pfalz (CoMz23) und seinem Vater Herzog Johann Friedrich dem Mittleren (CoMz22) erstellen sollte. Den Entwurf lieferte Peter Sengelaub. Die Abrechnung ist bis heute erhalten. Der komplette Inhalt lautet:

- „344 fl. 18 gr. 9 pfg. costet unsers g. f. undt h. frau mutter vorfertigtes meßinges Epitaphium, so Benedict Wurtzelbauer in Nürnbergk zalt woren im Decembri 95, inclusis 1/2 fl. 18 gr. 9 pf. fuhrlohn undt uncosten.
- 4 fl. 12 gr. von der visirunge zum meßingen Epitaphio Peter malern zalt.
- 344 fl. 18 gr. 9 pfg. das meßinge Epitaphium, so vor u. g. f. undt herrn vatters hochlöblicher gedechtnus f. begrebnus kommen soll.
- 1600 fl. das gantze fürstliche Epitaphium durch den bildthauern zu vorfertigen angedinget, draus das mehrentheiles albereit zahlt.
- 150 fl von berurten Epitaphio undt gitter zu mahlen.“⁵³

Benedikt Wurzelbauer ist 1548 in Nürnberg geboren, 1583 wurde er dort Meister und 1620 ist er ebenda verstorben⁵⁴.

⁴⁹BAUMGÄRTEL (1989) S. 171f.

⁵⁰THIEME und BECKER (1914) XXXV, S. 300; LOCKNER (1981) S. 70

⁵¹EICHLER und POETTGEN (2003) S. 286

⁵²APPELTSHAUSER (2004) S. 2

⁵³SCHMIDT (1966) S. 109. Nach einem Hinweis von Dr. Joachim Kruse, Coburg.

⁵⁴LOCKNER (1981) S. 63f.

9 Untersuchungs- und Analysemethoden

An den metallenen Grabplatten wurde eine Reihe von naturwissenschaftlichen Untersuchungen mit materialspezifischer Fragestellung durchgeführt. Im Folgenden werden die zur Anwendung gekommenen Methoden kurz beschrieben.

9.1 Erfassung von Oberflächen mittels 3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner

Die Oberflächen von ausgewählten metallenen Grabplatten wurden mit der Methode der 3D-Weißlicht-Streifenprojektion digitalisiert. Hierbei kam ein *Comet VarioZoom* Scanner der Firma *Steinbichler Optotechnik GmbH*, der eine Genauigkeit im Submillimeterbereich besitzt, zum Einsatz (Abbildung 17.54 auf Seite 226).

Der 3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner wurde in zweifacher Hinsicht verwendet. Zum einen wurden die Vorder- und Rückseiten mehrerer Grabplatten aus dem Chor der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber, die nur mit einfachen Haken an der Wand befestigt waren, gescannt. Hier sollten herstellungsbedingte Spuren dokumentiert werden, die mit dem bloßen Auge aufgrund unterschiedlicher Oberflächenfarbigkeiten nur schlecht bis gar nicht wahrnehmbar sind. Weiterhin wurden die Gedenktafeln von Henning Göde in Erfurt (EfDo01) und Wittenberg (WiSk) aufgenommen (Abbildung 17.55). Ein anschließender virtueller Vergleich der Datenmodelle der digitalisierten Oberflächen sollte zeigen, ob die Objekte tatsächlich demselben Modell entstammen. Zuletzt wurde ein Ausschnitt aus dem hölzernen Entwurf oder Modell zur Grabplatte von Herzog Casimir¹ mit der metallenen Platte virtuell verglichen. Interessant war hierbei die Frage, ob dieses Modell direkt für die Gussform gedient haben könnte.

Der Einsatz des 3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner erfolgte immer dann, wenn die traditionellen Methoden der Dokumentation (Fotografie, Vermessung, Handzeichnung) an ihre Grenzen stoßen würde. So ist der Vergleich von plastischen Objekten mit Genauigkeiten im Submillimeterbereich mit den „klassischen“ Methoden in dieser Art und Weise nicht durchführbar. Auch die Dokumentation von unbearbeiteten Grabplattenrückseiten mit ihren unterschiedlichen Farbschattierungen und Geometrien ist selbst mit Schwarz-Weiß-Aufnahmen unter Streiflicht nahezu unmöglich.

9.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung der materialspezifischen Zusammensetzung der metallenen Grabplatten wurde die Methode der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) verwendet. Mit dieser Tech-

¹Das Modell befindet sich in der Kunstsammlung auf der Veste Coburg.

nik lassen sich Teilchen im ppm²- und ppb³-Bereich mit einer Genauigkeit von rund 0,5 % nachweisen⁴.

Die zerstörungsarme Probeentnahme an den Metallobjekten erfolgte mit einem 0,5 Millimeter HSS-Bohrer, der über eine flexible Welle an einer handelsüblichen Bohrmaschine angeschlossen war. Es wurden generell nur denkmalverträgliche Stellen am Rand oder an der Rückseite beprobt und Proben bis in eine Tiefe von maximal drei Millimeter entnommen. Das Material vom ersten Millimeter wurde generell verworfen, da nicht die Korrosionsprodukte, sondern das Grundmaterial analysiert werden sollte. Die entstandenen Löcher wurden mittels Klebewachs verschlossen. Die Entnahmestellen sind im Katalog verzeichnet

Die AAS-Untersuchungen wurden von Prof. Riederer im Rathgen-Forschungslabor in Berlin durchgeführt. Folgende Elemente wurden detektiert: Zinn, Blei, Zink, Eisen, Nickel, Silber, Antimon, Arsen, Bismut, Cobalt, Gold und Cadmium. Der Anteil von Kupfer ergab sich daraus dann rechnerisch.

9.3 Klimaaufzeichnung

Um Aussagen über den Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte auf die metallenen Grabplatten machen zu können, wurde an den Aufstellungsorten für mindestens sechs Monate das Klima aufgezeichnet, wobei sowohl beheizte Wintermonate, als auch Sommermonate erfasst wurden. Zum Einsatz kamen vier digitale Datenlogger mit einem integrierten Temperatur- und Luftfeuchtesensor mit einem Datenspeicher für 16000 Einzelmesswerte⁵. Die Geräte waren so programmiert, dass alle 15 Minuten die Temperatur und relative Luftfeuchte gespeichert wurde.

Zusätzlich kam in der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber ein analoger Thermohygrograf zum Einsatz. Dieser wird zur kontinuierlichen Messung von der zuständigen Bauhütte vor Ort betrieben. Die damit ermittelten Daten wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das Gerät zeichnete für jeweils maximal 31 Messtage Temperatur und relative Luftfeuchte auf. Die Auswertung erfolgte manuell. Aus den Aufzeichnungen wurde für alle acht Stunden ein Wertepaar extrahiert.

Die Klimamessung wurde aufgrund der begrenzten Anzahl an Datenloggern in zwei Kampagnen durchgeführt. Die Geräte wurden in allen Fällen so nahe wie möglich an den Grabplatten angebracht, um die unmittelbare Umgebung der Platten zu erfassen.

Die erste Messreihe wurde von August 2004 bis Januar 2005 an den Orten Altdorf - St. Laurentius, Coburg - Morizkirche, Rothenburg ob der Tauber - Friedhofskirche und Franziskanerkirche, sowie in der Stadtkirche in Langenzenn durchgeführt.

Die zweite Messreihe dauerte von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006. Das Klima wurde in diesem Zeitraum im Kreuzgang von Langenzenn, im Kreuzgang und Dom in Erfurt und in der Nagelkapelle in Bamberg registriert. Nach den ersten sechs Monaten wurde das Messintervall der Datenlogger von 15 auf 30 Minuten angehoben.

²ppm parts per million

³ppb parts per billion

⁴MATTEINI u. a. (1990) S. 137

⁵Die Geräte waren ein Produkt der Baureihe *Junior 220* der Firma *Escort*.

9.4 Ionenchromatografie

Zur Bestimmung der Art und Menge bauschädlicher Salze im Mauerwerk des Chors der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber wurden ionenchromatografische Untersuchungen von Bohrmehl aus drei verschiedenen Höhen über dem Fußbodenniveau (zehn Zentimeter, 100 Zentimeter und 200 Zentimeter) und in drei verschiedenen Tiefen der Mauerstärke (null bis ein Zentimeter, ein bis vier Zentimeter und vier bis acht Zentimeter) von zwei Achsen (Chornord- und Chorsüdwand) angefertigt. Diese Analysen waren notwendig, da der Chor und die angrenzende Sakristei ab 1805 als Salzlager dienten und somit das aufgehende Mauerwerk möglicherweise hochgradig salzbelastet war, was durch die ionenchromatographischen Analysen geklärt werden sollte. Die Analysen wurden an einem *Compact IC 761* der Firma *Metrohm AG* im Labor *Drewello & Weißmann* in Bamberg durchgeführt.

Weiterhin wurden Salzproben von der Westwand in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber und von der Chorostwand in Altdorf analysiert. An beiden Standorten kristallisierten an kalten und trockenen Tagen Salze an der Oberfläche aus.

Die Kenntnis über die Salzbelastung vor Ort ist für den Erhalt der Grabplatten unerlässlich, da diese Salze in Kombination mit Luft- oder Mauerfeuchte zur Korrosion und somit zur Zerstörung der Objekte führen kann. Sollten vermehrt Salze auftreten, so ist ein Eingreifen der zuständigen Baubehörden vor Ort dringend anzuraten.

9.5 Röntgendiffraktometrie

Zur Analyse der in den Korrosionsprodukten vorhandenen Metallphasen wurden diese mit der Methode der Röntgendiffraktometrie (XRD⁶) untersucht. Diese Methode ist eine vielseitige analytische Technik zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von verschiedenen Kristallbestandteilen, bekannt als Phasen, die sich in einem festen Material oder Pulver befinden. Die Identifizierung erreicht man, indem das Beugungsmuster der unbekannt Probe mit den Mustern aus einer Datenbank verglichen wird.

Die XRD-Analysen wurden vom *Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege* in München an einem *PW 1800* der Firma *Philips* durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer Kupferröntgenröhre mit K_{α} -Strahlung von 1,542 Å. Die reflektierte Strahlung wurde mit einem Xenon-Proportionalzähler detektiert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *Philips PC-Identify* in der Version 1.0f. Zur semiquantitativen Auswertung der Phasen wurde das Programm *Philips PW 1877 Automated Powder Diffraction* in der Version 3.6g herangezogen.

Ziel der Untersuchungen der Korrosionsprodukte mit der Methode der Röntgendiffraktometrie war es, die genaue Zusammensetzung der Korrosionsphasen zu ermitteln. Anhand dieser Ergebnisse ist es möglich, Rückschlüsse auf die Gründe für die Korrosionsbildung zu schließen und somit den Korrosionsprozess besser zu verstehen.

⁶Die Abkürzung XRD leitet sich von der englischen Bezeichnung *x-ray-diffraction* ab.

9.6 Mikroskopische Verfahren

Proben der Korrosionsprodukte wurden mittels verschiedener mikroskopischer Verfahren auf ihren Aufbau hin untersucht. Hierfür kamen sowohl lichtmikroskopische, als auch elektronenmikroskopische Methoden zum Einsatz. In beiden Fällen war eine sorgfältige Probenpräparation im Vorfeld unerlässlich.

9.6.1 Probenpräparation

Die mit einem Skalpell vor Ort genommenen Proben der Korrosionsprodukte mussten für die anschließende Analyse im Mikroskop für einen An- bzw. Querschliff vorbereitet werden und in ein geeignetes Medium eingebettet werden. Hierfür kam das durchsichtige Zweikomponentenklebesystem *Aradilte 2020* (XW 396/XW 397) der Firma *Huntsman Advanced Materials* zum Einsatz. Dieser auf Epoxidharz basierende Klebstoff besteht aus einem Harz und einem Härter, die in den Gewichtsteilen von 3:1 vor dem Gebrauch angerührt werden muss. Innerhalb weniger Stunden härtet das Harz vollständig aus und umschließt die eingebrachten Korrosionsprodukte. Orthogonal zum eingebrachten Probenmaterial verlaufende Schnittflächen geben ein aussagekräftiges Bild über die schichtweise Zusammensetzung der Probe.

Zur Betrachtung im Mikroskop ist es notwendig, die noch vorhandenen Kratzer, Riefen und sonstigen Unebenheiten in der Proben einzuebnen. Dazu wird ein zweistufiges Schleif- und Polierverfahren verwendet. Für die erste Stufe wird auf einem Rotationsschleifer mit Scheiben immer feinerer Körnung, unter der dosierten Zugabe von Wasser, kontrolliert Material von der Oberfläche abgetragen. Hierbei kommen die Körnungen 80, 120, 320, 800, 1200 und 2400 zum Einsatz. Die Proben werden in der Regel bei jeder neuen Schleifscheibe um 90° gedreht. Um ein optimales Ergebnis zu erzielen, wird auf einer Scheibe so lang geschliffen, bis die Riefen des vorherigen Schleifvorganges nicht mehr sichtbar sind.

In der zweiten Stufe werden die Oberflächen poliert. Hierbei wird im Gegensatz zum Schleifen kein Material mehr abgetragen. Im vorliegenden Fall wurden Polierleinen unterschiedlicher Feinheitsgrade, so genannte *Micro-mesh* der Firma *Micro-Surface Finishing Products Inc.*, in den Körnungen 3200, 4000, 6000, 8000 und 12000 benutzt.

Bei dem Anschliff der Probe vom Grundmaterial der Grabplatte von Eoban Ziegler (Ef-DoKHS02) kam ein anderer Polierprozess zum Einsatz, da sich Kupferlegierungen mit dem oben beschriebenen Verfahren nur bedingt völlig frei von Kratzern und Riefen polieren lassen⁷. Nach dem Schleifen mit SiC-Papier wurde mittels einer Polierscheibe, auf welche Diamanten der maximalen Größe von einem Mikrometer aufgesprayt wurden, nachbehandelt. Die abschließende Reliefpolitur erfolgte über mehrere Tage hinweg mit einem langphasigen Tuches, auf welches SiO₂ in einer Größe von maximal 0,04 Mikrometer aufgebracht wurde.

Neben diesen klassischen Querschliffen wurden außerdem Dünnschliffe⁸ zur Analyse in den Mikroskopen verwendet. Dabei wird ein Querschnitt der Korrosionsprodukte auf eine 20 Mikrometer dicke Scheibe reduziert. Das Einbettmaterial wird zur besseren Kontrastierbarkeit im Durchlicht mit einem blauen Farbstoff eingefärbt. Die erstellten Scheiben der

⁷Ein herzlicher Dank geht an dieser Stelle an Richard Kosmala vom Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften I der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, der die Präparation des Probenstück begleitet hat.

⁸Die Dünnschliffe wurden von Herrn Dr. Ulf Zinkernagel aus Bochum angefertigt.

Korrosionsprodukte sind so dünn, dass man, zumindest an einigen Bereichen, im Mikroskop mit Durchlichteinheit durch die Proben hindurchsehen kann. Das hat den Vorteil, dass dadurch Gefügestrukturen und einzelne Bestandteile der Probe besser differenziert und damit auch analysiert werden können.

9.6.2 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen stand ein *Olympus AX70* mit Objektiven in den Vergrößerungen 5-fach, 10-fach, 20-fach und 50-fach zur Verfügung. Das System ist zur fotografischen Dokumentation mit einer Digitalkamera gekoppelt. Da es sich bei den Korrosionsprodukten um Mineralphasen, also um anisotrope Kristalle handelt, wurden die Proben zusätzlich mit polarisiertem Licht untersucht. Die Abbildung 17.56 zeigt einen Ausschnitt aus den Korrosionsprodukten von X4-EfDoKhS02 ohne Polarisator und Abbildung 17.57 im Vergleich dazu denselben Ausschnitt mit Polarisator. In Letzterer sind deutlich die unterschiedlichen Phasen der bei der Korrosion entstandenen Produkte erkennbar.

9.6.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zusätzlich zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM⁹) analysiert, welches zur Elementbestimmung mit einer energiedispersiven Spektralanalyse (EDS¹⁰) gekoppelt war.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften 3: Glas und Keramik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt¹¹. Als Rasterelektronenmikroskop kam ein Gerät der *FEI Company*, Typenbezeichnung *Quanta 200*, zum Einsatz. Die Elementbestimmung erfolgte durch ein *INCA x-sight EDS* der Firma *Oxford Instruments*.

Die Proben wurden vor der Analyse im REM mit *Leit-C* präpariert und mit Gold bedampft, um eine Leitfähigkeit der Oberfläche zu gewährleisten. Die Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse wurden jeweils in Gew.-% angegeben.

Durch das Rasterelektronenmikroskop ist es möglich, an Querschliffen selbst kleinste Details noch zu visualisieren und somit zu charakterisieren. Gerade bei lamellaren Korrosionsschichten, welche zum Teil nur wenige Mikrometer dicke Bereiche aufweisen, ist diese Technik unerlässlich. Mittels der energiedispersiven Spektralanalyse kann, im Gegensatz zum verwendeten AAS oder XRD-Verfahren, die Stelle an der die Elemente bestimmt werden auch optisch lokalisiert werden. Dadurch wird der schichtartige Aufbau von Korrosionsschichten und die Verteilung der einzelnen Elemente erst verständlich. Das REM-EDS kann aber weder die genaue Elementbestimmung des Grundmaterials, welches mittels AAS erfolgt ist, noch die Phasenbestimmung der XRD-Methode ersetzen. Vielmehr ist ein kombinierter Einsatz der drei Techniken nötig um die jeweiligen Ergebnisse richtig interpretieren zu können.

⁹Die englisch Bezeichnung lautet *scanning electron microscopy*, die englische Abkürzung daher SEM.

¹⁰Im englischen als *energy-dispersive x-ray spectroscopy*, kurz EDX, bezeichnet.

¹¹Ein herzlicher Dank geht an Frau Eva Springer und Herrn Alfons Stiegelschmitt, die die Untersuchungen vor Ort begleitet haben.

Teil III

Ergebnisse der Untersuchungen

10 Resultat der 3D-Weißlicht-Streifenprojektionsscans

10.1 Ergebnisse der digitalisierten Oberflächen

Von fünf metallenen Grabplatten aus dem Chor der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber wurden mit der Methode der 3D-Weißlicht-Streifenprojektion die Vorder- und Rückseiten digital erfasst. Die einfache Befestigung mit Haken erlaubt die Abnahme der Objekte von der Wand und somit einen Blick auf die Rückansicht, die Erkenntnisse über den Herstellungsprozess zulassen.

Anhand der Scans 17.58 bis 17.67 der bearbeiteten Vorderseiten und der unbearbeiteten Rückseiten lassen sich noch heute Spuren der Herstellung und der originalen Befestigung erkennen, welche auf Fotografien aufgrund der Farbigkeit der Oberfläche und der Geometrie der Objekte in dieser Weise nur zum Teil, kaum oder gar nicht sichtbar sind. An den Abbildungen der Rückseitenscans sind ehemalige Befestigungsdorne, welche ursprünglich den Kontakt zum Steinträger herstellten, als rechteckige Strukturen in der Mitte und an den Rändern zu erkennen. Die Dorne brachen offenbar entweder direkt bei der Entfernung der Objekte vom Steinträger ab oder wurden anschließend entfernt. Da diese Teile ursprünglich nach hinten herausstanden, hätten sie bei einer Aufhängung an den Wänden, wie es bei den Grabplatten im Chor der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber der Fall ist, gestört. Wie die Befestigungsbolzen im Originalzustand ausgesehen haben könnten, veranschaulicht Abbildung 17.12 auf Seite 198 von der Grabplatte von Georgius Olandus aus Erfurt (EfDoKgS05). Diese Stifte wurden mit Blei in den Stein eingegossen. Hierzu wurden vorher im Stein Kanäle angelegt, sodass das flüssige Metall die Dorne umspülen konnte und somit der Halt der Grabplatte auf dem Steinträger gewährleistet war. Durch die verdrehte Struktur der Befestigungsstifte wurde die Haftung zwischen Objekt, Blei und Stein noch erhöht.

An Abbildung 17.59 sind deutlich nicht abgearbeitete, horizontal und vertikal verlaufende Gussgrate und Unebenheiten auf der Rückseite wahrnehmbar. Diese Gießfehler entstehen dadurch, dass das flüssige Metall in feine Passfugen des Formmaterials eindringt, welche durch die Schrumpfung der Formen beim Trocknen entstehen, und dort erstarrt¹. Sollten solche Fehler auf der Schauseite aufgetreten sein, wurden sie abgearbeitet (vergleiche Abbildung 17.58). Im vorliegenden Fall hat der Hersteller es nicht für nötig befunden, die Gussgrate und Unebenheiten auf der Rückseite zu entfernen. Anhand der Scans dieser Grabplatte ist gut erkennbar, wie Erhebungen auf der Vorderseite, wie die Volute am Übergang zwischen Schrifttafel und Wappen, nicht aus Vollmaterial bestehen, sondern, dass diese Stellen von hinten ausgehöhlt sind. Ein solches Vorgehen diene dazu, den Materialquerschnitt nicht zu stark anwachsen zu lassen, was zum einen in einem vermehrten Metall-

¹HASSE (2001) S. 515

bedarf resultiert hätte und zum anderen zu Spannungen im Material hätte führen können.

Die Rückseite der Grabplatte RoFzC19 (Abbildung 17.67) ist im Gegensatz zu den anderen gescannten Objekten nicht eben, sondern durch eine Vielzahl von Furchen durchzogen. Dabei handelt es sich um Spuren des Formenbauers, der mit einem Werkzeug die Rückseite der Form modellierte. Da die Seite nicht sichtbar war, hat es der Hersteller vor dem Guss nicht mehr für nötig befunden die Form an diesen Stellen völlig zu glätten. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Objekt, spiegelt in diesem Fall die Rückseite die geometrische Struktur der Vorderseite nur bedingt wider.

Wie diese wenigen Beispiele zeigen, weisen die Rückseiten der metallenen Grabplatten unterschiedliche Spuren des Herstellungsprozesses und deren Umgang durch den Gießer auf. Möglicherweise können diese für eine zeitliche Datierung der Objekte herangezogen werden. Hierfür sind aber weitergehende Studien an einem größeren Umfang an Objekten unerlässlich.

10.2 Virtueller Vergleich zweier Objekte

Digitalisierte Gegenstände lassen sich mit einer speziellen Software² virtuell miteinander vergleichen. Hierzu werden die Datensätze der Oberflächenscans der nahezu identischen Objekte übereinander gelegt und das Programm errechnet die jeweiligen Differenzen und zeigt sie in einer farbcodierten Darstellung des Modells an.

10.2.1 Die Gedenktafeln zu Ehren von Henning Göde

Die Gedenktafel zu Ehren von Henning Göde³ gibt es zweimal. Ein Objekt befindet sich im Erfurter Dom (EfDo01)(Abbildung 17.68), das andere in der Schlosskirche in Wittenberg (WiSk)⁴(Abbildung 17.69), in der Henning Göde begraben liegt. Beide Platten werden dem Gießer Hans Vischer aus Nürnberg zugeschrieben. Die Ähnlichkeit ist so groß, dass davon ausgegangen werden kann, dass dasselbe Modell zweimal gegossen wurde. Sind die Inschriften auf dem oberen Inschriftenband noch identisch, so weicht der Inhalt des im unteren Drittel angebrachten Schriftfeldes teilweise ab (vergleiche Inschriftentext auf den Katalogseiten).

Eine Gegenüberstellung der Bestands- und Zustandserfassung der Platten EfDo01 und WiSk im Katalog zeigt, dass das Erfurter Objekt keinerlei Gussfehler auf der Oberfläche aufweist, das Wittenberger hingegen mehrere Fehlstellen besitzt, insbesondere Lunker.

Vergleicht man die Legierungszusammensetzung der beiden Gedenktafeln, so fallen die zum Teil sehr drastischen Unterschiede auf (Tabelle 10.1). Während der Kupfergehalt noch annähernd identisch ist, variieren die Konzentrationen in den Elementen Blei, Zink und Eisen deutlich. Auch die Spurenelemente Nickel, Silber und Arsen weichen voneinander ab.

²Im vorliegenden Fall wurde hierzu die Software *COMETinspect* der Firma *Steinbichler Optotechnik GmbH* verwendet.

³Henning Göde wurde um 1450 in Havelberg an der Elbe geboren. Zum Studium des Rechts ging Göde nach Erfurt und wurde dort 1491 Professor für weltliches und kanonisches Recht. 1510 wurde er von Kurfürst Friedrich an die neu gegründete Universität nach Wittenberg gerufen. Dort wurde er kurz darauf zum Probst der Schlosskirche ernannt. Er verstarb 1521 in Wittenberg, ROTHE (1971) S. 3-5.

⁴Das Wittenberger Objekt (WiSk) wurde zur besseren Vergleichbarkeit im Katalog direkt hinter dem Erfurter (EfDo01) einsortiert.

Tabelle 10.1: Legierungszusammensetzung der beiden Gedenktafeln für Henning Göde bestimmt mittels AAS in [%]. Die oberen Werte beziehen sich auf das Objekt in Erfurt, die darunter auf das in Wittenberg.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Vischer, Hans	1521	EfDo01	81,53	0,67	1,79	13,48	1,98	0,19	0,05	0,20	0,15
Vischer, Hans	1521	WiSk	82,29	<0,20	4,88	11,65	0,17	0,31	0,12	0,27	0,07

Der Vergleich der Legierungszusammensetzung beweist, dass die beiden Objekte eindeutig nicht aus ein und derselben Schmelze gegossen wurden, sondern separat in unterschiedlichen Schüben erstellt worden sind.

In den Abbildungen 17.70 und 17.71 ist das Ergebnis des virtuellen Vergleichs der 3D-Scans der plastischen Darstellung der beiden Tafeln abgedruckt. Als Sollmodell wurde das aus Wittenberg und als Istmodell das aus Erfurt gewählt. Die Grafiken indizieren durch die Farbcodierung an welchen Stellen und wie stark sich die Platte von Erfurt von der aus Wittenberg unterscheidet.

In der ersten Abbildung wurde die Skalierung so gewählt, dass nur Abweichungen von maximal -1 Millimeter bis +1 Millimeter angezeigt werden. Bereiche, in denen die Unterschiede außerhalb dieses Intervalls liegen, sind grau dargestellt. In der zweiten Abbildung reicht das Intervall von -5 Millimeter bis +5 Millimeter. Die maximalen Abweichungen überschreiten nur am linken unteren Rand die Marke von 5 Millimeter, an der Abbildung 17.71 als grauer Bereich zu erkennen. Die grauen Zonen an der oberen Kante in der genannten Darstellung sind auf die unterschiedlichen Befestigungsmethoden zurückzuführen.

Anhand der rechten Abbildung kann man erkennen, dass die linke untere Ecke vom Erfurtmodell fast 5 Millimeter vor dem des Wittenbergmodells liegt. Der rechte obere Rand liegt hingegen zwischen 2,5 Millimeter und 3,5 Millimeter weiter hinten. Eine Erklärung für diese Abweichungen könnte in einem unsachgemäßen Transport der gegossenen und noch nicht komplett erkalteten Gedenkplatte liegen. Wenn man das Objekt in einem solchen Fall an den Ecken anhebt, kann es sein, dass das Material sich aufgrund des Gesamtgewichtes in sich verbiegt. Weiterhin ist denkbar, dass die Verschiebungen bereits in der Form vorlagen, beispielsweise wenn das Modell nicht völlig planparallel in den Formsand gedrückt wurde oder wenn der Formkasten nicht starr genug war und sich verformen konnte.

Die geringen Abweichungen im Bereich von -1 Millimeter bis +1 Millimeter, welche man in Abbildung 17.70 erkennen kann, lassen sich vor allem auf Unterschiede in der manuellen Nachbearbeitung des fertigen Gussmodells erklären. Da jedes gegossene Objekt von Hand überarbeitet worden ist, um Unebenheiten zu glätten und Details herauszuarbeiten, kommt es unausweichlich zu kleinen individuellen Abweichungen der Darstellung. Auch durch die Überarbeitung und Korrektur der Gussform lassen sich kleinere Unterschiede erklären. Zwei aus ein und demselben Modell erstellte Güsse können aus diesem Grund niemals uneingeschränkt identisch sein.

Der virtuelle Vergleich der Gedenktafeln zu Ehren von Henning Göde aus Erfurt und Wittenberg bestätigt die bereits optisch wahrnehmbare Ähnlichkeit der beiden Objekte. Diese ist so groß, dass tatsächlich davon ausgegangen werden kann, dass beiden Gussformen das gleiche Ausgangsmodell zugrunde lag.

10.2.2 Die Grabplatte von Herzog Johann Casimir in Coburg und das Modell aus der Kunstsammlung der Veste Coburg

Zur Grabplatte des Herzogs Johann Casimir aus der Morizkirche in Coburg (CoMz20) (Abbildung 17.72) existiert in der Kunstsammlung der Veste Coburg ein Holzmodell (Abbildung 17.73). Das Holzmodell diente entweder als erster Entwurf für die Grabplatte oder aber es war die direkte Ausgangsbasis für die Gussformherstellung.

Sollte das Holzmodell tatsächlich in irgendeiner Art als direkte Vorlage für das Gussmodell gedient haben, so müsste sich dies anhand der vorhandenen Geometrie nachweisen lassen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das Holzmodell einige vertikal verlaufende, klaffende Risse aufweist. Das Objekt sich also in horizontaler Richtung eventuell um wenige Millimeter ausgedehnt hat. Um beide miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils der Oberkörper samt Kissen mit dem Verfahren der 3D-Weißlicht-Streifenprojektion digitalisiert. Die virtuellen Modelle wurden mit einem Messwerkzeug an mehreren Stellen ausgemessen. Die Vermessung brachte als Ergebnis, dass der Guss in vertikaler Richtung um etwa 1,5 % kleiner und in horizontaler Richtung um etwa 2 % größer ist. Zieht man die Spannungsrisse im Holz ab, so werden die horizontalen Unterschiede sogar noch etwas größer. Hätte das Holzmodell wirklich als Modell für eine Gussform gedient, so hätte man erwartet, dass das gegossene Werk, aufgrund der Schrumpfungsprozesse der Form, in beide Richtungen auf jeden Fall kleiner ausfällt, aber niemals größer. Somit steht fest, dass das hölzerne Abbild des Herzogs nicht als direkte Gussvorlage gedient haben kann, sondern es ist wohl als Entwurf für den Auftraggeber entstanden. Nach diesem Vorbild ist später ein neues Modell speziell für den Guss erstellt worden. Um exakte Übereinstimmungen herausfinden zu können, wurde ein digitaler Vergleich zwischen Holzmodell und Metallgrabplatte angestrebt. Beim direkten virtuellen Vergleich der digitalen Modelle, der in den Abbildungen 17.74 und 17.75 dargestellt ist, wurden die Objekte entsprechend gestaucht, beziehungsweise gestreckt, sodass sie zur Deckung kommen. Die Abbildungen verdeutlichen, dass sich der ausführende Künstler für das Gussmodell und auch bei der Nachbearbeitung sehr genau an das Holzmodell gehalten hat. Abgesehen von den oben beschriebenen Maßunterschieden stimmen die beiden Modelle in den wesentlichen Elementen bis auf wenige Millimeter überein.

Die Untersuchungen zum Modell und der Grabplatte des Herzog Johann Casimir aus Coburg beweisen eindeutig, dass das Holzmodell auf der Veste Coburg ein (Vor-)Entwurf der endgültigen Arbeit ist. Das Modell kann aber, vor allem aufgrund des größeren Gussobjektes in horizontaler Richtung, nicht direkt als Teil der Formherstellung gedient haben.

10.3 Zusammenfassung und Diskussion der 3D-Scans

Wie die Beispiele zeigen, lassen sich der 3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner und die damit gewonnenen Datensätze auf vielfältige Weise einsetzen. Der große Vorteil der Methode ist zum einen die hohe Genauigkeit im Submillimeterbereich und zum anderen die berührungslöse Arbeitsweise. Für die im vorliegenden Fall untersuchten Metallobjekte ergibt sich jedoch eine Einschränkung. So kann der Scanner die projizierten Linien auf metallisch blanken oder sogar frisch mit Wachs konservierten Oberflächen aufgrund des hohen Reflexionsgrades nur bedingt detektieren. In solchen Fällen muss die Oberfläche zuerst, zum

Beispiel mit flüchtigem Cyclododecan, mattiert werden. So vorpräpariert, lassen sich selbst stark glänzende Gegenstände digitalisieren. Man sollte aber bedenken, dass die Struktur einer so behandelten Oberfläche im Submillimeterbereich durch die Anlagerung von Cyclododecankristallen verändert worden sein kann.

Die erzeugten Daten bieten vielerlei Vorteile. Dadurch, dass die Geometriedaten ohne jeglichen Farbwert vorliegen, ist es möglich, die aufgrund der Vielfarbigkeit der Korrosionsprodukte mit dem bloßen Auge kaum noch wahrnehmbaren Bearbeitungsspuren wieder sichtbar zu machen. Ob die Bearbeitungsspuren auf den Rückseiten auch für Datierungsfragen geeignet sind müssen weitergehende Forschungen erst noch belegen. Weiterhin konnte durch den virtuellen Vergleich zweier Datensätze der Beweis erbracht werden, dass die beiden Gedenktafeln zu Ehren von Henning Göde aus Erfurt und Wittenberg tatsächlich, wie bereits vermutet, auf derselben Form basieren. Hingegen kann die direkte Verwendung des Holzmodells von der Grabplatte des Herzog Johann Casimirs von der Veste Coburg bei der Formherstellung angesichts der unterschiedlichen Abmessungen eindeutig verneint werden.

11 Die materialspezifische Zusammensetzung der metallenen Grabplatten

Die folgende Auswertung der Materialzusammensetzung der metallenen Grabplatten beruht auf den durchgeführten Untersuchungen mit der Methode der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Eine Aufstellung aller Einzelergebnisse der AAS-Analysen ist in Tabelle 17.9 auf Seite 244ff. zu finden.

11.1 Allgemeines zu den Legierungen

Wie die Ergebnisse der AAS-Untersuchungen in Tabelle 17.9 zeigen, hat jede metallene Grabplatte ihre eigene Legierungszusammensetzung; bei allen Objekten handelt es sich ausnahmslos um Kupferlegierungen. In welchem Maße die Verteilung der Elemente schwankt, ist den Abbildungen 17.78 bis 17.90 zu entnehmen. In der Grafik 17.76 wurden die Unterschiede in einem Mittelwertplot für die jeweiligen Elemente zusammengefasst. Die Zahlenwerte der Maximal- und Minimalwerte sind in Tabelle 17.8 angegeben. Demnach treten die größten Unterschiede in der Kupfer- und Zinkkonzentration auf, gefolgt von Blei und Zinn. Nur an drei Objekten (AllaS06, RoFkS27, BaNk09) wurden Eisenwerte über 11,5 % gemessen, an allen anderen lag der Gehalt unter 4 %. Bei den Objekten mit hohen Eisenanteilen handelt es sich also um singuläre Erscheinungen. Eine Verunreinigung des Probenmaterials lässt sich aufgrund des Verfahrens der Probenentnahme ausschließen, da die ersten Millimeter beim Anbohren verworfen wurden und nur Kernmaterial in die Probenbehälter und zur Analyse gelangte. Auch bei Nickel treten vereinzelt höhere Gehalte auf. Der Übergang von den niedrigeren zu den höheren Konzentrationen ist aber kontinuierlich und nicht sprunghaft wie beim Eisen. Bei den Antimonwerten fällt besonders das Ergebnis der Grabplatte AllaN01 auf. Deren Antimonanteil ist mit 5,55 % um 1,70 Prozentpunkte höher als der bei der Probe mit dem zweithöchsten Anteil. Interessanterweise folgen auf den Plätzen zwei und vier der absteigenden Antimonkonzentration die Analysen AllaN02b und AllaN02a. AllaN01 und AllaN02 sind beides Tafeln zum Gedenken an Scipio Gentilis. Die Arsenkonzentrationen liegen mit wenigen Ausnahmen immer unterhalb von 1 %. Die höchste Konzentration von 2,24 % wurde in der Analyse zum Objekt RoFzC09 gefunden, gefolgt von den vier Analysen zum Objekt AllAS01, mit Arsenanteilen zwischen 1,56 % und 1,67 %. Bei den AAS-Untersuchungen zum Cobalt-, Bismut- und Goldgehalt wurde wiederholt die jeweilige Nachweisgrenze unterschritten. Für Gold lagen sogar alle Werte unterhalb dieser Grenze, weshalb es bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt wird.

Wie häufig bei den untersuchten Objekten die einzelnen Konzentrationen auftraten, lässt sich den Histogrammen 17.91 bis 17.102 entnehmen. Die Anzahl der Klassen k der einzelnen Elementkonzentrationen wurde nach der Formel

$$k = \sqrt{n} \quad (11.1)$$

gebildet. n ist die Gesamtzahl der metallenen Grabplatten, bei mehreren Untersuchungen pro Objekt wurde der Mittelwert der Einzelmessungen verwendet. Für k ergibt sich daraus folgender Wert:

$$k = \sqrt{244} \approx 15,6 \quad (11.2)$$

Die Histogramme wurden somit in 16 Klassen eingeteilt. Dieser Wert liegt über der in der DIN 55302 in Blatt 1 empfohlenen Klassenanzahl von 13, bei einem Probenumfang kleiner 1000¹. Da die untersuchten Ergebnisse aber teilweise ein breites Wertespektrum zeigen und eine möglichst gute Differenzierung der einzelnen Klassen möglich sein sollte, ist der höhere Wert von 16 in diesem Fall besser geeignet.

Aus dem Histogramm für Kupfer (Abbildung 17.91) lässt sich ablesen, dass 65 % der metallenen Grabplatten eine Kupferkonzentration zwischen 75 % und 84 % haben. Blei tritt vor allem in Konzentrationen zwischen 1,1 % und 4,7 % auf. Im Histogramm 17.92 zeigt sich aber noch ein Nebenmaximum beim Bleigehalt zwischen 5,6 % und 6,4 %. Der Gehalt an Zinn ist in über 55 % der Fälle kleiner als 2,0 %. In über 75 % der Analysen sogar unter 4,0 %. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache interessant, dass bei beinahe 50 % der Untersuchungen Zinkkonzentrationen zwischen 9,8 % und 14,7 % nachgewiesen wurden. In je 25 % der Fälle lagen die Anteile an Zink darunter oder darüber, wobei das Maximum bei 26,0 % Zink liegt. Bei den Elementen Eisen, Nickel, Antimon, Bismut und Cadmium dominieren die niedrigen Konzentrationen. Höhere Anteile sind nur vereinzelt zu beobachten. Für Silber wurde am häufigsten eine Konzentration zwischen 0,05 % und 0,08 % und für Arsen zwischen 0,19 % und 0,46 % detektiert. In beiden Fällen gab es aber auch noch einige niedrigere und wenige höhere Werte. Am Histogramm für Cobalt (Abbildung 17.100) fällt auf, dass neben den Konzentrationen zwischen 0,001 % und 0,012 % in etwa 15 % der Fälle Gehalte zwischen 0,018 % und 0,021 % gemessen wurden.

Wie die Auswertungen zeigen, handelt es sich bei den untersuchten Grabplatten ausschließlich um Kupferlegierungen. Da eine exakte Bezeichnung der Legierungen aufgrund der vielfältigen Zusammensetzung schwierig ist, werden sie gemäß Abschnitt 4.3.1 in die vier Klassen *Bronze*, *Bleibronze*, *Messing* und *Mehrstofflegierung* oder *Rotguss* unterteilt.

Bronzen im klassischen Sinn, also mit Zinn als dem wichtigsten Legierungselement neben Kupfer, finden sich bei den Untersuchungsobjekten nur in sechs Fällen, siehe Tabelle 17.10. Diese geringe Anzahl an reinen Bronzelegierungen überrascht nicht. Bereits Otto Werner stellte in einer umfangreichen Untersuchung über diverse Kupferlegierungen aus dem 11. bis 16. Jahrhundert fest, dass ab dem 14. Jahrhundert die Bronzelegierungen zunehmend von Messinglegierungen verdrängt werden². Die Ursache für die verstärkte Verwendung zinkreicher Legierungen lag in deren besseren Eigenschaften hinsichtlich ihrer Herstellung und Korrosionsbeständigkeit und nicht zuletzt an den gestiegenen Zinnpreisen³.

In Tabelle 17.11 sind die Materialzusammensetzungen der 20 metallenen Grabplatten aufgelistet, in denen Blei als wichtigster Legierungspartner neben Kupfer gefunden wurde.

¹STRECK (2004) S. 16

²Siehe hierzu WERNER (1977) und vor allem WERNER (1981) S. 119.

³WERNER (1981) S. 119

Bleireiche Kupferlegierungen wurden demnach in allen hier untersuchten Jahrhunderten verwendet. Auffallend ist aber, dass von den acht Legierungen mit einer Bleikonzentration von über 10 % fünf aus dem 18. Jahrhundert stammen. Die große Anzahl an Platten aus Rothenburg ob der Tauber darf in der Liste nicht überbewertet werden, da ein Großteil der untersuchten Objekte an diesem Ort lokalisiert ist.

Es darf davon ausgegangen werden, dass zumindest die extremen Bleikonzentrationen vom Hersteller beabsichtigt sind, denn solche prozentualen Bleigehalte sind als ungewollte Verunreinigungen in den Rohstoffen in der Regel nicht anzutreffen. Eine Ausnahme bildet allerdings der Rohstoff Zinn. Otto Werner weist darauf hin, dass Tylecote englisches Tafelzinn vom Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert untersuchte und darin im Mittel rund 20 % Blei nachwies⁴. Wurde ein solches Zinn verwendet, so könnte dies durchaus die Quelle für überhöhte Bleigehalte sein. In diesem Fall sollte dann aber auch die Konzentration an Zinn über der von Blei liegen, was bei den vorliegenden Objekten nicht vorkommt. In der Regel liegt der Zinngehalt sogar noch unter dem von Zink. Hochbleihaltige Verunreinigungen in Zinnerzen können also ebenfalls als Bleiquelle ausgeschlossen werden. Auch aus zulegiertem Bronze- oder Messingschrott können die hohen Bleianteile nicht stammen, es muss also explizit hinzugegeben worden sein. Eine plausible Erklärung könnte sein, dass die Hersteller sparen oder das Gewicht des Objektes heraufsetzen wollten. Zum einen war Blei im Einkauf günstiger als Kupfer, Zink oder Zinn und zum anderen wurden die Hersteller nach Gewicht des Objektes bezahlt, somit konnten sie Kosten senken indem sie vermehrt das schwerere Metall Blei verwendeten, vergleiche Tabelle 4.1. Dies ging allerdings zu Lasten der Legierungseigenschaften, da Blei unter anderem die Festigkeit der Legierung herabsetzt.

Die Bezeichnung von Kupferlegierungen mit erhöhtem Bleigehalt gestaltet sich schwierig. Da sie weder Messing- noch Bronzelegierungen sind, sollen sie als *bleireiche Mehrstofflegierungen* bezeichnet werden. Die in Tabelle 17.11 kursiv dargestellten Materialzusammensetzungen mit mehr Zinn als Zink könnten der Definition nach auch als *Bleibronzen* angesprochen werden.

Eine Reihe von Untersuchungsobjekten kann man als *Mehrstofflegierung* oder *Rotguss* bezeichnen. Bei den in Tabelle 17.12 aufgelisteten Objekten sind sich die Konzentrationen von Zink und/oder Blei und/oder Zinn ähnlich. Auffallend ist auch hier wieder der teilweise sehr hohe Bleianteil, der wohl gezielt zur Senkung der Kosten hinzulegiert wurde.

In allen anderen nicht genannten Fällen (knapp 200 Objekte) handelt es sich um *Messinglegierungen*, also um Materialzusammensetzungen, in denen Zink der wichtigste Partner von Kupfer ist. Es treten aber immer noch Anteile an Zinn und Blei auf.

11.2 Homogenität der Materialzusammensetzung in einem Objekt

Da es sich bei den beprobten Stücken um Objekte der Bau- und Kunstdenkmalpflege handelt, mussten die Probenmenge und die Probenanzahl auf ein Minimum reduziert werden. Normalerweise wurde pro Objekt nur an einer Stelle Material entnommen. Bedingt durch dieses Vorgehen können die Ergebnisse der Analysen nur einen Ausschnitt aus der tatsächlichen Materialzusammensetzung der jeweiligen metallenen Platte darstellen. Der Grund

⁴WERNER (1981) S. 115f.

Tabelle 11.1: Mittelwerte der AAS-Ergebnisse in Prozent für ausgewählte Elemente in einem definierten Zeitraum. Die Zahl n gibt die Anzahl der metallenen Grabplatten im entsprechenden Zeitintervall an.

Zeitraum	n	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Co
1420-1469	5	76,14	2,82	3,83	15,40	0,63	0,31	0,31	0,11	0,43	0,050	0,013
1470-1479	8	79,92	1,84	2,76	14,02	0,63	0,32	0,11	0,12	0,30	0,025	0,014
1480-1499	12	80,32	1,77	3,36	13,00	0,82	0,27	0,08	0,16	0,25	0,025	0,014
1500-1519	20	82,25	0,85	2,40	12,33	1,54	0,29	0,09	0,09	0,20	0,025	0,013
1520-1539	10	80,27	1,56	2,60	12,51	1,99	0,41	0,06	0,38	0,24	0,025	0,011
1540-1559	9	82,17	2,15	3,59	10,09	0,77	0,41	0,08	0,38	0,36	0,025	0,013
1560-1579	17	78,52	2,28	6,01	9,94	1,35	0,89	0,08	0,61	0,37	0,025	0,011
1580-1589	7	77,96	1,98	5,40	10,10	1,57	1,50	0,06	0,87	0,51	0,025	0,015
1590-1599	8	78,63	1,62	4,74	11,37	0,39	1,39	0,05	1,28	0,56	0,026	0,012
1600-1609	11	78,27	1,32	5,02	11,50	0,55	1,94	0,07	0,95	0,40	0,025	0,018
1610-1619	11	78,02	2,11	6,23	9,54	0,59	1,56	0,08	1,39	0,47	0,025	0,013
1620-1639	12	81,34	3,64	5,37	7,01	0,58	0,77	0,12	0,72	0,45	0,025	0,013
1640-1669	10	79,95	4,33	5,73	7,22	0,87	0,62	0,11	0,77	0,40	0,025	0,018
1670-1720	21	76,66	3,39	6,61	10,69	0,80	0,56	0,10	0,76	0,40	0,026	0,019
1721-1739	13	73,48	1,47	4,72	18,79	0,60	0,38	0,07	0,29	0,23	0,027	0,019
1740-1769	8	73,06	1,65	4,57	19,30	0,46	0,43	0,07	0,31	0,21	0,035	0,011
1770-1789	12	71,01	2,24	8,16	16,52	0,63	0,55	0,08	0,34	0,46	0,027	0,014
nach 1790	3	73,37	2,76	5,34	16,95	0,66	0,41	0,08	0,28	0,25	0,027	0,017

hierfür liegt zum einen darin, dass die Elemente in der Schmelze in der Regel niemals homogen verteilt vorliegen. Weiterhin kommt es während der Abkühlung der Legierung zur Seigerung. Spezifisch schwerere Elemente wie Blei oder Bismut lagern sich, angezogen durch die Schwerkraft, bevorzugt im unteren Teil an, leichtere konzentrieren sich dementsprechend oben⁵. In welchem Maß die Zusammensetzung schwanken kann zeigt Abbildung 17.77. In dieser Grafik wurden die Mittelwerte der Elemente Zinn, Blei und Zink von den metallenen Grabplatten aufgetragen, an denen jeweils mehrere Proben von einem Objekt entnommen wurden. Zusätzlich sind die Minimal- und Maximalwerte mit angegeben. Nach dieser Grafik schwankt die Elementverteilung in den Gussstücken lediglich um etwa ein bis zwei Prozent. Die größeren Unterschiede bei den Objekten AllaN06, RoFkN11, RoFkN15, RoFkS16, RoFkC03, sowie RoFkW02 sind darauf zurückzuführen, dass die Analysen an unterschiedlichen Einzelteilen der jeweiligen Grabplatte durchgeführt wurden. Die starken Veränderungen in der Legierungszusammensetzung lassen sich in diesen Fällen also entweder aus Inhomogenitäten in der Schmelze ableiten oder aber die einzelnen Teile wurden aus getrennten Schmelzen gegossen.

Bei der folgenden Diskussion der AAS-Ergebnisse werden diese Schwankungen vernachlässigt. Bei den Objekten mit mehreren Analysen werden, wenn nicht anders angegeben, immer die Mittelwerte der entsprechenden metallenen Grabplatten verwendet.

⁵HASSE (2001) S. 1143

11.3 Generelle Legierungsänderung in Abhängigkeit vom Todesjahr

Metallene Grabplatten bieten gegenüber anderen historischen Metallobjekten den großen Vorteil, dass das Herstellungsjahr durch die Angabe des Todesjahres in der Regel stark eingegrenzt werden kann. Diese Objekte eignen sich daher ausgezeichnet dazu, die verwendete Legierung in Abhängigkeit vom Entstehungsjahr zu betrachten. In der folgenden Diskussion kommen nur die Analysen zur Anwendung, bei denen auf den Grabplatten ein Todesjahr verzeichnet ist.

In den Diagrammen 17.103 bis 17.112 sind die jeweiligen prozentualen Elementanteile gegen das auf den Grabplatten angegebene Todesjahr aufgetragen. Für ein Zeitintervall wurde der Mittelwert für die einzelnen Elemente gebildet und in Tabelle 11.1 aufgelistet, zusammen mit der Anzahl n der pro Zeitabschnitt untersuchten Grabplatten⁶. Die Grafiken und die Tabelle ermöglichen es nun, Änderungen in den Materialzusammensetzungen zeitlich zu erfassen. Die Mittelwerte der metallenen Grabplatten mit einem Todesjahr jünger als 1790 sollten aber nur mit Vorsicht behandelt werden, der Umfang von nur drei Daten aus dem entsprechenden Zeitraum ist für qualitative Aussagen zu gering.

Kupfer

Der Mittelwert der Kupferkonzentration von metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen steigt von 1420 bis 1500 von ca. 76 % auf über 82 % an. Zwischen 1520 und 1539 sinkt er leicht auf knapp über 80 % ab, nur um in den danach folgenden 20 Jahren den vorherigen Wert wieder anzunehmen. In den Jahren von 1560 bis 1620 liegt der mittlere Kupfergehalt erstaunlich konstant um 78 %. Danach steigt er wieder auf Werte um 81 % an und sinkt schließlich kontinuierlich auf fast 71 % ab.

Wie die Abbildung 17.103 zeigt, gibt es große Schwankungen nach oben und unten. Im unteren Wertebereich fällt besonders eine Gruppe von neun Werten aus der Zeit zwischen 1563 und 1611 auf, deren Kupferanteil geringer als 75 % ist (Tabelle 11.2). Warum gerade in diesem Zeitraum Objekte mit geringen Kupfergehalten auftreten ist momentan nicht zu erklären. Auffallend ist aber, dass es bei Grabplatten aus Altdorf, Coburg, Erfurt und Rothenburg ob der Tauber zu beobachten ist und es sich daher nicht um ein lokal begrenztes Phänomen handelt.

Ab etwa 1670 tritt bei der Materialzusammensetzung eine deutliche Zäsur auf. Die Mittelwerte für Kupfer sinken nahezu stetig auf Werte um 71,5 %. Kupferkonzentrationen über 80 % kommen offenbar nicht mehr vor. Wie die weitere Diskussion zeigt, korreliert diese Abnahme mit der Zunahme der Konzentrationen von Blei und Zink. Die Materialanalysen ab 1675 können jedoch vorerst nur unter Vorbehalt gedeutet werden, da für diesen Zeitraum mit Ausnahme von vier Objekten alle in Rothenburg ob der Tauber lokalisiert sind. Die Analysen dieser vier metallenen Grabplatten aus Altdorf und Erfurt zeigen aber ebenfalls einen Trend zu abnehmenden Kupferkonzentrationen. Wie bereits an anderer Stelle erläutert, stammen die Rothenburger Platten nicht ausschließlich aus lokaler Produktion, sondern es lassen sich dort auch Nürnberger Hersteller finden. Somit darf davon ausgegangen werden, dass der Trend zu geringen Kupferkonzentrationen keine rothenburgische

⁶Die Zeitintervalle der Tabelle wurden an die in RIEDERER (1993) S. 67 angepasst.

Tabelle 11.2: Grabplatten aus der Zeit zwischen 1563 und 1611 mit niedrigem Kupfergehalt.

Probenbez.	Todesjahr	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
RoFkS28	1563	73,53	1,17	6,26	12,70	0,35	4,45	0,05	0,80	0,71
EfDo06	1579	69,80	3,59	10,97	13,81	0,50	0,30	0,11	0,58	0,35
CoMz16	1582	73,99	3,19	9,91	8,17	0,65	2,04	0,07	1,29	0,68
AlLaS06	1584	69,93	0,79	6,44	13,51	6,92	0,67	0,05	1,50	0,31
RoFkN03	1595	72,23	1,19	4,21	16,92	0,46	2,98	0,03	1,56	0,39
AlLaS01	1598	72,50	1,35	11,75	9,53	0,37	1,66	0,06	1,18	1,62
CoMz18	1603	72,89	1,77	6,29	11,55	1,04	4,21	0,05	1,52	0,68
CoMz11	1607	71,75	0,46	7,27	18,08	0,36	0,85	0,05	0,95	0,22
RoFzW15	1611	70,76	4,59	12,40	9,99	0,97	0,54	0,07	0,35	0,36
CoMz05	1611	70,77	1,72	10,43	12,62	0,58	2,81	0,05	0,70	0,32

Eigenart ist. Belegen ließe sich dies aber nur durch weitere Untersuchungen an Kupferobjekten aus dem genannten Zeitraum.

Zinn

Der Mittelwert der Zinnkonzentration sinkt im Zeitraum von 1420 bis 1519 von durchschnittlich 2,8 % auf nur noch 0,85 %. Von da an steigt er wieder an, um zwischen 1540 und 1559 wieder bei über 2,1 % zu liegen. Bis etwa 1599 pendelt sich die Konzentration bei Werten um 2 % ein. In den nächsten zehn Jahren reduziert sich der mittlere Zinngehalt wieder kontinuierlich auf etwa 1,3 %. In der Folgezeit nimmt er wieder stetig zu, um zwischen 1640 und 1669 einen Höchstwert von 4,3 % zu erreichen. An metallenen Grabplatten aus dieser Zeitspanne lassen sich keinerlei Werte mit sehr niedrigen Zinngehalten messen, wie es an anderen Objekten vorher und nachher immer wieder der Fall ist (Abbildung 17.104). Anschließend sinkt der Zinngehalt schrittweise auf einen Wert von etwa 1,5 %, der in Proben aus dem Zeitraum zwischen 1721 und 1739 detektiert werden kann. In den folgenden Jahrzehnten steigt die Zinnkonzentration wieder auf über 2,7 %.

Der hohe Zinngehalt in der Zeit zwischen 1620 und 1700 steht mit großer Wahrscheinlichkeit in Verbindung mit dem von 1618 bis 1648 andauernden Dreißigjährigen Krieg und dessen Auswirkungen auf den Bergbau. Bedingt durch die kriegerischen Auseinandersetzungen musste der mitteldeutsche Bergbau an vielen Orten entweder stark zurückgefahren oder ganz eingestellt werden⁷. Dies führte zwangsläufig zu Lieferengpässen auf dem Rohstoffmarkt. Die Hersteller von metallenen Gegenständen mussten deshalb vermehrt Schrott und alte Gegenstände bei der Produktion einsetzen. Hierbei wurden vor allem auch zinnreiche Bronzeobjekte mitverwendet, was unwillkürlich zu einem erhöhten Zinngehalt im Endprodukt führen musste.

Blei

Die mittlere Bleikonzentration (Abbildung 17.105) der metallenen Grabplatten steigt im Untersuchungszeitraum in insgesamt vier Stufen diskontinuierlich an. Beginnend bei 3,8 % im Zeitraum zwischen 1420 und 1469 sinkt sie bis zum Zeitabschnitt zwischen 1500 und 1520

⁷WERNER (1981) S. 112

auf 0,9%. Anschließend steigt der Bleigehalt bis 1560 und 1579 kontinuierlich bis auf etwa 6 % an, um anschließend wieder auf unter 5 % zu sinken. An metallenen Grabplatten aus der Zeit zwischen 1610 und 1619 kann eine mittlere Bleikonzentration von 6,2 % gemessen werden. Vor dem nächsten Anstieg auf 6,6 % in der Zeit zwischen 1670 und 1720 sinkt der Gehalt auf 5,4 %. Von 1721 bis 1770 reduziert sich der Bleigehalt weiter auf unter 5 %, um zwischen 1770 und 1789 mit 8,2 % sein Maximum zu erreichen. Die anschließende Abnahme des Bleianteils sollte aufgrund der geringen Anzahl von nur drei Messungen nicht überbewertet werden.

Zink

Die mittlere Zinkkonzentration sinkt im Zeitraum zwischen 1420 und 1559 kontinuierlich von 15 % auf rund 10 %. Lediglich der Mittelwert der Zeitspanne zwischen 1520 und 1539 weicht mit etwa 13 % von diesem Trend nach oben hin ab. Von 1540 bis 1619 bleibt die Zinkbeigabe der metallenen Grabplatten erstaunlich konstant bei etwa 10 %, allerdings mit einer Abweichung nach oben zwischen 1590 und 1609. Wie man anhand von Abbildung 17.106 erkennen kann, täuscht der Mittelwert in dem Zeitraum von 1540 und 1619 ein falsches Bild vor, denn es treten gerade in dieser Zeitspanne metallene Grabplatten mit sowohl sehr niedrigem, als auch sehr hohem Zinkgehalt im Untersuchungsgebiet auf. Unzweifelhaft nimmt aber zwischen 1620 und 1669 der mittlere Zinkgehalt auf ca. 7 % ab, um danach wieder stetig zu steigen, bis im Zeitraum zwischen 1740 und 1769 ein Gehalt von fast 20 % erreicht wird. In Abbildung 17.106 kann man deutlich erkennen, dass ab 1720 keine Zinkkonzentrationen unter 12 % mehr auftreten.

Diese Tatsache ist möglicherweise mit den Fortschritten in der Zinkforschung zu erklären. In Europa erkannte man erst im 17. Jahrhundert, dass es sich bei Zink um ein eigenständiges Metall handelt. Die Herstellung von reinem Zink gelang sogar erst im 18. Jahrhundert⁸. Genau in dieser Zeit nimmt auch der Zinkgehalt der metallenen Grabplatten stetig zu.

Eisen

Der nachgewiesene Eisenanteil in den metallenen Grabplatten steigt von konstanten 0,6 % in der Zeit zwischen 1420 und 1479 bis zum Zeitabschnitt zwischen 1520 und 1539 auf über 2 % an. Der letzte Wert ist aber vor allem durch das Objekt BaNk09 geprägt, da dort der Eisengehalt mit fast 12 % überdurchschnittlich hoch ist. Nach einem stetigen Absinken auf 0,8 % zwischen 1540 und 1559 nimmt die mittlere Eisenkonzentration bis 1580/89 noch einmal deutlich auf Werte über 1,5 % zu. Dieser Anstieg beruht allerdings nur auf zwei Proben mit extremen Eisengehalten von 12,8 % (RoFkS27) und 6,92 % (AlLaS06). Wie Abbildung 17.107 zeigt, überschreiten die übrigen Messwerte aus diesem Zeitraum nur selten die 1 %-Marke. Die gebildeten Mittelwerte wurden also durch die Extremwerte stark beeinflusst.

In der Zeit zwischen 1590 und 1639 steigt der Gehalt an Eisen in dem untersuchten Probenmaterial von 0,4 % auf beinahe 0,6 % an. Im Zeitraum von 1640 bis 1769 sinkt die Eisenkonzentration nach einem Sprung auf 0,9 % kontinuierlich auf etwa 0,7 % ab.

⁸STAHLSCHMIDT (1970) S. 125

Nickel

Wie man der Abbildung 17.108 entnehmen kann, liegt der mittlere Nickelwert zwischen 1420 und 1559 unter 0,5 %. Lediglich die Nickelkonzentrationen von zwei metallenen Grabplatten ist deutlich höher, nämlich die von BaNk02 (1,3 %) und BaNk16 (2,16 %). Die beiden Grabplatten konnten bis jetzt noch keinem Hersteller zugeordnet werden.

Zwischen 1560 und 1619 treten vermehrt metallene Grabplatten mit erhöhten Nickelgehalten von bis zu 5,95 % auf. Im anschließenden Zeitraum sinkt die Konzentration wieder auf Werte um 0,5 %.

Nickel gelangt in der Regel als Verunreinigung des Kupfers in die Legierung. Da nicht davon auszugehen ist, dass Nickel bewusst zugegeben wurde, musste in der Zeit zwischen 1460 und 1619 stark nickelhaltiges Kupfer, vermutlich aus dem Mansfelder Gebiet⁹, verwendet worden sein.

Silber

Die ältesten untersuchten metallenen Grabplatten der vorliegenden Arbeit aus der Zeit zwischen 1420 und 1469 zeichnen sich durch einen hohen mittleren Silbergehalt von über 0,3 % aus; ein Wert der danach nicht wieder erreicht wird (Abbildung 17.109). Dies ist mit den Fortschritten in der Erzaufbereitung zu erklären. Durch das neue Seigerungsverfahren (Kapitel 2.2.3), war es möglich, die Silberausbeute zu erhöhen, was deutlich silberärmere Rohstoffen zur Folge hatte.

In der Zeit bis 1620 schwankt die Silberkonzentration um etwa 0,08 % und erreicht zwischen 1590 und 1599 ein absolutes Minimum von 0,05 %. Ab 1620 steigt der mittlere Silberanteil in den Grabplatten an und erreicht einen Wert von über 0,12 %. Bis 1720 sinkt dieser aber wieder auf den vorherigen Wert von etwa 0,08 % und pendelt sich dort ein.

Bei keiner Analyse aus der Zeit zwischen 1620 und 1700 wurde eine Silberkonzentration von 0,07 % unterschritten. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem der Zinnkonzentration, stellt man fest, dass im gleichen Zeitraum zinnreiche Legierungen gefunden wurden. Die erhöhten Silberkonzentrationen im besagten Zeitabschnitt sind also vermutlich ebenfalls Auswirkungen des Dreißigjährigen Krieges und der damit verbundenen Notwendigkeit des Einschmelzens von silberreichem Schrott oder dem Import von silberreichen Rohstoffen.

Antimon

Der Anteil des Spurenelements Antimon in den Untersuchungsobjekten hat in den Jahren von 1420 bis 1519 einen Wert um 0,1 %. Die erhöhte mittlere Konzentration im Zeitraum zwischen 1480 und 1499 ist auf lediglich ein Objekt zurückzuführen. Dabei handelt es sich um die Grabplatte von Heinrich Brampach (EfDoKgS02) mit einer Antimonkonzentration von etwa 1 %.

Ab 1520 steigt der Anteil an Antimon in der Materialzusammensetzung in mehreren Schritten stetig an, bis er im Zeitintervall zwischen 1610 und 1619 die maximale mittlere Konzentration von ca. 2,0 % erreicht. Danach sinkt der Antimonanteil auf einen Wert von etwa 0,4 %, der bis 1720 konstant bleibt. Anschließend sinkt er abermals, diesmal auf 0,3 %.

⁹STAHLSCHMIDT (1970) S. 127

Wie schon Silber und Zinn fällt auch hier die Zeit zwischen 1620 und 1700 auf in der kaum Legierungen mit niedrigen Antimongehalten auftreten (Abbildung 17.110). Die untere Grenze für Antimon liegt in diesem Zeitraum bei etwa 0,35 % und wird nur einmal unterschritten. Als Gründe dürften hier die gleichen wie die oben genannten gelten.

Arsen

Der Arsenanteil reduziert sich im Zeitraum zwischen 1420 und 1519 um über 50 % von über 0,4 % auf 0,2 %. In den anschließenden 80 Jahren geht es mit der Arsenkonzentration steil bergauf. Im Zeitabschnitt zwischen 1590 und 1599 wird schließlich ein mittlerer Arsengehalt von 0,6 % gemessen. Dieser Wert wird aber vor allem von dem Objekt ALLaS01 bestimmt, dessen Arsenanteil mit 1,6 % um über einen Prozentpunkt über den der anderen liegt. Lässt man bei der Bestimmung der mittleren Arsenkonzentration diese Grabplatte außer acht, so sinkt der Wert auf 0,4 %. Dies würde bedeuten, dass der mittlere Arsengehalt zwischen 1590 und 1720 um 0,4 % liegt, mit einem kurzen Anstieg auf ca. 0,5 % im Zeitabschnitt zwischen 1610 und 1639. In den Objekten aus den 50 Jahren zwischen 1719 und 1769 konnte ein mittlerer Arsenanteil von nur noch etwa 0,2 % nachgewiesen werden. Der Mittelwert des anschließenden Zeitraums von 1769 und 1789 wird wieder von einem einzigen Wert dominiert. Nimmt man die Grabplatten RoFzC09 mit einem Arsengehalt von 2,2 % mit in die Berechnung des mittleren Arsenanteils hinein, so erhält man eine Konzentration von 0,5 %. Ohne diesen Wert bleiben 0,3 %, die nur knapp über der der vorherigen Zeit liegt.

Betrachtet man die Abbildung 17.111, so wird deutlich, dass im Zeitraum zwischen 1550 und 1700 keine niedrigen Arsenkonzentrationen unterhalb von 0,18 % nachgewiesen wurden, was dagegen sowohl vorher, als auch nachher der Fall ist.

Bismut

Die Bismutkonzentration lag bei den untersuchten Objekten in den meisten Fällen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,025 %¹⁰ (Abbildung 17.112). Erst ab 1700 werden vereinzelt auch höhere Bismutanteile detektiert. Das Maximum in der mittleren Bismutkonzentration liegt mit 0,35 % zwischen 1740 und 1769. Da Bismut ausschließlich als Spurenelement der Erze in die Legierungen gelangte, müssen in dieser Zeit Bismutreiche Rohstoffe Verwendung gefunden haben.

Cobalt

Bei vielen Messungen lag der Anteil des Cobalts in den metallenen Grabplatten unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 %, siehe Abbildung 17.113.

Die Cobaltkonzentration schwankt zwischen 1420 und 1620 um 0,014 % mit einer kurzen Unterbrechung zwischen 1520 und 1539 nach unten und einem Anstieg zwischen 1600 und 1609. Anschließend steigt der mittlere Cobaltgehalt für etwa 80 Jahre auf Werte um die 0,018 % an. Zwischen 1740 und 1769 sinkt die mittlere Cobaltkonzentration auf 0,011 % ab und steigt von da an wieder stetig an.

¹⁰Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde die untere Nachweisgrenze als tatsächlicher Gehalt angenommen. Hatte eine Grabplatte also einen geringeren Bismutgehalt als 0,025 %, so diente dieser Wert als Berechnungsgrundlage. Diese Annahme gilt bei allen Spurenelementen.

Wie schon beim Arsengehalt fällt die Grabplatte RoFzC09 durch einen erhöhten Cobaltgehalt von 0,044 % auf.

11.4 Vergleich der AAS-Analysen mit publizierten Daten

Zahlreiche Materialanalysen metallener Grabplatten wurden in RIEDERER (2000) veröffentlicht. Ein Großteil stammt aus dem Nürnberger Raum und aus Ostdeutschland. Ein Vergleich der beiden Datensätze bietet sich also an, unter anderem auch deshalb, da alle Analysen mit dem gleichen methodischem Ansatz im Rathgen-Forschungslabor Berlin durchgeführt wurden.

In den Abbildungen 17.114 bis 17.124 wurde in roter Farbe das Datenmaterial von Riederer und in blauer Farbe das der hier vorliegenden Arbeit eingetragen. Wie die Diagramme zeigen, stimmen die Ergebnisse der beiden Datensätze in den sich überschneidenden Zeiträumen gut überein. Alle bereits in Abschnitt 11.3 gemachten Anmerkungen sind auch für die AAS-Ergebnisse der metallenen Grabplatten aus RIEDERER (2000) gültig. Vor allem ist der Anstieg der Nickelkonzentration zwischen 1560 und 1619 zu beobachten. Auch finden sich hier im Zeitraum zwischen 1620 und 1700 ebenso wenige Grabplatten mit geringen Antimon-, Silber- und Arsengehalten.

Bereits in RIEDERER (1993) ist eine Liste mit Mittelwerten von metallenen Grabplatten vom Nürnberger Johannisfriedhof aus bestimmten Zeitintervallen veröffentlicht. Die Aufstellung ist noch einmal in Tabelle 17.13 wiedergegeben. Vergleicht man diese Daten mit der Tabelle 11.1 auf Seite 128, so wird noch einmal die gute Übereinstimmung der Daten deutlich. Die dennoch vorhandenen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass in RIEDERER (1993) ausschließlich Nürnberger Platten zur Betrachtung kamen und im vorliegenden Fall zusätzlich welche aus Rothenburg ob der Tauber, Coburg, Bamberg und Erfurt ausgewertet wurden.

Die weitgehende Übereinstimmung der beiden Datensätze zeigt, dass die hier untersuchten Objekte tatsächlich einen repräsentativen Ausschnitt aus den im 15. und 18. Jahrhundert im Raum Franken und Thüringen verwendeten Legierungen darstellen. Die bereits in RIEDERER (1993) veröffentlichten Daten zu Grabplatten aus der Zeit von 1520 bis 1720 konnten durch die vorliegenden Untersuchungen um die wichtigen Zeiträume von 1420 bis 1520 und 1721 bis 1790 entscheidend erweitert werden, sodass nun lückenlos Aussagen von 1420 bis 1790 möglich sind.

11.5 Die Legierungszusammensetzungen als Funktion der einzelnen Hersteller

In Abbildung 17.125 finden sich alle einem Hersteller zugewiesenen Grabplatten als Funktion des Todesjahrs. Weiterhin kann man der Grafik den Aufstellungsort entnehmen. Demnach gilt für die hier untersuchten Objekte, dass die Werke eines Herstellers beziehungsweise einer Hütte in der Regel immer nur an einem Ort lokalisiert sind, was aber nicht der Herstellungsort sein muss¹¹. Eine Ausnahme bilden Werke der Vischerhütte, die sowohl in Bamberg als auch in Erfurt zu finden sind und die von Jakob Weinmann, der in Bamberg

¹¹Diese Aussage lässt sich nicht verallgemeinern, da ein reger Export von Grabplatten stattgefunden hat.

Tabelle 11.3: Materialzusammensetzung der von Kunz Müllig signierten und ihm zugeschriebenen metallenen Grabplatten. Letztere sind mit einem ? versehen.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Müllig, Kunz	1535	BaNk06	82,72	2,91	4,00	8,88	0,37	0,34	0,14	0,21	0,43
Müllig, Kunz (?)	1540	BaNk12	85,72	<0,02	1,24	12,04	0,63	0,27	0,03	0,01	0,06
Müllig, Kunz (?)	1541	BaNk13	82,03	0,25	1,74	13,16	2,36	0,32	0,04	0,02	0,08
Müllig, Kunz (?)	1545	BaNk24	85,45	6,13	1,18	6,44	0,40	0,18	0,04	0,09	0,09

und Altdorf nachweisbar ist, sowie die von Johann Christoph Dürsch, der metallene Grabplatten in Altdorf und Rothenburg signiert hat.

Die Materialanalysen von Objekten aus einer Werkstatt stellen die Frage nach einer herstellungsspezifischen Legierung. Inwieweit hatte ein Gießer sein eigenes, bewährtes „Legierungsrezept“? Die Antwort hierauf ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Die Zuordnung einer metallenen Grabplatte, an der sich der Produzent nicht durch seinen Namen oder eine Gießmarke verewigte, ist nicht ohne weiteres möglich. Aus Ermangelung anderer Daten und Quellen werden im Folgenden die in der Literatur einem Hersteller zugeordneten Grabplatten als von diesem oder aus dessen Werkstatt stammend betrachtet.

Ein zweites Problem ergibt sich aus der Legierung selbst. Da in der Regel immer Schrott und Alteile mitverarbeitet wurden, deren exakte Zusammensetzung auch ein Fachmann ohne entsprechende Analyseausrüstung nur ungefähr schätzen kann, wird die Materialzusammensetzung selbst bei der Verwendung eines „Hausrezeptes“ immer in gewissen Grenzen schwanken.

Das Histogramm 17.126 macht deutlich, wie viele Einzelobjekte einem jeweiligen Hersteller zugeordnet werden konnten. Demnach sind von den meisten Produzenten nur jeweils ein oder zwei Objekte untersucht – eine Anzahl, die für fundierte Aussagen zu einer herstellertypischen Legierung zu gering ist. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Erzeugnisse der Hersteller Johann Christoph Dürsch, Johann Georg Dürsch, Johann Marcellus Günzler, Melchior Möring, Kunz Müllig, Sebastian Reichbrun, Johann Jacob Schmidt, Erhard Schneider, H. G. Seydel, Jakob Weinmann, Georg Werther und der Vischerhütte näher betrachtet. In Tabelle 17.14 sind alle Materialanalysen aufgelistet, also nicht nur die Mittelwerte bei mehreren Proben pro Objekt, der bekannten Herstellern.

In den Abbildungen 17.127 bis 17.137 sind die jeweiligen Mittelwerte sowie die Maxima und Minima der einzelnen Legierungselemente, getrennt nach Herstellern aufgetragen. Wie erwartet, kann man für keinen einzigen Hersteller eine charakteristische Legierung festmachen. Selbst dann nicht, wenn man davon ausgeht, dass die wichtigsten Elemente Kupfer, Zinn, Blei und Zink um $\pm 1 - 2\%$ schwanken. Eine Zuordnung von nicht signierten Grabplatten auf dieser Basis ist nicht seriös. Allerdings können bereits kunsthistorisch zugeordnete Objekte mit der Methode der Materialanalyse verifiziert werden.

11.5.1 Vergleich der Zusammensetzung der metallenen Grabplatten von Kunz Müllig mit denen der ihm zugewiesenen Objekte

Betrachten man die Zusammensetzung der Platten, die von Kunz Müllig signiert wurden, beziehungsweise diesem Künstler zugewiesen werden – es handelt sich um die vier Objekte BaNk06, BaNk12, BaNk13 und BaNk24 aus der Nagelkapelle in Bamberg – so ist das Erste

Tabelle 11.4: Von der Hütte von Sebastian Reichbrun signierte und zugewiesene Grabplatten. Bei den ersten beiden Objekten handelt es sich bei der Jahreszahl um das Herstellungsjahr, bei den anderen beiden um das Todesjahr. Die zugewiesenen Objekte sind mit einem ? markiert.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Reichbrun	1571	BaNk21	85,87	3,96	4,07	5,09	0,28	0,25	0,07	0,24	0,17
Reichbrun	1573	BaNk39	82,55	1,26	2,40	11,79	0,94	0,32	0,08	0,40	0,26
Reichbrun (?)	1574	BaNk05	93,28	2,34	1,09	0,05	<0,01	0,94	0,10	1,65	0,55
Reichbrun (?)	1591	BaNk14	81,87	2,92	7,03	6,58	0,63	0,42	0,07	0,22	0,26

aus dieser Reihe eindeutig vom Hersteller, denn es ist mit dem Namen Kunz Müllig versehen. Die Übrigen wurden anhand stilistischer Vergleiche diesem Künstler zugewiesen. In Tabelle 11.3 sind noch einmal die Zusammensetzungen der jeweiligen Objekte aufgelistet. Die Aufstellung macht deutlich, dass die verschiedenen Legierungen sich zum Teil erheblich unterscheiden. Die signierte metallene Grabplatte zeichnet sich durch einen hohen Bleianteil von 4 % und relativ niedrigen Zinngehalt von nur 8,88 % aus. Die beiden nächstjüngeren Objekte sind sich hinsichtlich der Zusammensetzung erstaunlich ähnlich. Beide haben nur geringe Zinnanteile und eine nahezu identische Blei- und Zinkkonzentration, im Mittel 1,5 %, beziehungsweise 12,6 %. Die größten Unterschiede betreffen das Kupfer und das Eisen. Die Grabplatte BaNk13 hat mit 2,36 % eine erstaunlich hohe Eisenkonzentration. Addiert man davon 2 % zum Kupfer, so würden sich auch dort fast identische Zahlen ergeben. Offenbar wurden besagte 2 % durch Eisen ersetzt. Dieses kann beispielsweise durch den zugeführten Schrott in die Legierung gelangt sein. Die letzte Grabplatte in der Reihe fällt durch einen erhöhten Zinngehalt von 6,13 % auf. Der Zinkanteil liegt mit 6,44 % unter der von dem ersten Objekt. Der Eisengehalt ist mit dem vom signierten Werk nahezu identisch.

Hinsichtlich der Spurenelemente Silber, Antimon und Arsen sind sich die drei zugewiesenen Platten sehr ähnlich. Allerdings weist die signierte Platte erhöhte Werte auf, was auf die Verwendung von unreinem Ausgangsmaterial schließen lässt.

Aufgrund der Materialzusammensetzung alleine lassen sich die drei Grabplatten BaNk12, BaNk13 und BaNk24 nicht eindeutig dem Hersteller Kunz Müllig zuweisen. Dies liegt unter anderem daran, dass nur eine gesicherte Zuweisung in Anbetracht der natürlichen Schwankungen bei den Legierungen als Ausgangsbasis für weitere Zuschreibungen erfolgen kann. Die beiden Objekte aus dem Jahre 1540 und 1541 sind sich bezüglich ihrer Zusammensetzung hingegen erstaunlich ähnlich. Eine Herstellung in derselben Werkstatt ist deshalb wahrscheinlich.

11.5.2 Von Sebastian Reichbrun erstellte Werke im Vergleich mit den ihm zugeordneten

In Tabelle 11.4 sind die AAS-Ergebnisse der zwei von Sebastian Reichbrun signierten und der zwei ihm zugeschriebenen Werke gegenübergestellt. Auffällig sind zunächst die großen Differenzen in den beiden ersten Objekten. Vor allem der Zinkgehalt weist große Unterschiede auf. Während die erste Legierung nur 5,09 % Zink beinhaltet, ist es in der zweiten 11,79 %. Das zugewiesene Objekt BaNk05 hat hingegen sogar nur 0,05 % Zink, dafür aber über 93 % Kupfer. Auch die Anteile von Nickel und Antimon liegen über denen der an-

Tabelle 11.5: AAS-Einzelergebnisse der von Jakob Weinmann signierten und zugewiesenen metallenen Grabplatten. Letztere ist an dem Fragezeichen hinter dem Hersteller zu erkennen.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Weinmann	1614	BaNk23	85,29	1,62	4,07	5,69	0,48	1,09	0,07	1,29	0,40
Weinmann	1616	AlLaN02a	78,10	0,63	3,45	12,16	0,34	1,12	0,06	3,51	0,60
Weinmann	1616	AlLaN02b	77,35	0,74	4,69	10,66	0,53	1,55	0,05	3,76	0,65
Weinmann (?)	1613	BaNk40	76,10	0,30	4,06	12,09	0,46	5,58	0,03	1,06	0,32

deren drei Grabplatten. Das zweite Sebastian Reichbrun zugeschriebene Objekt (BaNk14) kommt von der Materialzusammensetzung vor allem der ersten Grabplatte sehr nahe. Die Abweichungen im Kupfer-, Zinn- und Bleigehalt liegen noch in einem verträglichen Maße, vor allem wenn man bedenkt, dass zwischen dem ersten und dem letzten Werk mindestens 20 Jahre liegen.

Auch die Zuweisung von Objekten an Sebastian Reichbrun allein über die Materialzusammensetzung erweist sich als problematisch. Vor allem das Werk BaNk05 weicht von seiner Legierung her sehr stark von den bekannten Objekten ab. Dagegen könnte das zweite dem Hersteller zugeordnete Objekt BaNk14 durchaus ein Werk aus besagter Werkstatt sein.

11.5.3 Eine Gegenüberstellung der Materialzusammensetzung der von Jakob Weinmann signierten und der ihm zugeschriebenen Objekte

In Tabelle 11.5 sind die AAS-Einzelergebnisse der zwei sicher von Jakob Weinmann stammenden (von AlLaN02 wurden an zwei Stellen Proben genommen) und der einen ihm zugewiesenen metallenen Grabplatte dargestellt. Die Aufstellung zeigt deutlich, dass das erste Werk sich in der Zusammensetzung von den anderen abhebt. So ist der Kupfer- und Zinnanteil erhöht und vor allem die Zinkkonzentration stark verringert. Erstaunlich konsistent sind hingegen die Ergebnisse der Grabplatten AlLaN02 und BaNk40. Beinahe alle Werte liegen hier in einem identischen Bereich. Die größten Unterschiede gibt es im Antimon- und Nickelgehalt. Während AlLaN02 durch einen stark erhöhten mittleren Antimongehalt von 3,64 % auffällt, ist bei BaNk40 die Nickelkonzentration mit 5,58 % stark ausgeprägt. Beide Phänomene lassen sich auf entsprechend stark verunreinigte Roh- oder Schrottmaterialien zurückführen. Dieser Vergleich zeigt, dass selbst signierte Werke, die zeitnah entstanden sind, sich in der Zusammensetzung bisweilen erheblich unterscheiden.

Die Zuschreibung der metallenen Grabplatte von Martin von Schaumberg (BaNk40) an Jakob Weinmann kann durch die Analysen der Legierung bestätigt werden, da die Materialzusammensetzung eine große Ähnlichkeit mit dem vom Hersteller signierten Werk AlLaN02 aufweist.

11.5.4 Metallene Grabplatten aus der Nürnberger Vischerhütte

Eine Sonderrolle bei den Herstellern von metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen spielt die Vischerhütte in Nürnberg. Über mehrere Generationen hinweg wurden hier qualitativ äußerst hochwertige Güsse hergestellt. Viele der Objekte sind in ihrer Art sehr ähnlich und wurden dieser Werkstatt zugewiesen. Neben den für die vorliegende Arbeit durchgeführten Analysen sollen im Folgenden auch die reichhaltigen Analysen aus RIEDERER (2000) in die Betrachtung mit einbezogen werden. In Tabelle 17.15 sind die

Tabelle 11.6: Mittelwerte der Materialzusammensetzungen von Grabplatten aus den drei Phasen der Vischerhütte.

Phase	Zeitraum	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Phase I	1464 - 1488	78,82	1,10	2,42	16,51	0,56	0,27	0,08	0,05	0,23
Phase II	1489 - 1529	81,39	0,59	2,31	13,51	1,75	0,23	0,06	0,08	0,13
Phase III	1530 - 1544	80,46	2,04	4,28	11,68	0,82	0,25	0,08	0,16	0,24

Materialanalysen zu allen der Vischerhütte zugeordneten Objekte aufgeführt. Die Daten, die aus RIEDERER (2000) entnommen wurden, sind daran zu erkennen, dass für sie keine Probenbezeichnung angegeben ist.

In den Abbildungen 17.138 bis 17.146 sind die Ergebnisse der Materialanalysen der Vischerplatten als Funktion des Herstellungsjahrs aufgetragen. Zusätzlich wurden diese Diagramme in jeweils drei Zeitbereiche eingeteilt. Die erste Phase, sie soll als Phase I bezeichnet werden, reicht bis 1488, die Phase II von 1489 bis 1529 und die Phase III beinhaltet alle Objekte ab 1530. Der Firmengründer Hermann Vischer d. Ä. verstarb 1488, die Werkstatt ging dann in die Hände seiner Söhne über. Im Zeitraum zwischen 1488 und 1529 waren Peter Vischer d. Ä., Hermann Vischer d. J. und Peter Vischer d. J. in der Werkstatt tätig. 1529 verstarb Peter Vischer d. Ä. Die Vischerhütte wurde nun von Hans Vischer weitergeführt. Die Tätigkeiten der einzelnen Künstler haben sich selbstverständlich überschritten, so war Peter Vischer d. Ä. natürlich auch schon zu Lebzeiten seines Vaters tätig.

In den drei aufgezeigten Phasen lassen sich jeweils unterschiedliche Legierungszusammensetzungen nachweisen. In Tabelle 11.6 wurde zu jeder Phase von den einzelnen Elementen die Mittelwerte gebildet. In Phase I der Vischerwerkstatt wurden vor allem Legierungen mit einem Kupfergehalt unter 80 % verwendet. Der Zinkanteil lag mit durchschnittlichen 16,5 % sehr hoch. Der mittlere Zinngehalt betrug hier 1,1 %. Auffallend ist weiterhin, dass bei einigen Objekten eine erhöhte Nickelkonzentration von über 0,3 % nachgewiesen werden konnte.

In Phase II steigt der mittlere Kupfergehalt auf einen Wert von ca. 82 % an. Vor allem ab 1500 lassen sich deutlich höhere Kupferkonzentrationen nachweisen, als sie in Phase I üblich waren. Der durchschnittliche Zinngehalt ist zwar auf etwas 0,6 % gesunken, doch es sind auch weiterhin höhere Anteile bis 1,5 % üblich. Der Zinkgehalt ist in Phase II deutlich niedriger. Im Mittel beträgt er nur noch 13,5 %. Hingegen ist der Eisenanteil im besagten Zeitraum um fast das Dreifache angestiegen. Vereinzelt finden sich sogar Werte um 4 %, in einem Fall sogar über 11 % an Eisen. Auch der Antimonanteil nimmt in der zweiten Phase deutlich zu. Das Absinken des Arsenmittelwertes darf nicht überbewertet werden, denn es finden sich weiterhin viele Objekte mit einem Arsengehalt von über 0,2 %.

Durch schriftliche Belege ist überliefert, dass die Vischerhütte mit Stückmessing für die Arbeiten am Sebaldugrabmal – sie dauerten von 1508 bis 1519 – von den Messingschlägern Rößner und Behaim beliefert wurden. Ein Vergleich der Legierungszusammensetzung des Grabmals mit anderen zeitgleichen Objekten aus dieser Werkstatt zeigt, dass die Elementkonzentrationen nahezu identisch sind. Es ist daher anzunehmen, dass die genannten Messingschläger auch für andere Erzeugnisse der Vischerhütte in diesem Zeitraum die Rohstoffe lieferten¹².

¹²HACHENBERG (2006) S. 16

Die dritte Phase zeichnet sich vor allem durch große Schwankungen in den Legierungen aus. Der Kupferanteil reicht beispielsweise von etwa 70 % bis zu etwa 88 % und der Zinngehalt von fast 0 % bis 4,5 %. Auch die Blei- und Zinkkonzentration schwankt innerhalb von wenigen Jahren um mehrere Prozentpunkte. Solch starke Änderungen innerhalb eines kurzen Zeitraums lassen sich in den vorherigen Phasen nicht detektieren. Generell ist zu beobachten, dass der mittlere Zinngehalt auf 2,04 % und der mittlere Bleianteil auf 4,28 % gestiegen ist. Die durchschnittliche Zinkkonzentration ist auf 11,68 % abgesunken. Die Werte für Eisen und Arsen liegen wieder auf dem Niveau von Phase I. Der Antimongehalt ist noch einmal um das Doppelte auf nun 0,16 % angestiegen.

Die Erläuterungen zeigen, dass sich die Legierungen der Vischerplatten tatsächlich in drei unterschiedliche Phasen einteilen lassen. Während in Phase I und II eine gewisse Konsistenz in der Materialzusammensetzung vorherrschte, sind ab dem Tode von Peter Vischer d. Ä. im Jahre 1529 starke Schwankungen in einzelnen Elementen beobachtbar. Dies kann mehrere Gründe haben: Zum einen ist vorstellbar, dass nun kein erfahrener Meister mehr in der Werkstatt tätig war, der penibel darauf achtete, dass die Zusammensetzung der Legierung immer konstant blieb. Außerdem könnte es sein, dass ab diesem Zeitpunkt vermehrt oder sogar erstmals Schrott mit unbekannter Zusammensetzung mit in die Legierung gegeben wurde, um somit aufgrund der rezessiven Auftragslage die Materialkosten weiter senken zu können.

11.6 Zeitliche Einordnung undatierter metallener Grabplatten

Sichere Zuschreibungen

Insgesamt 42 der beprobten metallenen Grab- oder Wappentafeln sind ohne jegliche Jahreszahl (vergleiche Tabelle 17.9 auf Seite 244). Mit den voranstehenden Informationen über die zeitliche Veränderung der Legierungen wird im Folgenden versucht, diese Objekte zeitlich einzuordnen. Hierbei werden ausschließlich die Materialzusammensetzungen betrachtet, die stilistischen Merkmale der Werke finden dabei keine Beachtung. Kann aber eine Platte eindeutig in Zusammenhang mit einem anderen Objekt gebracht werden, beispielsweise ein Wappen zu einer Schrifttafel, so sollen deren Materialien miteinander verglichen werden. Es werden nur die Gegenstände einem Entstehungszeitraum zugewiesen, in denen die Zuordnung sicher stattfinden kann. Gerade bei den jüngeren Objekten aus Rothenburg ob der Tauber ist dies nicht immer der Fall. Folgende Ergebnisse können festgestellt werden:

a) Die Zusammensetzung von **AlLaN03** stimmt beinahe genau mit den Mittelwerten aus dem Zeitraum von 1540 - 1559 überein. Die Anteile an Kupfer, Blei und Zink liegen auf dem gleichen Niveau, die von Zinn nur knapp darunter. Bei den Spurenelementen weichen lediglich Silber und Arsen etwas ab, aber auch diese Werte sind noch innerhalb der Schwankungsbreite. Deshalb ist die materialwissenschaftliche Einordnung in die Zeit um 1550 wahrscheinlich.

b) Das mit G.(eorg) W.(erther) signierte Wappen **CoMz10** gehört nach Ansicht von KRAUSS (1933) S. 58f. zu den Objekten CoMz12 und CoMz17, welche beide mit der Jahreszahl 1642 versehen sind. Eine zeitliche Einordnung des Wappens mittels der mittleren Elementkonzentrationsliste in Tabelle 11.1 unterstützt diese Zuordnung. Die Legierungselemente liegen alle im Rahmen für den Zeitraum 1640 bis 1669. Ein Vergleich mit den Materialzusam-

mensetzungen CoMz13 und CoMz17 zeigt jedoch Unterschiede, sowohl bei den Haupt-, als auch bei den Nebenlegierungselementen. Allerdings schwankt die Zusammensetzung der beiden Vergleichsobjekte ebenfalls beträchtlich. Eine zeitliche Einordnung um die Zeit von 1642 scheint daher möglich, die Zusammengehörigkeit der drei Objekte wird durch die thematische Verbundenheit und die zum Teil gleiche Signierung unterstützt. Möglich ist auch, dass das Wappen (CoMz10) und die kleine Tafel (CoMz17) kurz nach dem Tode erstellt wurde und die große Tafel 1654 als Ehrentafel mit Titel usw. nachgereicht wurde. In jedem Fall entstammen die drei Objekte nicht derselben Schmelze. Sie wurden ganz offenbar in unterschiedlichen Schüben gegossen.

c) Die Wappentafel **LaSk01** lässt sich von der Zusammensetzung in die Zeit von 1500 - 1519 einordnen. Diese Zuordnung basiert vor allem auf den Konzentrationen der Elemente Kupfer und Eisen. Die Kombination von hohen Kupferanteilen und gleichzeitig hohen Eisenkonzentrationen tritt nur im genannten Zeitraum auf. Auch die anderen Elementgehalte würden in diesen Zeitraum sehr gut passen, da sowohl die Zinn-, als auch die Bleikonzentrationen sowie die Spurenelemente in derselben Größenordnung liegen.

d) Der hohe Silbergehalt von 0,3 % lässt das Objekt **LaSk09** in die Zeit vor 1510 einordnen. Wie man anhand von Abbildung 17.109 auf Seite 257 erkennen kann, werden danach niemals mehr so hohe Silbergehalte gemessen. Durch den sehr niedrigen Kupfer- und gleichzeitig sehr hohen Zinkanteil würde man dieses Stück in die Zeit zwischen 1420 und 1469 datieren. Einzig der hohe Bleianteil von 7,27 % scheint beim Vergleich mit dem Mittelwert aus dieser Zeit etwas hoch. Betrachtet man aber das Diagramm 17.105, so erkennt man, dass in dieser Zeitspanne auch Objekte mit noch höheren Bleikonzentrationen gefunden wurden.

e) Die Materialanalyse von **LaSk11** zeigt im Ergebnis, dass in der Legierung ein hoher Eisenanteil von 1,88 %, bei einem gleichzeitig niedrigen Nickelgehalt von 0,2 % enthalten ist. Eine solche Kombination tritt nur in der Zeit zwischen 1500 und 1519 auf. Vergleicht man die anderen Elementkonzentrationen, so kann man eine hohe Übereinstimmung feststellen. Lediglich die Zinn- und Bleigehalte scheinen geringfügig zu niedrig, liegen aber in einem tolerablen Bereich. Deshalb kann eine Herstellung in dem genannten Zeitrahmen als wahrscheinlich gelten.

f) Die Zusammensetzung des Objektes **LaSk14** legt eine Datierung in den Zeitraum von 1480 bis 1499 nahe. Die Silbergehalte sind nicht erhöht, sodass eine frühere Einordnung ausscheidet. Der niedrige Antimonanteil spricht dafür, dass diese Kelchdarstellung aus diesem Zeitraum stammt und nicht der Zeitspanne zwischen 1520 und 1539 zuzuweisen ist, deren mittlere Legierungszusammensetzung sonst sehr ähnlich ist. Die Hauptlegierungselemente Kupfer, Zinn, Blei und Zink entsprechen dem Mittelwert aus der Zeit um 1490.

g) Die Legierung von **LaSk18** zeigt charakteristische Züge eines Objektes aus der Zeit zwischen 1500 und 1519. Vor allem der hohe Eisenanteil und der gleichzeitig niedrige Nickelgehalt lassen das Werk in diese Zeit datieren. Aber auch die anderen Elemente liegen im Bereich der Mittelwerte aus diesem zeitlichen Abschnitt.

h) Die Wappentafel **RoFkS04** gehört laut LUTZ (1976) S. 200 zu der Grabplatten von Adolf Ramming (RoFkS05), auf der das Todesjahr 1630 zu lesen ist. Da die Materialzusammensetzung der beiden Objekte stark voneinander abweicht, kann es als sicher gelten, dass die beiden Objekte nicht aus der gleichen Schmelze stammen. Ein Vergleich mit der Referenzkurve in Tabelle 11.1 zeigt, dass es für das Wappen eine große Übereinstimmung für den Zeitraum zwischen 1640 und 1669 gibt. Gegen eine Zuordnung in den früheren Bereich

zwischen 1620 und 1639 spricht der zu niedrige Kupfergehalt bei gleichzeitig höherem Zinngehalt. Die Inschriftentafel RoFkS05 passt materialtechnisch hingegen eher in den Zeitraum zwischen 1620 und 1639, sodass eine todeszeitnahe Herstellung der Tafel als gesichert gelten darf. Das Wappen wurde hingegen offenbar erst nach 1639 erstellt.

i) Das Wappen von Schnepf von Winterbach mit der Bezeichnung **RoFkS24** ist hinsichtlich der Legierung der Grabplatten von Georg Schnepf (RoFkS25) sehr ähnlich. Die Unterschiede der Hauptlegierungselemente liegen, mit Ausnahme vom Blei, um maximal ein Prozent. Bei Blei sind es fast 2 %. Die Abweichungen bei den Nebenlegierungselementen sind zu vernachlässigen. Diese hohe Übereinstimmung in den Materialzusammensetzungen legt die Vermutung nahe, dass beide Objekte um 1603 in derselben Werkstatt hergestellt wurden. Stilistisch weist das Werk deutliche Parallelen zu den Objekten RoFkS24 und RoFkN17 auf. Offenbar wurden hier bewusst die traditionellen Motive des Ehrenkranzes mit mittig liegendem Helm und Wappenzier übernommen.

j) Bei dem Objekt **RoFzC20** handelt es sich offensichtlich um ein zusammengesetztes Werk. Während das Wappen und die Helmzier eher auf das Mittelalter deuten, sieht die umgebende Verzierung, von denen auch die Probe entnommen wurde, eher nach einem späteren Werk aus. Die Materialzusammensetzung fällt durch einen sehr hohen Zinkanteil von über 20 % und einen niedrigen Zinngehalt von unter 1 % auf. Versucht man diese Kombination in der Liste der mittleren Elementkonzentration in Tabelle 11.1 einzuordnen, so stößt man auf den Zeitraum zwischen 1721 und 1739 oder zwischen 1740 und 1769. Ein Vergleich der anderen Legierungselemente lässt allerdings auch keine genauere Einordnung zu. Das Werk stammt also mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Zeit zwischen 1721 und 1769.

k) Die Legierung des Hornburgwappens **RoFzW08** ist mit der Grabplatte von RoFzW09 nahezu identisch. Die Abweichung der einzelnen Elemente liegt jeweils unter einem Prozent. Daher ist davon auszugehen, dass diese beiden Objekte aus derselben Schmelze gegossen wurden. Eine so gute Übereinstimmung von zwei unterschiedlichen Güssen lässt sich sonst nicht erklären. Die Grabplatte RoFzW09 ist mit dem Todesjahr 1492 beschriftet. Vergleicht man die Zusammensetzung der beiden Platten mit dem Mittelwert aus der Zeit von 1480 bis 1499, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Legierung.

l) Vergleicht man die Materialzusammensetzung von **RoFzW10** mit der von RoFzW11, so stellt man Gemeinsamkeiten fest. Alle Legierungselemente liegen in einer ähnlichen Zusammensetzung vor, sind aber bei weitem nicht identisch, wie es bei den vorher diskutierten Objekten der Fall war. Beachtlich ist vor allem die hohe Nickelkonzentration, die bei beiden Objekten anzutreffen ist. Würde man versuchen die beiden Objekte RoFzW10 und RoFzW11 in eine zeitliche Phase einzuordnen, so käme aufgrund des hohen Nickelgehaltes bei gleichzeitig niedrigem Eisen- und Antimongehalt die Zeit zwischen 1600 und 1609 in Frage. Diese Zuweisung muss nicht zwangsläufig im Widerspruch zu dem Todesjahr auf RoFzW11 stehen, welches 1571 lautet. Zum einen ist mit dem Todesjahr nicht gleichzeitig das Herstellungsjahr belegt, denn das Objekt kann auch Jahre nach dem Tod hergestellt worden sein, zum anderen treten auch schon um 1570 Legierungen mit hohem Nickelgehalt auf. Eine Zusammengehörigkeit der Gusstücke RoFzW10 und RoFzW11 scheint aufgrund der Legierung sehr wahrscheinlich. Diese wurden aber, anders als die vorherigen Objekte, nicht aus derselben Schmelze hergestellt, sondern stammen nur aus derselben Werkstatt und sind offenbar zeitnah produziert worden.

m) Eine Auffälligkeit beim Todesjahr offenbart bei genauer Betrachtung die Grabplatte für

Hildebrand und Kunigunde Hornburg mit der Bezeichnung **RoFzW12**. Laut der Inschrift ist das Todesjahr mit 1313 angegeben. Wie bereits mehrfach erwähnt¹³, kann diese Jahreszahl aber mit dem Herstellungsdatum nicht im Zusammenhang stehen. Vergleicht man dieses Objekt mit RoFzW13, welches auf demselben Steinträger angebracht ist und mit der Jahreszahl 1551 versehen ist, so fällt sofort die große Ähnlichkeit der beiden Platten auf, siehe Abbildung 17.147 auf Seite 269. Die Vermutung liegt nahe, dass beide zusammen gegossen wurden. Eine Gegenüberstellung der Materialzusammensetzung bestätigt diese Vermutung (Tabelle 17.9). Die Legierungen sind sich in einem solchen Maße ähnlich, dass man davon ausgehen darf, dass die Objekte nicht nur aus derselben Werkstatt stammen, sondern sogar aus derselben Schmelze gegossen wurden. Das Herstellungsdatum für beide Objekte dürfte demnach um 1551 gewesen sein, was auch ein Vergleich mit den mittleren Elementkonzentrationen aus diesem Zeitraum bestätigt.

Weitere Datierungsversuche

Für die zeitliche Einordnung der restlichen Metallobjekte die bislang noch keinem Zeitraum zugewiesen werden konnten, wurde ein rein mathematischer Ansatz gewählt. Die Methode beruht darauf, dass die Summe der Absolutwerte der jeweiligen Differenzen der tatsächlichen Elementkonzentrationen von den Intervallwerten minimal sein muss, damit ein Objekt einem gewissen Zeitraum zugeordnet werden kann. Aufgrund dieser Berechnungen wurden zwei Tabellen generiert: Eine mit wahrscheinlich einem Zeitabschnitt zuweisbaren Objekten (Tabelle 11.7) und eine bei der keine Aussagen über das Entstehungsdatum getroffen werden kann (Tabelle 11.8). Mit dieser Methode konnten weitere elf Objekte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einem Zeitraum zugewiesen werden. Eine hundertprozentige Datierung scheitert in diesen Fällen meist daran, dass zwar die Summe der Abweichungen minimal ist, aber bei einem Vergleich der Einzelwerten häufig doch große Unterschiede vorhanden sind.

Bei den verbliebenen 18 Objekten ist eine zeitliche Zuweisung aufgrund der hier durchgeführten Materialanalysen nicht möglich, da deren Elementkonzentrationen sich nicht eindeutig in das Profil der generierten Standardkurven einfügen lassen. Durch die Anwendung einer Isotopenanalyse wäre es eventuell möglich, auch die restlichen Grabplatten anhand der Materialzusammensetzung zeitlich einzuordnen. Hierzu wäre es aber notwendig, die Proben von allen Objekten noch einmal zu analysieren, um eine erweiterte Standardkurve als Vergleich zu generieren.

¹³Siehe unter anderem LUTZ (1976) S. 82f.

Tabelle 11.7: Summe der absoluten Differenzen der jeweiligen Elementkonzentrationen von den Standardkurven für wahrscheinlich zuweisbare Objekte. Die niedrigsten Werte sind grau hervorgehoben.

Intervall	LaSk05	LaSk06	RoFkN11	RoFkN12	RoFkN26	RoFkN28	RoFkW06	RoFzC03	RoFzC05	RoFzC12	RoFzC19
1420-1469	9,2	7,1	13,0	15,0	10,8	14,7	7,0	12,9	14,9	25,5	10,8
1470-1479	7,1	4,3	17,2	18,3	17,0	20,6	10,4	16,3	19,2	32,6	15,1
1480-1499	9,3	6,6	16,0	17,1	17,8	21,6	9,4	15,0	18,2	33,4	13,8
1500-1519	11,0	9,8	19,4	21,0	22,9	26,9	13,5	18,4	22,1	38,6	17,5
1520-1539	10,3	8,0	16,7	18,3	20,0	24,1	10,7	15,8	19,9	35,6	14,8
1540-1559	14,9	11,6	13,9	14,9	21,7	25,6	11,9	15,0	17,6	37,1	13,9
1560-1579	15,8	14,1	7,0	8,7	16,4	20,7	7,7	9,1	12,8	31,3	8,8
1580-1589	16,6	15,4	8,4	9,7	17,7	22,2	7,6	10,2	13,9	32,0	9,5
1590-1599	12,8	12,4	11,9	11,8	18,4	21,9	7,4	11,8	15,5	31,5	10,5
1600-1609	13,2	13,4	11,6	12,4	17,9	21,5	6,9	11,4	15,5	31,9	10,2
1610-1619	17,6	16,2	7,5	7,3	17,6	21,4	8,2	10,4	13,4	30,7	10,5
1620-1639	21,0	16,5	11,7	10,1	22,1	27,6	11,4	16,6	17,2	35,8	13,1
1640-1669	20,6	16,1	10,2	8,6	20,5	26,5	10,5	14,7	14,6	34,1	10,1
1670-1720	17,9	15,3	4,1	5,2	11,9	17,8	3,6	6,2	7,9	26,1	5,2
1721-1739	11,0	15,3	18,4	21,2	11,9	13,7	13,0	15,4	16,6	19,7	15,1
1740-1769	11,9	15,9	19,4	22,2	12,1	13,7	13,8	16,4	17,7	19,7	16,1
1770-1789	17,6	18,7	14,2	17,4	3,5	5,1	14,4	11,4	12,6	14,8	15,8
nach 1790	12,3	13,1	14,7	17,5	7,9	10,7	9,4	12,2	12,9	19,4	11,4

Tabelle 11.8: Summe der absoluten Differenzen der jeweiligen Elementkonzentrationen von den Standardkurven für nicht eindeutig datierbare Grabplatten. Die niedrigsten Werte sind grau hervorgehoben.

Intervall	AllaN06	AllaS02	AllaS03	LaSk04	LaSk17	LaSk19	LaSkKg02	RoFkS11	RoFkS14	RoFkS26	RoFkW02	RoFkW08	RoFzB02	RoFzB04	RoFzB07	RoFzB08	RoFzB12	RoFzB13
1420-1469	7,1	6,8	14,8	10,8	14,5	19,7	5,4	7,5	5,1	11,0	4,4	11,9	17,3	18,5	6,1	13,3	11,4	14,9
1470-1479	4,1	5,8	7,5	6,4	6,9	12,4	7,4	11,7	8,3	9,4	8,0	16,6	15,0	14,9	11,2	5,7	4,8	11,8
1480-1499	4,1	4,9	6,8	7,7	6,0	11,4	7,6	12,6	8,8	8,0	9,2	17,2	13,7	13,3	12,1	4,8	3,7	10,0
1500-1519	7,4	10,0	4,2	7,6	3,4	8,6	12,8	16,5	12,7	10,5	14,2	21,2	17,5	13,3	17,2	2,6	5,4	13,7
1520-1539	5,2	7,7	6,9	8,9	6,1	12,0	10,5	14,4	10,5	7,3	11,4	19,4	15,1	14,9	14,7	3,5	4,8	11,5
1540-1559	9,1	9,1	4,9	12,0	5,3	7,6	11,9	17,5	13,7	8,0	13,9	22,4	11,9	7,7	16,4	8,5	4,5	7,7
1560-1579	8,5	7,1	12,6	17,4	12,9	15,0	10,5	17,3	10,2	6,9	13,9	22,2	10,3	14,8	11,6	13,4	9,4	6,5
1580-1589	8,7	8,1	13,1	18,2	13,6	16,0	10,7	16,9	9,8	7,7	13,7	21,9	11,7	16,3	12,7	13,7	9,9	9,2
1590-1599	7,0	5,3	10,3	14,4	10,4	14,8	9,0	14,6	9,6	8,3	11,9	20,4	12,6	16,0	12,9	12,2	6,8	10,6
1600-1609	7,7	6,3	10,9	14,8	10,5	15,4	9,3	14,2	8,4	8,9	12,2	19,8	13,4	17,1	12,4	12,4	8,0	11,1
1610-1619	11,5	8,9	14,2	19,2	14,8	15,9	11,6	18,1	11,7	10,4	14,7	23,6	12,0	15,9	12,2	16,7	11,0	7,4
1620-1639	15,4	12,3	12,7	18,1	13,3	13,9	13,5	23,1	16,8	13,8	19,7	28,7	5,8	6,1	19,0	15,1	9,8	4,8
1640-1669	14,5	12,0	15,0	19,9	15,4	16,2	12,7	22,7	15,8	12,8	19,3	27,7	3,9	8,4	17,6	16,9	12,1	4,5
1670-1720	11,7	8,8	14,7	19,5	15,1	18,6	8,0	15,7	8,9	9,6	12,4	20,8	11,8	16,1	9,1	16,7	11,8	7,8
1721-1739	12,8	13,1	20,6	15,6	19,9	25,0	12,8	4,1	8,3	18,1	7,5	5,1	24,0	26,8	7,6	18,7	17,7	21,4
1740-1769	14,0	13,9	21,8	16,5	21,1	25,9	13,4	4,9	9,7	18,9	7,9	4,4	25,1	27,5	8,6	19,8	18,2	22,4
1770-1789	17,2	16,0	25,0	20,4	24,6	29,9	15,9	12,5	11,9	21,4	11,6	12,3	26,2	29,6	7,3	23,5	20,9	20,5
nach 1790	13,0	11,5	20,7	15,8	20,0	25,3	10,5	7,5	7,3	16,2	6,6	8,7	21,0	24,5	5,2	18,8	17,0	17,6

11.7 Zusammenfassung der Legierungsuntersuchung

Die Auswertung der Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie zu den Materialzusammensetzungen der metallenen Grabplatten aus dem Raum Franken und Thüringen brachte folgende Resultate:

Die Legierungen haben sich Lauf der Jahre in geradezu charakteristischer Weise geändert. Beachtlich ist, dass dies nicht nur bei den Hauptlegierungselemente Kupfer, Zinn, Blei und Zink zu beobachten war, sondern, dass sich vor allem auch die Nickel-, Eisen- und Silberkonzentrationen signifikant wandelten. Die Veränderungen lassen sich zum einen auf die verwendeten Rohstoffe zurückführen, spiegeln aber auch die damalige politische Situation wider. So finden sich in der Zeit zwischen 1620 und 1700 keine Legierungen mit geringem Zinn-, Silber-, Antimon- und Arsengehalt. Dies lässt sich mit dem Dreißigjährigem Krieg erklären. Kriegsbedingt mussten viele Bergwerke ihre Arbeiten zurückfahren oder ganz einstellen. Ein Großteil der Rohstoffe ging in die Produktion von Kriegsgerät, wie beispielsweise Kanonen. Deshalb waren die Gießer gezwungen, vermehrt altes und zinnreiches Material mit einzuschmelzen. Rohstoffe mussten aus Gebieten gekauft werden, in denen nur stärker verunreinigtes oder schlechter aufbereitetes Material gehandelt wurde.

Die Zusammensetzung war in einem definierten Zeitraum so eindeutig, dass immerhin 31 % der undatierten Objekte sicher einem Zeitraum zugeteilt werden konnten. Weitere 26 % lassen sich noch einmal aufgrund rein mathematischer Verfahren mit einiger Wahrscheinlichkeit einem Zeitintervall zuordnen. Bei den restlichen 43 % ist keine zufrieden stellende Zuordnung aufgrund der materialspezifischen Untersuchungen möglich.

Einige in der Literatur bereits bestehende Zuordnungen von metallenen Grabplatten an einen Hersteller konnten durch die Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie bestätigt werden. Eine Zuweisung von Grabplatten an einen Hersteller ist alleine durch die Materialzusammensetzung aber in der Regel nicht möglich. Hierfür ist eine ganzheitliche Betrachtung notwendig, die sowohl die kunsthistorischen, als auch die materialspezifischen Aspekte berücksichtigt. Mit Hilfe der AAS-Analyse lassen sich Objekte einem Hersteller nur zuweisen. Eine Abschreibung ist aufgrund der hohen Schwankungsbreiten in den Legierungen hingegen nicht möglich.

Die verwendeten Legierungen der Nürnberger Vischerhütte konnten deutlich in drei unterschiedliche Phasen unterteilt werden, die eng im Zusammenhang mit den jeweiligen Werkstattmeistern Hermann Vischer dem Älteren, Peter Vischer dem Älteren und Hans Vischer stehen. In der Zeit bis 1488 wurden vor allem kupferarme Güsse mit viel Zink verwendet. In der zweiten Phase bis 1529 stieg der Kupfergehalt bei gleichzeitigem Absinken des Zinkanteils an. Platten aus dieser Zeit zeigen häufig einen erhöhten Eisenanteil. Die Legierungen aus dieser Periode weisen eine hohe Konstanz auf; diese ist bei den Objekten nach 1530 nicht mehr zu beobachten. Die hochqualifizierte Durchführung des Gusses begründet den weitreichenden Ruf der Vischerwerkstatt die in dieser Zeit die begehrtesten Aufträge erhielt. Die Legierungsschwankungen nach 1530 stehen möglicherweise im Zusammenhang mit der nachlassenden Auftragslage. Es ist vorstellbar, dass in diesem Zuge zur Kosteneinsparung erstmals oder vermehrt Schrott mit schwankender Zusammensetzung zum Guss eingesetzt wurde.

12 Auswertung der Messung von Temperatur und relativer Luftfeuchte

12.1 Messungen von August 2004 bis Januar 2005

12.1.1 Altdorf - St. Laurentius

Die relative Luftfeuchte in St. Laurentius in Altdorf überschreitet vor allem in den Wintermonaten die als unkritisch geltende Grenze von etwa 60 %¹ (Abbildung 17.148 auf Seite 270). Der Abstand zwischen Taupunkttemperatur und Umgebungstemperatur nimmt mit zunehmendem Jahresfortschritt immer mehr ab. Vor allem an den besucherstarken Weihnachtsfeiertagen sind die Unterschiede stellenweise nur noch sehr gering. Spätestens zu diesem Zeitpunkt ist mit einer Kondensation von Feuchtigkeit auf den Metallobjekten zu rechnen. Das Klima in der St. Laurentiuskirche ist für die Grabplatten potenziell gefährlich. Vor allem die hohe relative Luftfeuchte in den Wintermonaten, gepaart mit einer geringen Differenz zwischen Taupunkttemperatur und Umgebungstemperatur, kann zur Adsorption von Wasser auf den Oberflächen und zu einem Wassertransport im Mauerwerk führen, kombiniert mit einem für die Objekte gefährlichen und daher unerwünschten Transport von Salzen. Einige der Objekte in Altdorf zeigen auch bereits Spuren von Korrosion in Form von grün verfärbten Rändern.

12.1.2 Coburg - Morizkirche

Wie der Abbildung 17.149 zu entnehmen ist, sinkt die Temperatur in der Morizkirche in Coburg durch konstantes Heizen auch in den Wintermonaten nur knapp unter 20° C. In diesem Zeitraum sinkt die Luftfeuchte im Inneren der Morizkirche kontinuierlich ab. Anhand des Klimadiagramms ist deutlich der Anstieg der Luftfeuchte während der Weihnachtsfeiertage und den damit verbundenen gut besuchten Gottesdiensten zu beobachten. Insgesamt ist das Klima in der Morizkirche in Coburg für die Grabplatten als ideal zu bezeichnen. Die Luftfeuchte überschreitet nur selten einen Wert von 60 %. Die Kurven der Umgebungs- und der Taupunkttemperatur weisen immer ein unkritisches Polster auf, sodass sich nur selten Feuchtigkeit auf den Oberflächen der Metallobjekte abscheiden wird. Der Zustand der Objekte unterstreicht diesen positiven Eindruck. In Coburg lassen sich nur vereinzelte Korrosionsspuren an den Grabplatten finden, wie bei der Schadenskartierung im Zuge der Katalogerstellung festgestellt wurde.

¹Die sich bis zu diesem Prozentsatz abscheidende Menge an Luftfeuchte auf den Objekten gilt als nicht problematisch. Bei Werten darüber kann die Wassermenge, in Kombination mit ungünstigen Umgebungsfaktoren, ausreichen, um Korrosionsprozesse zu initiieren, siehe SCHEWE (2004) S. 111.

12.1.3 Rothenburg ob der Tauber - Friedhofskapelle

Das Klima an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber unterschreitet nur gelegentlich 60 % relative Luftfeuchte (Abbildung 17.150). Zwischen Oktober und Januar liegt sie im Mittel bei über 75 %. Lokale Spitzen erreichen sogar 90 Prozentpunkte. Die Temperatur nimmt mit fortschreitendem Jahr immer mehr ab. Wie anhand der Temperaturkurven ersichtlich ist, wird die Friedhofskapelle nur bei Gebrauch kurzzeitig beheizt. Die Differenz zwischen Taupunkttemperatur und Umgebungstemperatur ist sehr gering.

Die Auswertung der Klimamessungen hat ergeben, dass die Temperatur und relative Luftfeuchte in der Friedhofskapelle für die Aufstellung oder Anbringung von metallenen Objekten ungeeignet ist. Dies bestätigen auch die Untersuchungen zur Schadenskartierung. Die an der feuchten Westwand angebrachten Grabplatten sind in einem sehr schlechten Zustand. Große Bereiche sind korrodiert. Ursache hierfür ist neben dem Klima die Anwesenheit von Salzen im Mauerwerk. Die Objekte an der Nord- und Südwand sind hingegen in einem sehr guten Erhaltungszustand.

12.1.4 Rothenburg ob der Tauber - ehem. Franziskanerkirche

Die Klimadaten der Messung in der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber ist Abbildung 17.151 zu entnehmen. Die relative Luftfeuchte schwankt demnach zwischen 60 % und 75 %. Die Temperatur ist im Messzeitraum kontinuierlich gesunken. Die Taupunkttemperatur liegt im gesamten Messabschnitt unterhalb der Umgebungstemperatur. Trotz der relativ hohen Luftfeuchte müsste sich die Franziskanerkirche in Rothenburg zur Aufstellung von metallenen Grabplatten gut eignen. Die bei den Objekten vor Ort beobachtbare Korrosion, vor allem bei den Objekten im Chor, ist weniger auf das Umgebungsklima zurückzuführen, als vielmehr darauf, dass die Chornordwand, an welcher die Grabplatten montiert sind, stark von Feuchtigkeit durchsetzt ist. Messungen der Mauerwerksfeuchte an der Nordwand haben ergeben, dass diese von nahezu 100 % in zehn Zentimeter Höhe, über 90 % in 100 Zentimeter, bis zu etwa 60 % in 200 Zentimeter kontinuierlich abnimmt (Abbildung 17.179 auf Seite 290). An der Südwand ist die Feuchte dagegen nahezu konstant und beträgt immer unter 60 %, siehe Abbildung 17.180. Ursache der hohen Feuchtigkeit an der Nordwand ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine alte Wasserdränage, deren genauer Verlauf heute nicht mehr bekannt ist.

12.1.5 Langenzenn - Stadtkirche

Die Luftfeuchte in der Stadtkirche in Langenzenn liegt, mit Ausnahme vom Monat Oktober, unterhalb von 60 % (Abbildung 17.152). Sehr deutlich fällt der Anstieg am Weihnachtsfest aus, wo die Luftfeuchte kurzzeitig um 20 Prozentpunkte zunimmt. Um die Feiertage ist auch der einzige Zeitpunkt an dem die Taupunkttemperatur in die Nähe der Umgebungstemperatur reicht, was ein Abscheiden von Kondensfeuchte auf der Oberfläche zur Folge hat. Anhand des Temperaturverlaufs kann man deutlich die Heizstrategie der Kirchenverwaltung in den Wintermonaten erkennen. Im Gotteshaus wird nur am Wochenende zu den Veranstaltungen geheizt. An den anderen Wochentagen kühlt die Kirche zunehmend aus.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Klima in der Stadtkirche in Langenzenn der Erhaltung der metallenen Grabplatten entgegenkommt. Die Luftfeuchte bewegt sich in

dem für Metallgegenstände unkritischen Bereich. Die Taupunkttemperatur liegt in der Regel unterhalb der Umgebungstemperatur. Der Zustand der Grabplatten in der Stadtkirche unterstreicht diese Beobachtungen: Die Objekte sind wenig bis gar nicht von Korrosion betroffen.

12.2 Messungen von Februar 2005 bis Januar 2006

12.2.1 Langenzenn - Kreuzgang

Wie die Abbildung 17.153 deutlich macht, ist das Klima aus dem Kreuzgang in Langenzenn sehr starken Schwankungen unterworfen. Bedingt durch die offenen Arkaden ist das Klima direkt von den natürlichen Änderungen abhängig. Die relative Luftfeuchte schwankt zwischen etwa 12 % und 100 %. Sprünge von mehreren Zehnerbereichen innerhalb weniger Stunden sind zu beobachten. Vor allem ab Oktober 2005 wurden wiederholt relative Luftfeuchten von 100 % gemessen. Eine Kondensation von Feuchte auf den Grabplatten ist unweigerlich die Folge. Ebenso wie die relative Luftfeuchte verändert sich auch die Temperatur. Diese erreicht mehrere Male die Taupunkttemperatur.

Entgegen den ungünstigen klimatischen Bedingungen zeigen die im Kreuzgang aufgestellten Objekte nur geringe Anzeichen von Korrosion. Eine hohe relative Luftfeuchte und Temperaturen knapp oberhalb der Taupunkttemperatur genügen also nicht allein für die Korrosion von kupfernen Metallgegenständen.

12.2.2 Erfurt - Kunigundenhalle

Ähnlich wie die Kurve aus dem Kreuzgang in Langenzenn zeigt auch die aus der Kunigundenhalle in Erfurt starke Schwankungen (Abbildung 17.154). In Erfurt sind diese aber nicht so extrem, was daran liegt, dass der Einfluss des natürlichen Klimas auf die Kunigundenhalle nicht so hoch ist, wie es in Langenzenn der Fall ist. Die Kunigundenhalle ist lediglich durch drei größere Durchgänge mit dem offenen Arkadenkreuzgang verbunden. Kleine Änderungen im Umgebungsklima wirken sich daher nicht in dem Maße aus, wie es in Langenzenn der Fall ist. Die relative Luftfeuchte variiert hier zwischen 8 % und beinahe 100 %. Die Taupunkttemperatur liegt immer, wenn teilweise auch nur sehr knapp, unterhalb der Umgebungstemperatur.

Die Objekte in der Kunigundenhalle zeigen alle einen sehr hohen Grad an Korrosion. Die hohe relative Luftfeuchte vor Ort bildete in Kombination mit den sehr hohen Schwefeldioxidkonzentrationen, speziell in den 1980er Jahren, eine fatale Grundlage für die Korrosion der labilen Legierungen.

12.2.3 Erfurt - Dom

Die relative Luftfeuchte im Erfurter Dom lag im Zeitraum von Februar 2005 bis Oktober 2005 zwischen etwa 50 % und 70 %, Tendenz sinkend (Abbildung 17.155). Ab Oktober 2005 sind große Sprünge zwischen 50 % und 96 % in der relativen Luftfeuchte zu verzeichnen. In der zweiten Messperiode war die relative Luftfeuchte bei weitem nicht mehr so konstant wie in der Zeit davor.

Die Temperatur lag bis Oktober 2005 ständig weit über der Taupunkttemperatur, sodass ein Abscheiden von Kondenswasser nicht wahrscheinlich ist. Ab Oktober 2005 hat der Abstand zwischen Temperatur und Taupunkttemperatur abgenommen. Ein kurzzeitiges Abscheiden von Feuchtigkeit auf den Metalloberflächen ist daher nicht auszuschließen.

Das Klima im Dom ist für die dort aufgestellten Grabplatten offenbar weitgehend unproblematisch. Korrosion an den metallenen Grabplatten kann nur vereinzelt lokal beobachtet werden. Das kurzzeitige Erreichen der Taupunkttemperatur hat offenbar nur geringe Auswirkungen auf den Zustand der Objekte.

12.2.4 Bamberg - Nagelkapelle

Wie aus der Abbildung 17.156 hervorgeht, wurden die Messung in der Nagelkapelle im September 2005 beendet.

Die Nagelkapelle am Bamberger Dom wird im Winter kontinuierlich geheizt. Die Temperatur sank niemals unterhalb von 10° C. An der Temperaturkurve kann man sehen, wie sich die Temperatur zur morgendlichen Andacht auf 15° C erhöht. Die Taupunkttemperatur lag während des gesamten Messzeitraums unter der Umgebungstemperatur. Die relative Luftfeuchte war vor allem in der Heizperiode deutlich unterhalb von 50 %. Danach stieg sie maximal bis 75 %. Das Klima in der Nagelkapelle ist für die dort aufgestellten Grabplatten ideal. Die wenigen festzustellenden Korrosionsschäden lassen sich auf bauliche Mängel und auf das Eindringen von Feuchtigkeit von außen zurückführen.

12.3 Zusammenfassung und Diskussion der Klimaergebnisse

Die Klimamessung brachte das folgende Ergebnis: An Orten, an denen die metallenen Grabplatten wenig bis gar nicht korrodiert sind, lag die relative Luftfeuchte um oder unterhalb 70 %. Als Beispiel sei hier die Nagelkapelle in Bamberg oder die Morizkirche in Coburg genannt. In Kirchen, in denen die Luftfeuchte über längere Zeit diesen Wert überschreitet, finden sich verstärkt Korrosionsphänomene, da vermehrt Feuchtigkeit auf den Metalloberflächen kondensiert. Zusammen mit den darin gelösten Salzen wird ein Korrosionsprozess (elektrochemische Korrosion) an der Phasengrenze initiiert. An der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber unterschreitet beispielsweise die relative Luftfeuchte nur selten einen Wert von 70 %. Die Ursache dafür liegt darin begründet, dass diese Wand bergseits liegt und Wasser sich dort anstaut. Es verwundert nicht, dass Grabplatten, die an dieser Stelle angebracht sind, in einem sehr schlechten Zustand sind. Die Metallobjekte an den trockenen Süd- und Westwänden in derselben Kapelle sind hingegen in einem sehr guten Zustand, da hier kein Feuchtigkeitstransport stattfindet. In Kirchen, die in den Wintermonaten nicht beheizt sind nimmt die relative Luftfeuchte mit abnehmender Außentemperatur zu, obwohl die Niederschläge in diesem Zeitraum in der Regel niedriger sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die sich abkühlende Luft weniger Wasser aufnehmen kann als wärmere Luft und die relative Luftfeuchte somit ansteigt. In beheizten Räumen sinkt im Winter aus diesem Grund die relative Luftfeuchte ab, was sich positiv auf den Erhalt der Kunst- und Kulturgüter aus Metall auswirkt.

Wie erwartet schwankt das Klima im Kreuzgang in Langenzenn und in der Kunigundenhalle in Erfurt aufgrund der offenen Baustrukturen viel stärker als in den Innenräumen.

Vor allem in Langenzenn wird mehrmals eine relative Luftfeuchte von 100 % erreicht. Dennoch sind die Objekte hier in einem sehr guten Zustand. Anders die Grabplatten aus der Kunigundenhalle in Erfurt. Der Großteil der dort aufgestellten großflächigen Objekte ist sehr stark korrodiert. Dies ist ein Beleg dafür, dass eine hohe relative Luftfeuchte allein für die Korrosion von Kupferlegierungen nicht ausreicht. Erst wenn zur hohen Feuchtigkeit Schadstoffe hinzu kommen, sei es in Form von Salzen oder als Schadgase, setzen Korrosionsprozesse in verstärktem Maße ein. In Langenzenn kondensiert im Schnitt zwar mehr Feuchtigkeit auf der Oberfläche als in Erfurt, aber die Konzentration der darin gelösten Salze und Schadgase war in der Vergangenheit um ein Vielfaches niedriger, wie das folgende Kapitel zeigt.

Die Untersuchungen zum Klima an den Aufstellungsorten lassen den Schluss zu, dass eine hohe relative Luftfeuchte eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Korrosion von Metallobjekten ist. Das heißt, damit Grabplatten (elektrochemisch) korrodieren, ist eine hohe relative Luftfeuchte zwangsläufig notwendig, aber bei einer hohen relativen Luftfeuchte korrodieren die Objekte nicht notgedrungen, da auch andere Bedingungen (Schadgase, Materialzusammensetzung usw.) erfüllt sein müssen.

13 Auswertung der bekannten Umweltdaten

Für die Schädigung von metallenen Grabplatten ist vor allem die Konzentration an Schadgasen, insbesondere von anthropogen erzeugtem Schwefeldioxid, in der Umgebungsatmosphäre entscheidend. Aus diesem Grund liegt der Fokus der folgenden Betrachtung vor allem auf SO_2 . Als Datenmaterial dient die Karte des Umweltbundesamtes über die Verteilung von mittleren Jahreskonzentrationen an Schwefeldioxid auf dem gesamten Gebiet der heutigen Bundesrepublik Deutschland in den Jahren zwischen 1985 und 2003 (Abbildung 17.14 auf Seite 201). Aus dieser Karte wurden zur besseren Veranschaulichung die Gebiete Franken und Thüringen für die Jahre 1985 bis 1995 noch einmal in Abbildung 17.157 (Seite 275) herausgestellt. Weiterhin ist in dieser Grafik eine Landkarte mit Orten von Schwefeldioxidmessstellen verzeichnet, welche in die Diskussion mit einfließen. An diesen Aufstellungsorten wurden die lokalen monatlichen mittleren SO_2 -Konzentrationen, zum Teil bis zurück in die späten 1970er Jahren, aufgezeichnet. Die Daten aus Thüringen wurden freundlicherweise von der *Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG)* in Jena bereitgestellt, die aus Franken sind vom *Bayerischen Landesamt für Umweltschutz* in Augsburg.

13.1 Die Umweltbelastung in Thüringen

In den Abbildungen 17.160 bis 17.163 sind die Monatsmittelwerte der Schwefeldioxidkonzentrationen der Städte Erfurt, Jena, Bad Salzungen und Gera aufgetragen. Die Daten zeigen die jeweilige Konzentration vor Ort aus den Jahren zwischen 1977 und 2003.

13.1.1 Die Situation in Erfurt zwischen 1977 und 2003

Die Schwefeldioxidbelastung

Die Grafik zur Schwefeldioxidbelastung aus Erfurt (Abbildung 17.160) lässt erkennen, dass hohe SO_2 -Konzentrationen vor allem ein Phänomen der Wintermonate war. Dies ist verständlich, da in der kalten Jahreszeit vermehrt Energie in den Kraftwerken und in den privaten Haushalten durch „Hausbrand“ erzeugt wurde. Wie anhand der genannten Abbildung deutlich wird, überschritt die Schwefeldioxidkonzentration im Januar 1982 sogar Werte über $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Ausmaß dieses Wertes wird deutlich, wenn man die aktuellen Grenzwerte für SO_2 zum Vergleich heranzieht. Gemäß dem Bundesimmissionsschutzgesetz, siehe Tabelle 17.3 (Seite 200), ist ein Überschreiten des Grenzwertes von $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über einen Zeitraum von einer Stunde nur 24 Mal im Jahr zulässig. $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dürfen über einen Zeitraum von 24 Stunden nur dreimal im Jahr auftreten. Die SO_2 -Konzentration sollte zum Schutz von Ökosystemen im Jahresdurchschnitt unterhalb von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Der letzte Wert wurde bei den hier vorliegenden monatlichen Mittelwerten zum ersten Mal im Juni 1991 erreicht. Im Winter 1991/92 konnten für die kalte Jahreszeit erstmals Werte unter 350

Tabelle 13.1: Stichprobenartige Umfrage nach genutzten Energieträgern in Erfurter Haushalten. Telefonische Auskunft von Herrn Scheffler vom *Statistischen Informationssystem* Erfurt am 01.02.2006.

Energieträger	1992	2004
<i>Frage: Welchen Energieträger nutzen Sie?</i>		
Fernwärme/Fernblockwärme usw.	41,0 %	39,0 %
<i>Frage: Wenn nicht Fernwärme, was nutzen Sie dann vor allem?</i>		
Erdgas	27,0 %	80,0 %
Flüssiggas (z. B. Propan)	-	2,0 %
Öl	3,0 %	12,0 %
Strom	5,2 %	1,6 %
Kohle/Koks/Holz	62,0 %	3,6 %

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden. Vor 1991 lag der mittlere Monatswert im Winter in der Regel immer darüber, zum Teil um das Dreifache.

Die Stadt Erfurt hatte also in den späten 1970ern und den 1980er Jahren mit einem enormen Schwefeldioxidproblem zu kämpfen. Die Ursache hierfür ist in dem verwendeten Energierohstoff zur Verfeuerung in den beiden Erfurter Kraftwerken und in den Haushalten zu suchen. In der DDR kam fast ausschließlich Braunkohle als Energieträger zum Einsatz. Diese stammte spätestens seit der Energiekrise in den 1970er Jahren fast hauptsächlich aus heimischer Produktion. Es gab zwei große Braunkohleabbaugebiete in der DDR: In Cottbus-Senftenberg wurde schwefelarme Kohle und in Leipzig-Borna schwefelreiche Kohle gefördert. Je nach Gebiet wurden Briketts aus dem jeweiligen Gebieten verwendet¹, in Erfurt also in großem Maßstab die schwefelreiche Braunkohle aus Leipzig-Borna.

Wie hoch die Anzahl der individuellen Befeuerungen in Erfurter Haushalten war, macht Tabelle 13.1 deutlich. In dieser sind die Ergebnisse zweier Stichprobenumfragen aus dem Jahre 1992 und 2004 abgedruckt, welche die Stadt Erfurt bei ihren Einwohnern durchführte. Demnach nahm die Anzahl der Nutzer von Fernwärme im genannten Zeitraum um etwa 2 % ab. Von den übrigen Haushalten verwendeten im Jahre 1992 noch 62 % die Rohstoffe Kohle, Koks und Holz, im Jahre 2004 nur noch 3,6 %. Der Einsatz von Erdgas, beziehungsweise Öl wurde hingegen immer populärer. Auch wenn die Daten nur Stichprobencharakter haben, so ist doch klar ein Trend weg von den traditionellen Feuerungen wie Kohle, Koks und Holz hin zu Öl und Erdgas deutlich. Diese Umstellung der Einzelfeuerungsanlagen in den Haushalten, in Kombination mit der Verwendung von schwefelarmen Rohstoffen in den restlichen Anlagen, ist ein Teil der Reduzierung der Schadstoffemissionen. Einen erheblichen Anteil hat auch die Stilllegung des alten Rohbraunkohlekraftwerks in der Iderhoffstraße im Jahre 1995 und die Umstellung der Anlage Erfurt-Ost auf Erdgas, welche 1999 fertig gestellt war (Abbildung 17.158)².

In Abbildung 17.158 ist die topografische Situation der Stadt Erfurt aufgezeigt. Der Dom mit seinen Kunstwerken liegt am Rand einer Mulde, in der sich die Erfurter Altstadt befindet. Der Wind in Erfurt kommt vor allem aus südwestlicher Richtung, wie man anhand der Karte 17.159 entnehmen kann. Bedingt durch die geografische Lage der Stadt sind lokal

¹Ein herzlicher Dank für diese Information geht an Gerd Börner von der TLUG in Jena.

²BERGMANN (2000) S. 91ff.

aber zum Teil starke Unterschiede beobachtbar. Messungen zeigen, dass die Stadt Erfurt besonders von austauscharmen Wettersituationen (Inversionswetterlagen) betroffen ist. Diese entstehen dann, wenn in tieferen Lagen eine niedrigere Temperatur gemessen wird, als in denen darüber. Treten gleichzeitig nur schwache horizontale Winde auf, so unterbleibt die natürliche Konvektion der Luftschichten³. Somit kommt es zur Ansammlung von Schadgasen in den unteren Luftschichten, dem so genannten Smog.

Die Emissionen aus dem Kraftwerk Iderhoffstraße können aufgrund der Windrichtungen nur zum Teil als Schwefelquelle für die Schädigung der Objekte im Kreuzgang des Domes verantwortlich gemacht werden. Einen nicht unerheblichen Anteil hat der ehemals in großem Maße in Erfurt rund um den Dom betriebene Hausbrand mit schwefelreicher Braunkohle. Verstärkt wurde die Beeinträchtigung der Ausstattung im Kreuzgang des Domes durch die erhöhte bauliche Lage des Gotteshauses, sozusagen über den Dächern der Altstadt, gerade auf Höhe der emittierten Schadgase. Als weitere erhebliche Schwefeldioxidquelle ist der Autoverkehr zu nennen.

Dass der Hausbrand und der Autoverkehr die Hauptemittenten von SO₂ im Bereich um den Erfurter Dom sind belegen auch Studien vom Herbst 1990 der Abteilung für *Angewandte Analytik im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg*⁴. In einer mehrwöchigen Messkampagne wurden für die detektierten Schadstoffe (unter anderem NO, NO₂ und SO₂) zwei Tagesmaxima, eines morgens um 8:00 Uhr, das zweite abends um 19:00 Uhr festgestellt. Die erhöhten Konzentrationen sind dabei auf den KFZ-Verkehr, beziehungsweise auf den vermehrten Hausbrand zu diesen Tageszeiten zurückzuführen.

Die Belastung durch Chlorid

Neben Schwefeldioxid trug vor allem auch Chlorid zur Beeinträchtigung von Mensch und Natur in Erfurt bei. Als Hauptemittenten gelten die beiden ehemaligen Firmen Optima und Funkwerk (Abbildung 17.158).

Die *VEB Robotron-Optima Erfurt*, welche zuletzt vor allem Büromaschinen produzierte, ging nach dem Zweiten Weltkrieg aus der *königlich preussischen Gewehrfabrik* hervor, die seit 1892 bestanden hatte. Die Firma wurde 1990 aufgelöst. Auf dem Firmengelände findet sich heute die neue Oper von Erfurt.

Der ebenfalls 1990 aufgelöste Betrieb der *Funkwerk Erfurt (VEB Mikroelektronik „Karl Marx“ Erfurt)* ging nach dem Zweiten Weltkrieg aus dem Erfurter Telefunkenwerk in der Rudolfstraße hervor. Seit 1968 wurden vor allem Halbleiter hergestellt.

In beiden Betrieben entstanden aufgrund von Galvonbädern auch chloridhaltige Ätzgase, die in großen Mengen über die Stadt Erfurt emittiert wurden. Bedingt durch die ungünstige Lage der beiden Betriebe in unmittelbarer Nähe zum Erfurter Dom ist von einer Schädigung der darin gelagerten Kunst- und Kulturgüter durch chloridhaltige Schadgase auszugehen.

13.1.2 Vergleich der Schwefeldioxidkonzentrationen von Erfurt mit weiteren Orten in Thüringen

In den Abbildungen 17.161, 17.162 und 17.163 sind die mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentrationen der Städte Gera, Bad Salzungen und Jena aufgetragen. Die Daten aus

³THÜRINGISCHES MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, NATURSCHUTZ UND UMWELT (1995) S. 24-31

⁴Ein herzlicher Dank geht an Dr. rer. nat. Stefan Simon, der die Studie an den Autor weitergeleitet hat.

Gera stammen aus der Zeit bis 1986 von einer Station am Puschkinplatz, bis 1992 von einer in der Engelsstraße und aus der Zeit ab 1992 von der Fridericistraße. In Bad Salzungen wurde in der Kalkofenstraße gemessen. In Jena war zwischen 1988 und 1992 der Löbdergraben, zwischen 1990 und 1995 der Fürstengraben und ab 1995 die Dammstraße Messstandort. Aus den Jahren, in denen an mehreren Stationen parallel Schwefeldioxidkonzentrationsmessungen stattgefunden haben, wurde für den jeweiligen Zeitraum der Mittelwert der Daten gebildet.

Wie ein Vergleich dieser drei Diagramme mit dem von Erfurt deutlich zeigt, lag die mittlere monatliche Schwefeldioxidkonzentration der Orte Gera und Bad Salzungen deutlich unterhalb der von Erfurt. Vor allem die Werte aus den beiden zuerst genannten Orten, von welchen ebenfalls fast lückenlos Daten seit den späten 1970er Jahren erhoben wurden, geben Grund zu dieser Aussage. In Jena wurde erst ab 1989 kontinuierlich die SO_2 -Konzentration gemessen.

Die höchste mittlere monatliche Schwefeldioxidkonzentration wurde in Gera mit $595 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Januar 1985 verzeichnet. In den Jahren zuvor lagen die Winterwerte immer um ca. $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ab 1985 nahmen die SO_2 -Konzentrationen stetig ab. Seit März 1998 sind in Gera fast ausschließlich einstellige monatliche Konzentrationen nachgewiesen worden.

In Bad Salzungen lag die Belastung durch Schwefeldioxid durchwegs geringer als in Erfurt und Gera. Die Spitzenwerte wurden in Bad Salzungen mit Werten von um die $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Februar 1986 und, fast ein Jahr später, im Januar 1987 gemessen. Bereits Ende der 1970er Jahre waren kurzzeitig Spitzen von über $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ detektiert worden. Anfang der 1980er gingen sie aber sprunghaft zurück und stiegen von da an bis zu den genannten Spitzenwerten an. Ab diesem Zeitpunkt sanken die SO_2 -Konzentrationen wieder, erreichten aber im Februar 1991 noch einmal Werte um die $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Von diesem Zeitpunkt an nahmen die Konzentrationen rapide ab und lagen ab der Mitte der 1990er Jahre bei einstelligen Werten, allerdings mit winterlichen Spitzen, die beispielsweise 1996 noch fast $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 erreichten.

Die mittleren monatlichen SO_2 -Konzentrationen aus den Jahren, in denen in Jena gemessen wurde, liegen mit denen von Gera und Bad Salzungen nahezu gleich auf. Auch hier ist eine abnehmende Schwefeldioxidkonzentration zu verzeichnen, welche ab Mitte der 1990er Jahre gegen den Nullwert tendiert.

Diese Aussagen stimmen sehr gut mit der Karte der mittleren Jahreskonzentrationen an Schwefeldioxid überein, welche für Gesamtdeutschland vom Umweltbundesamt veröffentlicht wurde (Abbildung 17.157). Demnach liegt Bad Salzungen im ausgewählten Zeitraum von 1985 bis 1995 in einer von hohen Schwefeldioxidkonzentrationen wenig betroffenen Gegend. Um Jena und Erfurt hingegen sind enorm hohe mittlere SO_2 -Konzentrationen bis zum Beginn der 1990er Jahre nachweisbar. Danach sind kontinuierlich sinkende Werte in ganz Thüringen zu verzeichnen.

13.2 Die Schwefeldioxidkonzentration in Franken

In den Abbildungen 17.164 bis 17.174 sind die mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentrationen von insgesamt elf Messstationen aus Franken abgedruckt.

Auffallend ist die deutlich geringere SO_2 -Konzentration in Franken im Gegensatz zu Thüringen (Abbildung 17.157). Bei der Gruppe mit den grenznahen Orten Naila, Hof, Selb und

Arzberg wurde in der Zeit bis etwa 1987 in den Wintermonaten noch Spitzenwerten um die $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 gemessen. Danach nahm die Konzentration an allen vier Orten kontinuierlich ab. Die hohen SO_2 -Werte der Zeit vor 1987 beruhen vor allem auf ferntransportiertem SO_2 aus dem Gebiet der ehemaligen DDR und aus Polen. Auch das relativ weit von den Grenzen entfernt liegende Bayreuth wird von diesem grenzüberschreitenden SO_2 noch erreicht.

Wie Abbildung 17.157 zeigt, wurden noch im Jahre 1985 im Großraum Nürnberg-Erlangen-Fürth im Gegensatz zum restlichen Franken erhöhte Schwefeldioxidkonzentrationen verzeichnet. Diese sind durch die hohe Industriedichte in dieser Region zu erklären. Ab 1986 nahm aber auch hier die Konzentration an SO_2 , wie im restlichen Franken, kontinuierlich ab.

An den übrigen Orten waren, mit Ausnahme von Coburg, wo die Messungen erst im Sommer 1987 gestartet wurden, in den Jahren bis 1987 die typischen jahreszeitlichen Schwankungen in den mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentrationen zu beobachten. Die maximal erreichten Werte an SO_2 lagen in allen Fällen unterhalb von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Spätestens ab 1988 waren nur noch geringe jahreszeitbedingte Schwankungen nachweisbar und die Konzentrationen gingen immer mehr auf einstellige Werte zurück.

13.3 Zusammenfassung und Diskussion der Schwefeldioxidkonzentration

Die Schwefeldioxidbelastung in Franken seit den 1980er Jahren lässt sich in drei geografische Gebiete unterteilen. Da wäre zum einen das nord-östliche-Grenzgebiet zu Thüringen und Polen, welches aufgrund von ferntransportiertem Schwefeldioxid noch bis in 1990er Jahre im Vergleich zum restlichen Franken mit überhöhten Werten zu kämpfen hatte. Ein weiterer Schwerpunkt von SO_2 bildete die Industrieregion Nürnberg-Erlangen-Fürth, in welcher noch in den späten 1980er Jahren Werte um die $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen wurden. Der dritte Bereich erfasst das restliche Gebiet Frankens, in welchem die monatlichen Mittelwerte an Schwefeldioxid über Jahrzehnte hinweg unauffällig waren. Spätestens seit 1988 liegt hier die mittlere Jahreskonzentration unterhalb von $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Die Städte Erfurt, Jena und Gera waren in den 1980er und frühen 1990er Jahren stark schwefeldioxidbelastet. In Bad Salzungen am westlichen Rand von Thüringen hingegen waren die Konzentrationen deutlich geringer. Die Schwefeldioxidmessungen der einzelnen Messstationen in Erfurt, Jena, Gera und Bad Salzungen zeigten auf, dass hohe SO_2 -Werte in Thüringen vor allem ein Phänomen der Wintermonate war. Als Ursache kann die Verfeuerung von schwefelreicher Braunkohle aus heimischen Abbaugebieten in Kraftwerken und im Hausbrand genannt werden. Hinzu kam ein stetiger ganzjähriger KFZ-Verkehr.

Die außerordentlich hohe Konzentration an SO_2 in Ostdeutschland – insbesondere in Erfurt mit dem fast 10-fachen des Wertes der zum Schutz der menschlichen Gesundheit in einem Einwirkungszeitraum von 24 Stunden nur dreimal im Jahr überschritten werden darf (Tabelle 17.3) – konnte an allen Kunst- und Kulturgütern aus den verschiedenen Materialklassen (Stein, Glas, Metall), die im Kontakt mit der Atmosphäre standen, innerhalb von wenigen Jahren zu einer desaströsen Korrosionsbildung führen. Seien es Wettersteinkrusten auf Glas, Vergisungen von Stein oder sulfathaltige Korrosionsprodukte auf Metall,

die Schäden in Folge der immensen Schwefeldioxidbelastungen in den ostdeutschen Bundesländern sind vielerorts bis heute noch nicht behoben.

Generell ist anzumerken, dass die Schwefeldioxidkonzentration im Raum Franken und Thüringen seit den 1980er Jahren drastisch reduziert wurde. Die vom Gesetzgeber gestellten Grenzwerte werden heute flächendeckend eingehalten. Eine weitere Schädigung von Kunst- und Kulturgut durch Schwefeldioxid ist in diesen Gebieten unter den aktuellen Bedingungen nicht mehr zu erwarten.

14 Auswertung der Untersuchungen zu den Korrosionsprodukten

An insgesamt 32 Korrosionsproben wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) eine Phasenbestimmung durchgeführt. Die semiquantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 17.17 auf Seite 287 aufgeführt. Zusätzlich wurden die XRD-Analysen des kooperativen Forschungsprojektes „Die metallenen Grabplatten im Kreuzgang des Erfurter Doms: Bestandsaufnahme und Erarbeitung eines präventativen Konservierungskonzeptes“¹ aus dem Jahre 2003 mit in die Liste aufgenommen. Sie sind anhand des Präfixes *D* zu erkennen. Tabelle 17.16 enthält die Bezeichnungen der chemischen Verbindungen, welche bei der XRD-Messung detektiert wurden.

Von einigen Korrosionsprodukten wurden Querschliffe erstellt, welche anschließend im Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden.

Bei der Diskussion der Ergebnisse zu den Korrosionsprodukten muss man zwischen zwei Gruppen von Produkten unterscheiden: zwischen Depositionen auf der Oberfläche, die zu keiner strukturellen Veränderung des Materials führen, dazu gehören primär Gips, Sand und Staub, und zwischen echten Korrosionsprodukten, die eine Reaktion des Metalls auf die Umweltbedingungen sind: hierzu zählen beispielsweise alle Arten von Kupferverbindungen, die als sekundäre Korrosionsprodukte anzusprechen sind.

14.1 Bamberg - Nagelkapelle der Domkirche St. Peter und Georg

Die in der Nagelkapelle gefundenen Korrosionsprodukte (Paratacamit, Atacamit, Kupfernitrat, Kupferhydroxid, Chalconatronit, Ammoniumkupfersulfit, Kupferhydroxidhydrat, Natriumkupfercarbonat und Cornetit) lassen sich größtenteils mit den Verwesungsprozessen der ehemaligen Bestattungen in Zusammenhang bringen. Beim biogenen Abbau entstehen Nitrate, Chloride und Ammoniumverbindungen. Diese haben sich im Lauf der Jahrhunderte unter anderem im Mauerwerk festgesetzt. Gelangt nun Feuchtigkeit, beispielsweise aufgrund von baulichen Schäden, von außen durch das Mauerwerk, so wird ein Teil der gespeicherten Salze im Wasser gelöst. Tritt die Feuchtigkeit mit den darin gelösten Salzen in Kontakt mit den metallenen Grabplatten, so wird dort ein Korrosionsprozess initiiert und es kommt zur Bildung der gefundenen Phasen.

Das in der Probe X1-BaNk01 in hoher Konzentration gemessene Natriumacetat ($C_2H_3NaO_2$) und das in geringen Spuren nachgewiesene Ammoniumkupfersulfhydrat ($(NH_4)_3Cu_8(SO_3)_6 \cdot 12H_2O$) sind außergewöhnliche Verbindungen, die möglicherweise in Folge einer ehemaligen Reinigung mit Essigsäure und einer Konservierung mit einem Sulfit, eventuell in Kombination mit einer Ammoniumverbindung, auf der Materialoberfläche

¹Das Projekt wurde gefördert von der *Deutschen Stiftung Denkmalschutz* und war eine Kooperation zwischen dem Dombauamt in Erfurt und der Restaurierungswissenschaften der Otto-Friedrich Universität Bamberg.

entstanden. Essigsäure und auch Ammoniak wurden am Ende des 19. Jahrhunderts als Reinigungsmittel für Bronzelegierungen verwendet. Als Sulfite und Sulfate sind vor allem die Natriumverbindungen Natriumdisulfit, Natriumsulfit, Natriumdithionit und Natriumthiosulfat denkbar. Die letzten beiden wurden früher unter dem gemeinsamen Begriff Natriumhyposulfit geführt. Petrie empfahl 1888 neben Ammoniak auch das Natriumhyposulfit und betont dessen Eigenschaft, blanke bronzene Oberflächen zu erzeugen². Natriumdisulfit und Natriumsulfit werden und wurden laut Roempp in der Konservierung beziehungsweise im Korrosionsschutz eingesetzt³. Sulfite haben auf der Oberfläche eine stark reduzierende Wirkung; ihr Vorhandensein verhindert eine Reaktion der Oberfläche mit Sauerstoff.

14.2 Langenzenn - Ev. Stadtkirche (ehem. Augustinerchorherrenstift)

Auf LaSk14 in der Stadtkirche in Langenzenn wurden neben Gips und Quarz die basischen Kupferchloride Atacamit und Paratacamit nachgewiesen. Als Quelle der Chloridionen kommt im vorliegenden Fall nur die Salzstreuung auf den Kirchenwegen in Frage⁴. Gelangt es an die Oberfläche von Metallobjekten, initiiert es Korrosionsprozesse und es kommt zur Bildung von chloridhaltigen Kupfersalzen. Den Bildungsmechanismus veranschaulicht die Abbildung 6.8 auf Seite 83.

14.3 Rothenburg ob der Tauber - Ev. Kirche (ehem. Franziskanerkirche)

14.3.1 Grabplatten im Chor

Ein Großteil der mittels Röntgendiffraktometrie auf den Grabplatten nachgewiesenen natriumhaltigen Phasen (Natriumacetat, Natriumkupfercarbonat, Natriumbleicarbonathydroxid) lassen sich auf die Nutzung des Gebäudes als Salzamt in der Zeit um 1805 zurückführen. Ein Teil der dabei gelagerten Salze, vermutlich NaCl und CaCl₂, hat sich damals im Mauerwerk festgesetzt. Die Ergebnisse der semiquantitativen ionenchromatografischen Höhen- und Tiefenprofile sind den Abbildungen 17.175 bis 17.178 im Anhang ab Seite zu 288 entnehmen. Die Salzkonzentrationen stehen im engen Zusammenhang mit den Mauerfeuchten, die in den Bohrlöchern gemessen wurden (Abbildung 17.180 und 17.179). Wie ein Vergleich der Grafiken zeigt, ist die Nordwand des Chors deutlich feuchter als die Südwand. Dies hat zur Folge, dass dort auch vermehrt gelöste Salze an die Oberfläche transportiert werden. Die Mauerfeuchte nimmt dabei von unten nach oben ab. Aber selbst in einer Höhe von 100 Zentimetern wurde an der Nordwand in einer Tiefe von acht Zentimeter noch eine relative Feuchte von über 80 % gemessen. Bei 200 Zentimeter lag sie dann in dem gleichen Wertebereich wie auf der Südseite.

Betrachtet man das Salzprofil, so stellt man fest, dass die höchsten Konzentrationen immer an der Oberfläche gemessen werden. Je tiefer man in die Mauer hinein schaut, desto

²IHRIG (1992) S. 30ff

³RÖMPP und FALBE (1999) Stichworte: Natriumdisulfit, Natriumsulfit

⁴Bei Streusalz handelt es sich entweder um Steinsalz (NaCl) oder um eine Mischung aus Calcium- und Magnesiumchlorid (CaCl₂·MgCl₂), die über erstaunliche Entfernungen befördert werden.

geringer werden in der Regel die Salzbelastungen. Dies ist ein Anzeichen für den bevorzugten Diffusionsprozess und den primären Eintrag der Salze von außen. Der überall identische Putz kann als Salzträger ausscheiden, da ansonsten bei allen oberflächennahen Proben zumindest annähernd die gleichen Werte auftreten müssten.

Fast alle Ionenkonzentrationen an der Südwand nehmen nahezu kontinuierlich von unten nach oben ab. Anders verhält es sich an der Nordwand. Hier ist die Chloridkonzentration in einer Höhe von zehn Zentimetern beinahe identisch mit der in einer Höhe von 200 Zentimetern. Bei 100 Zentimetern erreicht sie hingegen nicht einmal die Hälfte des Wertes. Ähnliches ist bei der Nitratverteilung zu beobachten. Hier ist aber die Konzentration in einer Höhe von 200 Zentimetern sogar noch etwas höher als in zehn Zentimetern. Die Nitrat- und die Chloridbelastungen zeigen das typische Bild für leichtlösliche Salze. Dadurch, dass sie sich gut in Wasser lösen, werden sie auch über weite Strecken transportiert und lagern sich daher im Bereich der Feuchtehorizonte ab. Aufgrund der hohen Mauerfeuchte, die ja auch bei 100 Zentimetern noch nachgewiesen wurde, dient dieser Bereich für die Salze sozusagen als Durchgangszone. Die Konzentration des schwerlöslichen Sulfates nimmt hingegen stark von unten nach oben ab. In einer Höhe von 100 Zentimetern beträgt die Konzentration weniger als 30 % des Wertes von zehn Zentimetern, bei 200 Zentimetern ist sie sogar weniger als 19 %. Die Quelle für die mit der Ionenchromatographie nachgewiesenen Salze liegt also in allen Fällen in Fußbodennähe. Dieser Befund geht mit der Tatsache der Nutzung als Salzlager konform. Hinzu kommen noch die in der kapillar aufsteigenden Mauerfeuchte gelösten Ionen, die sich ebenfalls im Mauerwerk festgesetzt haben.

Werden die Salze durch die Feuchte aus dem Steinverband gelöst, können sie unter anderem auch zu den an der Nordwand des Chores angebrachten, metallenen Grabplatten transportiert worden sein. Beim Kontakt der Feuchtigkeit mit den darin enthaltenen Salzen und den kupferhaltigen Objekten kommt es zur lokalen Korrosion an der Oberfläche. Kupferionen werden aus der Matrix gelöst und verbinden sich mit dem angebotenen Natrium, Kohlenstoff und Sauerstoff zu Chalkonatronit ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Natriumkupfercarbonat ($\text{Na}_3(\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). In der Probe X1-RoFzC05 wurde zusätzlich auch noch Natriumbleicarbonathydroxid ($\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$) in geringen Mengen gefunden, was auf einen korrosiv abgebauten Bleiweißanstrich hindeutet (Abbau der basischen Bleicarbonate durch die Salzlösung).

Die Korrosionsprodukte der Proben X1-RoFC07 und X1-RoFzC19 sind sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich. In beiden sind die gleichen Phasen in etwa gleicher Konzentration vorhanden. Wie bereits bei den Grabplatten aus der Nagelkapelle in Bamberg deuten Natriumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) und Ammoniumkupfersulfithydrat ($(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_8(\text{SO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) auf eine ehemalige Reinigung mit Essigsäure und Ammoniumverbindungen. Das ebenfalls gefundene Brochantit ist auf Sulfatsalze zurückzuführen, welche sich ebenfalls im Mauerwerk befinden.

Begünstigt wird die Korrosion der metallenen Grabplatten im Chor der ehemaligen Franziskanerkirche durch die Messinghaken, mit denen die Objekte an der Wand befestigt sind. Es ist auffallend, dass um diese Haken herum die Objekte bevorzugt korrodiert sind. Das elektrochemische Potenzial der Messinghaken ist gemäß Tabelle 6.1 (Seite 67) und Tabelle 6.2 (Seite 72) höher als das der Grabplatten. Es kommt dort also zur Bimetallkorrosion (Abschnitt 6.2.7). Eine kostengünstige Veränderung der Anbringungssituation könnte beispielsweise dadurch erbracht werden, dass die Haken mit Kunststoff überzogen werden.

Noch besser wäre es aber, den direkten Kontakt zwischen den Metallgrabplatten und der feuchten Wand komplett zu vermeiden. Hierfür könnten beispielsweise kleine Abstandshalter aus Aluminium verwendet werden, wie es bei den metallenen Grabplatten in der Moritzkirche in Coburg bereits der Fall ist.

14.3.2 Grabplatten im Langhaus

Da die Objekte im Langhaus der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber in einem sehr guten Zustand sind, wurden nur die Korrosionsprodukte der zwei Objekten RoFzW12 und RoFzW13 analysiert. Während die erste Probe vor allem aus dem bereits aus dem Chor bekannten Chalkonatrit und Natriumkupfercarbonat besteht, zeigt die zweite keinerlei Spuren von Kupferkorrosionsprodukten. Diese Probe besteht größtenteils aus Calcit, Quarz und Gips.

In beiden Proben ist das Oxalat Weddellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefunden worden. Das Vorhandensein von Oxalaten auf Kupferlegierungen wurde bereits in ALUNNO-ROSETTI und MARABELLI (1976) beschrieben⁵. Solche Oxalate entstehen beispielsweise als Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen⁶ und sind daher bei organischen Malschichten und bei witterungslabilen anorganischen Verbindungen anzutreffen. Im vorliegenden Fall ist nicht davon auszugehen, dass Mikroorganismen für die Herkunft der Oxalate verantwortlich sind. Gemäß Abbildung 6.9 (Seite 83) ist eine weitere mögliche Quelle für die Bildung von Oxalaten auf Kupferobjekten die Umwandlung von atmosphärischen Aldehyden in Säuren, welche in den Feuchtigkeitsfilmen auf den Oberflächen stattfindet. Aber auch diese Möglichkeit hat eher spekulativen Charakter. Wahrscheinlicher ist, dass die Oberflächen der genannten Objekte mit oxalsäurehaltigen Schleif- und Poliermittel gereinigt wurden.

14.4 Rothenburg ob der Tauber - Friedhofskapelle

Die Schädigung der Grabplatten an der Westwand der Friedhofskapelle lässt sich auf die hohe Wandfeuchte und die dadurch transportierten Salze wie Chlorid, Natrium und Sulfat zurückführen, siehe dazu die Ergebnisse der ionenchromatografischen Untersuchungen in Abbildung 17.181. Die Quellen dieser Ionen sind zum einen die um die Kapelle herum angebrachten Gräber und zum anderen die Salzstreuung auf den Gehwegen.

In drei von vier Proben wurde die basischen Kupferchloride Paratacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) und/oder Atacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) gefunden, was ein Anzeichen für eine hohe Konzentration von Chloriden am Aufstellungsort ist.

In der Korrosionsprobe X2-RoFkW04 wurden ebenfalls die bereits in der Nagelkapelle in Bamberg gefundenen Phasen Natriumacetat und Ammoniumkupfersulfithydrat detektiert. Ausgangspunkt dieser Korrosionsprodukte dürfte wieder eine Reinigung mit Essigsäure und einer Ammoniumverbindung gewesen sein.

⁵RIEDERER (1992) S. 101

⁶DREWELLO (1998) S.141

14.5 Coburg - Ev. Morizkirche

Die beiden von der Morizkirche in Coburg untersuchten Korrosionsproben zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Der Hauptbestandteil der Proben besteht demnach aus Paratacamit und Atacamit. Die Ursache für die Bildung dieser basischen Kupferchloride ist in der Salzstreuung auf den Weg um die Kirche zu suchen.

Weiterhin ist Gips und in einem Fall auch noch Quarz mit in den Proben enthalten.

Der überaus gute Zustand der Objekt in der Morizkirche in Coburg ist auf die Anbringungssituation zurückzuführen. Die Objekte stehen in der Regel nicht in direktem Kontakt zur Wand, sondern sind durch kleine Aluminiumabstandshalter von dieser getrennt.

14.6 Erfurt - Kath. Domkirche Beatae Mariae Virginis

14.6.1 Dom

Die aus dem Dom zu Erfurt analysierten Proben bestehen zum Großteil aus den Phasen Quarz, Gips und Calcit. In der Probe X1-EfDo07 wurde zusätzlich in etwa gleicher Konzentration Cuprit (Cu_2O) und Chalkonatrit ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) detektiert. Während das erste Produkt eine natürliche Reaktion der Kupferlegierung auf den ihm angebotenen Sauerstoff ist, dem in der Regel eine passivierende Wirkung zugeschrieben wird⁷, ist das zweite möglicherweise als eine Reaktion des Metalls auf eine Reinigung, beispielsweise mit Natriumsesquicarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zurückzuführen. Chalkonatrit kann sich aber auch durch den direkten Kontakt von carbonathaltigem Wasser mit Kupferlegierungen oder dessen Korrosionsprodukten bilden⁸.

Die Analyse des Probenmaterials X1-EfDo08 wies zusätzlich in geringen Mengen die Anwesenheit des Kupfer-Zinksulfates Ktenasit ($(\text{Cu,Zn})_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und des Kupfersulfates Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in den Korrosionsprodukten nach. Ktenasit und Chalkanthit sind eine Reaktion der Oberfläche mit dem angebotenen Schwefeldioxid, welcher in Erfurt vor allem in den 1980er Jahren in großem Maße in der Atmosphäre vorhanden war und auch in das Kircheninnere gelangte. Das jegliche Fehlen der Phasen Antlerit und Brochantit zeigt aber, dass die SO_2 -Konzentration sehr gering gewesen sein muss.

14.6.2 Kreuzgang und Kunigundenhalle

XRD-Untersuchungen

Bei den untersuchten Proben aus dem Kreuzgang und der Kunigundenhalle des Doms zu Erfurt handelt es sich überwiegend um Korrosionsschollen, welche in der Regel leicht von der Oberfläche ablösbar waren. In Abbildung 17.182 bis 17.185 sind exemplarisch zwei lichtmikroskopische und zwei rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahmen von den Korrosionskrusten der Proben X1-EfDoKgS01 und X1-EfDoKgS06 dargestellt.

Die XRD-Analyseergebnisse in Tabelle 17.17 zeigen, dass diese überwiegend aus den drei Phasen Cuprit (Cu_2O), Antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_4$) und Ktenasit ($(\text{Cu,Zn})_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bestehen. Bei den beiden Proben von EfDoKgS06 und

⁷MACH und SIMON (2001) S. 67

⁸SCOTT (2002) S. 118-120

Tabelle 14.1: Das Verhältnis von Sulfat zu Kupfer von einigen Kupfersulfaten.

Name	chem. Formel	Sulfat/Kupfer-(Zink-)Verhältnis
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	0,25
Antlerit	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	0,33
Ktenasit	$(\text{Cu,Zn})_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,40

den meisten Proben aus der Kunigundenhalle fehlt Cuprit, bei D1-EfDoKgS02 und X1-EfDoKgS05 Ktenasit, bei letzteren auch noch Antlerit.

Zusätzlich sind Quarz (SiO_2) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) enthalten. In einigen Proben wurden außerdem Kaliumnitrat (KNO_3) (X1-EfDoKgS01, X1-EfDoKgS06 sowie in denen aus der Kunigundenhalle mit Ausnahme von X3-EfDoKhS02) und Anglesit (PbSO_4) (X1-EfDoKgS01, D1-EfDoKgS02, X1-EfDoKhS02 und X2-EfDoKhS02) nachgewiesen. In der Probe X1-EfDoKgS04 wurde zusätzlich Natriumzinkcarbonathydrat ($\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und in X1-EfDoKgS05 Kupferzinksulfathydrat ($\text{Cu}_{1,5}\text{ZnSO}_4(\text{OH})_3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bestimmt.

Das sich direkt auf der Kupferlegierung gebildete Cuprit hat sich offensichtlich zusammen mit sekundären Korrosionsprodukten bei der Probenentnahme von der Oberfläche gelöst. In Abbildung 17.182 ist deutlich eine orange-bräunliche, etwa 20 Mikrometer dicke Schicht aus Cuprit im unteren Drittel erkennbar. Auf der Aufnahme 17.183 von X1-EfDoKgS06 fehlt diese Schicht völlig. In den XRD-Proben von diesem Objekt und in denen aus der Kunigundenhalle, mit Ausnahme der Probe D1-EfDoKhN01, sind keinerlei Spuren von Cuprit nachgewiesen worden. Cu_2O hat sich also entweder nicht gebildet oder aber, was wahrscheinlicher ist, es befindet sich noch auf der Oberfläche und wurde bei der Probenentnahme der Korrosionsprodukte nicht erfasst.

Cuprit bildet sich auf fast allen Oberflächen von Kupferlegierungen, die einer feuchten und sauerstoffhaltigen Umgebung ausgesetzt sind. Durch diese Schicht hindurch können aber weiterhin Cu^+ -Ionen an die Korrosionsoberfläche und negativ geladene Anionen, wie beispielsweise Cl^- - und O^{2-} -Ionen, an die Metalloberfläche transportiert werden. Die Cupritschicht kann nicht vor einer weiteren Korrosion schützen, sie kann sie aber verlangsamen. Die Bildung einer Cupritschicht ist auch über einer bereits bestehenden andersartigen Korrosionsschicht möglich. Auf diese Weise können mehrere Cupritschichten übereinander liegen⁹.

Das basische Kupfersulfat Antlerit und das Kupfer-Zinksulfat Ktenasit entstanden aufgrund des Überangebotes an Schwefeldioxid in Erfurt, vor allem in den 1980er Jahren. Schwefel, in Kombination mit einer hohen relativen Luftfeuchte, wie es in den offenen Arkadenkreuzgang des Erfurter Doms anzutreffen war, führte zur Bildung von basischen Kupfersulfaten. Verstärkt wurde diese Produktion dadurch, dass durch die geschützte Aufstellung die Verschmutzungen nicht durch den Regen abgewaschen werden konnten. Wie Tabelle 14.1 zeigt, ist das Kupfer-Sulfat-Verhältnis der in Erfurt vorherrschenden Kupfersulfate Antlerit und Ktenasit höher als das von Brochantit. Während letzteres häufig in weniger stark schwefeldioxidbelasteten Umgebungen auftritt, ist Antlerit ein Indikator für eine ehemals hohe Schwefeldioxidkonzentration, wie es in Erfurt in den 1980er Jahren der Fall war.

Das in Kreuzgang und Kunigundenhalle auf den metallenen Grabplatten nachgewiesene

⁹SCOTT (2002) S. 82f.

Kaliumnitrat (KNO_3) ist vor allem auf die ehemalige Nutzung des Gebäudes als Stall im Jahre 1813 zurückzuführen. Wie bereits in BELLENDORF (2003) gezeigt, weisen die Wände heute noch bis zu 20000 mg/kg NO_3^- auf.

In einigen Korrosionsprodukten wurde zusätzlich Anglesit (PbSO_4) gefunden. In diesen Proben hat sich das in der Kupfermatrix unlösliche und daher als kolloidale Partikel vorliegende Blei mit dem angebotenen Schwefel zu Blei(II)-sulfat umgewandelt.

Überraschend ist das völlige Fehlen von Kupferchloriden in den Korrosionsprodukten des Erfurter Kreuzgangs und der Kunigundenhalle. An mehreren Objekten an diesem Aufstellungsort ist eine zum Teil massive Lochkorrosion festgestellt worden. Initiator dieser Korrosionsart ist aber in der Regel immer Chlorid (Abschnitt 6.2.8).

Untersuchungen mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Gefügeanalyse der Grabplatten von Eoban Ziegler Anhand einer Probe vom Grundmaterial der Grabplatten von Eoban Ziegler konnte exemplarisch das Gefüge dieses Objektes im Licht- und Rasterelektronenmikroskop analysiert werden. Das Gefüge (Abbildung 17.186 auf Seite 293) zeigt eindrücklich, dass die metallenen Auflagen nach dem Guss noch nachbearbeitet worden sein müssen. So liegt kein dendritisches Gefüge vor, wie man es direkt nach dem Guss an einer Kupferlegierung erwarten würde, sondern ein rekristallisiertes, was bedeutet, dass das Gussobjekt noch einmal einer Wärmebehandlung ausgesetzt worden sein muss. Diesen Prozess nennt man auch *Anlassen*. Anhand der Zwillinge und der Kraftlinien in den Körnern (Abbildung 17.186) lässt sich weiterhin erkennen, dass die Grabplatte nach dem Anlassen entweder warmverformt worden ist, oder aber, dass eine Kaltverformung mit anschließender Wärmebehandlung stattgefunden hat. Bei einer reinen Nachbearbeitung ohne zusätzlicher Temperaturzufuhr würde kein so homogenes Gefüge vorliegen, wie es hier zu beobachten ist. Vielmehr wäre der Großteil der Körner in einer Vorzugsrichtung deformiert.

An Abbildung 17.187 werden die einzelnen Bestandteile des Gefüges deutlich. Demnach besteht der Großteil der Grabplatte aus einer homogenen, gleichmäßig verteilten Phase, die nach den Ergebnissen der REM-EDS-Analysen (Analysestelle 2 in Abbildung 17.188 und Tabelle 17.18) vor allem aus ca. 72 % Kupfer und ca. 10 % Zinn besteht. Zwischen den Körnern dieser Phase finden sich immer wieder kleine Bereiche, die in der Regel eine schmale, längliche Geometrie aufweisen. Hierbei handelt es sich um eine zweite Phase mit einer abweichenden Zusammensetzung. Die REM-EDS-Untersuchungen weisen in diesen Bereichen eine Konzentrationsverteilung von ca. 56 % Kupfer und 23 % Zinn nach. Diese Phase ist beim Abkühlen als letzte auskristallisiert und hat die wenig übrig gebliebenen Bereiche zwischen der dominierenden Phase ausgefüllt, was durch die Geometrie gut belegt ist. Anhand des ternären Phasendiagramms Kupfer-Zinn-Zink in Abbildung 17.189 wird deutlich, dass bei der vorliegenden Zusammensetzung der Grabplatte mit 79,41 % Cu, 6,27 % Sn und 2,10 % Zn (Tabelle 17.9) der dominierende Bereich die α -Phase ist und es sich bei der mit dem nur geringen Anteil um eine δ -Phase handelt. Das Blei, welches in der Kupfermatrix fast völlig unlöslich ist, kann man in den Abbildungen 17.186 und 17.187 als annähernd kolloidale Löcher erkennen. Es hat sich bei der Probenpräparation offenbar aus der Matrix gelöst. In den REM-Analysen konnten in den Hohlräumen allerdings noch Reste von Blei detektiert werden (Analysepunkt 3 in Abbildung 17.188 und Tabelle 17.18).

Korrosionsprodukte der Grabplatten von Eoban Ziegler Von den Korrosionsprodukten X1-EfDoKgS01 und X1-EfDoKgS05 sowie von einem Stück der Grabplatten von Eoban Ziegler (EfDoKhS02), welches sowohl Grundmaterial, als auch Korrosionsprodukte enthält, wurden im Rasterelektronenmikroskop Elementverteilungsbilder erstellt (17.190 bis 17.192). Alle Abbildungen sind so ausgerichtet, dass die Bildoberseite die ehemalige Oberfläche darstellt, die Unterseite also ursprünglich im Kontakt zum Objekt stand. Elemente, die in den Bildern nicht dargestellt sind, hatten in dem untersuchten Bereich keine signifikante Verteilung.

Das Elementverteilungsbild 17.190 zeigt das Grundmaterial der Grabplatte von Eoban Ziegler (EfDoKhS02) und darauf in situ die entstandenen Korrosionsprodukte. Wie die Verteilung des Kohlenstoffs deutlich macht, ist die Korrosionsschicht im oberen Drittel aufgebrochen und die entstandene Lücke wurde beim Einbetten mit kohlenstoffhaltigem Material ausgefüllt. Im Lichtmikroskop ist deutlich der Unterschied zwischen dem gelblich-goldenen leuchtenden Grundmaterial und den roten und grünen Korrosionsprodukten erkennbar. Die Geometrie des Grenzverlaufs des Grundmaterials legt nahe, dass einige Bereiche beim Korrosionsprozess als Anode wirkten und andere als Kathode. Erstere sind die weit in die Korrosionsschicht hineinreichenden Inseln an Matrixmaterial, letztere die so genannten „Wannen“, in denen bevorzugt Material umgewandelt und aufgelöst wurde. Es kam an der Oberfläche also zur Bildung von lokalen Korrosionselementen und somit zur elektrochemischen Korrosion. Neben dem geschlossenen Grundmaterial im unteren Drittel finden sich auch noch einzelne, hell leuchtende Fragmente in der Korrosionsschicht. Diese sind Reste des ehemals bis zu diesen Stellen reichenden Grundmaterials – ein Beweis dafür, dass die Korrosion ins Material hineingewandert ist.

Unterstützt wird diese These durch die Verteilung des Bleis, welches sowohl in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme – aufgrund seiner hohen Dichte hell leuchtend – als auch im Verteilungsbild deutlich erkennbar ist. Blei ist in der Kupfermatrix in größeren Mengen unlöslich und liegt dort als kolloidale Partikel vor. Da Blei nicht an die Oberfläche von Kupferlegierungen diffundiert, blieb es beim fortschreitenden Korrosionsprozess an der ehemaligen Stelle der Grundmatrix, während das umgebende Material umgewandelt wird. Im vorliegenden Fall würde das bedeuten, dass die ganze Fläche der Korrosionsprodukte ehemals die Grundmatrix der Kupferlegierung gewesen ist, da auch in oberflächennahen Zonen noch Blei vorhanden ist. Die ehemalige Oberfläche dürfte somit in etwa im Bereich der heutigen Korrosionsoberfläche gelegen haben.

Die Konzentration von Kupfer ist in der Matrix höher als in den Korrosionsschichten. Deutlich ist im Elementverteilungsbild die Grenze zwischen den beiden Bereichen sichtbar. Die Verteilung des Kupfers in der Korrosionsschicht ist homogen, sieht man einmal von den Bleipartien ab. In den Korrosionsprodukten ist die Schwefelkonzentration, wie nach den XRD-Ergebnissen erwartet, deutlich höher als im Grundmaterial; die höchsten Konzentrationen korrelieren mit Blei. Eine Trennung zwischen Blei und Schwefel in REM-EDS-Elementverteilungsbildern ist aber aufgrund der direkt nebeneinander liegenden Identifikationsmaxima dieser beiden Elemente systembedingt nicht uneingeschränkt möglich. Eine unkritische Diskussion der Verteilungsbilder würde daher den Schluss nahe legen, dass das Blei im vorliegenden Fall auch in der Grundmatrix niemals rein vorliegt, sondern immer in Kombination mit Schwefel auftritt. In der Matrix muss es sich aber um reines Blei handeln, da der Schwefel keine Möglichkeit hat in das Grundmaterial einzudringen und sich somit

auch nicht mit diesem verbinden kann. Beim Blei in der Korrosionsschicht ist es hingegen durchaus möglich, dass sich hier, wie die XRD-Ergebnisse auch belegen, Blei(II)-sulfat, also Anglesit, gebildet hat.

Zink ist primär in der Matrix und nur wenig in den Korrosionsprodukten vertreten. Genau anders herum verhält sich die Verteilung von Zinn. Obwohl in keinem der Korrosionsprodukte bei der XRD-Analyse nachgewiesen, scheint nach den Verteilungsbildern die Konzentration dieses Elements dort höher. Es ist in der Korrosionszone inhomogen verteilt. Es findet sich zum einen direkt über der Matrix und zum anderen direkt unterhalb der Probenoberfläche. In dem schichtartig aufgebauten Bereich dazwischen ist die Zinnkonzentration gering. Dass sich Zinn direkt auf der Matrix ansammelt wurde nach den Beschreibungen in Kapitel 6.5.4 bereits erwartet. Das schwer lösliche $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnte mittels XRD allerdings nicht nachgewiesen werden. Entweder hat sich dieses Produkt bei den vorliegenden Umweltbedingungen nicht in ausreichender Menge bilden können und konnte daher keine korrosionshemmende Schutzwirkung nach sich gezogen haben oder es ist so kleinteilig gefüllt, dass es röntgenamorph wirkt.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS01 in Abbildung 17.191 zeigt, dass sich der gewählte Ausschnitt der Korrosionsprodukte in drei Bereiche unterteilen lässt. Da wäre zum einen der in der REM-Aufnahme hell erscheinende Teil in der unteren Bildhälfte, im Folgenden als Bereich I bezeichnet. Dieser erscheint im Lichtmikroskop gelblich-braun. Darüber befindet sich ein etwas über zehn Mikrometer dickes kompaktes Paket (Bereich II), welches von der darunter liegenden Schicht I durch eine im REM dunkel erscheinende Linie deutlich abgegrenzt ist. Auf dieser Zone befindet sich ein Gebiet, welches durch eine starke horizontale Schichtung charakterisiert ist (Bereich III).

Die Verteilung des Elementes Kupfer zeigt an, dass dessen mittlere Konzentration im Bereich I höher ist als in Zone III und diese höher ist als im Bereich II. An den hellen Stellen im unteren Teil des Kupferverteilungsbildes ist stattdessen das Element Blei zu finden. Die Schwefelverteilung im restlichen Bereich I ist verschwindend gering und in II und III nahezu gleich groß. Sowohl Chlor als auch Zinn ist nur in der ersten Zone in nennenswerten Konzentrationen zu finden. Zink wurde vor allem im Bereich II detektiert. In den Zonen darüber und darunter ist es nur gering vertreten. Eisen hat sich bevorzugt an der Grenze von Bereich I zu II und an der von II zu III gesammelt. In den Zonen selber ist die Konzentration nur gering. In dem Bild vom Schwefel ist deutlich die Grenze zwischen I und II zu erkennen. Bei den anderen Elementen, mit Ausnahme des Sauerstoffs, hingegen nicht.

Um die Schichtung in der Zone III besser charakterisieren zu können, wurde am Schliff X1-EfDoKgS05 ein Elementverteilungsbild mit einer höheren Vergrößerung aus einem solchen Bereich erstellt (Abbildung 17.192). In der Darstellung 17.193 ist ein REM-Übersichtsbild der Korrosionsschicht von X1-EfDoKgS05 abgebildet. In diesem werden die unterschiedlichen horizontalen Schichten durch ihre divergenten Helligkeitsstufen sichtbar.

Die Elemente Blei, Zinn, Eisen und Nickel sind im gewählten Ausschnitt homogen auf niedrigem Niveau verteilt. Ein Vergleich des REM-Bildes mit der Zinkverteilung zeigt, dass dieses vor allem in den dunkel erscheinenden Bereichen auftritt. In den helleren Zonen ist die Konzentration hingegen gering. Kupfer weist eine inhomogene Verteilung auf. Offenbar gibt es Phasen mit höheren und niedrigeren Konzentrationen. Besonders hoch ist der Kupferanteil in den im REM-Bild hell erscheinenden Bereichen. Interessanterweise ist an genau

diesen Stellen auch die Konzentration des Schwefels höher, wie man beispielsweise an den beiden hellen, horizontal verlaufenden Linien rechts oben gut erkennen kann. Dies legt die These nahe, dass diese hellen Bereiche zu Zeiten mit höheren Schwefelkonzentrationen entstanden sind und die dunklen Zonen dementsprechend in schwefelärmeren. Vergleicht man hierzu noch einmal den Verlauf der SO_2 -Konzentration in Erfurt in Abbildung 17.160 (Seite 278), so kommt man zu der Erkenntnis, dass die hellen Bereiche wohl Produkte der schwefelreichen Wintermonate sind und die dunklen der schwefelärmeren Sommermonate.

Nach den Querschliffbildern, den Verteilungsbildern und den XRD-Ergebnissen besteht die Schicht I vor allem aus Cuprit und Anglesit. Dieser Bereich I hat sich als natürliche Reaktion der Legierung auf den angebotenen Sauerstoff aus der Atmosphäre gebildet. Wie man an den bleihaltigen Bereichen erkennen kann, ist das Cuprit durch Umwandlung der oberflächennahen Schicht entstanden. Diese Schicht ist also ins Material hineingewandert. Die ehemalige Oberfläche dürfte deshalb den oberen Rand der Cupritschicht markieren.

Vor allem das Vorhandensein von Zink im Bereich II in Kombination mit Schwefel, Sauerstoff und Kupfer beweisen, dass dieser Bereich vor allem aus Ktenasit besteht, vermutlich mit einem Anteil an Antlerit. Kupfer- und Zinkionen sind durch den Korrosionsprozess aus der Gefügematrix gelöst worden und durch Diffusionsprozesse an die Oberfläche gewandert. Dort hat sich schichtartig, je nach Menge des angebotenen Schwefeldioxids, zusammen mit Hydroxidionen und Wasser, entweder Ktenasit, gemäß Gleichung 14.5, oder Antlerit, nach Gleichung 14.3, gebildet.

Der dritte Bereich besteht ebenfalls vor allem aus Antlerit und Ktenasit, wobei der Anteil von Antlerit deutlich höher ausfällt. Da die Korrosionsprodukte zu unterschiedlichen Jahreszeiten mit schwankenden Schwefeldioxidgehalten aufgewachsen sind – in denen sich dann Produkte mit divergenten SO_2 -gehalten gebildet haben – entstand so der schichtartige Aufbau von Bereich II und III.

Funktion des Chlorids für die Korrosion in Kreuzgang und Kunigundenhalle in Erfurt

Die Lochkorrosionsschäden an den Grabplatten von Hermann Schindeleyb (EfDoKhN01), Eoban(us) Ziegler (EfDoKhS02) und weiteren Objekten aus dem Kreuzgang und der Kunigundenhalle in Erfurt legen die Vermutung nahe, dass auch Chloride einen entscheidenden Einfluss für den Zustand der Platten gehabt haben müssen. Diese haben aber im Gegensatz zu Bamberg, Rothenburg ob der Tauber oder Coburg nicht zur Bildung von chloridhaltigen Phasen (Atacamit, Paratacamit) geführt. In den XRD-Untersuchungen der Korrosionsprodukte des Kreuzgangs und der Kunigundenhalle in Erfurt wurden keinerlei chloridhaltige Verbindungen nachgewiesen; Ursache hierfür dürfte die hohe Konzentration von SO_2 gewesen sein. Das durch den Korrosionsprozess aus der Matrix gelöste chalkophile Kupfer hat sich anstelle von Chlorid mit Schwefel verbunden. Dies ist auf die unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der Kupfersulfate und der Kupferchloride zurückzuführen. Liegen in einer wässrigen Lösung (Sorbatfilm) sowohl Cl^- als auch S^{2-} vor und tritt hierzu ein durch den Korrosionsprozess freigesetztes Cu^+ oder Cu^{2+} , so wird sich bevorzugt das Salz bilden, dessen Löslichkeitsprodukt höher ist. Dies bedeutet, dass bereits bei geringerer Kupferkonzentration in der wässrigen Lösung die Salzbildung initiiert wird¹⁰. Das Löslichkeitsprodukt der basischen Kupfersulfate ist offenbar deutlich höher als das der basischen Kupfer-

¹⁰MORTIMER (1987) S. 297f.

chloride. Aus diesem Grund konnte weder Atacamit noch Paratacamit entstehen, obwohl Chloridionen auf den Metalloberflächen anwesend waren, wie sie beispielsweise auf der Grabplatte von Eoban(us) Ziegler in BELLENDORF (2003) S. 56 nachgewiesen wurden.

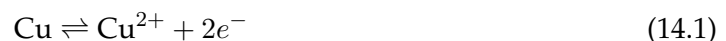
Die Ursache der Chloridbelastung könnte zum einen auf eine mögliche Salzstreuung zurückzuführen sein, was aber aufgrund der überdachten Situation und dem Fehlen von frei bewitterten Gehwegen in unmittelbarer Nähe zu dem Aufstellungsort als sehr unwahrscheinlich gilt, zum anderen auf die beiden ehemals in Domnähe gelegenen Firmen Optima und Funkwerk, die mit ihren Galvanobädern Chlorid in nicht unerheblichen Maße emittierten.

In jedem Fall adsorbierte das Chlorid auf der Oberfläche der Grabplatten, ist durch die Korrosionsschicht hindurchdiffundiert, hat sodann die schützende Oxidschicht angegriffen und eine Repassivierung der Deckschicht verhindert, was zu einer lokalen Lochkorrosion des Grundmaterials geführt hat. Die korrodierten Stellen sind auch nach der Restaurierung noch als kleine runde Löcher im Metall zu erkennen.

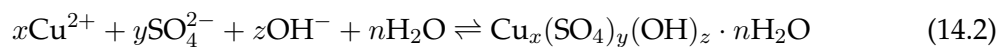
14.7 Formulierung des Korrosionsprozesses anhand der Grabplatte von Eoban Ziegler

Der Korrosionsmechanismus der Grabplatte von Eoban Ziegler entspricht weitgehend dem bereits in MACH (2001) S. 153 formulierten: Durch Inhomogenitäten im Metall bilden sich Bereiche in denen bevorzugt Elektronen abgegeben werden (Anode) und solche, die bevorzugt Elektronen aufnehmen (Kathode). Es kommt zur elektrochemischen Korrosion.

An der Kathode werden hierbei gemäß Gleichung 6.4 von Seite 67 aus Wasser und Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen Hydroxidionen gebildet. Die anodische Partnerreaktion dazu lautet:

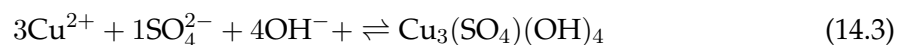


Durch die Abgabe von Elektronen wird Kupfer lokal aus der Matrix ausgelöst und verbindet sich zusammen mit den erzeugten Hydroxidionen, Wasser und dem Schwefeldioxid aus der Atmosphäre. Der Prozess kann daher generell folgendermaßen definiert werden:



mit $2x = 2y + z$.

Im Fall des Antlerit lautet die chemische Gleichung dann:

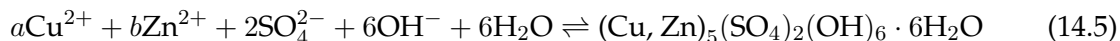


Neben der anodischen Reaktion 14.1 muss bei der Grabplatte von Eoban Ziegler auch noch in geringem Maße die Reaktion



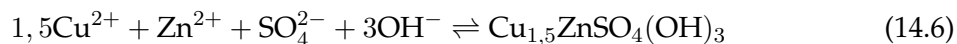
als anodische Teilreaktion abgelaufen sein, da neben Antlerit auch vermehrt das basische Kupfer-Zinksulfat Ktenasit bei den XRD-Analysen der Korrosionsprodukte detektiert wurden.

Die Bildungsreaktion für Ktenasit würde dann lauten:



mit $a + b = 5$.

In der Probe X1-EfDoKgS05 hat sich weiterhin Kupferzinksulfathydrat gebildet, dessen Bildungsreaktion hier wie folgt postuliert wird



Korreliert man die Konzentration von Zink aus den AAS-Ergebnissen mit den Legierungen der Grabplatten und dem Gehalt von Ktenasit und Kupferzinksulfathydrat in den XRD-Untersuchungen der Korrosionsprodukte, so kann man einen gewissen Zusammenhang zwischen den beiden Faktoren erkennen (Abbildung 17.194). Bei der Interpretation der genannten Grafik darf man aber nicht vergessen, dass zum einen die AAS-Ergebnisse immer nur einen kleinen Ausschnitt aus dem tatsächlichen Gefüge des beprobten Objektes wiedergeben und somit lokale Inhomogenitäten nicht erfasst werden, und zum anderen, dass die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen nur eine semiquantitative Aussagekraft besitzen. Dennoch macht die Grafik deutlich, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Zinkkonzentration in der Legierung und der Bildung von Ktenasit und Kupferzinksulfathydrat besteht. Je höher der Anteil an Zinkatomen im Legierungsverband ist, desto wahrscheinlicher ist die Bildung von Kupferzinkphasen, da die anodische Teilreaktion 14.4 vermehrt stattfinden kann.

14.8 Der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Korrosionsbeständigkeit

Metallobjekte, die einer hohen relativen Luftfeuchte und einer hohen Schadstoffkonzentration ausgesetzt sind, korrodieren nicht alle im gleichen Ausmaß. Zur Verdeutlichung soll im Folgenden der Zustand und die Aufstellungshistorie von vier metallenen Grabplatten aus der Kunigundenhalle in Erfurt ausführlich beschrieben werden¹¹. Während der Zustand der Platten für Hermann Schindeleyb und Eoban(us) Ziegler vor der Restaurierung nur als de-saströs zu benennen war, war der der Grabplatte von Hunold von Plettenberg als schlecht, der von Johannes von Heringen hingegen als gut zu bezeichnen.

14.8.1 Die Grabplatte des Hermann Schindeleyb († 1427)

Zum Status quo der metallenen Grabplatte

Die Grabplatte Schindeleybs (EfDoKhN01) ist um die Jahrhundertwende 1899/1900 aus dem Chorhals des Doms entfernt und in senkrechter Position an der Nordwand der Kunigundenhalle, der südöstlichen Ecke des Kreuzgangs, wieder aufgestellt worden. Im Gegensatz zu dem ursprünglichen Standort, der einem geschlossenen Innenraum gleichkommt, ist die gewölbte Halle unmittelbar an den nicht verglasten Kreuzgang angegliedert und

¹¹Die folgende Diskussion wurde bereits in BELLENDORF und DREWELLO (2005) veröffentlicht.

zeichnet sich durch eine grundsätzlich offene Raumkonzeption mit einem vielbegangenen Eingang in der Ostseite aus. Die Lageveränderung hatte keine Auswirkungen auf das Trägermaterial, den Buntsandstein – der qualitativ voll gestaltete Metallbesatz, der eigentliche Vermittler der geistigen Botschaft, ist jedoch ernsthaft in Mitleidenschaft gezogen worden. Hinweise auf einen außergewöhnlich raschen Zersetzungsprozess liefert die von CREENY (1884) erstellte Abriebpause aus dem Jahr 1884, die als druckgrafische Reproduktion des angetroffenen Zustandes vorliegt (Abbildung 17.35). Die Anfertigung einer derartig exakten Pause ist aber nur bei einer Metalloberfläche denkbar, die weitgehend frei von störenden Korrosionsprodukten gewesen sein muss. Während der von Creeny erwähnte Verschleiß der oberen Tafelabschnitte und des Schriftbandes schlüssig als Langzeitfolge einer ca. 470 Jahre währenden „Nutzung“ der Grabplatte als Teil des Fußbodens gedeutet werden kann, ist der massive Materialabbau in der Zeit nach 1900 nicht mit trivialen Ursache-Wirkungs-Beziehungen zu erklären. Dass die für die Beschleunigung der Metallkorrosion verantwortlichen Faktoren zudem erst in den Jahren nach 1930 ihre ganze Wirksamkeit entfaltet haben müssen, dafür spricht eine zeitgenössische Photographie, auf der die Oberflächentopografie und die Gravur mit der Darstellung des Geistlichen noch mühelos abgelesen werden können. Der Vergleich der Abriebpause von 1884 (Abbildung 17.35) mit der Aufnahme um 1930 (Abbildung 17.36) und dem Zustand vor der Restaurierung 2005 (Abbildung 17.37) offenbart in aller Drastik die Dynamik des Korrosionsprozesses und dokumentiert den raschen Verfall der Metallegierung aus dem 15. Jahrhundert. Ein typisches Merkmal der Bildtafel ist der eklatante Unterschied der Korrosionsraten ihrer Einzelteile. Aus technischen Gründen setzte man die Metallplatte aus fünf querrrechteckigen, miteinander vernieteten Stücken zusammen, deren Trennungslinien vor der Restaurierung anhand der divergierenden Schadensphänomene selbst dem flüchtigen Beschauer sofort ins Auge fiel. Jede Einzelplatte verfügte über einen individuellen Rückwitterungsgrad. So wurde die Erscheinung der obersten Metalltafel (Tafel 1) von dem Vorherrschen grüner Korrosionsprodukte und Pustelbildung bestimmt, was die durch Abrieb an sich schon schlecht lesbare Gravur zusätzlich verwischte. Das differenzierte Verwitterungsbild zeigte sich auch am Beispiel des im Zentrum der Platte eingesetzten Passstücks mit der Darstellung des Herzens Schineleybs, das aufgrund des Korrosionsverhaltens der rautenförmig angeordneten, eisenhaltigen Nieten ungebührlich stark hervortrat. Auf der sich anschließenden Metalltafel (Tafel 2) hatten sich durch einen anders verlaufenden Korrosionsprozess spröde schwarze Pocken gebildet. An Stellen, an denen diese abgefallen waren, traten grüne Korrosionsbeläge in einer von Narben durchsetzten Oberfläche zu Tage, die zunehmend von Lochkorrosion dominiert wurde. Da das pockennarbige Schadensphänomen bevorzugt in der Objektmitte auftrat, ist die dort konzentrierte Zeichnung durch den in das Metall reichenden Materialabbau bis zur Unleserlichkeit dezimiert worden. Optisch wiesen die Korrosionsphänomene von Tafel 2 und der sich anschließenden dritten Metallplatte (Tafel 3) durchaus Parallelen auf. Im Unterschied zu Tafel 2 herrschten flächenhafte, dunkel verfärbte Krusten vor, die teilweise abgefallen waren und eine grün korrodierte Oberfläche hinterlassen hatten. Glücklicherweise war die Gravur aufgrund der dickeren Linienstärke noch gut zu verfolgen. Beiden Tafeln gemeinsam war der weitaus fortgeschrittenere Korrosionsgrad der rechten (östlichen) Bildhälfte, der mit hoher Wahrscheinlichkeit in Zusammenhang mit den mikroklimatischen Bedingungen stand (Durchgang zum nördlichen Kreuzgang) und der individuellen Korrosion der Einzelplatten überlagert war. An beiden Langseiten der hochgradig geschädigten vierten

Tabelle 14.2: Legierungszusammensetzung ausgewählter Grabplatten aus der Kunigundenhalle in Erfurt.

Name	Jahr	Probenbez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01a	73,93	2,22	11,00	11,58	0,34	0,12	0,21	0,07	0,34
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01b	71,23	8,25	9,05	10,04	0,20	0,13	0,13	<0,05	0,97
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01c	72,89	4,99	9,79	10,82	0,09	0,13	0,13	<0,05	1,16
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01d	72,81	2,72	12,38	10,93	0,33	0,12	0,20	<0,05	0,50
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01e	78,28	2,28	4,69	10,56	1,53	0,77	0,19	0,07	1,63
Schindeleyb, Hermann	1427	EfDoKhN01f	75,54	3,37	10,70	8,15	1,01	0,31	0,14	0,09	0,68
Plettenberg, Hunold von	1475	EfDoKhN02a	72,78	2,89	0,79	22,00	0,44	0,38	0,21	0,13	0,35
Plettenberg, Hunold von	1475	EfDoKhN02b	80,95	1,03	1,02	15,03	1,07	0,40	0,17	<0,05	0,31
Heringen, Johannes von	1505	EfDoKhS01a	81,09	1,17	3,09	12,61	1,58	0,29	0,05	0,13	<0,1
Heringen, Johannes von	1505	EfDoKhS01b	81,82	0,99	2,17	13,72	0,84	0,19	0,07	0,20	<0,1
Heringen, Johannes von	1505	EfDoKhS01c	80,07	0,83	3,03	13,15	2,37	0,27	0,04	0,10	0,14
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02a	73,43	5,39	11,25	8,02	0,39	0,33	0,13	0,58	0,46
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02b	78,20	5,13	8,74	5,66	0,98	0,37	0,12	0,41	0,38
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02c	73,90	8,57	14,27	1,57	0,09	0,32	0,15	0,66	0,48
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02d	72,36	9,06	15,69	1,21	0,11	0,32	0,14	0,61	0,50
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02e	77,42	4,73	9,87	6,10	0,39	0,31	0,12	0,57	0,45
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02f	79,41	6,27	10,54	2,10	0,30	0,33	0,12	0,50	0,42
Ziegler, Eoban(us)	1560	EfDoKhS02g	79,93	6,37	8,71	2,82	0,37	0,45	0,12	0,52	0,65

Tafel war jeweils eine Doppelreihe korrodierter Metallstifte heraus präpariert. Diese Stifte markierten aufgrund ihres im Vergleich zum Grundmaterial beschleunigten Korrosionsverhaltens nicht nur überdeutlich die Fügegrenzen zwischen den Einzelplatten – sie waren auch gleichzeitig ein Befund für die ursprüngliche Fügekonstruktion. Demnach wurden je zwei Bildtafeln mithilfe einer rückseitig angebrachten dritten Metallplatte verbunden und das Bildfeld als Ganzes in den vorbereiteten, am Ort des Bildfeldes ausgesparten Stein eingelassen. Vergewärtigt man sich das optische Erscheinungsbild der Einzelplatten, fällt auf, dass die Tafeln 1 und 4 große Ähnlichkeiten hinsichtlich ihrer Korrosionsprodukte und des Korrosionsgrades aufwiesen, der von dem der Tafeln 2 und 3 deutlich verschieden war und eine beständigere Metalllegierung anzeigte. Auffallend war weiterhin der krasse Unterschied der Tafeln 1 bis 4 zu der untersten Metallplatte, die sich trotz ihrer Exposition in unmittelbarer Fußbodennähe durch einen erstaunlich guten Erhaltungszustand auszeichnete und weder von Krusten, Pocken oder Lochkorrosion geprägt war. Einzig weiße Effloreszenzen (Chloride, Sulfate, Nitrate) trübten den guten Eindruck.

Zur Interpretation des Zersetzungsprozesses

Da die Einzelstücke der Grabplatte seit 1900 den gleichen Aufstellungsbedingungen ausgesetzt waren, scheiden expositions- und nutzungsbedingte Unterschiede für die Interpretation des Korrosionsbilds ebenso aus wie unterschiedliche Umwelteinflüsse. Die Ursachen sind wohl in der Materialzusammensetzung der im frühen 15. Jahrhundert erschmolzenen Legierungen begründet. Zur Untermauerung dieser Hypothese wurden die metallischen Komponenten der Einzelfaßeln systematisch charakterisiert (Tabelle 14.2). Demnach handelt es sich zwar durchweg um Kupfer-Zink-Legierungen, allerdings schwankt die Summe der metallischen Hauptkomponenten der Einzelplatten zwischen 81 und 89 %, wobei die Differenzen auf dem variablen Kupferanteil beruhen, da der Zinkgehalt mit etwa 11 % nahezu konstant bleibt. Für das Verständnis des Korrosionsprozesses sind die Zinnkonzentrationen

(Sn; 2,2 % bis 8,3 %) und der hohe Bleigehalt (Pb; 4,7 bis 12,4 %) von Bedeutung. Den Analyseergebnissen zufolge muss jede Tafel aus einem individuellen Schmelzprozess mit wechselnden Rohstoffen (bzw. Ausgangsmaterialien) hervorgegangen sein. Das Spektrum der nachgewiesenen Schlüsselmetalle – Kupfer, Zink, Zinn und Blei – und das Spektrum an Spurenelementen kann als ein Hinweis auf wenig kontrollierte Arbeitsbedingungen und das Einschmelzen von Altmetallen gewertet werden. Eine Herstellung der Tafeln in einer Rotgießerwerkstatt, die sich vorwiegend mit dem Guss von Glockenbronzen und weniger mit der Erzeugung von Messingprodukten beschäftigte, scheint wahrscheinlich. Die Inhomogenität der Legierungen und die Bandbreite der zusammengeschmolzenen Metalle ist der Qualität des Gusses und seiner chemischen Stabilität nicht eben förderlich. So neigen Platten mit Zinngehalten von 5 % und mehr zu pockennarbiger Korrosion (dies betrifft die Tafeln 2 und 3), während zunehmende Bleigehalte bei abnehmendem Zinnanteil Flächenkorrosion und die Formierung grüner Korrosionsprodukte begünstigt (Tafeln 1 und 4). Ist dagegen der Zinn- und Bleianteil gering und der Kupfer/Zink-Gehalt hoch, nimmt die Verwitterungsbeständigkeit der Legierung deutlich zu (Tafel 5). Analysiert man die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte und versucht über die sekundär gebildeten Metallsalze den Ursachen der Zersetzung auf die Spur zu kommen, ist das Monopol von Metallsulfaten in den Belägen der Schlüssel für die Erklärung des Korrosionsprozesses (Tabelle 17.17): Nachweisbar waren fast nur sogenannte basische Kupfersulfate wie Antlerit, Brochantit, Kupfersulfathydroxidhydrat und das Kupfer-Zink-Sulfat Ktenasit. Eine mögliche Erklärung für das Vorherrschen dieses Gemischs an komplexen Salzen ist die langjährige Bewitterung mit sauren Schadgasen, von denen dem Schwefeldioxid (SO_2) eine besondere Bedeutung zukommt. Nur ein überproportional hoher SO_2 -Gehalt kann die Dominanz der sulfathaltigen Metallsalze erklären. Und dass die Umgebungsluft zeitweise extrem mit SO_2 angereichert gewesen sein muss, kann aus der Bildung der schwefelreichen Phasen Kupfersulfathydroxidhydrat und Antlerit und einer vergleichsweise geringen Bildungsrate des schwefelärmeren Brochantit abgeleitet werden. Lichtmikroskopische Analysen von Schliffpräparaten der Korrosionszone vermitteln einen lebhaften Eindruck des Ablaufens der Materialumsetzung (Abbildung 17.195 auf Seite 301). So war das Metall von einer bis zu 15 Mikrometer dicken, roten Schicht aus Kupferoxid überzogen (Cu_2O) – der natürlichen Patina von Kupferlegierungen in einer sauerstoffhaltigen Umgebung. Auf dieser befand sich ein unterschiedlich dicker, grüner Belag, in dem Kupfer, Schwefel, Sauerstoff und etwas Zink angereichert war. Diese Schicht repräsentierte das röntgenographisch bestimmte Konglomerat der basischen Kupfersulfate. Der ausgesprochen aggressive Charakter des Belags wurde an der Unterwanderung der oxidischen Schutzschicht deutlich. Die grüne Schicht wurde von einer bis zu 200 Mikrometer dicken, laminar geschichteten Zone überdeckt, welche sich aus einer Vielzahl von hellen und dunklen Ablagerungshorizonten aufbaute. Die wechselnden Schichten waren Depositionen gleichzusetzen, die sich zeitrythmisch aus der Umgebungsluft auf der Oberfläche niedergeschlagen haben. Ein für die Metalllegierung der Schindeleybschen Tafel charakteristischer Befund war das Vorhandensein elementarer Bleiteilchen in der Korrosionszone. Sie sind ein Indiz für die eingeschränkte Löslichkeit von Blei in der Schmelze und zeigen die Entmischung metallischer Phasen an. Der schwefelsaure Angriff hatte nur sehr geringe Auswirkungen auf das Blei, das an seinem ursprünglichen Platz verblieb, während die es umgebene Matrix in sulfatreiche Metallsalze umgewandelt wurde.

14.8.2 Die Grabplatte des Eoban(us) Ziegler († 1560)

Wie schon die Grabplatten für Hermann Schindeleyb, so wurde auch das Werk für Eoban(us) Ziegler (EfDoKhS02) um 1900 in die Kunigundenhalle im Südostbereich des Kreuzganges verbracht und dort neben der Grabplatte des Johannes von Heringen aufgerichtet. Die Oberfläche ist durch Begehen an ihrem ursprünglichen Standort im Chorbereich des Doms stark abgenutzt. Der Zustand vor der Restaurierung war geprägt von zusammenhängenden Flächen krustenartig verbackener Korrosionsprodukte und einem pockennarbigem Schadensbild. An Stellen, an denen die Krusten und Verwerfungen abgeplatzt waren, wurde eine grünliche Oberfläche mit kleinen runden Löchern sichtbar, die der sinnfällige Ausdruck für einen lokalen Angriff durch Lochkorrosion sind. Die Ursache des Materialabbaus liegt im Herstellungsprozess und dem Zinngehalt der einzelnen Tafeln begründet (Tabelle 14.2). Dabei findet die schriftliche Überlieferung ihre Bestätigung in der Analyse der Legierung, die ohne Zweifel auf eine Herstellung in einer Glockengießwerkstatt schließen lässt. Das Metall lässt sich weder eindeutig als Messing noch als Bronze klassifizieren. So liegen die Zinngehalte zwischen 4,7 % bis 8,6 % und erreichen einen für Kupferlegierungen kritischen Bereich. Der Metallanteil der Schlüsselkomponenten Kupfer und Zinn summiert sich dagegen auf (relativ geringe) 76 bis 82 %, wobei das Zinn 8 % nicht übersteigt. Der Bleigehalt beläuft sich auf (hohe) 8 bis 14 %. Die Anfälligkeit gegenüber korrosiven Angriffen und die Bildung von Pusteln, Krusten und Lochkorrosion ist die unmittelbare Folge der schwierigen Zusammensetzung. Insbesondere der schädigende Einfluss des Zinns in dieser Metallkonstellation lässt sich am Beispiel der fünfteiligen Zieglerschen Bildtafel gut demonstrieren. So war die hochrechteckige obere Platte der rechten Bildhälfte durch abgeplatzte Krusten in weiten Bereichen unleserlich geworden. Der Zinngehalt erreicht hier mit über 8,5 % einen Maximalwert. Das in der Mitte positionierte Teilstück in der linken Bildhälfte weist hingegen den geringsten Zinngehalt auf und war dementsprechend in geringerem Umfang zurückgewittert, was sich in dem noch nicht von Oberflächenkorrosion betroffenen Bildabschnitt mit der Darstellung der rechten Hand des Geistlichen manifestierte. Trotz der Analogien in der materialtechnischen Zusammensetzung der Grabplatten von Schindeleyb und Ziegler waren dennoch signifikante Unterschiede im Korrosionsverhalten zu konstatieren, die in der Bandbreite und der Konzentration der metallischen Hauptkomponenten der gut 130 Jahre später erschmolzenen Platten begründet waren und der Zieglerschen Legierung eine größere Stabilität verliehen. Optisch lässt sich die verbesserte Witterungsbeständigkeit aus dem Schliffbild der Korrosionszone ableiten: Auf der Grenzfläche zum Metall war eine nur geringmächtige bis verschwindend geringe Schicht aus rotem Cu_2O anzutreffen (bei Schindeleyb bis 15 Mikrometer) und das Metall war unmittelbar von einem etwa fünf bis zehn Mikrometer grünen Belag überzogen (Schindeleyb: bis 30 Mikrometer), der von einer 25 bis 100 Mikrometer dicken Lage aus laminaren Ablagerungsschichten von brauner Farbe überdeckt war (Schindeleyb: bis 200 Mikrometer). Grüne Beläge hatten mit bis zu 22,5 % einen ausgesprochen hohen Zinnanteil (bei Schindeleyb dominieren Kupferphasen), während in braunen Belägen das Zinn bereits ausgewaschen und nicht mehr nachweisbar war. Festzuhalten ist die ubiquitäre Anwesenheit von Chloriden, die auf der gesamten Oberfläche nachzuweisen waren und zusammen mit den auf der Oberfläche anzutreffenden Korrosionsprodukten (Ktenasit, Kupfersulfathydroxidhydrat) einen aktiven Verwitterungsprozess anzeigten.

14.8.3 Die Grabplatte des Hunold von Plettenberg († 1475)

Auch die Grabplatte des Hunold von Plettenberg (EfDoKhN02) wurde um 1900 aus dem Dominneren in die Kunigundenhalle des Kreuzgangs verbracht und dort an der Nordwand östlich der von Hermann Schindeleyb aufgestellt. Trotz der vergleichbaren Expositions- und Veränderungsgeschichte der beiden Denkmale war der substanzielle Zustand der Metalllegierung vor der Restaurierung nicht zu vergleichen. So fanden sich auf den Applikationen der Plettenbergschen Grabplatte beispielsweise keine sich ablösenden Korrosionskrusten. Auffallend war lediglich die Formierung grüner Beläge an den Schultern und dem unteren linken sowie dem oberen rechten Evangelistensymbol. Ein arbeitstechnischer Unterschied zu der Schindeleybschen Grabplatte war die Befestigung der Figurendarstellung auf dem Steinträger, die von der Verwendung einer Vielzahl korrodierter Eisennägel zeugte und zu einer Durchlöcherung der Bildtafel führte. An der rechten Schulter und der linken unteren Randleiste hatte sich die korrodierte Befestigung abgelöst und zu einer drastischen Verformung der Metallapplikation geführt. Das Verwitterungsverhalten der Grabplatte Plettenbergs liegt in der Materialzusammensetzung begründet (Tabelle 14.2). Im Gegensatz zu dem Schindeleybschen Legierungsspektrum handelt es sich um zinkreiches Messing mit einem Gesamtgehalt an Kupfer und Zink von 94 %. Der Zinkanteil summiert sich auf außergewöhnlich hohe 22 %. Andererseits beträgt der im Hinblick auf das Korrosionsverhalten von Messinglegierungen als kritisch zu bewertende Zinngehalt etwa 3 % und liegt damit in einem ungefährlichen Bereich, was sich unmittelbar in dem vergleichsweise guten Erhaltungszustand und der relativ geringen Menge an Korrosionsprodukten niederschlug.

14.8.4 Die Grabplatte des Johannes von Heringen († 1505)

Ebenso wie die bereits besprochenen Grabplatten ist auch die des Johannes von Heringen (EfDoKhS01) um 1900 in der Kunigundenhalle des Kreuzgangs verbracht und an der Südwand gegenüber der des Hunold von Plettenberg aufgestellt worden. Es spricht für die hohe Qualität der verwendeten Metalllegierung, dass die Oberfläche der Grabplatte selbst vor der Restaurierung weitgehend frei von Korrosionsprodukten war und optisch keinerlei Schäden am Metall zu diagnostizieren waren. Der einzige offensichtliche Schaden betraf das Fehlen zweier Befestigungsnieten, die ursprünglich links unten und rechterhand des Stifterbildes angebracht waren. Das Geheimnis des außerordentlich guten Zustandes der Metallapplikationen liegt in der in hohem Maße konsistenten Zusammensetzung der Legierung, die als hochwertiges Messing klassifiziert werden kann (Tabelle 14.2). Beide Wappen und das Stifterbildnis weisen materialtechnisch nur geringe Unterschiede auf. Charakteristisch sind die Mengenverhältnisse der metallischen Hauptkomponenten Kupfer und Zink, die sich in der Summe auf 94 % addieren, wobei der Zinkanteil um 13 % pendelt. Ebenso außergewöhnlich ist der niedrige Zinngehalt mit Werten unterhalb von 1,2 % und der maximal 3 % betragende Bleigehalt. Die ausgewogene und reine Zusammensetzung unterstreicht die handwerkliche Könnerschaft der Werkstätte und vermag das völlige Fehlen von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche trotz der nachweislich vorhandenen Belastung durch saure Umweltschadstoffe in den letzten 100 Jahren zu erklären.

14.9 Zusammenfassung und Diskussion der Korrosion metallener Grabplatten

Die metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen weisen einen unterschiedlichen Korrosionsgrad auf. Entscheidend für die Art der Korrosion ist dabei die relative Luftfeuchte des Aufstellungsortes, in Kombination mit den angebotenen Schadgasen oder Salzen. Objekte an Orten die lediglich eine hohe relative Luftfeuchte besitzen, wie die Grabplatten im Kreuzgang zu Langenzenn, sind weitgehend vor Korrosion geschützt. Kommen allerdings Salze oder Schadgase hinzu, wie im Fall des Kreuzgangs oder der Kunigundenhalle in Erfurt, so sind stark korrodierte Oberflächen zu beobachten. Die Art der sich dabei bildenden Phasen ist stark von dem jeweiligen Angebot abhängig.

In Erfurt, wo vor allem in den Wintermonaten über Jahrzehnte hinweg eine immense Schwefeldioxidkonzentration vorherrschte, sind bevorzugt schwefelreiche Verbindungen formiert worden. Offenbar erfolgte die Korrosionsbildung hier in unterschiedlichen Phasen. Ähnlich wie die Jahresringe bei Bäumen sind in den Korrosionsprodukten unterschiedliche Schichten mit divergenten Schwefelgehalten nachgewiesen. Die schwefelreichen sind demnach Produkte der Wintermonate, die schwefelarmen der Sommermonate.

Der Vergleich von vier Grabplatten aus der Kunigundenhalle in Erfurt, die alle identischen Umgebungsparametern (Aufstellung, Luftfeuchte, Temperatur, SO₂-Konzentration usw.) ausgesetzt waren, zeigt, dass eine hohe relative Luftfeuchte und eine hohe Umweltbelastung jedoch allein für die Korrosion der Metallobjekte nicht ausreicht. Mitverantwortlich für die Art und Weise in der Objekte korrodieren, ist die Materialzusammensetzung.

Als besonders substanzschädigend haben sich Legierungen mit einem Zinngehalt von über 5 % herausgestellt, da in diesem Fall bei einer hohen SO₂-Belastung sich pockennarbige Korrosionskrusten auf der Oberfläche bilden. Zunehmende Bleianteile bei einem gleichzeitig abnehmenden Zinngehalt fördern die Flächenkorrosion und die Bildung von grünen Korrosionsprodukten. Legierungen mit einem hohen Kupfer-/Zinkanteil und einer geringen Blei-/Zinnkonzentration sind hingegen verwitterungsbeständig. Als geradezu ideal für die ehemaligen Umweltbedingungen in Erfurt hat sich die Materialzusammensetzung der Grabplatten von Johannes von Heringen erwiesen, die mit einer mittleren Zinnkonzentration von um die 1,5 %, bei um die 3 % Blei, keinerlei flächige, pockennarbige oder lokale Korrosionsphänomene aufwies.

Die metallenen Grabplatten an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber sind im Gegensatz zu denen an der Süd- und Nordwand stark von Korrosion betroffen. Die Ursache hierfür liegt zum einen in einer hohen Feuchtigkeitsbelastung der Wand, die auf aufsteigende Mauerwerksfeuchte zurückzuführen ist, und zum anderen in den darin gelösten Ionen, allen voran dem Chlorid. Quelle hierfür ist, wie auch in Langenzenn und Coburg, die Salzstreuung auf den Wegen um das Gebäude herum.

Die Grabplatten, welche an der Nordwand des Chors der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber angebracht sind, zeigen an den Rändern ebenfalls partiell Korrosionsspuren. Ursache hierfür ist zum einen die hohe Mauerwerksfeuchte an der Nordwand, welche wohl durch eine hier verlaufende Wasserdrainage bedingt ist. Zum anderen wurde 1805 das Gebäude als Salzamt genutzt. Salzreste aus dieser Zeit lassen sich auch heute noch im Mauerwerk nachweisen. Die Korrosion der Grabplatten im Chor wird weiterhin durch deren Anbringungsart unterstützt. Die Objekte werden mit Messinghaken

an der Wand befestigt. Diese besitzen ein höheres Standardelektrodenpotenzial als die eigentlichen Platten. Daher kommt es zur elektrochemischen Korrosion zwischen den beiden, wobei die Haken anodisch geschützt werden und die Grabplatten sich selektiv kathodisch auflösen. Eine Änderung der Anbringungssituation wird daher dringend empfohlen.

In vier untersuchten Proben von drei verschiedenen Aufstellungsorten ist die Kombination Natriumacetat mit Ammoniumkupfersulfit detektiert worden. Diese beiden Produkte lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine ehemalige kombinierte Reinigung und Konservierung der Grabplatten mit Essigsäure, einem Sulfit und einer Ammoniumverbindung zurückführen. Diese Stoffe kamen noch bis ins 20. Jahrhundert hinein bei Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen zur Anwendung.

Die Quelle der gefundenen Oxalate lässt sich nicht eindeutig klären. Drei Möglichkeiten stehen zur Auswahl: a) sie sind Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen; b) sie entstanden bei der Umwandlung von atmosphärischen Aldehyden in Säuren, welche in den Feuchtigkeitsfilmen auf den Oberflächen stattfindet; c) sie sind Reste einer Reinigung mit oxalsäurehaltigen Schleif- und Poliermittel. Am wahrscheinlichsten dürfte die dritte Möglichkeit sein.

Generell lässt sich zusammenfassen, dass der heutige Zustand der untersuchten metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen gut bis sehr gut ist. Durch die veränderten Umweltbedingungen, allen voran die radikale Reduzierung der Schwefeldioxidkonzentration in Ostdeutschland, ist eine weitere Gefährdung des Bestandes nicht zu erwarten. Es ist davon auszugehen, dass auch die Objekte aus Erfurt nach der bereits erfolgten Restaurierung und Konservierung in ihrem Bestand gesichert werden konnten.

Die größte Gefahr für die Grabplatten geht heute von lokalen Situationen aus, wie das Beispiel der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber zeigt. Um den Zustand der Objekte dauerhaft zu erhalten ist es notwendig, dass die zuständigen Baubehörden dafür Sorge tragen, dass zum einen der Wassertransport zu den Objekten minimiert wird und zum anderen, dass potenzielle Schadensquellen, wie beispielsweise Salzstreuung auf Gehwegen, reduziert oder sogar ganz vermieden werden. In diesem Zusammenhang ist eine regelmäßige Kontrolle der metallenen Grabplatten dringend erforderlich. Idealerweise wird dafür gesorgt, dass bereits geschädigte Objekte von einem Fachmann konserviert werden und, dass bei allen Grabplatten turnusmäßig die Oberflächen beispielsweise mit Wachsen hydrophobiert werden.

15 Statistische Zusammenfassung und Diskussion des Katalogs

15.1 Statistik

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit 243 metallene Grabplatten untersucht und katalogisiert. Die Verteilung der Objekte auf die jeweiligen Aufstellungsorte ist Tabelle 17.19 auf Seite 301 zu entnehmen. Demnach sind 47 % der Untersuchungsobjekte in Rothenburg ob der Tauber lokalisiert, 17 % in der Nagelkapelle des Bamberger Doms, im Dom und im angrenzenden Kreuzgang in Erfurt sind 12 %, je 9 % in der Ev. Stadtkirche in Langenzenn und der Ev. Morizkirche in Coburg und 6 % finden sich in der Ev. Stadtpfarrkirche in Altdorf bei Nürnberg. Der heute noch vorhandene Denkmalbestand an metallenen Grabplatten ist nicht identisch mit dem historischen, da im Lauf der Jahrhunderte wiederholt Objekte verkauft, eingeschmolzen, gestohlen oder durch Vandalismus beschädigt wurden.

Nur ein geringer Prozentsatz der Objekte (5 %) findet sich noch am ursprünglichen Aufstellungsort im Kirchenfußboden (alle RoFzB). Keine der untersuchten Metallauflagen ist noch auf einer steinernen Grabplatte auf einem Friedhof angebracht. Bei lediglich 7 % befinden sich die Metallapplikationen noch auf der originalen steinernen Grababdeckung (EfDo02 bis EfDo07, alle aus der Erfurter Kunigundenhalle, LaSkKg01 bis LaSkKg03, RoFzW12 und RoFzW13), die aber alle von ihrer eigentlichen Lokalisation entfernt wurden. Zusätzlich zu den genannten waren auch die Platten aus der Nagelkapelle in Bamberg originär auf steinernen Grabplatten befestigt. Somit gilt als gesichert, dass ehemals mindestens 29 % Teil der Grababdeckung von Kirchenbestattungen waren. Die anderen Metallapplikationen waren entweder Inschriftentafeln auf Friedhöfen oder an Kirchenwänden.

Der Großteil der untersuchten Objekte (94 %) befindet sich heute in geschlossenen Innenräumen. Lediglich die Grabplatten aus dem Kreuzgang in Langenzenn und aus der Kunigundenhalle und dem Kreuzgang des Erfurter Doms sind in einer offenen Umgebung platziert und somit indirekt den Umwelteinflüssen ausgesetzt.

Die Größe der Metallobjekte variiert von zwölf mal zwölf Zentimeter (RoFzB13) bis zu 240 mal 142 Zentimeter (EfDoKhN02). Die Metallauflagen des größten Objektes belegen demnach eine Gesamtfläche von über 3,4 Quadratmetern. 17 Objekte (7 %) sind kreisförmig, mit Durchmesser zwischen 20 und 46 Zentimetern.

15.2 Todesjahr

In Abbildung 17.196 sind die Objekte in chronologischer Abfolge innerhalb der Orte aufgetragen. Deutlich wird dabei, dass die mit einem Todesjahr versehenen Objekte aus **Altdorf** nicht aus einem engen Zeitfenster stammen, sondern ein breites Spektrum von fast 250 Jahren abdecken. Anders hingegen die Grabplatten aus der Nagelkapelle des **Bamberger**

Doms. Hier finden sich nahezu kontinuierlich Werke aus der Zeit ab 1464 bis 1661, die sich hinsichtlich ihrer Ausführung auch noch sehr ähnlich sind. Ein deutliches Zeichen dafür, dass die Tradition der großflächigen metallenen Grabplatte nahezu 200 Jahre in Bamberg Bestand hatte. Von den 22 datierten Grabplatten aus **Coburg** sind acht aus der Zeit zwischen 1494 und 1588 und weitere 14 aus der Zeit zwischen 1603 und 1642. In **Erfurt** steht mit dem Todesjahr 1427 (EfDoKhN01) das mit Abstand älteste Objekt der Untersuchungsreihe. Wie die Abbildung 17.196 zeigt, finden sich in Erfurt zwischen 1475 und 1608 durchgehend Objekte, lediglich unterbrochen durch eine kurze Phase zwischen 1532 und 1556. Nach einer 50jährigen Pause sind von 1655 bis 1716 wieder sechs Werke in Erfurt heute noch vorhanden, was zeigt, dass sich die Tradition in den großen Domkirchen noch am längsten gehalten hat. In der Stadtkirche in **Langenzenn** finden sich Objekte aus dem kürzesten Zeitabschnitt von nur 92 Jahren (1445-1537). Dies ist eng damit verbunden, dass das Augustinerchorherrenstift in Langenzenn nur für kurze Zeit Bestand hatte. Von den insgesamt 22 Objekten sind nur neun mit einem noch lesbaren Todesjahr versehen.

Dem Diagramm 17.196 ist ferner zu entnehmen, dass sich in der ehemaligen Franziskanerkirche in **Rothenburg ob der Tauber** Objekte finden lassen, die 200 Jahre älter sind als die in der Friedhofskapelle. Dies hängt damit zusammen, dass die Erstgenannte auch als Begräbnisstätte, unter anderem für hochrangige Stifter, gedient hat. Bei den Objekten aus der Friedhofskapelle handelt es sich ausschließlich um Metalaufgaben, die von Gräbern des erst 1562 vor den Toren der Stadt angelegten Friedhofs abgenommen wurden. In der Friedhofskapelle sind von 1562 bis 1815, nur mit einer kurzen Lücke zwischen 1652 und 1678, fast durchgehend Objekte zu finden. Die todesjahrzeitliche Verteilung der metallenen Grabplatten in der ehemaligen Franziskanerkirche ist hingegen diskontinuierlich und reicht von 1475 bis 1790.

15.3 Inschriftensprache

Bei knapp 20 % der untersuchten Objekte ist keinerlei Text angegeben. Bei diesen Objekten handelt es sich entweder um Wappen- oder Kelchdarstellungen (Tabelle 17.20). Die meisten davon finden sich in Langenzenn, wo allein die Hälfte aller Objekte keinerlei Inschrift trägt, gefolgt von Altdorf und der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

Die Anzahl der deutschen Inschriften liegt mit 39,5 % nur knapp hinter den lateinischen (41,2 %). Um festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen Todesjahr und Inschriftensprache besteht, wurden die beiden in Abbildung 17.197 gegeneinander aufgetragen. Demnach sind die ältesten Inschriften ausschließlich in lateinischer Sprache verfasst. Aber bereits ab 1469 (LaSk16) finden sich Objekte in beiden Sprachen. Die letzte lateinische Inschrift ist auf das Jahr 1736 zu datieren. Ab diesem Zeitpunkt finden sich ausschließliche deutsche Inschriften. Wie Tabelle 17.197 zeigt, ist die Sprache stark ortsabhängig, was vor allem daran liegt, dass die Grabplatten zum Gedenken an Personen aus den unterschiedlichen sozialen Schichten erstellt wurden. Die Objekte aus der Nagelkapelle des Bamberger Doms und aus dem Erfurter Dom und dessen Umfeld waren für Geistliche bestimmt, für die die lateinische Sprache selbstverständlich war. Inschriften in deutscher Sprache finden sich vor allem bei Verstorbenen des Bürgertums, wo die lateinische Sprache nicht durchgehend beherrscht wurde. Das markanteste Beispiel sind die Platten aus der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber, wo lediglich 4,5 % der Inschriften in Latein verfasst wurden. Um der Funktion

der Erinnerung des Verstorbenen an die Lebenden gerecht zu werden, mussten die Hinterbliebenen in der Lage sein, den Text der Inschriften auf den Grabplatten zu verstehen, was die Wahl der Inschriftensprache erklärt.

15.4 Schadensgrad

Zur Quantifizierung des Objektzustandes wurden diese anhand des Schadensgrad, welcher in der Zustandskartierung des Katalogs ablesbar ist, in die folgenden drei Gruppen unterteilt:

- **Nicht geschädigt:** Es sind keinerlei Schäden an der Oberfläche feststellbar.
- **Geschädigt:** Nur sehr geringe bis mittelschwere Schäden an der Oberfläche vorhanden. Schäden zum Teil kaum sichtbar, aber existent. Es besteht keine akute Gefährdung des Objektes.
- **Desaströs:** Starke bis katastrophale Schädigung des Objektes; Handlungsbedarf dringend notwendig.

Das Ergebnis der Quantifizierung ist in Tabelle 17.21 zusammengefasst. Demnach besteht bei lediglich 7 % der Objekte (17 Stück) akuter Handlungsbedarf. Im Falle der Grabplatten aus der Kunigundenhalle und dem Kreuzgang in Erfurt ist dies bereits erfolgt, sodass nur die Platten von der Südwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber sich aktuell in einem bestandsgefährdenden Zustand befinden. Der Großteil der Untersuchungsobjekte (ca. 47 %) weist geringe Schäden auf, wie zum Beispiel korrosive Verfärbungen am Rand. Diese gefährden aber in keiner Weise den historischen Bestand, sondern beeinträchtigen nur das ästhetische Empfinden. Erfreulicherweise zeigten über 45 % der Grabplatten keinerlei korrosive Schäden. Diese Zahlen belegen eindrücklich, dass der Bestand der metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen sich zum momentanen Zeitpunkt in eine guten bis sehr gutem Zustand befinden und, dass die metallenen Grabplatten auch nach mehreren Jahrhunderten noch ihr Aufgabe erfüllen und ein Andenken an die Verstorbenen sind.

15.5 Zusammenfassung des Katalogs

Der zusammengetragene Katalog über 243 metallene Grabplatten aus dem Raum Franken und Thüringen fasst in anschaulicher Weise den Bestand und Zustand der Untersuchungsobjekte zusammen. Der Katalog deckt eine breite Basis an unterschiedlichen Objekten aus der Zeit zwischen dem 15. und 18. Jahrhundert ab. Der Großteil der Untersuchungsobjekte (94 %) ist innerhalb von Gebäuden lokalisiert, die übrigen 6 % befinden sich in geschützten, aber für die Atmosphäre frei zugänglichen Bereichen.

Das Format der Platten reicht von rechteckigen, wenigen Zentimeter großen Objekten mit einfacher Inschrift, über solche mit kreisförmiger Geometrie, bis hin zu mehreren Quadratmeter großen, mächtigen, phantasievoll ausgearbeiteten Grabplatten. Die Inschriften sind zu fast gleichen Teilen in deutscher und lateinischer Sprache verfasst. Ein Fünftel der Objekte ist ohne jegliche Aufschrift.

Durch die Schadenskartierung im Katalog ist festzustellen, dass nur ein geringer Prozentsatz von 7 % der Objekte sich in einem solch desaströsen Zustand befindet, dass ein sofortiger Handlungsbedarf besteht. Weniger als die Hälfte der Grabplatten ist in einem schwach- bis mittelgeschädigten Zustand. In der Regel führen hier die korrosiven Angriffe zu einer Verfärbung der Oberfläche, die aber nur im Hinblick auf ästhetische Gesichtspunkte als störend wirken. Bei immerhin 45 % der Grabplatten konnte keinerlei Schädigung der Oberfläche festgestellt werden.

Der Katalog bietet durch sein breites Spektrum an Informationen ein hervorragendes Werkzeug, um den Bestand der metallenen Grabplatten schnell und anschaulich zu überblicken. Eine rein verbale Beschreibung von Bestand und Zustand der Einzelobjekte kann bei weitem nicht den Informationsgehalt liefern, wie es die vorliegende Kartierung auf den Farbabbildungen ermöglicht. Zusammen mit den zusätzlichen Daten – allen voran mit den Ergebnissen der Materialzusammensetzung – bildet der Katalog eine umfassende Objektdokumentation, die als Basis für weiterführende Projekte, wie beispielsweise einem Schadensmonitoring, dienen kann und wird.

16 Schlussdiskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde für ausgewählte metallene Grabplatten aus dem Raum Franken und Thüringen ein umfangreicher, interdisziplinär angelegter Katalog erstellt, der kunsthistorische Angaben und naturwissenschaftliches Datenmaterial zu den Legierungen vereint. Durch die individuelle fotografische Abbildung jedes der über 240 Objekte, inklusive der Kartierung von Bestand und Zustand sowie der Transkription und Übersetzung aller Inschriften liegt nun eine umfassende Informationssammlung zu Grabplatten aus der Zeit zwischen dem 15. und 18. Jahrhundert vor, die über die üblichen Dokumentationsformen hinaus geht, wie sie beispielsweise in den *Deutschen Inschriften* praktiziert wird.

Der Aufbau der Datenblätter folgt einem einheitlichen Schema: Rechts oben ist die eindeutige Probennummer platziert, welche sich aus dem Ort, dem Gebäude und einer durchlaufenden Ziffer zusammensetzt. Im Blattkopf sind Angaben zu Ort, Gebäude, Namen des Verstorbenen, Todesjahr, Hersteller und Herstellungsjahr zu finden. Zentrales Element des Datenblattes ist die fotografische Ablichtung der Grabplatten. Um die Farbtreue der Aufnahmen gewährleisten zu können, wurden alle Fotografien mit einem Farbkeil versehen. Zur Beurteilung der Dimension der Objekte enthalten alle Abbildungen einen Maßstab; die maximale Länge und Breite beziehungsweise der Durchmesser sind zusätzlich im Blattkopf verzeichnet. Die Fotografien dienen als Grundlage für die Kartierung vom Bestand – Anzahl der Einzelteile, Befestigungsbolzen usw. – und dem Zustand, wie Korrosionsspuren, mechanische Schäden, Materialverluste und dergleichen. Alle Daten wurden im Zeitraum zwischen 2003 und 2006 erhoben und können als Basis für ein nachhaltiges Schadensmonitoring dienen. Unter der Legende zu den Kartierungen ist die Transkription sowie die Übersetzung der lateinischen Inschriften wiedergegeben. Den Abschluss des Datenblattes bilden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Materialzusammensetzung, die mit der Methode der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) erstellt wurden. Alle Probeentnahmestellen wurden im Katalog verzeichnet.

Mit einem 3D-Weißlicht-Streifenprojektionsscanner wurden Teile der Oberflächengeometrien der Grabplatte für Herzog Casimir aus der Moritzkirche in Coburg und von einem Holzmodell der Platte von der Veste Coburg digital erfasst. Es galt die Frage zu klären, inwieweit das Holzmodell Ausgangsbasis für den späteren Guss war. Diente es ausschließlich als erster Vorentwurf oder war es aktiv bei der Gussformerstellung beteiligt? Die durch den digitalen Vergleich festgestellten Unterschiede der beiden Objekte – das Holzmodell ist schmaler, dafür aber länger – belegen eindeutig, dass es sich bei dem auf der Veste in Coburg ausgestellten Werk um einen maßstabnahen Vorentwurf handelt. Es kann unter keinen Umständen direkt beim Guss verwendet worden sein.

Die Methode der Weißlicht-Streifenprojektion wurde außerdem an den beiden Tafeln zum Gedenken an Henning Göde aus Erfurt und Wittenberg verwendet. Die Untersuchungen bestätigen die Annahme, dass beiden Platten dasselbe Ausgangsmodell zugrunde liegt. Jedoch ist das Erfurter Objekt in sich etwas verzogen. Dies ist möglicherweise auf einen unsachge-

mäßen Transport des zwar erstarrten, aber noch nicht komplett ausgehärteten Gussobjektes zurückzuführen. Die Auswertung der Materialzusammensetzung der beiden Objekte belegt, dass diese definitiv nicht aus der gleichen Schmelze gegossen wurden.

Die Untersuchungen mittels 3D-Scantechnik bekunden, dass die Erfassung von Oberflächen mit dem 3D-Weißlicht-Streifenprojektionsscanner eine hervorragende Methode ist, um auch komplexe dreidimensionale Objekte aus dem Kunst- und Kulturgutbereich zu erfassen und zu vergleichen. Vor allem die hohe Auflösung im Submillimeterbereich, gepaart mit der berührungslosen Vorgehensweise prädestiniert diese Technik geradezu für den Einsatz in der Denkmalpflege und der Restaurierungswissenschaft.

Metallene Grabplatten können durch die Tatsache, dass in der Regel ein Datum angegeben ist, zeitlich meist sehr gut eingeordnet werden. Eine exakte Datierung ist allerdings nicht möglich, da Todes- und Herstellungsjahr normalerweise nicht identisch sind. Dennoch sind sie ein ausgezeichnetes Medium, um Veränderungen in den Legierungen zeitlich fassbar zu machen. Die grafische Auftragung der Elementkonzentrationen nach dem Todesjahr legt dar, dass eine charakteristische zeitabhängige Änderung der Materialzusammensetzung, und zwar sowohl in den Haupt-, als auch in den Nebenbestandteilen, vorliegt. Besonders ausgeprägt sind die Veränderungen im Zeitraum zwischen 1620 und 1700, die im engen Zusammenhang mit dem Dreißigjährigen Krieg und den damit verbundenen Auswirkungen auf den Abbau und den Handel von Erzen stehen. Die Gießer waren in dieser Zeit aufgrund von Warenmangel gezwungen verstärkt Altteile, auch silberreiche Bronzen, einzuschmelzen sowie Erz aus Gebieten mit weniger reinen Rohstoffen zu verwenden. Aus diesen Gründen steigt in dem genannten Zeitraum der Zinnanteil von durchschnittlich unter 2 % auf über 4 % an, während der Zinkanteil von über 11 % auf unter 8 % fällt. An Spurenelementen legen vor allem die Elemente Eisen, Silber und Cobalt deutlich zu.

Die Veränderungen der Materialzusammensetzungen im Zeitraum zwischen dem 15. und 18. Jahrhundert sind so aussagekräftig, dass fast 60 % der Grabplatten ohne Jahreszahl, nur aufgrund der Ergebnisse der Legierungsuntersuchungen, einem Zeitintervall zugewiesen werden konnten.

Um Grabplatten sicherer zeitlich eingrenzen zu können wäre eine ganzheitliche Betrachtung unerlässlich. In eine solche Bewertung der Objekte müssten folgende Gesichtspunkte, neben der Analyse der Materialzusammensetzung, mit einfließen:

- Eine umfassende stilistische Beurteilung der Komposition: der Form, der Zierelemente, der Wappen usw.
- Eine Auswertung der Inschriftentypen: Antiqua, Minuskel, Majuskel etc.
- Eine Untersuchung der Einzelteile und der Befestigungsmethoden: Größe und Anzahl der Einzelemente, Art und Beschaffenheit der Bolzen, Schrauben usw.
- Eine Analyse der, soweit noch vorhandenen, farblichen Hervorhebungen (Patinierung).
- Eine detaillierte Erforschung der Bearbeitungsspuren auf der Vorder- und, soweit zugänglich, der Rückseiten: verwendete Stichel, Punzen, Spuren der Gussform usw.

Von einigen Herstellern wurden mehrere signierte oder zugewiesene Objekte untersucht. Mit Ausnahme von der Vischerhütte konnte aber bei keinem der Hersteller eine werkstattstypische Legierung belegt werden. Jedoch konnte in einigen Fällen eine bereits bestehende

stilistische Zuordnung bestätigt werden. Völlige Neuzuweisungen waren durch den reinen Vergleich der AAS-Daten hingegen nicht möglich. Dazu waren die Schwankungsbreiten in den einzelnen Legierungen zu groß.

Die Grabplatten der Vischerhütte konnten von ihrer Zusammensetzung her in drei Phasen unterteilt werden, welche eng mit dem Tod der jeweiligen Meister der Vischerhütte in Zusammenhang stehen. Die erste Phase, sie geht bis zum Tode des Firmengründers Hermann Vischer d. Ä. im Jahre 1488, zeichnet sich durch eine Materialzusammensetzung aus, deren Kupferanteil bei kleiner 80 % liegt. Die Zinkkonzentration ist hingegen mit um die 16,5 % sehr hoch, der Zinnanteil beträgt etwa 1,1 %. Die zweite Phase erstreckt sich etwa bis zum Tode von Peter Vischer d. Ä. im Jahre 1529. Objekte der Vischerhütte aus dieser Zeit charakterisieren sich dadurch, dass der mittlere Kupfergehalt auf über 81 % ansteigt, der Zinkgehalt aber im Mittel auf unter 14 % absinkt. Die nachgewiesenen Zinnkonzentrationen sind mit unter 0,6 % sehr gering. Während die Elementkonzentrationen innerhalb der Phasen I und II weitgehend konstant geblieben sind, schwanken diese in der dritten Phase deutlich. So sind beispielsweise Kupferkonzentrationen von 70 % bis etwa 88 % registriert worden. Offenbar wurde ab dem Zeitpunkt als Hans Vischer die Leitung der Hütte übernimmt keine konstante Legierungszusammensetzung mehr angestrebt. Dies ist möglicherweise damit zu begründen, dass er aufgrund der rezessiven Auftragslage gezwungen war, erstmals auch Altmetall einzusetzen oder den Schrottanteil, mit meist undefinierter Zusammensetzung, immer mehr zu erhöhen.

Zur Überprüfung der Aussagekraft des vorliegenden Datenmaterials wurde es mit den umfangreichen Analysen aus RIEDERER (2000) verglichen. Da die hier untersuchten Objekte unter anderem auch den Zeitraum von RIEDERER (2000) abdecken und beide Datensätze eine annähernd identische geografische Ausbreitung haben, verwundert die gute Konsistenz der Analyseergebnisse nicht.

Die Aufzeichnung von Temperatur und relativer Luftfeuchte an den jeweiligen Aufstellungsorten belegte, dass an Orten, an denen die relative Luftfeuchte kontinuierlich unterhalb von 60 % lag, keine oder nur sehr geringe Spuren von Korrosion auf den Grabplatten zu beobachten waren. Hingegen konnte bei sehr feuchten Aufstellungsorten, wie beispielsweise bei der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber, verstärkte Korrosionsaktivitäten nachgewiesen werden. Wie der Vergleich der beiden Kreuzgänge in Erfurt und Langenzenn zeigt – beide mit sehr hohen und vor allem auch stark schwankenden Luftfeuchten – ist der Korrosionsprozess aber nicht singulär auf das Angebot an Feuchtigkeit zurückzuführen. Während der Zustand der Objekte im Erfurter Kreuzgang als katastrophal zu bezeichnen war, wurden die Grabplatten aus Langenzenn nahezu unkorrodiert vorgefunden. Eine hohe relative Luftfeuchte ist also eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Korrosion von Metallobjekten.

Zur Beurteilung des Einflusses des schädlichen Schwefeldioxids auf die Grabplatten wurden die jeweiligen SO_2 -Konzentrationen an den Aufstellungsorten der letzten Jahrzehnte miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die monatliche mittlere Verteilung an Schwefeldioxid in Erfurt, mit Spitzen von über $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu Beginn der 1980er Jahre, Extremwerte annahm. Wie hoch die damalige Belastung war, zeigt ein Vergleich mit den heute geltenden Grenzwerten. Demnach dürfen Werte von $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über einen Zeitraum von einer Stunde nicht häufiger als 24-mal, eine Konzentration von $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Zeitraum von 24 Stunden nicht häufiger als dreimal im Jahr auftreten. Zum Schutz des Ökosystems sollte

sie im Jahresdurchschnitt unterhalb von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Der letzte Wert wurde bei den für Erfurt vorliegenden monatlichen Mittelwerten zum ersten Mal im Juni 1991 erreicht!

Die Ursache für die hohen Belastungen in Erfurt, wie auch in anderen Gebieten der ehemaligen DDR, ist vor allem auf die Verfeuerung von schwefelreicher Braunkohle aus dem Abbaugbiet Leipzig-Borna in den städtischen Kraftwerken und im Hausbrand zurückzuführen. Dieser Sachverhalt wird dadurch ersichtlich, dass die Extremwerte durchweg in den heizaktiven Wintermonaten gemessen wurden. Als weitere Quelle sind die Abgase des PKW- und LKW-Verkehrs zu nennen.

Die Schwefeldioxidbelastung in Franken war im untersuchten Zeitraum deutlich geringer als in Thüringen. Dennoch gab es auch hier Bereiche mit erhöhten Werten. Dazu zählte vor allem die Grenzregion zu Thüringen und Polen. Die Belastungen in diesem Gebiet sind primär eine Folge von ferntransportiertem Schwefeldioxid aus den Nachbarregionen. Mit der Reduzierung des ausgestoßenen SO_2 in den angrenzenden Ländern nahm auch hier die Konzentration signifikant ab. Erhöhte Schwefeldioxidwerte konnten in den Jahren bis 1988 aber auch noch in dem Ballungszentrum Nürnberg-Erlangen-Führt detektiert werden.

Heute liegt die SO_2 -Konzentration in Franken und Thüringen, wie auch auf dem restlichen Bundesgebiet, auf einem unauffälligen Wert. Die geforderten Grenzwerte werden spätestens seit Mitte der 1990er Jahre flächendeckend deutlich unterschritten.

Durch die Anwendung einer Reihe naturwissenschaftlicher Analysemethoden – darunter AAS, XRD, IC und Auswertung von Anschliffen im Licht- und Rasterelektronenmikroskop – war es möglich, die Ursachen für die divergenten Schadensphänomene an den verschiedenen Aufstellungsorten zu klären. Wie die Untersuchungen zu den Umweltbedingungen bekunden, scheidet emittiertes Schwefeldioxid als Schadensquelle bei den Grabplatten in Franken aus. Es hat sich gezeigt, dass die Beeinträchtigung der Objekte in dieser Region vor allem mit lokalen Missständen im Zusammenhang mit der Wasserführung und Salzbelastung zusammenhängt. So ist die starke Schädigung der Objekte an der Westwand der Friedhofskapelle und dem Chor der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber auf Probleme mit aufsteigender Mauerfeuchte, in Kombination mit dem Vorhandensein von im Mauerwerk gespeicherten Salzen zurückzuführen. Die Quelle der Salze ist dabei divergent: Während sie im ersten Fall primär von der Salzstreuung auf den Gehwegen und aus den Verwesungsprozessen der benachbarten Gräber stammten, wurden sie im Zweiten dadurch in das Mauerwerk eingebracht, dass das Gebäude ehemals als Salzlager diente.

Mittels XRD-Analysen wurde auf einigen Grabplatten in Rothenburg ob der Tauber und in Bamberg eine Kombination aus Ammoniumkupfersulfit und Natriumacetat detektiert. Diese Stoffe sind vermutlich die Reaktion der Metalloberflächen auf eine ehemalige Reinigung mit Essigsäure und einer anschließenden Konservierung mit einem Sulfit, wie es am Ende des 19. Jahrhundert durchaus üblich war.

Die Untersuchungen belegten, dass die starke Schädigung der Grabplatten aus dem Kreuzgang und der Kunigundenhalle am Erfurter Dom auf eine Kombination an schwefeldioxidreicher Luft und der zwar überdachten, aber seitlich offenen Aufstellung zurückzuführen ist. Durch die bauliche Situation konnte bei hoher relativer Luftfeuchte in Erfurt ungehindert Wasser auf der Oberfläche kondensieren und somit zusammen mit den Schadgasen ein perfektes Umfeld für den Korrosionsbildungsprozess auf den Kupferlegierungen schaffen. Da zusätzlich eine regelmäßige Beregnung durch die geschützte Aufstellungssituation fehlte, konnte auch keine damit einhergehende Reinigung der Oberfläche erfolgen,

wie es sonst bei im Freien aufgestellten Kupferobjekten der Fall ist. Somit waren die schädigenden Depositionen in der Lage, über lange Zeit ungehindert das Material anzugreifen.

Die auf den Grabplatten im Kreuzgang und Kunigundenhalle in Erfurt detektierten basischen Kupfersulfate Antlerit und Ktenasit zeichnen sich daher durch ihren hohen SO_2 -Gehalt aus. Beide Produkte sind ausschließlich in Erfurt nachgewiesen worden. Die Auswertung der XRD-Analysen machten deutlich, dass ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Zink in der Legierung und der Menge an gefundenem basischen Kupfer-Zinksulfat Ktenasit besteht. Die Menge an Ktenasit, die sich durch den Korrosionsprozess auf den Platten gebildet hat, ist also legierungsabhängig.

Die Art der Korrosion hängt stark von der Materialzusammensetzung ab. Selbst in der ansonsten stark von Korrosion betroffenen Kunigundenhalle aus Erfurt lässt sich ein beinahe völlig unkorrodiertes Werk finden. Dies liegt an der Legierung des Objekts, das nur wenig Zinn (um die 1,5 %) und wenig Blei (um die 3 %), bei gleichzeitiger hoher Kupfer- und Zinkkonzentration (zusammen 94 %) beinhaltet. Grabplatten mit einem Zinngehalt von über 5 % haben sich in schwefeldioxidreicher Atmosphäre hingegen als besonders gefährdet herausgestellt, da hier bevorzugt dicke Korrosionskrusten auf der Oberfläche aufwachsen.

Die Untersuchung an Querschliffen der Korrosionsprodukte von den Grabplatten des Erfurter Kreuzgangs zeigten alle einen schichtartigen Aufbau. Über einer homogenen Cupritschicht war ein lamellares Schichtenpaket lokalisiert. Die Analyseergebnisse lassen den Schluss zu, dass die einzelnen Schichten wohl zu unterschiedlichen Jahreszeiten mit divergenten Schwefeldioxidanteilen entstanden sind. In den Wintermonaten, in denen die SO_2 -Konzentration besonders hoch war, sind demnach die schwefelreicheren Schichten gebildet worden, in den Sommermonaten mit weniger SO_2 demzufolge die schwefelärmeren.

Die naturwissenschaftlichen Ergebnisse an den Korrosionsprodukten und die Auswertung der Schwefeldioxidkonzentration in Erfurt belegen, dass die Bildung der Korrosionsschichten in einem engen zeitlichen Fenster stattgefunden haben muss. Demnach sind die schwefelreichen Produkte auf den Grabplatten innerhalb des Zeitraums vom Ende der 1970er Jahre bis zum Ende der 1980er Jahre – also innerhalb von weniger als 15 Jahren – entstanden. Hohe Schwefeldioxidkonzentrationen können also selbst in relativ kurzer Zeit katastrophale Auswirkungen auf Kupferlegierungen haben, wenn zusätzlich die Aufstellungssituation – wie im Falle vom Erfurter Kreuzgang mit den zwar seitlich offenen, aber überdachten Arkaden – entsprechend ungünstig ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Korrosionsmechanismus ein äußerst komplexer Vorgang ist, der viele unterschiedliche und sich zum Teil gegenseitig bedingende Parameter enthält:

- Die **relative Luftfeuchte** am Aufstellungsort ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung. Es ist ein gewisses Maß an relativer Luftfeuchte am Aufstellungsort notwendig, damit ein (elektrochemischer) Korrosionsprozess initiiert werden kann. Ein Sorbatfilm alleine ist aber für die Korrosion nicht ausreichend. Es bedarf darin gelöster, schädigender Agenzien.
- In der Feuchtigkeit müssen **Salze** in einer gewissen Konzentration gelöst sein. Diese greifen aktiv die Metalloberfläche an und lösen aus der Gefügematrix Metallatome heraus, sodass sich komplexe Salze bilden. Die jeweiligen Phasen sind dabei abhängig von der Art und Menge der Salze. In schwach sulfatreicher Umgebung bildet sich beispielsweise

se das basische Kupfersulfat Brochantit, bei stark sulfatreicher Atmosphäre hingegen das basische Kupfersulfat Antlerit.

- Die Menge und Art der Phase ist weiterhin abhängig von der **Materialzusammensetzung**. Bei zinkreichen Kupferlegierungen entsteht in sulfatreicher Umgebung das basische Kupfer-Zinksulfat Ktenasit, dessen Anteil in den Korrosionsprodukten in annähernd linearem Zusammenhang mit der Zinkkonzentration steht. Die Art der Korrosion ist legierungsabhängig. Objekte mit einem niedrigen Zinngehalt (max. 1,5 %) und niedrigem Bleigehalt (max. 3%) bilden auch bei hohen Schwefeldioxidbelastungen keine flächigen Korrosionskrusten aus. Objekte, bei denen die Zinn- und Bleianteile deutlich darüber liegen, korrodieren bei ansonsten gleichen Rahmenbedingungen in geradezu katastrophaler Weise durch die Bildung von spröden Krusten.

Das Zusammenspiel dieser drei Parameter – relative Luftfeuchte, Salzkonzentration und Legierung – macht den Korrosionsprozess für Metallobjekte zu einem hochkomplexen System, der bis heute noch nicht vollständig verstanden ist.

Die Kombination aus naturwissenschaftlichen Untersuchungen gepaart mit der Erstellung eines interdisziplinären Katalogs, ermöglichte die fachübergreifende Untersuchung an metallenen Grabplatten aus Franken und Thüringen aus der Zeit zwischen dem 15. und 18. Jahrhundert. Der größte Korrosionsinitiator, das Schwefeldioxid, sollte in Deutschland heutzutage keine Rolle mehr spielen. Hauptschadensquelle für die Grabplatten heute sind lokale Probleme, die vor allem im Zusammenhang mit der Wasserführung an den Aufstellungsstellen steht. Besonders der immer noch viel zu gedankenlose und großflächige Einsatz von Streusalz auf den Kirchenwegen ist eine der Hauptsalzquellen. Hier ist ein Umdenken bei den zuständigen Verantwortlichen dringend notwendig. In einigen Fällen, wie beispielsweise in der ehemaligen Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber, ist eine Änderung der Anbringungssituation der Grabplatten wünschenswert. Der direkte Kontakt von Wand und Metall sollte im vorliegenden Fall unter allen Umständen vermieden werden. Eine kostengünstige Lösung wären zum Beispiel kleine Abstandshalter. Auch Messinghaken sollten bei der Befestigung keine Verwendung finden. Dadurch, dass reines Messing elektrochemisch höherwertiger ist als die Grabplattenlegierungen, werden Erstere kathodisch geschützt, was in einer Korrosion der Objekte resultiert.

Zusammenfassend kann resümiert werden, dass der Bestand an metallenen Grabplatten im Raum Franken und Thüringen sich heute in einem durchgehend sehr guten Zustand präsentiert und bei entsprechender Vorsicht und regelmäßiger Kontrolle durch die lokalen Verantwortlichen auch weiterhin so erhalten bleiben kann.

Teil IV

Anhang mit Abbildungen und Tabellen

17 Abbildungs- und Tabellenanhang

Die Nummerierung der einzelnen Unterkapitel im Anhang folgt der der Hauptkapitel im Textteil.

17.1 Anmerkungen zur technologischen Entwicklung metallener Grabplatten



Abbildung 17.1: Ausschnitt einer farblich akzentuierten metallenen Grabplatte aus der Marienkirche in Lübeck.

17.2 Der Bergbau im Mittelalter und der frühen Neuzeit



Das angezündete Holz A. Bärte B. Der Stollen C.

Abbildung 17.2: Methode des Feuerstetzens, aus AGRICOLA und SCHIFFNER (1977) S. 90.

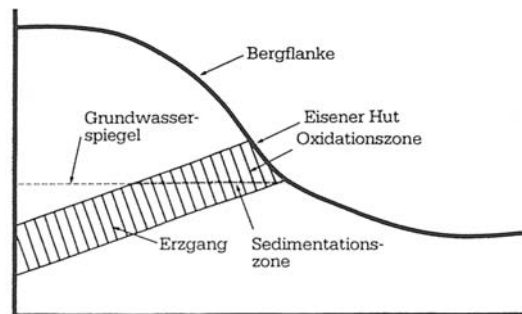


Abbildung 17.3: Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen Berg mit Erzlagerstätte, aus SUHLING (1990) S. 29.

Tabelle 17.1: Einige sulfidische, carbonatische und oxidische Kupfererze, nach SUHLING (1990) S. 28, chemische Formeln gemäß RÖMPP und FALBE (1999).

Bezeichnung	chemische Formel	Cu [Gew.-%]
Primäre sulfidische Kupferminerale		
Kupferkies (Chalkopyrit)	CuFeS_2	rund 35
Buntkupferkies (Bornit)	oft Cu_5FeS_4 (von Cu_3FeS_4 bis Cu_9FeS_6)	55-70
Kupferglanz (Chalkosin)	Cu_2S	rund 80
Enargit, Luzonit, Tennanit, Tetradit		bis zu 55
Sekundäre carbonatische Kupferminerale		
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	rund 57
Azurit (Kupferlasur)	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	mit 55
Sekundäre oxidische Kupferminerale		
Cuprit (Rotkupfererz)	Cu_2O	rund 89
Chrysokoll (Kieselkupfer)	$(\text{Cu, Al})_2\text{H}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ca. 26

17.3 Die Herstellung einer Gussform



Abbildung 17.4: Erstellung einer portraithaften (steinernen) Grabplatte anhand des toten Vorbilds, aus OHLER (1993) S. 111. Laut dem Autor stammt die Abbildung aus der Weltchronik von Rudolf von Ems. Die gezeigte Darstellung ist im Faksimiledruck EMS (1982) allerdings nicht enthalten.

17.4 Das Legieren und Gießen der Metalle

Tabelle 17.2: Farbe von Messing und Bronze in Abhängigkeit vom jeweiligen Zink- und Zinngehalt, für Messing nach DIES (1967) S. 269 und für Bronze nach UHLENHUTH (1912) S. 124.

Farbe des Messings	Zinkgehalt [%]	Farbe der Bronze	Zinngehalt [%]
lachsrot	bei 0	lachsrot	bei 0
roter Goldton	5-10	rot bis rotgelb	bis 10
goldgelb	10- 15	orange gelb	bei 12
hellgelb	15-20	rein gelb	15
grünlich-gelb	28-33	gelblich-weiß	20
gelb	33-37,5	grauweiß	zwischen 50 und 60
sattes gelb	bis 37,5	weiß	über 65
zunehmend rötlich	ab 37,5		
weißlich	bis 60		
grau	70		
hellbleigrau	75		
bläulich-weiß	über 75		

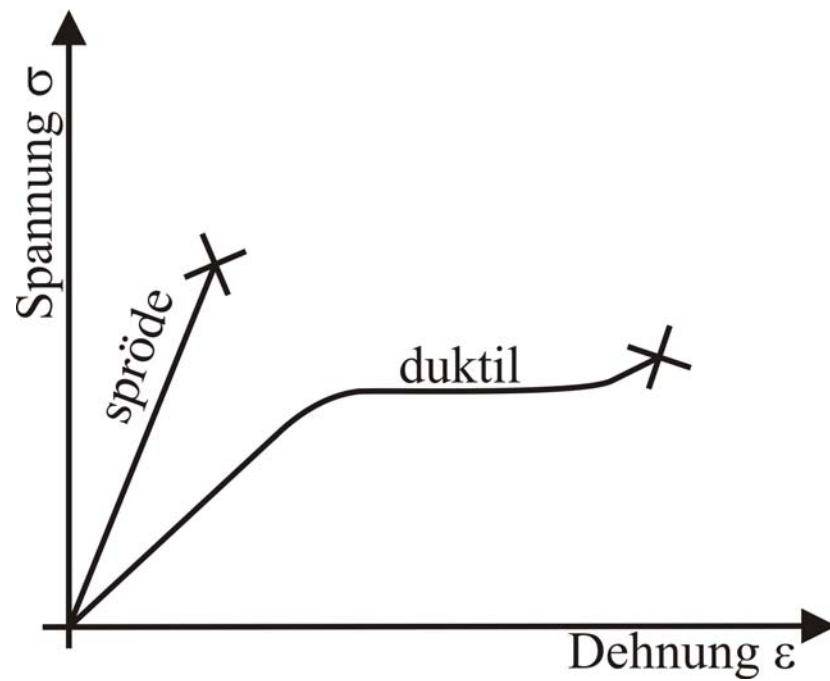


Abbildung 17.5: Idealisiertes Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

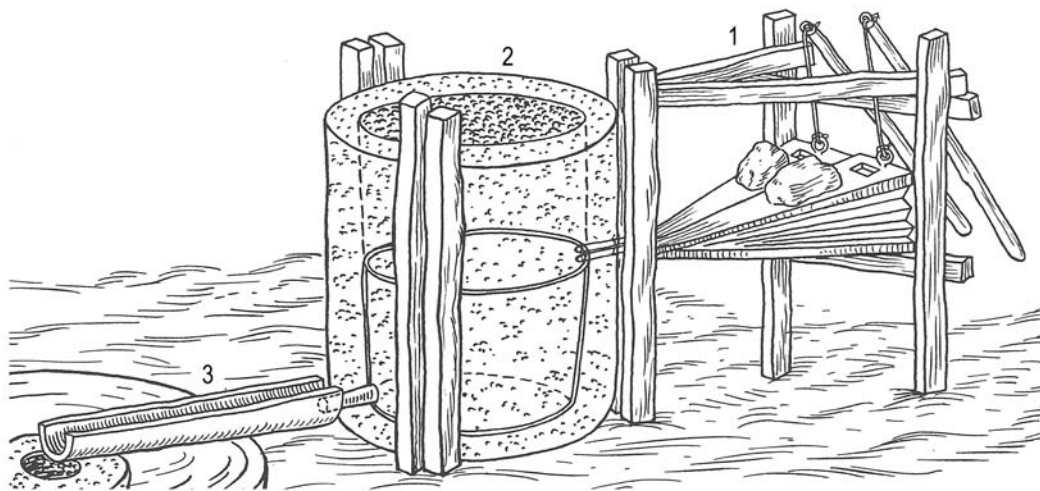


Abbildung 17.6: Pfannenofen mit Blasebalg für den Glockenguss nach Theophilus. Nummer 1 bezeichnet die Blasebälge, 2 den Tiegel mit Ummauerung und 3 die Gussrinne, aus: PRESBYTER und BREPOHL (1999) S. 253.

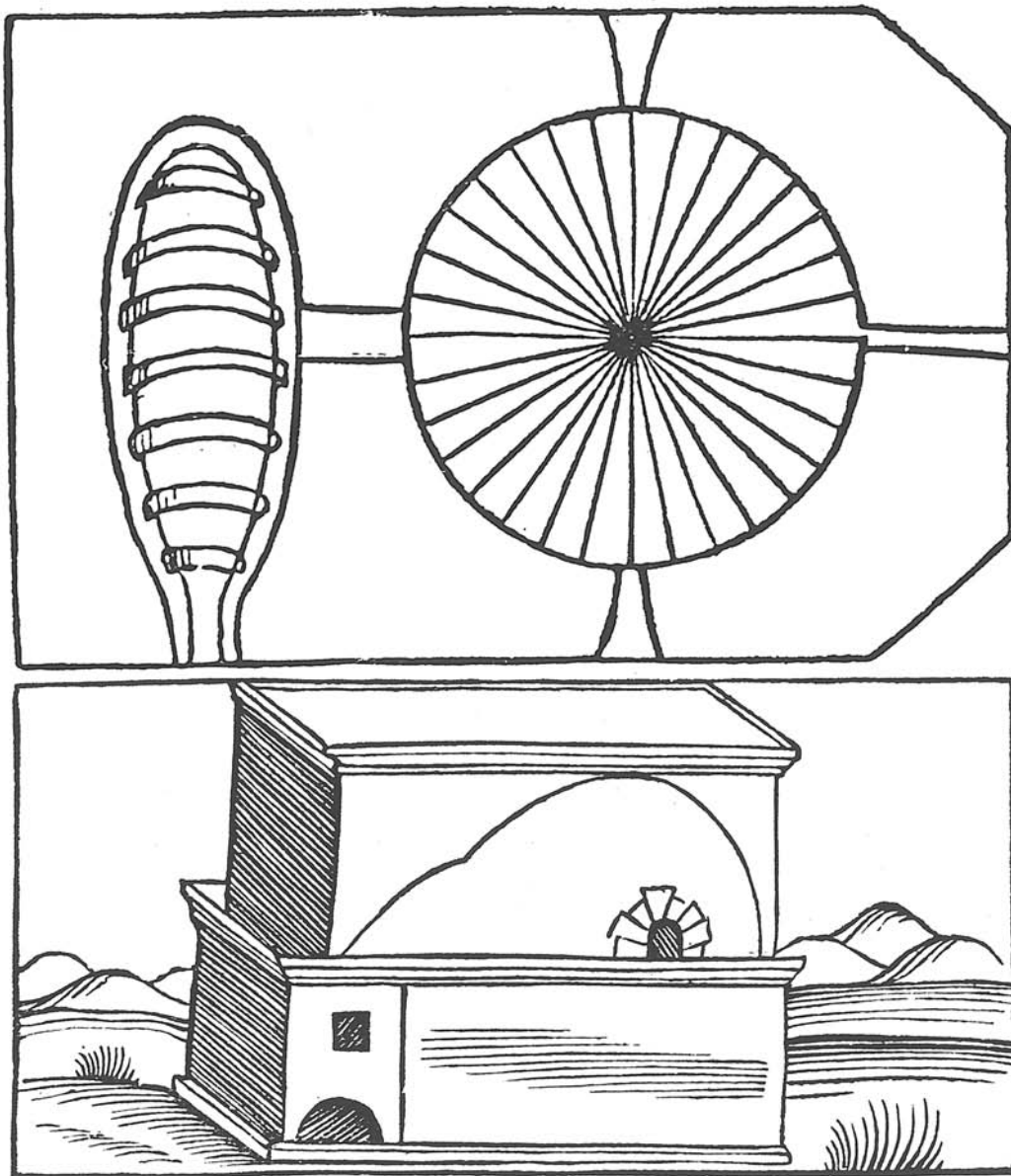


Abbildung 17.7: Flammofen nach Biringuccio. Oben: Schnitt durch einen Ofen mit rundem Herd auf der rechten Seite und ovalem, tiefer liegendem Heizraum links. Die beiden sind durch eine Öffnung miteinander verbunden. Unten: Ansicht eines Flammofens mit eingezeichneter Wölbung von Ofen- und Herdraum, BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925) S. 340f.

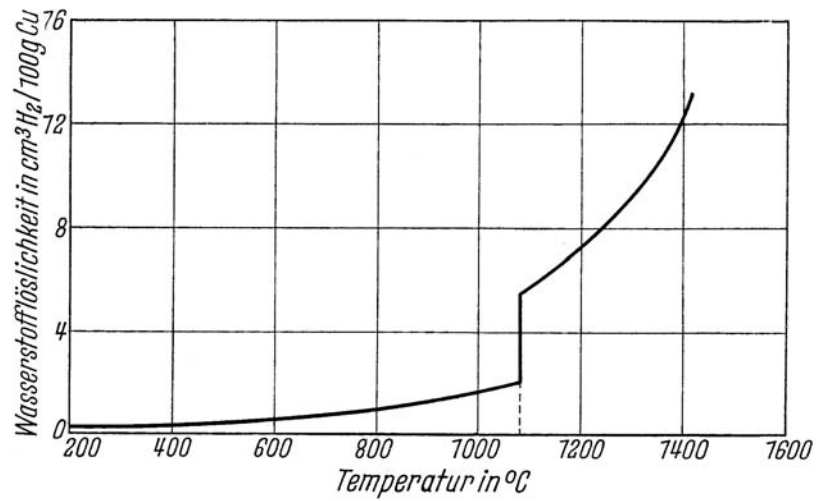


Abbildung 17.8: Die Löslichkeit von Wasserstoff in reinem Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur, aus BRUNHUBER (1959) S. 36.

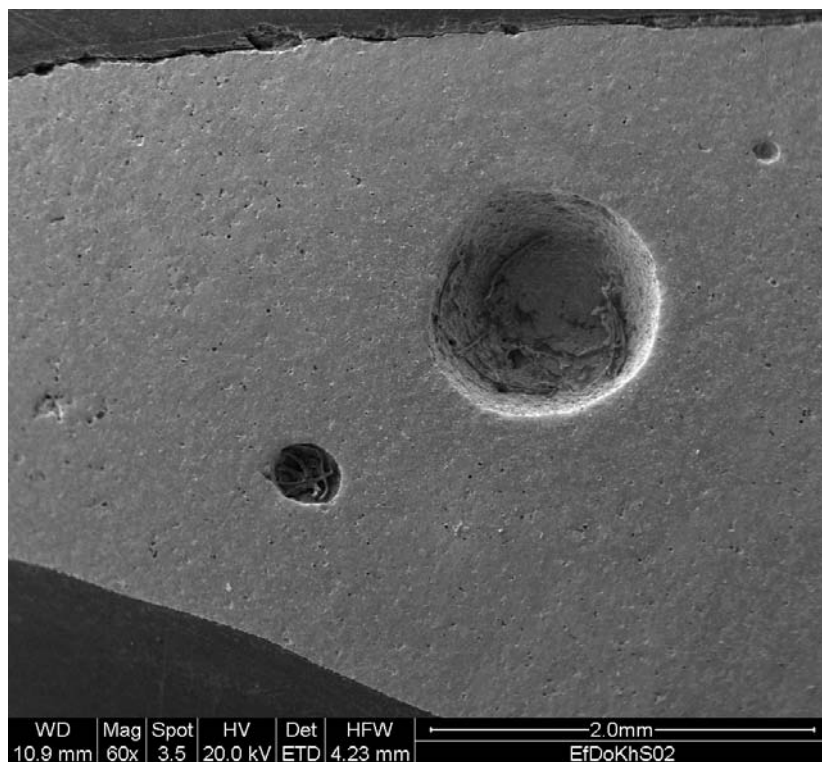


Abbildung 17.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Lunkern im Gefüge von EfDoK-hS02.

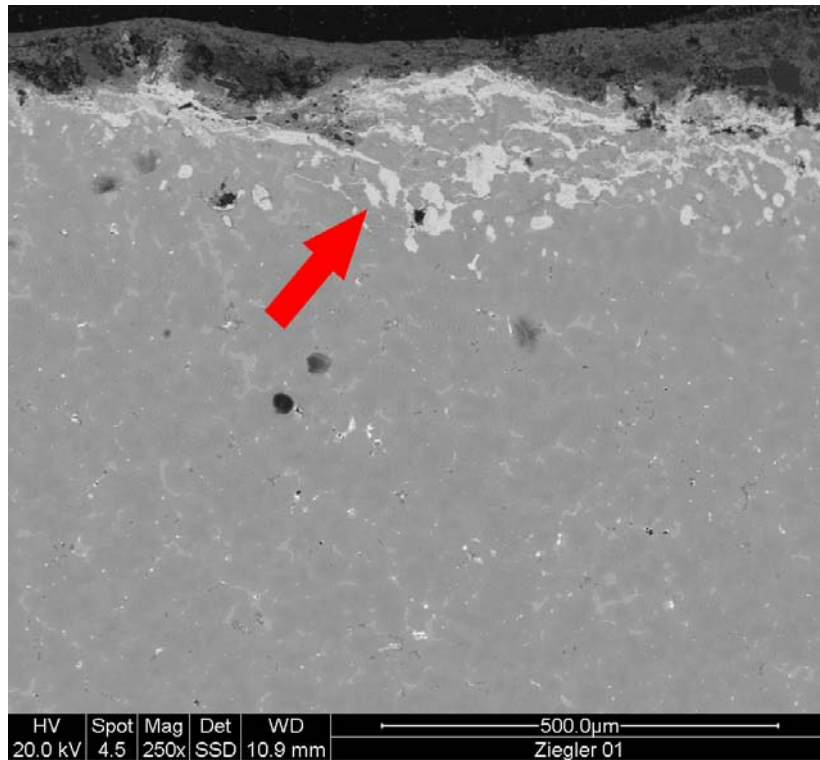


Abbildung 17.10: REM-Aufnahme von EfDoKhS02. Das Element Blei (im Bild hell) hat sich aufgrund von Seigerungsprozessen beim Guss in der oberflächennahe Zone unten in der Gussform abgelagert. Die Probe war beim Guss also im Gegensatz zum Bild um 180 ° C gedreht.

17.5 Die Nachbearbeitung, Patinierung und Aufstellung metallener Grabplatten



Abbildung 17.11: Markierungen am Objekt BaNk13, welche die ordnungsgemäße Aufstellung der Einzelteile erleichtern sollen.



Abbildung 17.12: Bolzen von der Rückseite der metallenen Grabplatte EfDoKgS05 zur Befestigung der Grabplatte auf dem Steinträger.

17.6 Korrosion exponierter Grabplatten

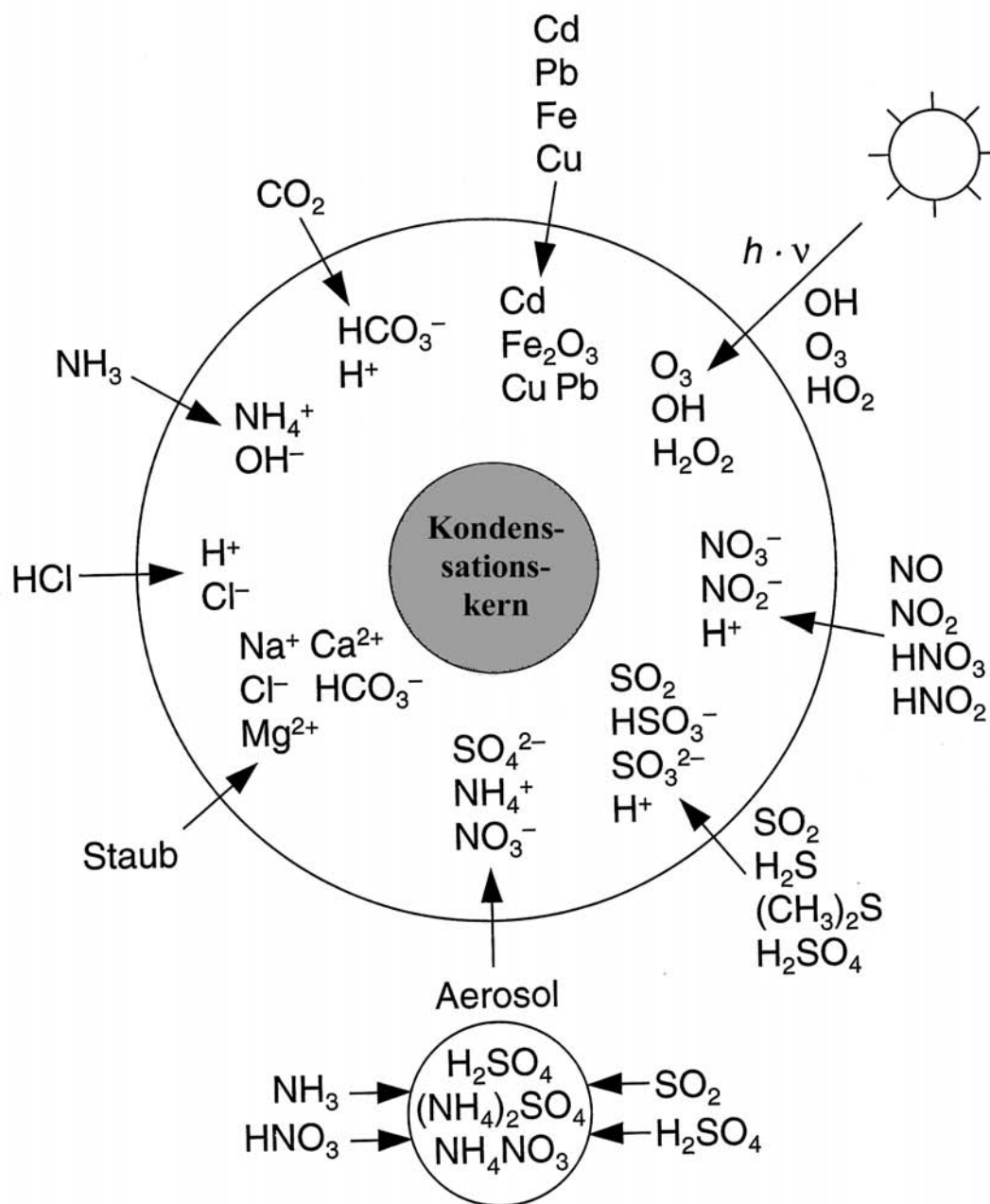


Abbildung 17.13: Die unterschiedlichen Einflussfaktoren auf Wassertropfen in der Atmosphäre, nach BLIEFERT (2002) S. 230.

Tabelle 17.3: Immissionsgrenzwerte für die BRD, nach Richtlinie 1999/30/EG vom 22. April 1999.

	Einwirkungs- zeitraum	Grenzwert	Max. zulässige Verstöße	Gültig ab
Schwefeldioxid				
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	1 Std.	350 µg/m ³	24 im Jahr	01.01.05
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	24 Std.	125 µg/m ³	3 im Jahr	01.01.05
Zum Schutz von Ökosystemen	Kalender- jahr	20 µg/m ³		19.07.01
Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide				
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	1. Std.	200 µg/m ³	18 im Jahr	01.01.10
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	Kalender- jahr	40 µg/m ³		01.01.10
Zum Schutz von Ökosystemen	Kalender- jahr	30 µg/m ³		19.07.01
Partikel Stufe I				
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	24 Std.	50 µg/m ³	35 im Jahr	01.01.05
Zum Schutz von Ökosystemen	Kalender- jahr	40 µg/m ³		01.01.05
Partikel Stufe II				
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	24 Std.	50 µg/m ³	7 im Jahr	01.01.10
Zum Schutz von Ökosystemen	Kalender- jahr	20 µg/m ³		01.01.10
Ozon				
Zum Schutz der menschlichen Gesundheit	8 Std. Höchstwert	12 µg/m ³	25 im Jahr	Ziel für 2010
Zum Schutz von Ökosystemen	8 Std. Höchstwert	18000 µg/m ³ über 5 Jh.		Ziel für 2010

SO₂-Jahresmittelwerte 1985 - 2003 in Deutschland

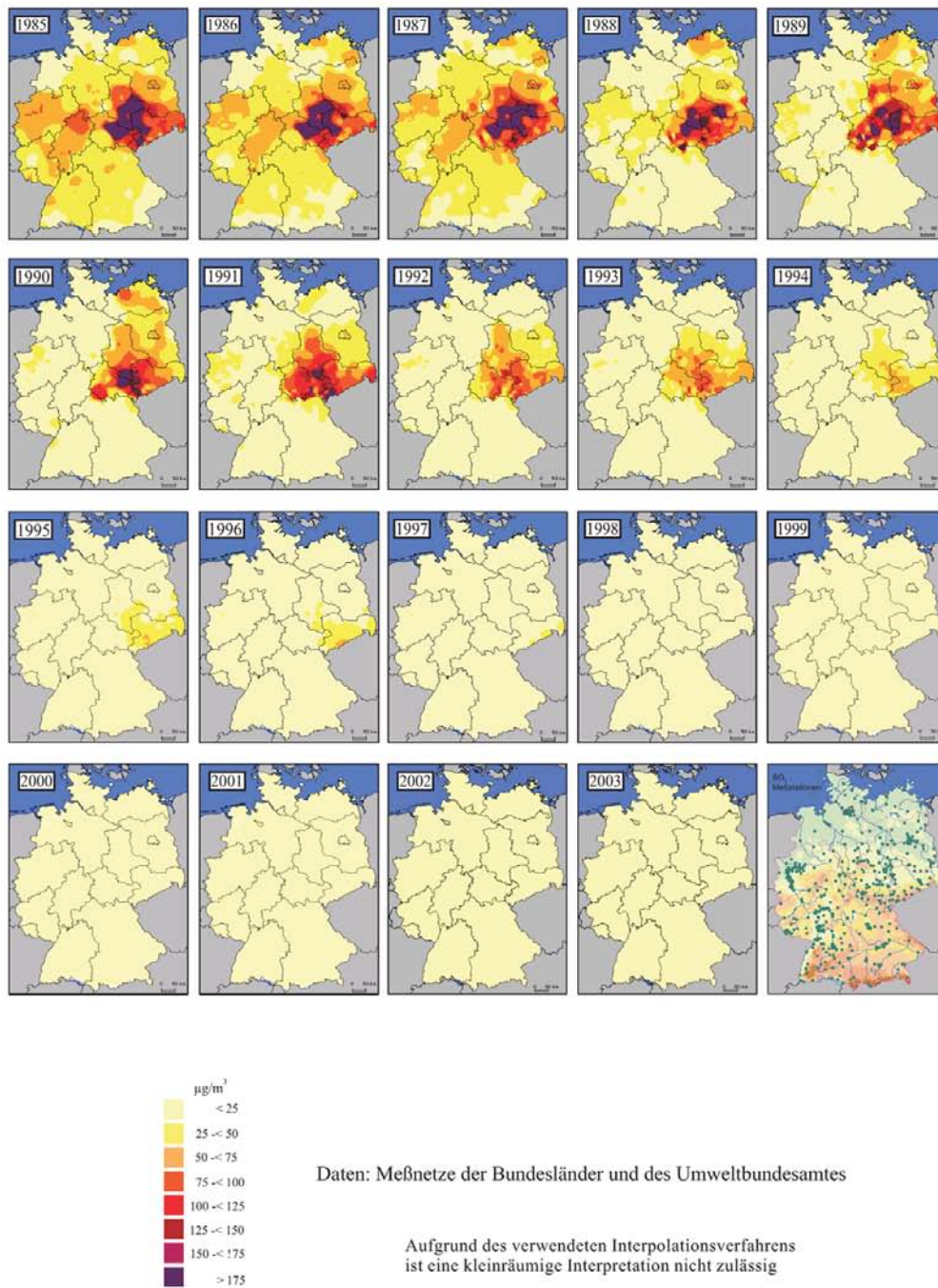
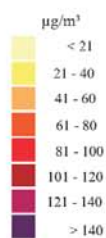
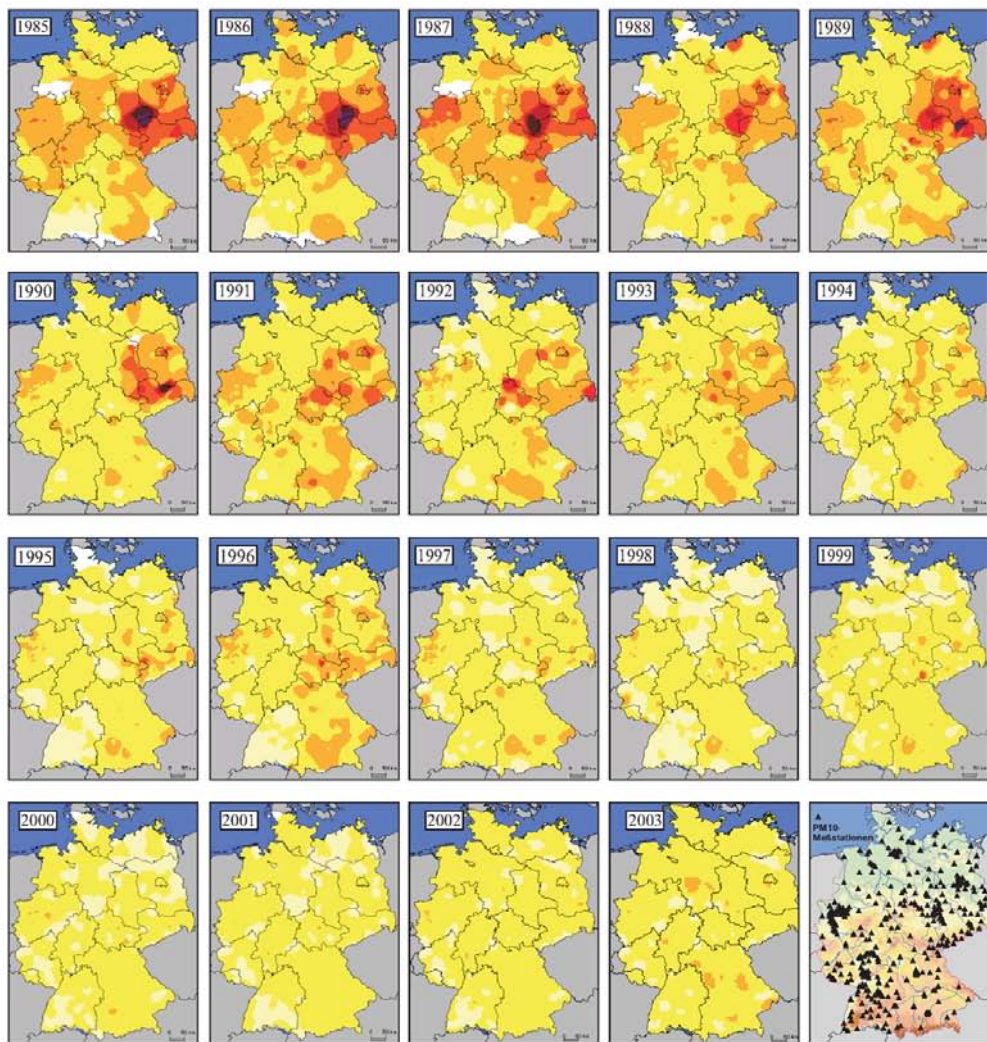


Abbildung 17.14: Verlauf der SO₂-Konzentration in Deutschland zwischen 1985 und 2003. Quelle: <http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/SO8503DEV9.pdf>. Stand: 20.07.2005.

PM10 - Jahresmittelwerte 1985 - 2003 in Deutschland



Daten: Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes

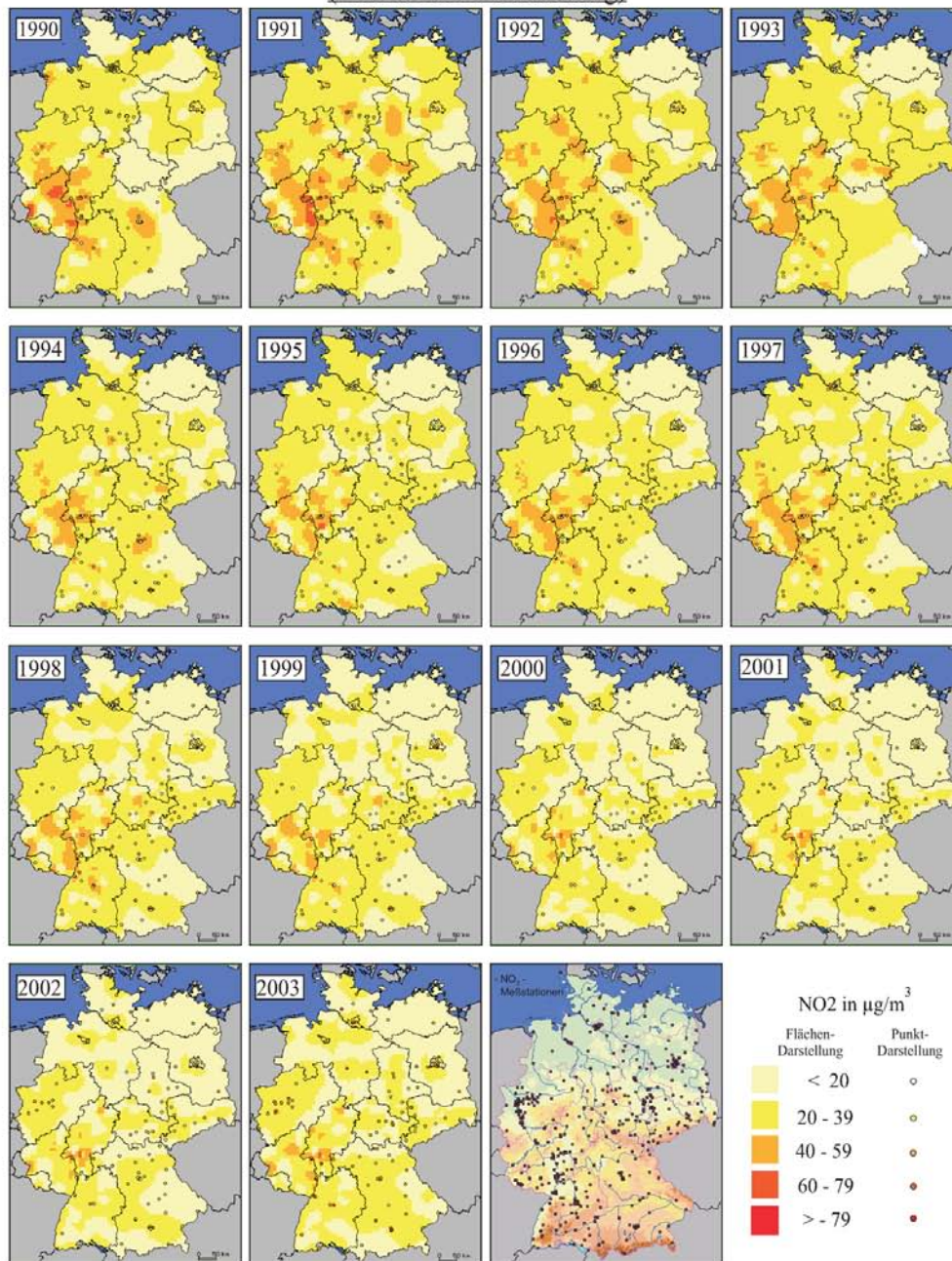
Für 1985 bis 1998 wurden die Schwebstaubdaten (TSP) zu PM10-Daten umgerechnet (Faktor 0,83).
Ab 1999 basierte über die Hälfte aller Pm10-Daten aus Messungen. Der Rest wurde wie zuvor umgerechnet.

Aufgrund des verwendeten Interpolationsverfahrens ist eine kleinräumige Interpretation nicht zulässig

Abbildung 17.15: Verlauf der Staubkonzentration kleiner 10 μm in Deutschland zwischen 1985 und 2003. Quelle: http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/Pm1985-2003kl20V9_a.pdf. Stand: 20.07.2005.

NO₂-Jahresmittelwerte 1990 - 2003 in Deutschland

(Fläche/Punkt-Darstellung)

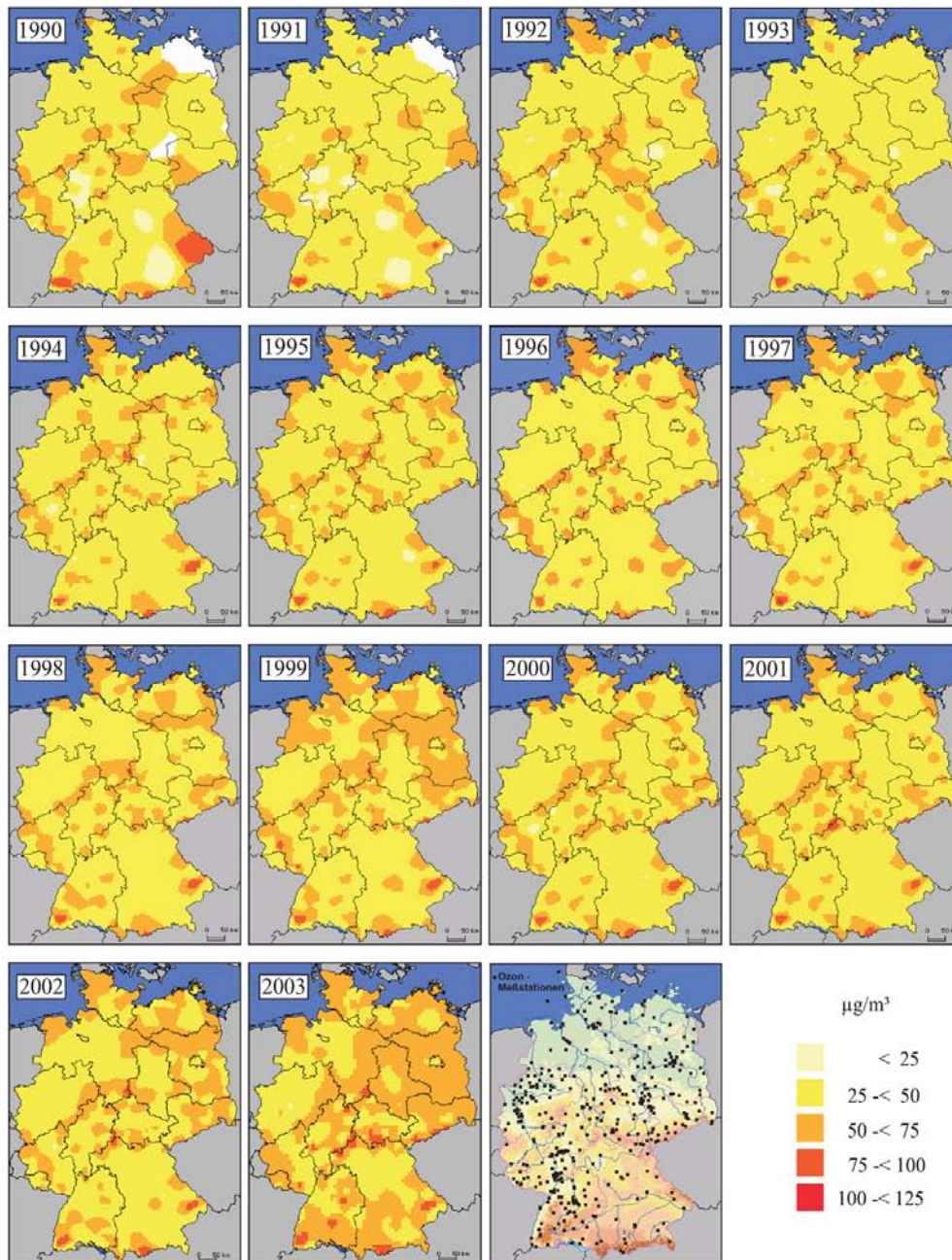


Daten: Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes

Aufgrund des verwendeten Interpolationsverfahrens
ist eine kleinräumige Interpretation nicht zulässig

Abbildung 17.16: Verlauf der NO₂-Konzentration in Deutschland zwischen 1990 und 2003. Quelle: http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/No290-2003_FP20V9.pdf. Stand: 20.07.2005.

Ozon - Jahresmittelwerte 1990 - 2003 in Deutschland



Daten: Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes

Aufgrund des verwendeten Interpolationsverfahrens
ist eine kleinräumige Interpretation nicht zulässig

Abbildung 17.17: Verlauf der Ozon-Konzentration in Deutschland zwischen 1990 und 2003. Quelle: <http://www.umweltbundesamt.de/immissionsdaten/OZ90-03deV9.pdf>. Stand: 20.07.2005.

Tabelle 17.4: Änderung der Emissions- und Immissionswerte für Deutschland zwischen 1990 und 2000, aus BECKER u. a. (2005) S. 41.

Emissionen (berechnet)[kt/a]				Bemerkung
	Jahr 1990	Jahr 2000	Änderung	
SO ₂	5400	860	-80 %	
CO	11200	4800	-60 %	
NO _x	2700	1600	-40 %	nicht bei Immissionen
PM ₁₀	1900	260	-90 %	sehr fraglich
Immissionen (Jahresmittel) [µg/m ³], für CO [mg/m ³]				
	Jahr 1990	Jahr 2000	Änderung	
SO ₂	32	6,4	-80 %	Westdeutschland
	116	6,5	-94 %	Ostdeutschland
CO	2,6	0,6	-77 %	Köln, Neumarkt
	4,3	1,0	-77 %	München, Stachus
NO _x	119	82	-60 %	Frankfurt
PM ₁₀	190	80	-60 %	Wiesbaden

Tabelle 17.5: Taupunkttemperatur t_s in Abhängigkeit von Temperatur t_{li} und relativer Feuchte ϕ , HILBERT (1996).

Luft- temperatur t_{li} in ° C	Taupunkttemperatur t_s in ° C bei einer rel. Feuchte von					
	40 %	45 %	50 %	55%	60%	65%
24	9,6	11,3	12,9	14,4	15,8	17,0
23	8,7	10,4	12,0	13,5	14,7	16,1
22	4,8	9,5	11,1	12,5	13,9	15,1
21	6,9	83,6	10,2	11,6	12,9	14,2
20	6,0	7,7	9,3	10,7	12,0	13,2
19	5,1	6,8	8,3	9,8	11,1	12,3
18	4,2	5,9	7,4	8,8	10,1	11,3

Tabelle 17.6: Mineralien und andere kristalline Substanzen auf korrodiertem Kupfer, nach LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 272. und STRANDBERG (1997) S. 52.

Substanz	Kristallstruktur	Formel
Metalle, Oxide und Hydroxide		
Kupfer	kubisch	Cu
Tenorit	monoklin	CuO
Cuprit	kubisch	Cu ₂ O
Kupfer(II)-hydroxid	orthogonal	Cu(OH) ₂
Sulfide		
Chalkocit	monoklin	Cu ₂ S
Sulfate		
Chalkocyanit (Hydrocyanit)	orthogonal	CuSO ₄
Chalkanthit	triklin	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Bonnatit		CuSO ₄ ·3H ₂ O
Antlerit	orthogonal	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
Brochantit	monoklin	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
Langit	orthogonal	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·2H ₂ O
Posnjakit	monoklin	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·H ₂ O
Strandbergit		Cu _{2.5} (SO ₄)(OH) ₃ ·2H ₂ O
Chloride		
Nantokit	isometrisch	CuCl
Atacamit	orthogonal	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Paratacamit	trigonal	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Botallackit	monoklin	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Carbonate		
Malachit	monoklin	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Azurit	monoklin	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Nitrate und Nitrite		
Gerhardt	orthogonal	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃
Kroehnkite		Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O
Organische		
Kupfer(II)-formiat	orthogonal	Cu(HCO ₂) ₂
Kupfer(II)-acetat	-	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂
Kupfer(II)-oxalat	-	Cu(C ₂ O ₄)·xH ₂ O

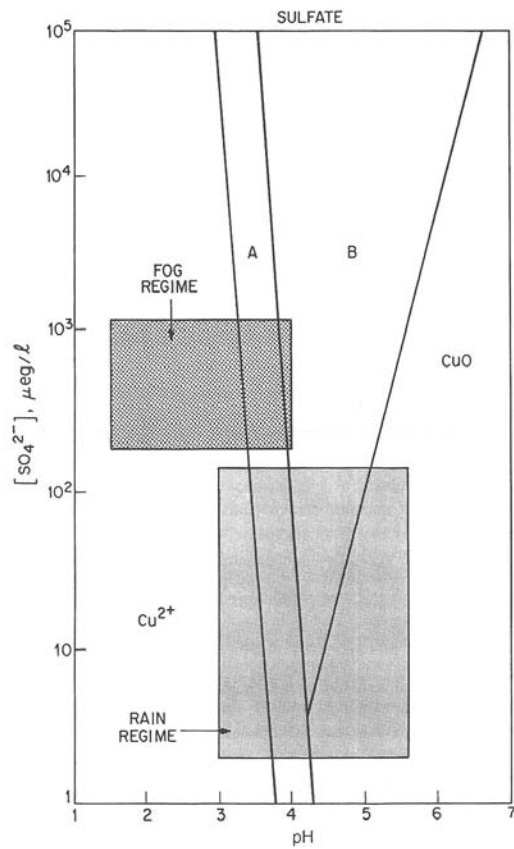


Abbildung 17.18: Stabilitätsdiagramm für das System Cu-SO₃-H₂O, aus LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 275.

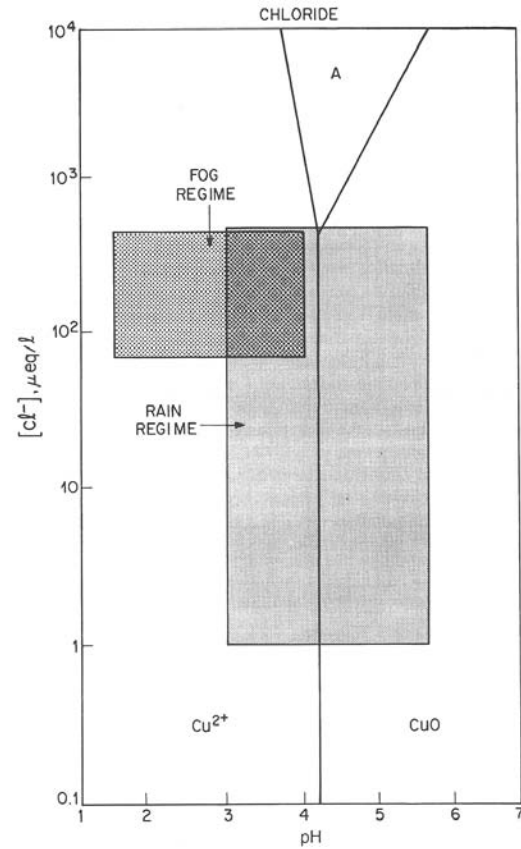


Abbildung 17.19: Stabilitätsdiagramm für das System Cu-Cl-H₂O, aus LEYGRAF und GRAEDEL (2000) S. 278.

17.7 Beschreibung von Bestand und Zustand der Untersuchungsobjekte

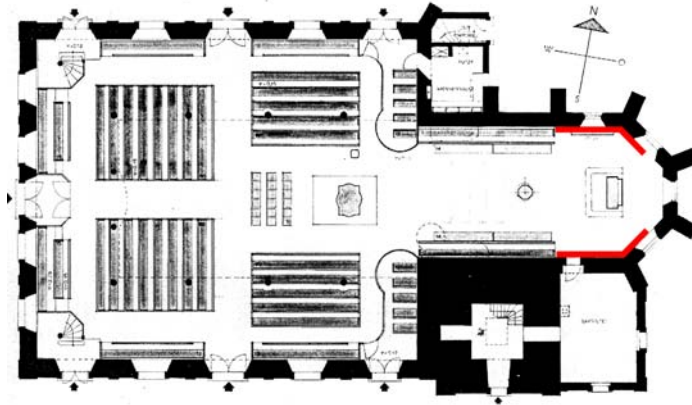


Abbildung 17.20: Grundriss der Laurentiuskirche in Altdorf mit Lage der metallenen Grabplatten, siehe rote Markierungen. Der Grundriss ist MEYER (1986) S. 27 entnommen.

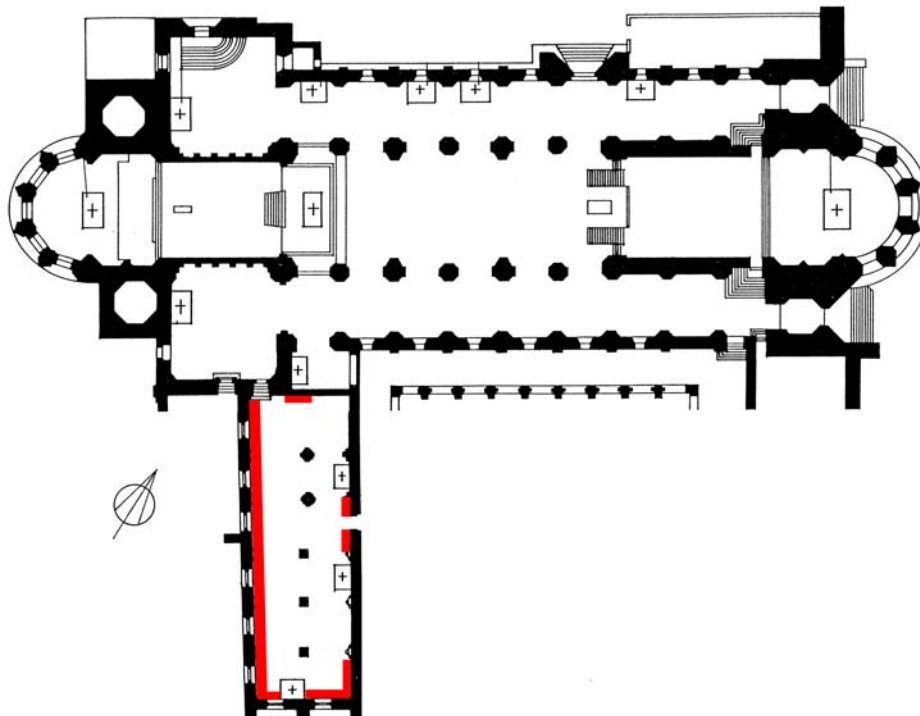


Abbildung 17.21: Grundriss des Bamberger Doms und der Nagelkapelle, aus BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN u. a. (1987) S. 342. In roter Farbe ist die Lage der untersuchten Grabplatten verzeichnet.



Abbildung 17.22: Anbringungssituation der Grabplatten an der Ostwand der Bamberger Nagelkapelle.

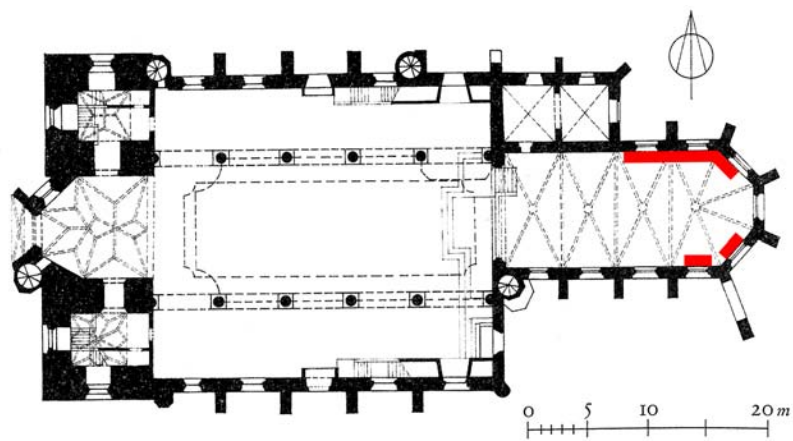


Abbildung 17.23: Lage der metallenen Grabplatten in der Moritzkirche in Coburg, DEHIO u. a. (1999) S. 257.



Abbildung 17.24: Chornordwand mit Grabplatten der Morizkirche in Coburg.

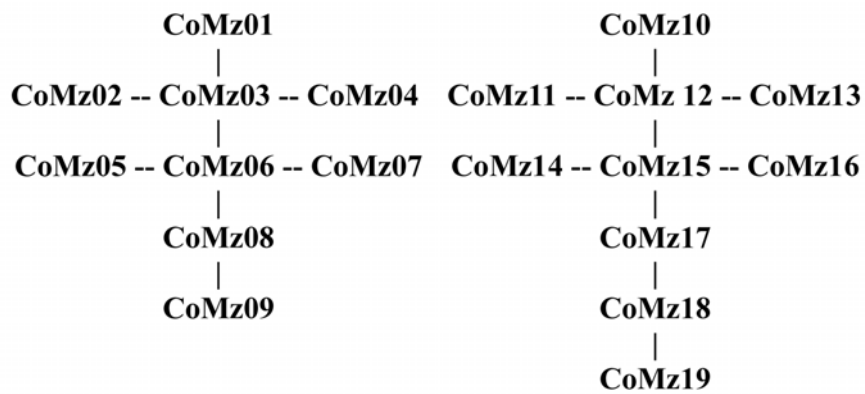


Abbildung 17.25: Schematische Darstellung der Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Morizkirche in Coburg.

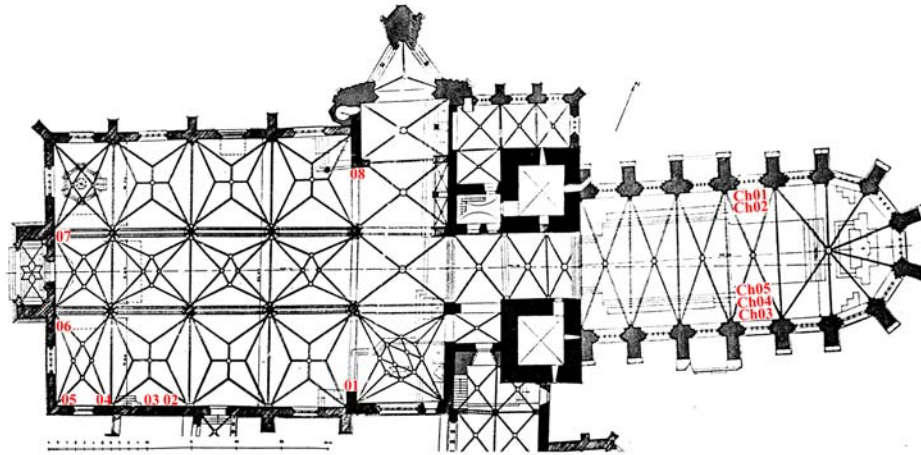


Abbildung 17.27: Grundriss des Erfurter Doms, aus BECKER u. a. (1929). Die Zahlen markieren die Lage der entsprechenden Grabplatten. Um die Bezeichnung des Katalogs zu erhalten, ist stets EfDo davor zu ergänzen.

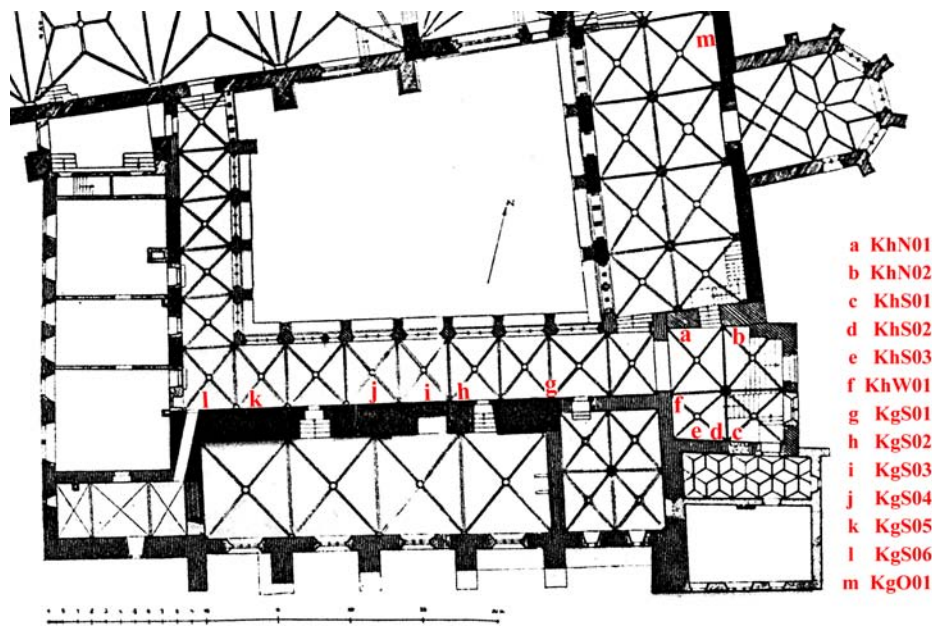


Abbildung 17.28: Lage der Grabplatten im Kreuzgang des Erfurter Doms, aus BECKER u. a. (1929). Das Kürzel EfDo ist vor den Bezeichnungen jeweils zu ergänzen.

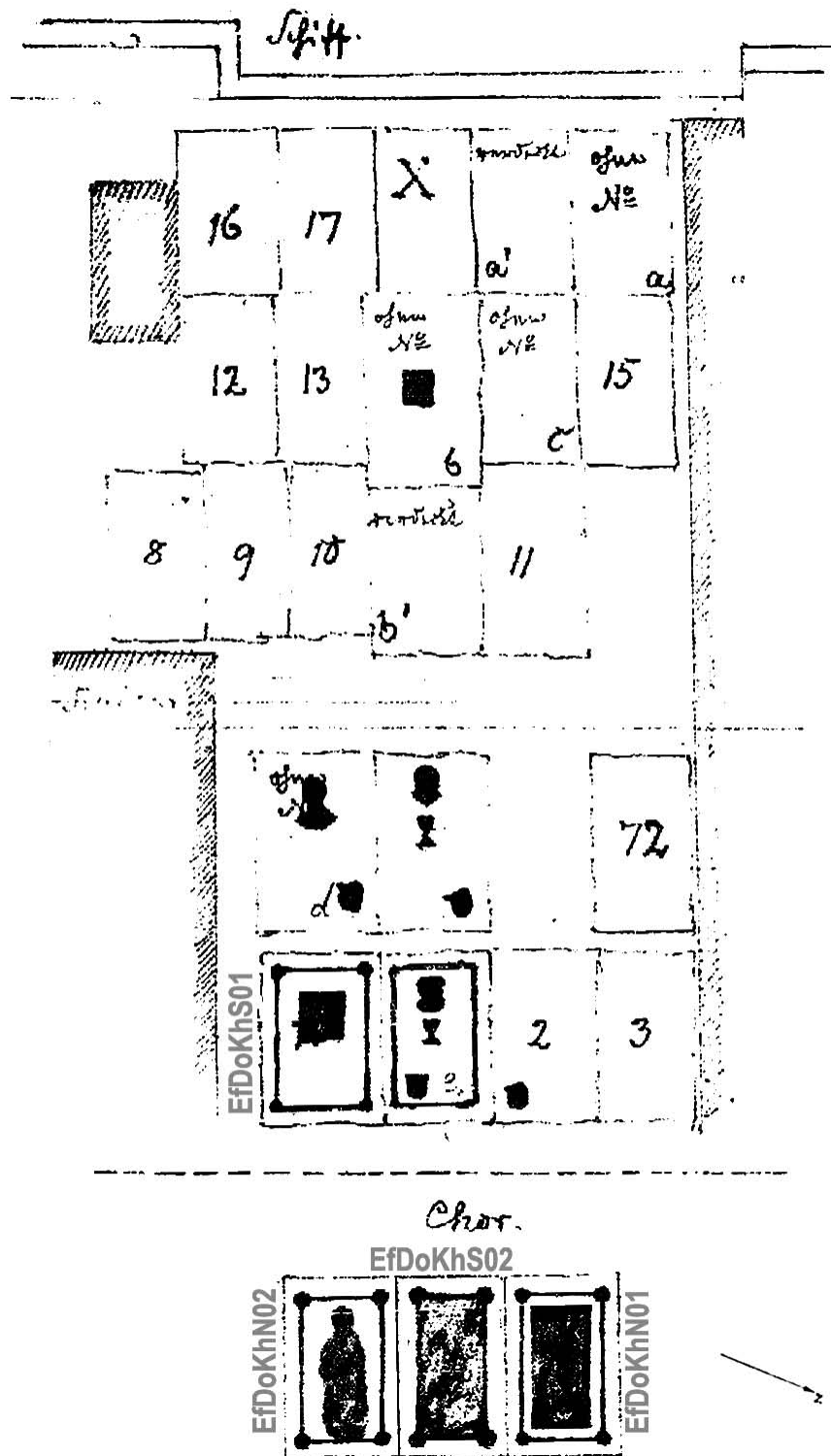


Abbildung 17.26: Skizze von Rudolf Böckner aus der Zeit zwischen 1862 und 1864 mit der Lage der Grabplatten im Chor und Chorhals des Doms zu Erfurt, aus BORNSCHEIN (2005) S. 120. In Grau wurden die Kurzbezeichnungen der im Katalog zu findenden Grabplatten ergänzt.



Abbildung 17.29: Virtuelle Rekonstruktion der Anordnung der Metallaufgaben der Grabplatten von Heinrich Brampach, basierend auf einer Fotografie von Bissinger.



Abbildung 17.30: Fügekonstruktion mit einer dritten Platte von hinten und Dübeln am Beispiel von BaNk41, wobei man deutlich erkennen kann, dass einige der Haltestifte verloren gegangen.

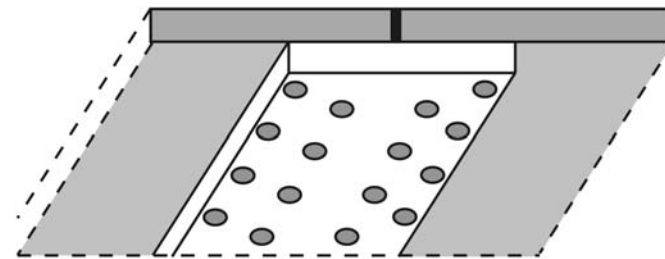


Abbildung 17.31: Schematische Darstellung der Fügetechnik mittels Nieten und einer dritten Platte von hinten, wie sie beispielsweise bei den metallenen Grabplatten von Schindeleyb (EfDoK-hN01) oder Brampach (EfDoKa01) zum Einsatz kommt.



Abbildung 17.32: Grabplatte des Hunold von Plettenberg in der Kunigundenhalle in Erfurt (EfDoKhN02).



Abbildung 17.33: Grabplatte des von Plettenberg (EfDoKhN02), nach Abnahme der Metallaufgaben im Jahr 2006.



Abbildung 17.34: Metallene Grabplatten aus der Süd-Ostecke der Kunigundenhalle in Erfurt. Von links: Johannes v. Heringen, Eoban(us) Ziegler, Heinrich Gassmann und Johannes Erbes.



Abbildung 17.35: Radierung der Grabplatte von Schindeleyb (Ef-DoKhN01) aus CREENY (1884) S. 26.



Abbildung 17.36: Zustand der Grabplatte von Schindeleyb um 1930 (Foto von Bissinger).



Abbildung 17.37: Die Grabplatte von Schindeleyb (EfDoKhN01) vor der Restaurierung.



Abbildung 17.38: Die Grabplatte Schindeleybs nach der Restaurierung 2005.

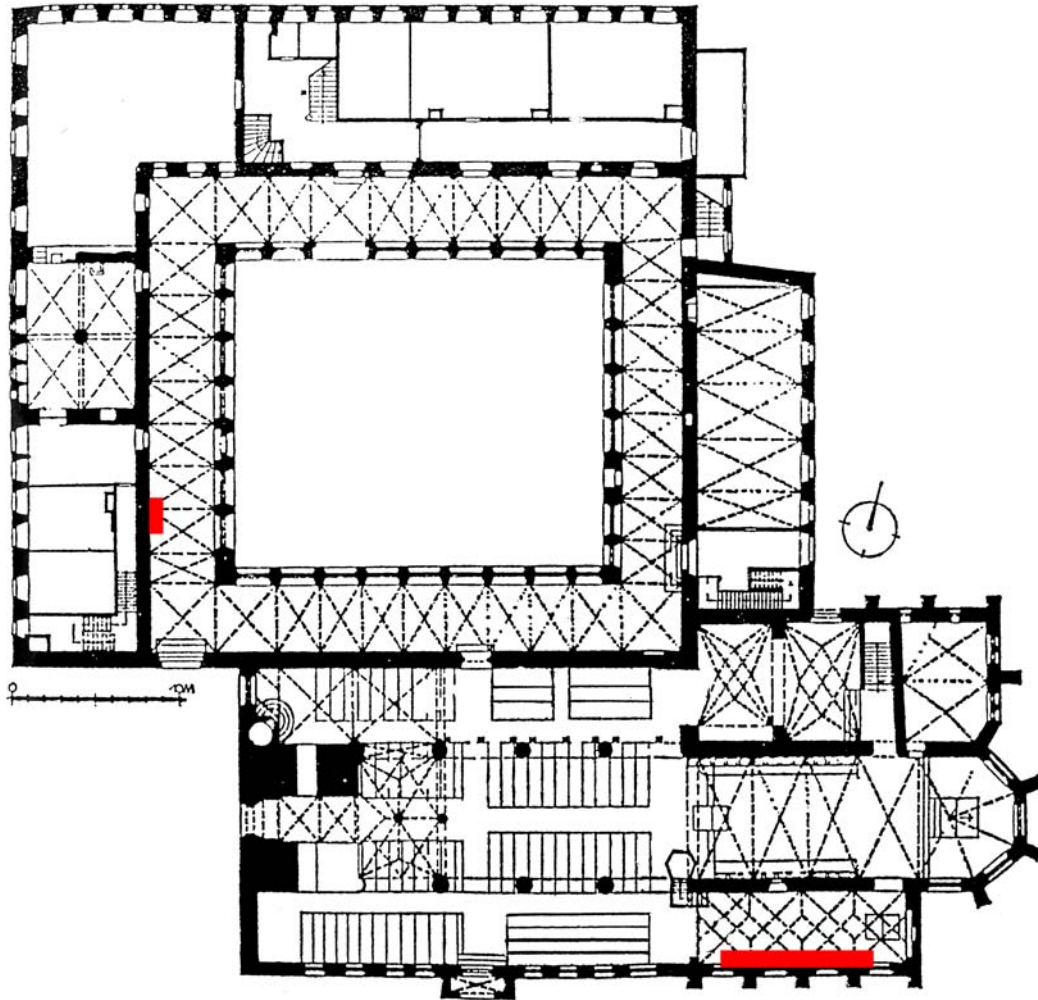


Abbildung 17.39: Grundriss der Stadtkirche in Langenzenn und des Kreuzgangs des ehemaligen Augustiner-Chorherrenstifts, nach LEYH (1993) S. 37. Die Lage der metallenen Grabplatten in Kreuzgang und Kirche ist rot markiert.



Abbildung 17.40: Anbringungssituation der metallenen Grabplatten in der Taufkapelle der Stadtkirche zu Langenzenn.

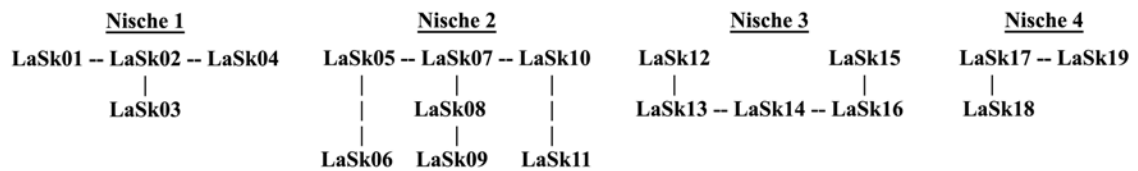


Abbildung 17.41: Anordnung der metallenen Grabplatten in der Südwand der Taufkapelle der Stadtkirche zu Langenzenn.

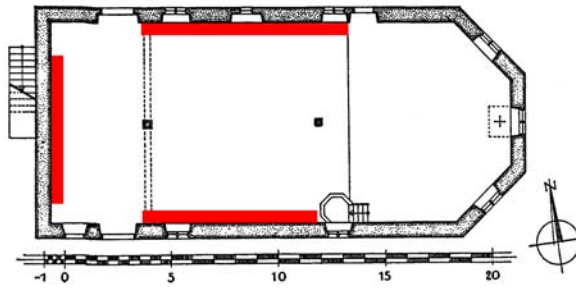


Abbildung 17.42: Grundriss der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber, nach RESS (1959) S. 332. Die Lage der Grabplatten ist in roter Farbe verzeichnet.



Abbildung 17.43: Lage der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.

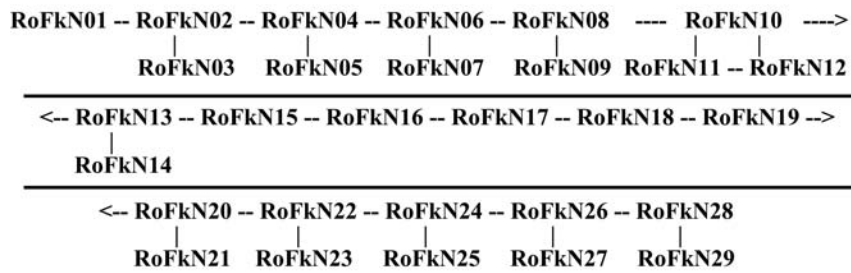


Abbildung 17.44: Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber. Die eigentlich horizontale Ausrichtung musste in drei Reihen wiedergegeben werden.



Abbildung 17.45: Lage der metallenen Grabplatten an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.



Abbildung 17.46: Schematische Darstellung der Komposition der Metallapplikationen an der Westwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.



Abbildung 17.47: Lage der metallenen Grabplatten an der Südwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.

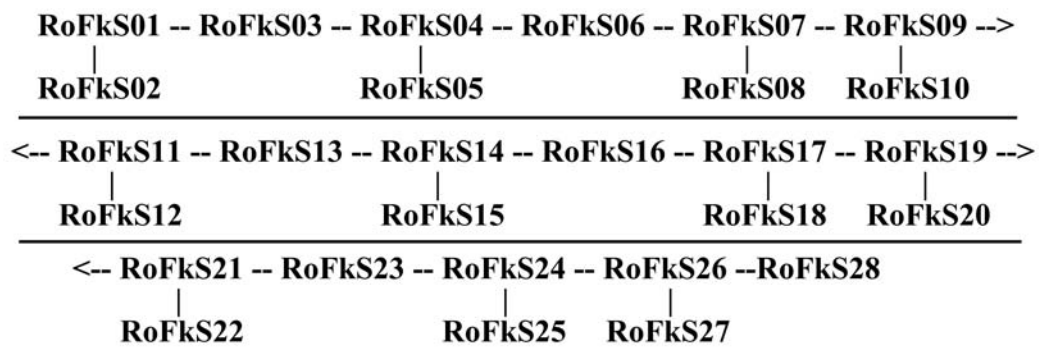


Abbildung 17.48: Anordnung der metallenen Grabplatten an der Südwand der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.

Tabelle 17.7: Hersteller von Grabplatten in der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.

Hersteller	Objekt
Auer, Johann Georg	RoFkN05
Denner, Johann	RoFkW01
Dürsch, Johann Christoph	RoFkS16, RoFkS06, RoFkS12, RoFkN02 RoFkN19, RoFkS18b
Dürsch, Johann Georg	RoFkN16, RoFkS07, RoFkN27
Günzler, Johann Marcellus	RoFkN15, RoFkN18, RoFkN22, RoFkN25 RoFkN29, RoFkS17
C. H., vermutlich Herold, C.	RoFkS21
Korn, Johann Christoph	RoFkS08
Reiff, Gottfried	RoFkS13
Romsteck, Friedrich	RoFkW03
Schmidt, Johann Jakob	RoFkS03, RoFkS23
Schneider, Erhard	RoFkN09, RoFkN20
Seydel, H. G.	RoFkN23, RoFkN24, RoFkN14
Ströhlein, Martin	RoFkN13

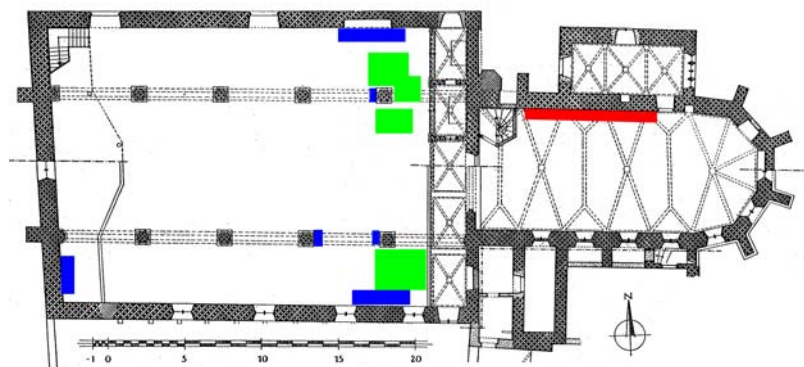


Abbildung 17.49: Lage der Grabplatten in der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber, nach RESS (1959) S. 249. In roter Farbe sind die Grabplatten im Chor verzeichnet, in blau die an den Wänden im Langhaus und in grün die im Boden vor dem Lettner.



Abbildung 17.50: Metallene Grabplatten von der Chornordwand in Rothenburg ob der Tauber.

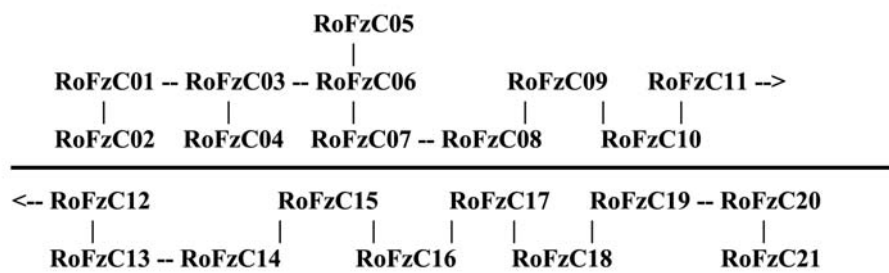


Abbildung 17.51: Anordnung der metallenen Grabplatten an der Nordwand des Chores der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber. Das Schema wurde aus Darstellungsgründen in der Mitte umgebrochen. Rechts neben RoFzC11 schließt sich direkt RoFzC12 an.



Abbildung 17.52: Blick gen Osten in das nördliche Seitenschiff der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber auf die dort angebrachten Grabplatten an Wand und Boden.

17.8 Hersteller metallener Grabplatten in Franken und Thüringen



Abbildung 17.53: Künstlersignatur an der Grabplatte des Georg von Stibar (BaNk26). Abbildung um 180° gedreht.

17.9 Untersuchungs- und Analysemethoden

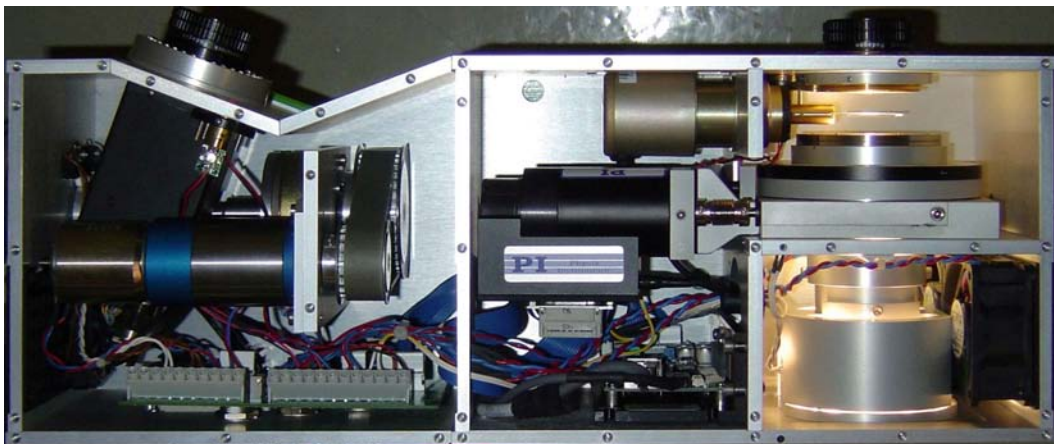


Abbildung 17.54: Blick in den 3D-Scanner *VarioZoom* der Firma *Steinbichler Optotechnik GmbH*.

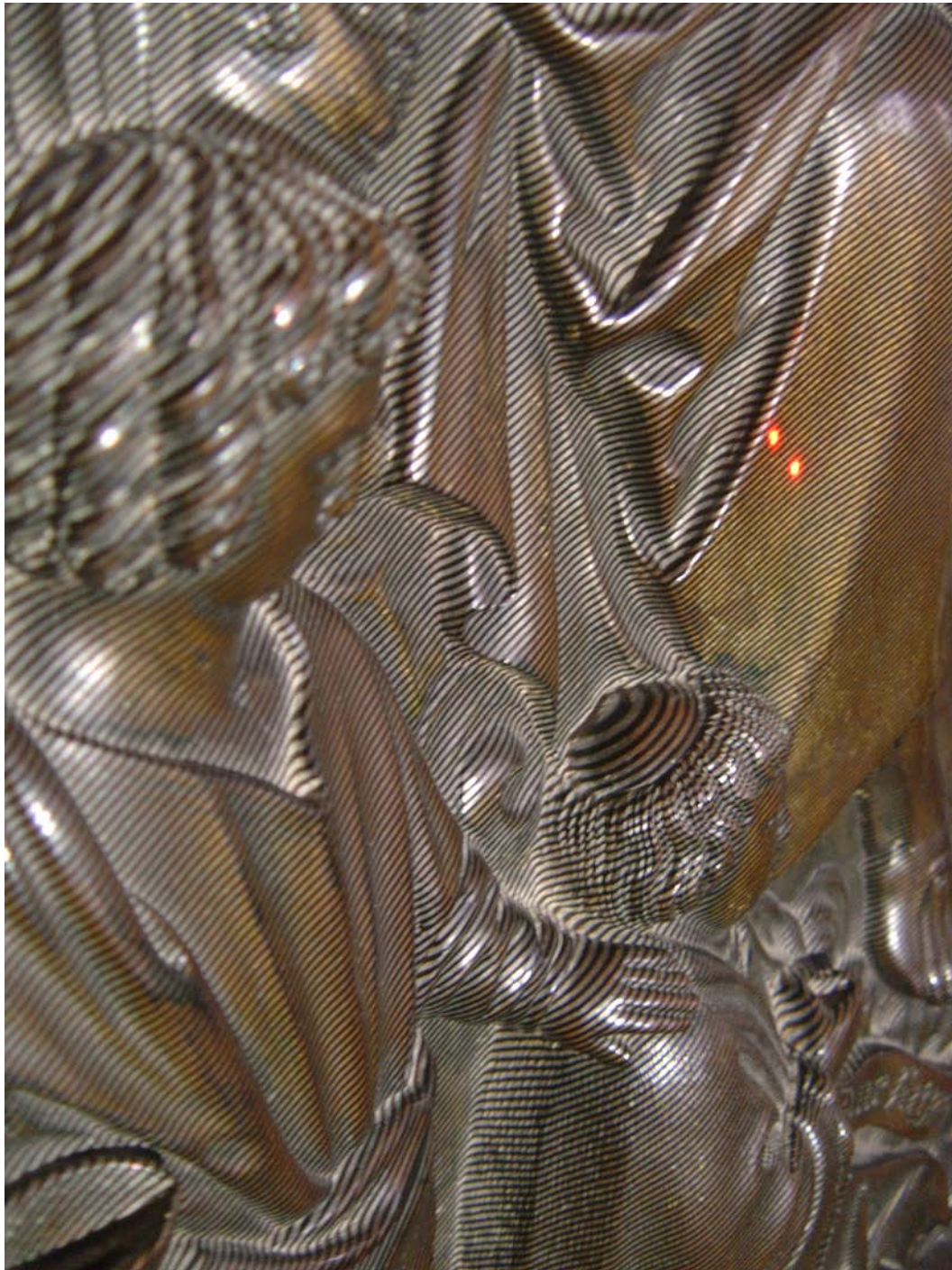


Abbildung 17.55: Verzerrung von parallelen Linien, welche von dem 3D-Scanner auf die plastische Oberfläche der Gedenktafel von Henning Göden in Erfurt (EfDo01) projiziert werden. Die roten Lichtpunkte dienen zur Einrichtung des Gerätes und stehen nicht im direkten Zusammenhang mit der Datenerfassung.

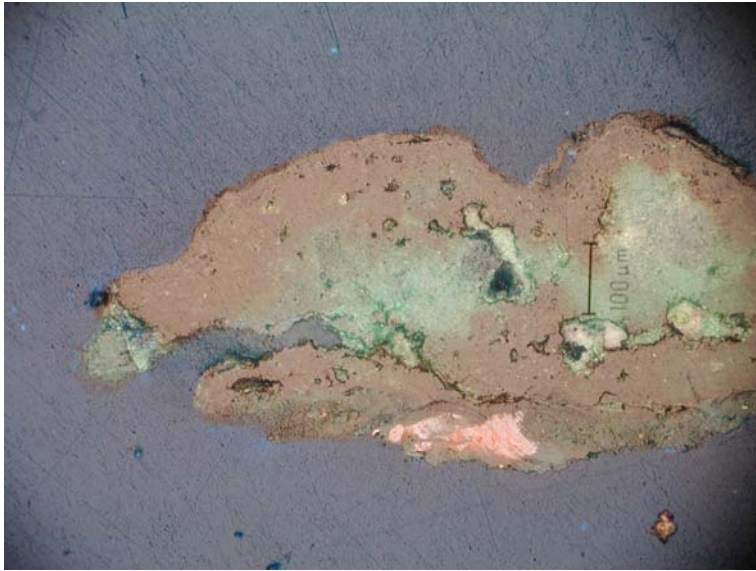


Abbildung 17.56: Lichtmikroskopische Aufnahme von X4-EfDoKhS02 ohne Polarisator. Bei der Probe handelt es sich um ein Paket aus unterschiedlichen Kupferkorrosionsprodukten, die schichtartig angewachsen sind.

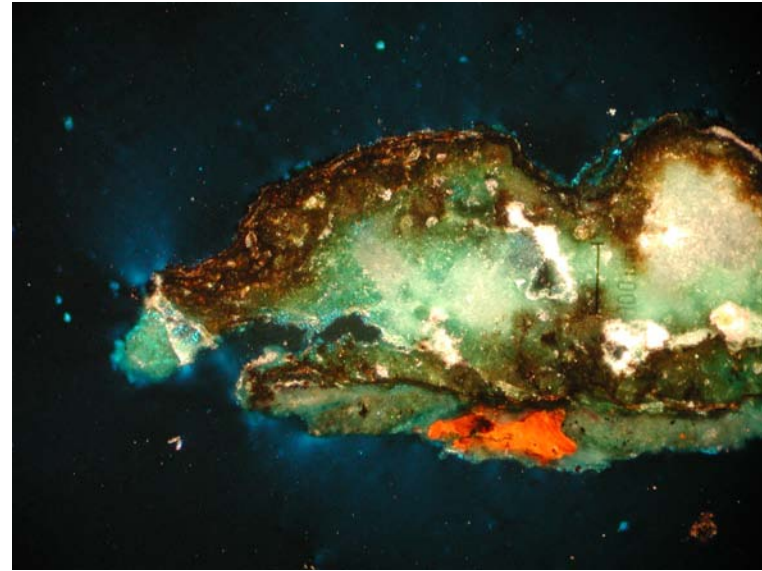


Abbildung 17.57: Lichtmikroskopische Aufnahme von X4-EfDoKhS02 mit Polarisator. Beim Vergleich mit dem Bild links ohne Polarisator wird deutlich, dass die unterschiedlichen Schichten besser zu charakterisieren sind. Besonders deutlich wird das rot leuchtende Cuprit in der untersten Schicht.

17.10 Resultat der 3D-Weißlicht-Streifenprojektionsscans



Abbildung 17.58: 3D-Scan der Vorderseite der 29 mal 48 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC02.

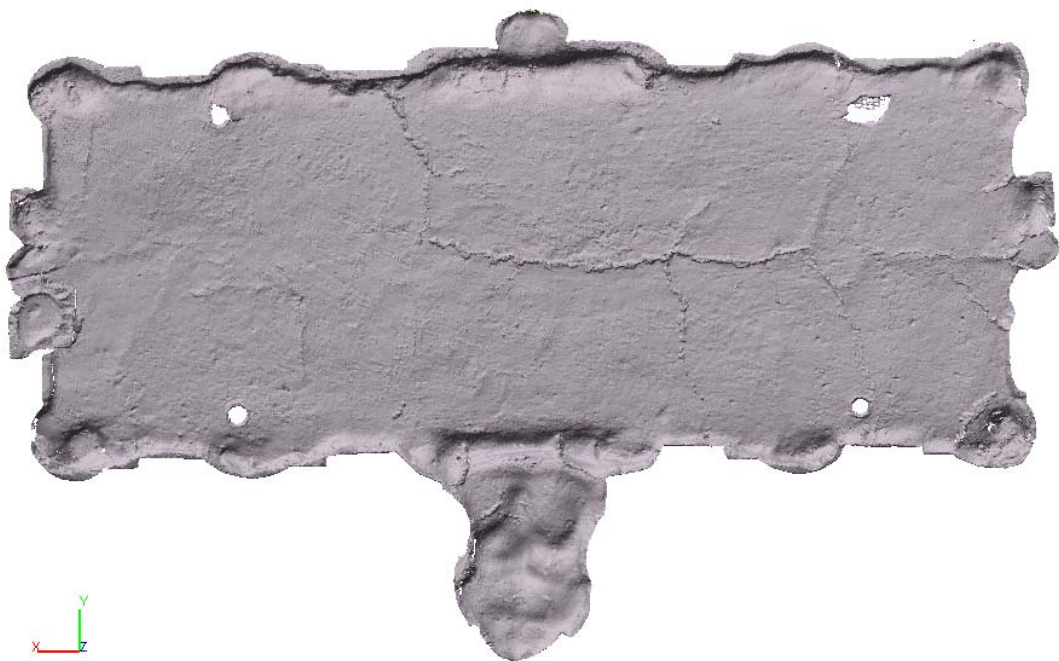


Abbildung 17.59: 3D-Scan der Rückseite der 29 mal 48 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC02. Anhand des Scans lassen sich deutlich noch Spuren von Gussgrate als horizontale und vertikale Linien erkennen. Da die Rückseite auf dem Grabstein nicht einsehbar war, hat sich der Hersteller die Überarbeitung ersparen können, vergleiche hierzu den 3D-Scan der Vorderseite in Abbildung 17.58.

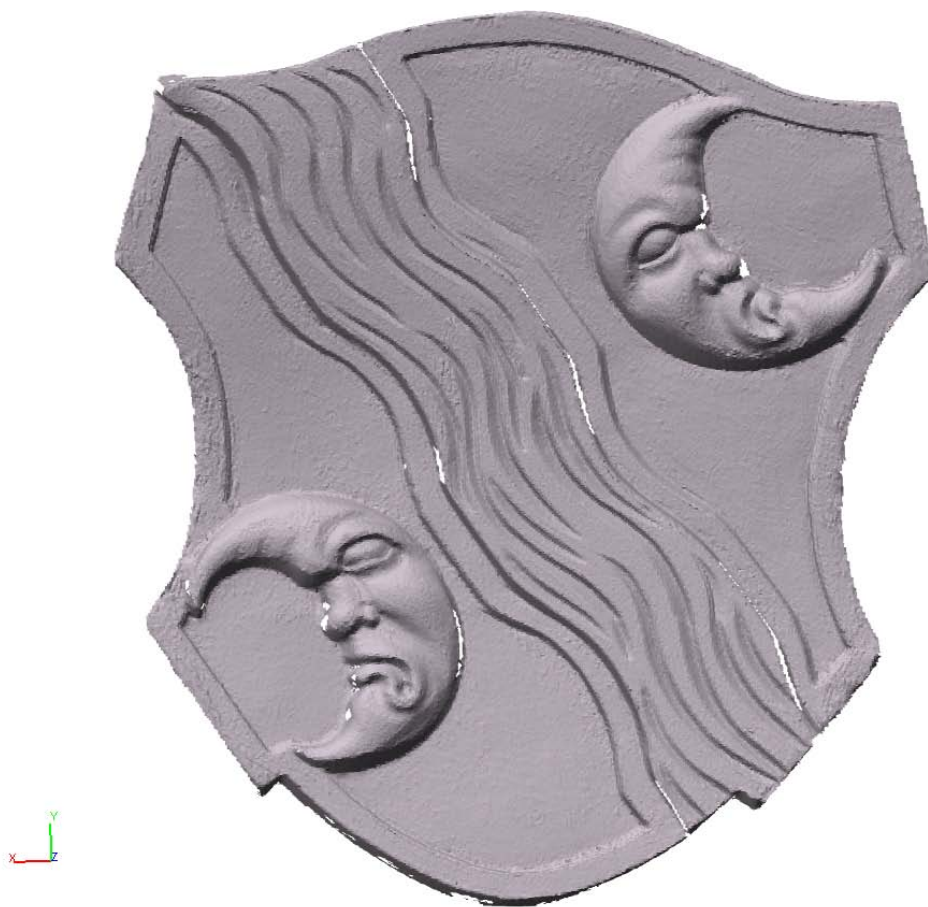


Abbildung 17.60: 3D-Scan der Vorderseite der 14 mal 13 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC05.

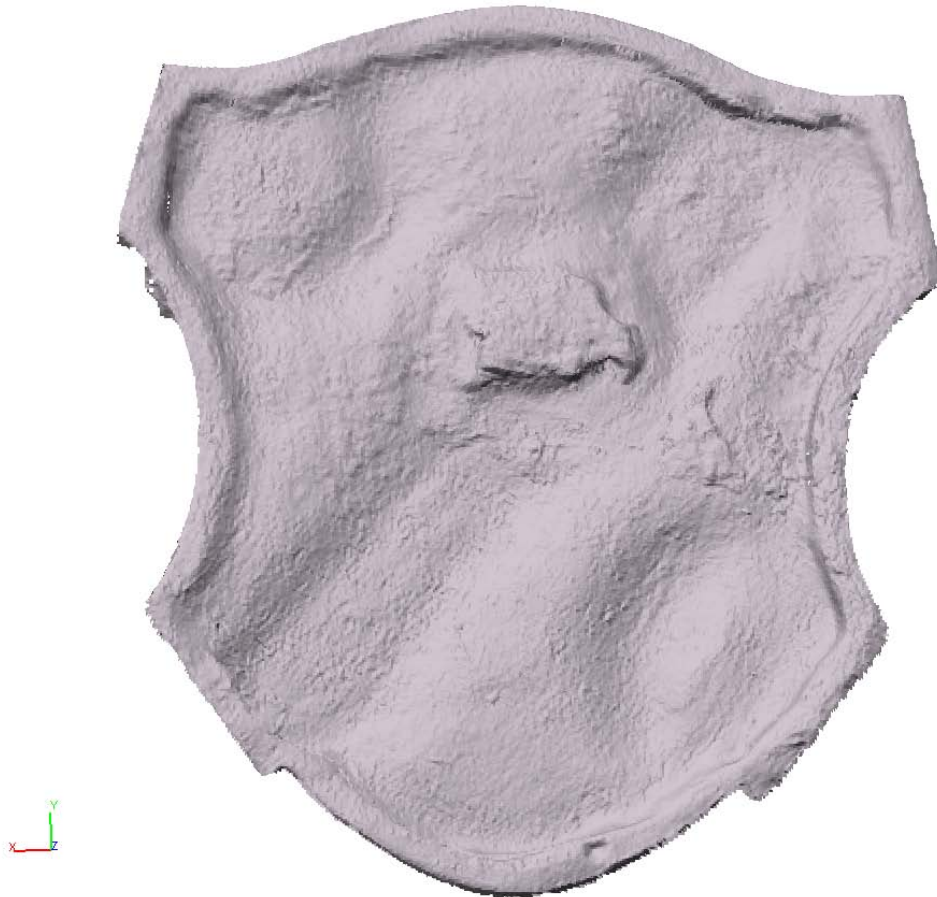


Abbildung 17.61: 3D-Scan der Rückseite der 14 mal 13 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC05. In der Mitte findet sich der Rest des abgebrochenen Befestigungsbolzens. Mit diesem war das Objekt ursprünglich mittels Blei mit dem Grabstein verbunden.



Abbildung 17.62: 3D-Scan der Vorderseite der 32 mal 25,5 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC11.

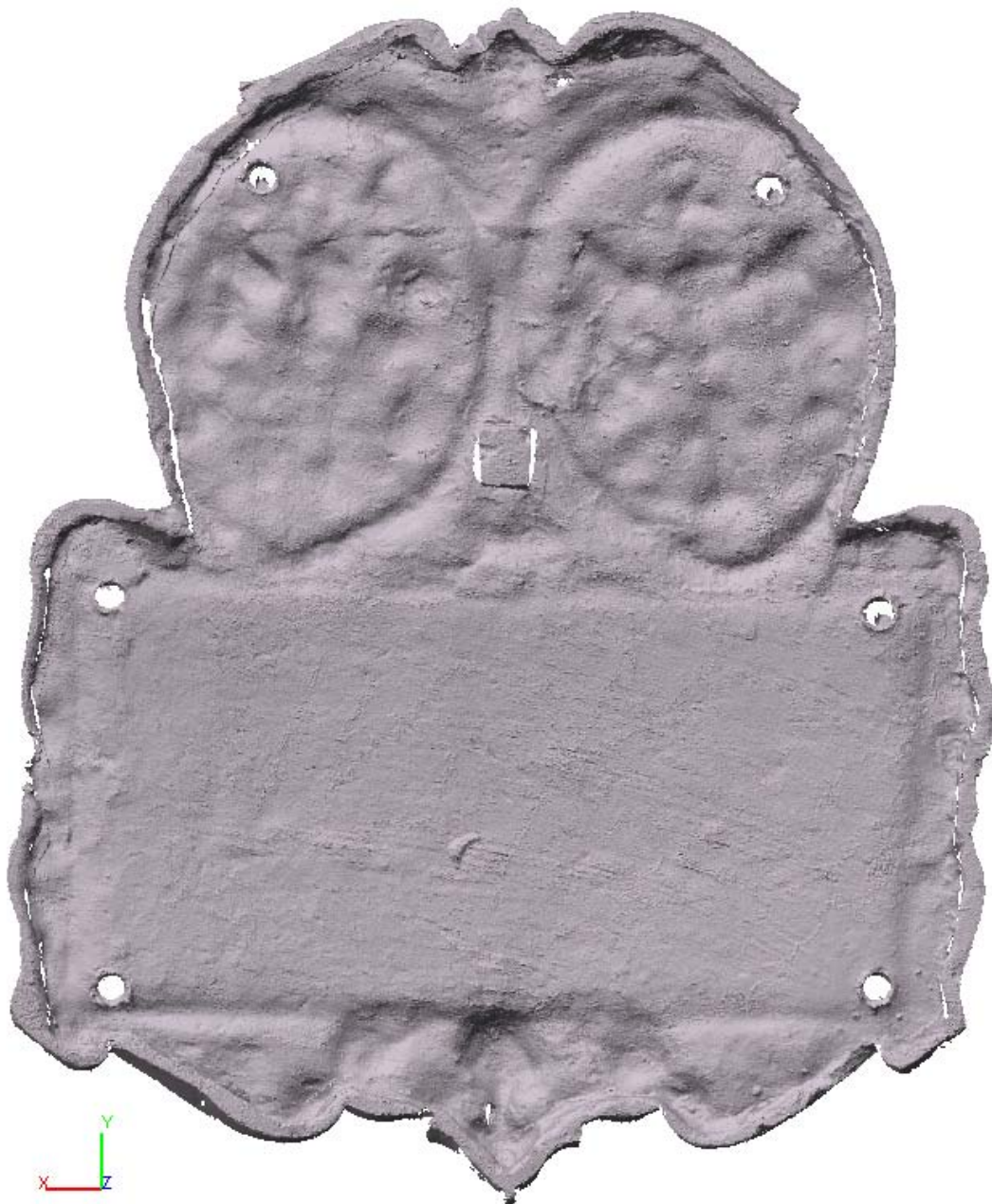


Abbildung 17.63: 3D-Scan der Rückseite der 32 mal 25,5 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC11. Anhand dieses Scans kann man gut sehen, wie die Rückseite des Objektes der Vorderseite folgt (Abbildung 17.62), damit die Materialquerschnitte nicht zu groß werden. Zwischen den beiden ovalen Wappentafeln ist der Rest eines zentralen Befestigungsbolzens zu erkennen. Durch die rings um das Metall verlaufenden Löcher waren zusätzlich ehemals Eisennägel zur Befestigung auf dem Steinträger vorhanden.

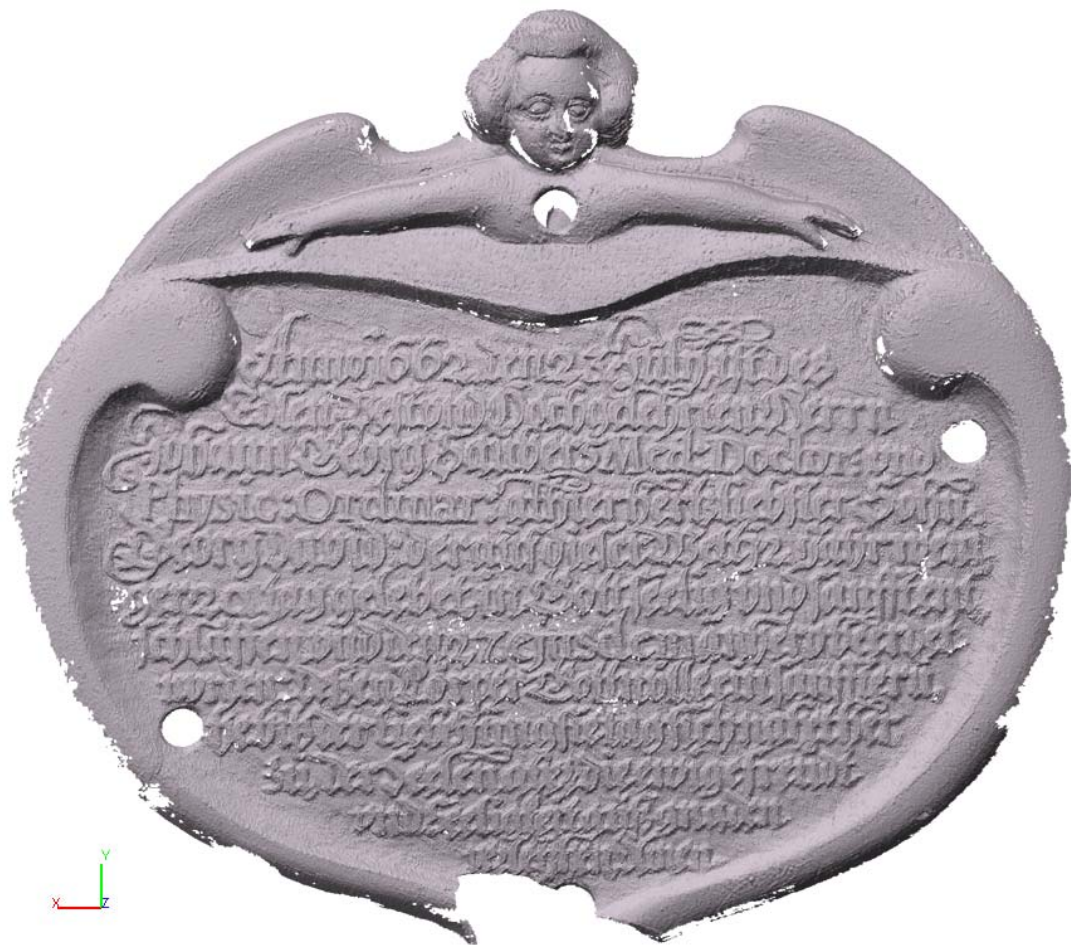


Abbildung 17.64: 3D-Scan der Vorderseite der 24 mal 26 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC17.

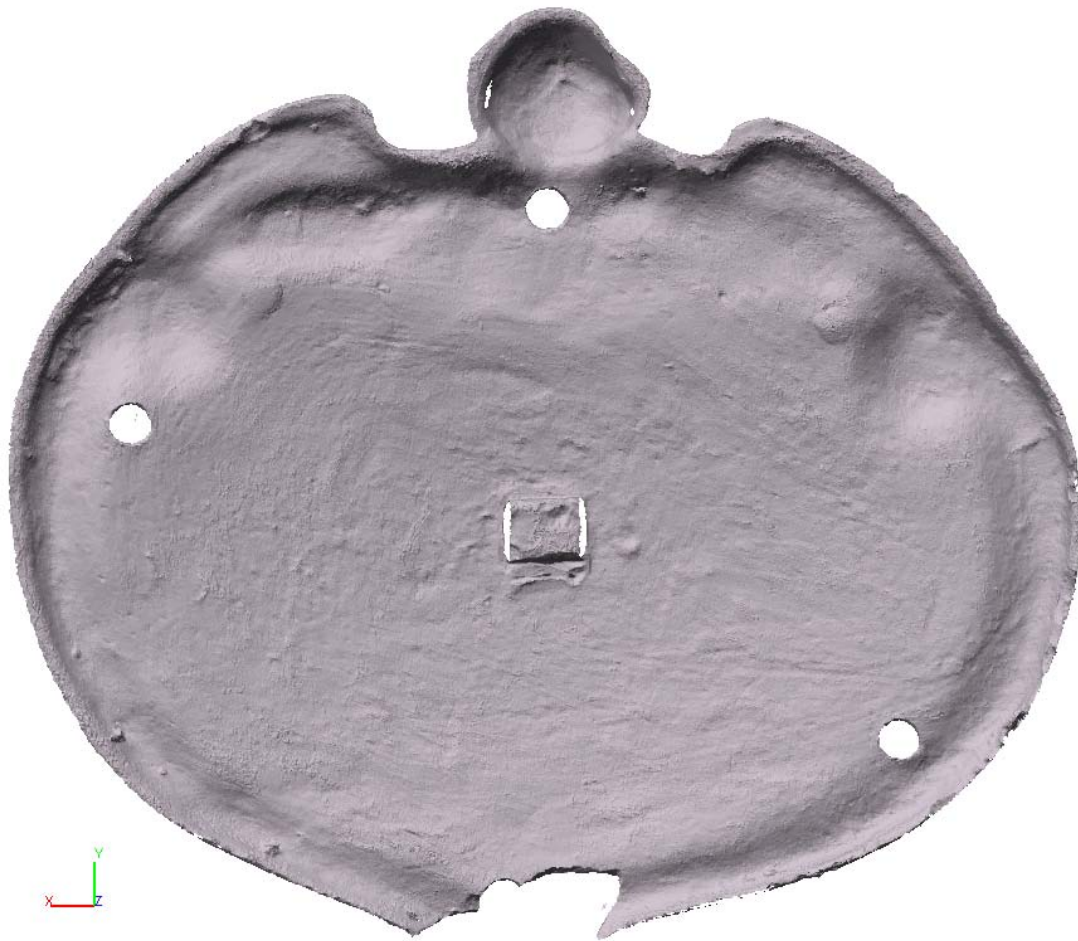


Abbildung 17.65: 3D-Scan der Rückseite der 24 mal 26 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC17. Mitig sind die Reste des ehemaligen Befestigungsbolzens zu erkennen. Am Rand sind zusätzlich drei Löcher für weitere Befestigungsmaßnahmen vorhanden.



Abbildung 17.66: 3D-Scan der Vorderseite der 23 mal 25,5 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC19.

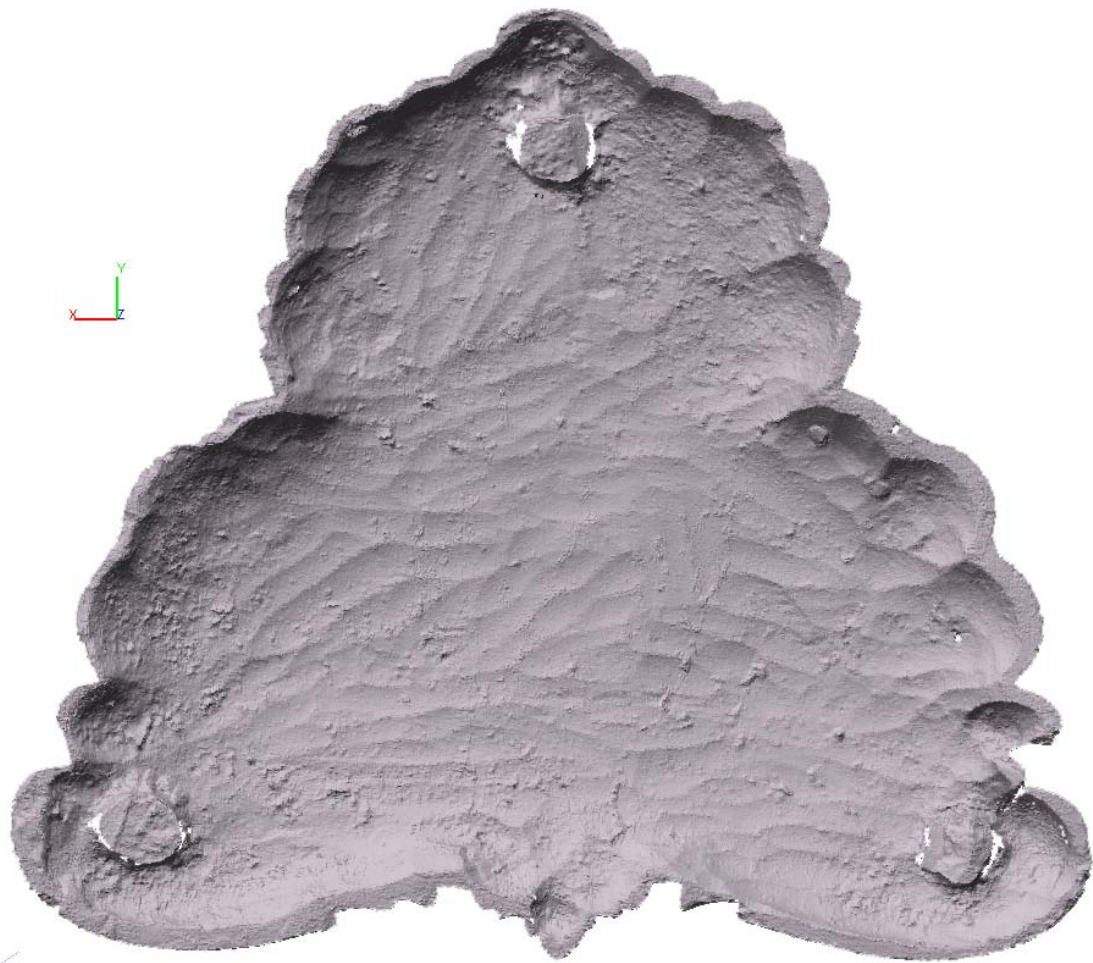


Abbildung 17.67: 3D-Scan der Rückseite der 23 mal 25,5 Zentimeter großen Grabplatte RoFzC19. Im Vergleich mit den vorhergehenden Scans sind hier deutlich Werkzeugspuren auf der Rückseite zu erkennen. Diese stammen aber nicht von der Bearbeitung des Metalls, sondern waren bereits in der Gussform mit angelegt. Befestigt war dieses Objekt mittels dreier Befestigungsbolzen.



Abbildung 17.68: Die Gedenkplatte von Henning Göde im Erfurter Dom (EfDo01).



Abbildung 17.69: Die Gedenkplatte von Göde in der Schlosskirche zu Wittenberg (WiSk).

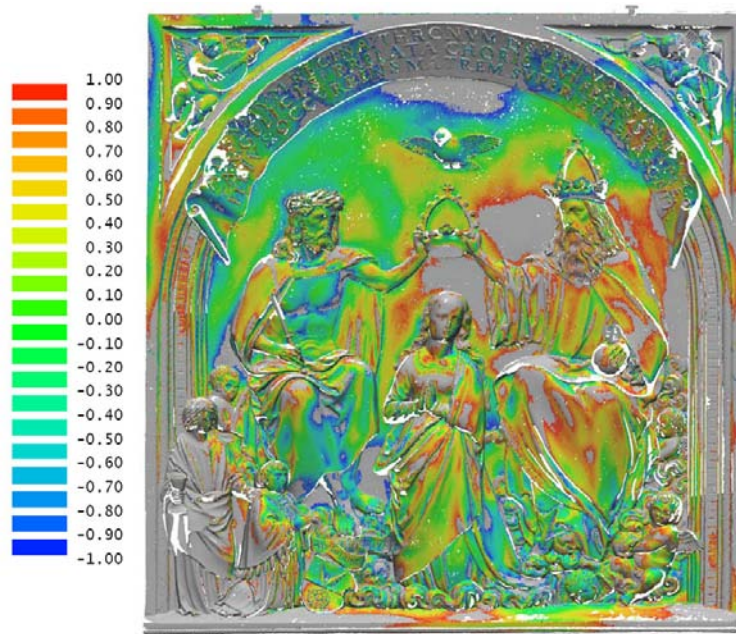


Abbildung 17.70: Virtueller Vergleich der 3D-Scandaten der Tafeln zu Ehren von Göde. In den roten Bereichen weicht die Platte aus Erfurt um +1 mm von der aus Wittenberg ab, in den blauen um -1 mm.

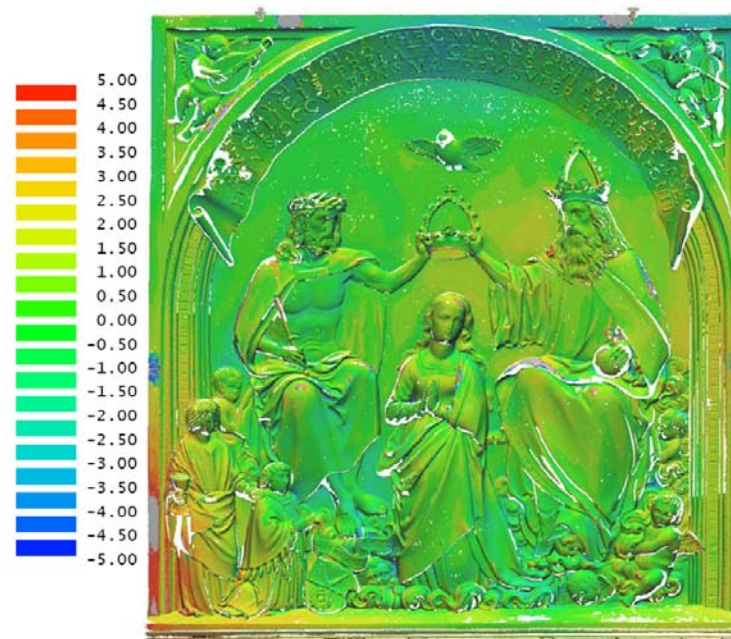


Abbildung 17.71: Unterschiede der Platten zum Gedenken an Göde. In den roten Zonen liegen die Abweichungen im Bereich von +5 mm, in den blauen von -5 mm.



Abbildung 17.72: Große metallene Grabplatte des Herzogs Casimir aus der Morizkirche in Coburg (CoMz20).



Abbildung 17.73: Holzmodell der Grabplatte für Herzog Casimir auf der Veste Coburg, Abbildung aus HEINRICHS-SCHREIBER (1998) S. 119.

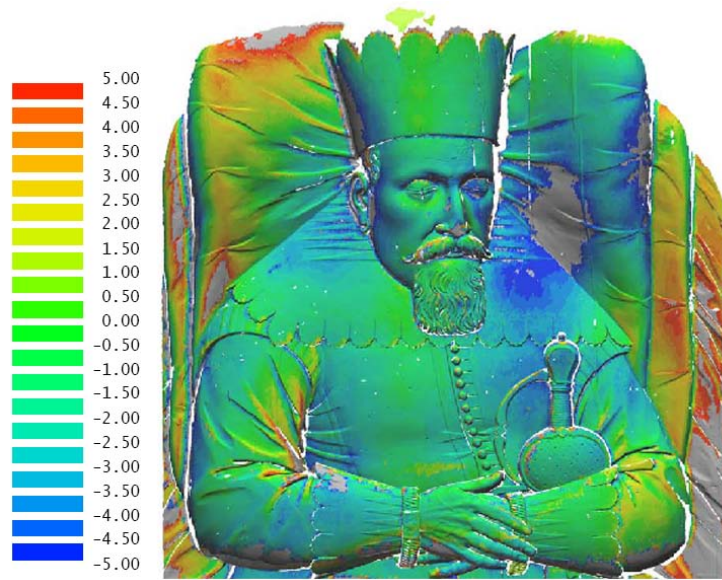


Abbildung 17.74: Virtueller Vergleich des Holzmodells und der Grabplatte von Herzog Johann Casimir. In den roten Bereichen liegen die Abweichungen um bis zu +5 mm und in den blauen um bis zu -5 mm.

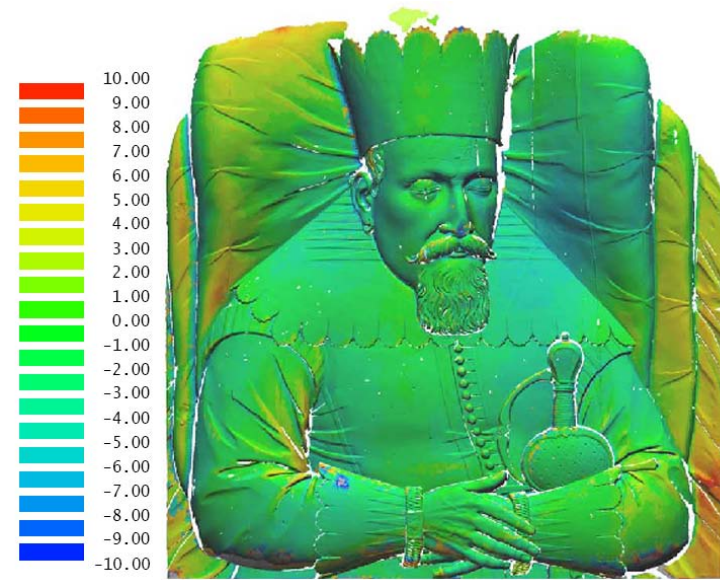


Abbildung 17.75: Unterschiede des Holzmodells und der Grabplatte von Herzog Johann Casimir. Die Skalierung reicht von -10 mm in den blauen Bereichen bis +10 mm in den roten.

17.11 Die materialspezifische Zusammensetzung der metallenen Grabplatten

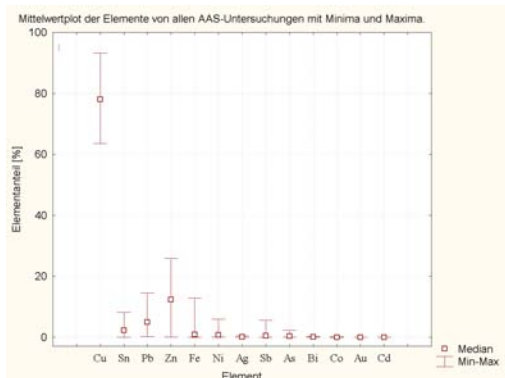


Abbildung 17.76: Mittelwerte der Elementkonzentrationen von allen AAS-Untersuchungen mit entsprechenden Höchst- und Tiefstwerten.

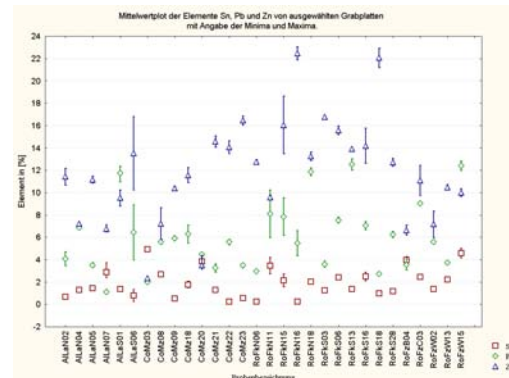


Abbildung 17.77: Mittelwerte der Konzentrationen für die Elemente Zinn, Blei und Zink von metallenen Grabplatten mit mehreren AAS-Analysen pro Objekt. In roter Farbe sind die Werte für das Element Zinn, in grüner für Blei und in dunkelblauer für Zink dargestellt.

Tabelle 17.8: Schwankungsbreite der Elementkonzentrationen.

Element	Min.Konz. [%]	Max.Konz. [%]
Kupfer	63,62	92,28
Zink	0,05	25,95
Blei	0,19	15,69
Zinn	< 0,25	9,06
Eisen	< 0,01	13,49
Nickel	< 0,01	5,95
Antimon	< 0,05	5,55
Arsen	< 0,10	2,24
Silber	0,05	0,50
Bismut	< 0,025	0,151
Cobalt	< 0,01	0,063
Gold	< 0,02	
Cadmium	< 0,002	0,007

Tabelle 17.10: Bronzelegierungen der untersuchten Grabplatten, aufgetragen nach abnehmendem Zinngehalt.

Probenbez.	Todesjahr	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
CoMz12	1642	80,56	8,09	3,93	3,73	0,36	0,56	0,08	2,15	0,53
EfDoCh01	1672	86,54	7,22	2,04	2,14	0,10	0,57	0,10	0,73	0,56
BaNk38	1661	89,31	6,60	2,73	0,16	0,01	0,34	0,10	0,39	0,36
CoMz03	1637	89,14	4,92	1,98	2,34	0,09	0,63	0,10	0,44	0,38
EfDoCh02	1672	91,68	4,91	1,40	0,42	0,01	0,62	0,08	0,51	0,38
BaNk05	1591	93,28	2,34	1,09	0,05	0,01	0,94	0,10	1,65	0,55

Tabelle 17.11: Materialzusammensetzung von metallenen Grabplatten mit Blei als wichtigstem Legierungszusatz zum Kupfer. Die Legierungen, die der Definition nach als Bleibronzen bezeichnet werden können sind *kursiv* gesetzt.

Probenbez.	Todesjahr	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
RoFzC07	1706	68,85	1,87	14,47	12,66	1,08	0,39	0,09	0,33	0,24
EfDoCh04	1716	72,34	4,73	12,43	8,46	0,61	0,36	0,10	0,56	0,39
RoFzW15	1611	70,76	4,59	12,40	9,99	0,97	0,54	0,07	0,35	0,36
RoFzW04	1713	67,38	6,10	12,00	10,09	1,26	0,94	0,09	1,12	0,96
AllaS01	1598	72,50	1,35	11,75	9,53	0,37	1,66	0,06	1,18	1,62
<i>EfDoKhS02</i>	<i>1560</i>	<i>76,38</i>	<i>6,50</i>	<i>11,30</i>	<i>3,93</i>	<i>0,38</i>	<i>0,35</i>	<i>0,13</i>	<i>0,55</i>	<i>0,48</i>
<i>EfDoCh03</i>	<i>1710</i>	<i>72,28</i>	<i>7,23</i>	<i>10,89</i>	<i>5,91</i>	<i>0,42</i>	<i>0,53</i>	<i>0,16</i>	<i>1,79</i>	<i>0,78</i>
EfDoCh05	1716	73,27	3,45	10,71	10,84	0,37	0,38	0,09	0,52	0,35
CoMz16	1582	73,99	3,19	9,91	8,17	0,65	2,04	0,07	1,29	0,68
RoFzC17	1662	75,65	3,05	9,77	7,66	1,36	0,72	0,11	1,18	0,50
RoFzB11	1645	75,30	3,95	9,61	8,33	1,19	0,55	0,11	0,56	0,39
<i>EfDo04</i>	<i>1568</i>	<i>80,53</i>	<i>5,27</i>	<i>9,25</i>	<i>3,13</i>	<i>0,38</i>	<i>0,39</i>	<i>0,12</i>	<i>0,50</i>	<i>0,41</i>
<i>CoMz04</i>	<i>1619</i>	<i>79,20</i>	<i>5,88</i>	<i>8,56</i>	<i>2,56</i>	<i>0,88</i>	<i>1,05</i>	<i>0,13</i>	<i>1,10</i>	<i>0,63</i>
<i>EfDoKgS02</i>	<i>1493</i>	<i>81,42</i>	<i>5,91</i>	<i>8,55</i>	<i>1,26</i>	<i>0,47</i>	<i>0,35</i>	<i>0,25</i>	<i>1,04</i>	<i>0,72</i>
RoFkW09	1678	76,68	3,55	8,34	7,89	0,72	0,65	0,11	1,44	0,59
<i>RoFkS05</i>	<i>1630</i>	<i>80,59</i>	<i>6,68</i>	<i>8,19</i>	<i>2,16</i>	<i>0,25</i>	<i>0,43</i>	<i>0,20</i>	<i>0,71</i>	<i>0,77</i>
RoFzW01	1634	77,19	5,88	8,18	6,48	0,70	0,40	0,08	0,70	0,40
RoFzW06	1631	77,98	4,68	7,87	7,00	0,92	0,43	0,14	0,55	0,42
EfDoKgS06	1573	81,09	4,51	7,55	4,89	0,62	0,33	0,13	0,46	0,39
<i>CoMz20</i>	<i>1633</i>	<i>84,15</i>	<i>3,84</i>	<i>4,45</i>	<i>3,49</i>	<i>0,12</i>	<i>1,08</i>	<i>0,13</i>	<i>2,18</i>	<i>0,55</i>

Tabelle 17.12: Liste der Mehrstofflegierungen.

Probenbez.	Todesjahr	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
RoFkS13	1713	67,97	1,36	12,51	13,89	0,58	0,40	0,06	2,88	0,30
EfDo06	1579	69,80	3,59	10,97	13,81	0,50	0,30	0,11	0,58	0,35
RoFkW04		70,75	1,88	11,85	13,55	0,35	0,30	0,07	0,93	0,30
RoFkN18	1772	70,75	2,02	11,85	13,26	0,35	0,33	0,08	1,02	0,36
RoFkN13	1733	69,19	3,12	12,63	13,02	0,80	0,44	0,07	0,42	0,26
CoMz05	1611	70,77	1,72	10,43	12,62	0,58	2,81	0,05	0,70	0,32
EfDoCh05	1716	73,27	3,45	10,71	10,84	0,37	0,38	0,09	0,52	0,35
RoFkN17	1601	74,29	1,32	8,20	10,75	0,58	3,09	0,04	1,13	0,57
EfDoKhN01	1427	74,11	3,97	9,60	10,35	0,58	0,26	0,17	0,06	0,88
CoMz13	1582	76,70	2,10	8,02	10,27	0,82	1,14	0,07	0,42	0,45
RoFkS22	1592	76,04	3,63	8,32	9,77	0,89	0,51	0,07	0,42	0,33
RoFkN11		75,76	3,47	8,09	9,57	1,09	0,74	0,11	0,80	0,38
CoMz10		75,34	4,77	7,89	8,34	0,87	1,03	0,09	1,10	0,55
RoFzC11	1662	77,76	3,70	7,08	8,04	1,31	0,80	0,10	0,74	0,46
RoFkS04		78,39	4,20	6,68	7,37	0,64	1,19	0,09	0,74	0,67
AlLaN04	1616	80,88	1,28	6,86	7,20	1,10	1,03	0,16	0,57	0,91
RoFzB02		79,60	5,97	5,01	6,90	0,88	0,24	0,24	0,57	0,58
BaNk14	1574	81,87	2,92	7,03	6,58	0,63	0,42	0,07	0,22	0,26
BaNk10	1626	88,53	3,77	3,80	2,32	0,07	0,48	0,12	0,56	0,35

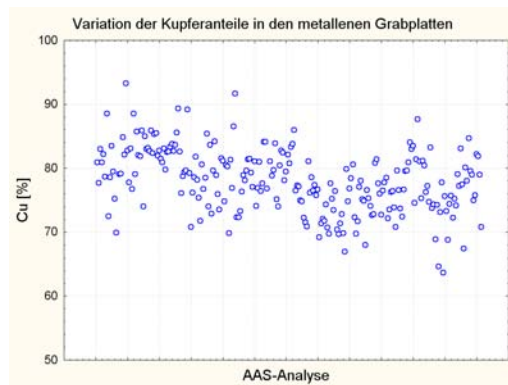


Abbildung 17.78: Kupferkonzentration in den untersuchten metallenen Grabplatten.

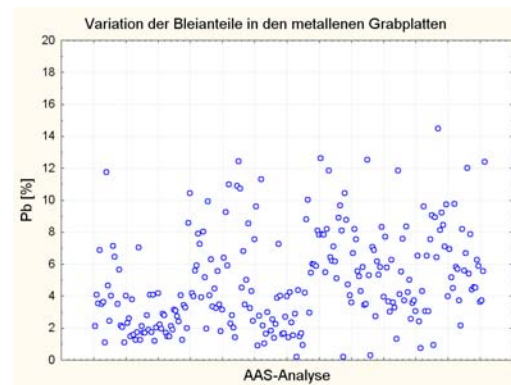


Abbildung 17.79: Variation der Bleianteile in den Grabplatten.

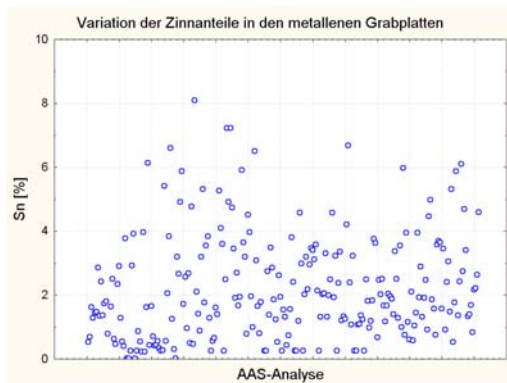


Abbildung 17.80: Zinngehalte in den Untersuchungsobjekten.

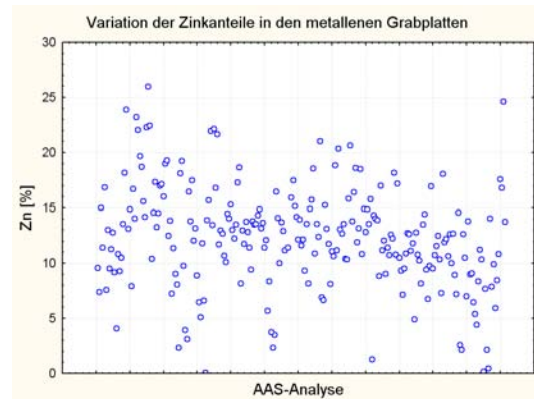


Abbildung 17.81: Der Anteil von Zink in den Grabplatten.

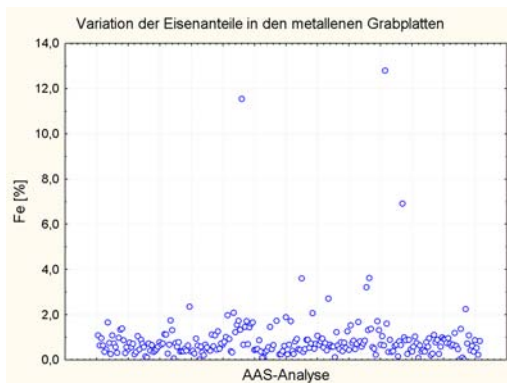


Abbildung 17.82: Eisenkonzentration in den metallenen Grabplatten.

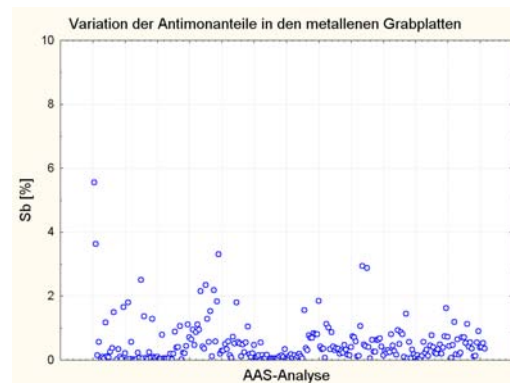


Abbildung 17.83: Der Anteil des Antimons an der Legierungszusammensetzung.

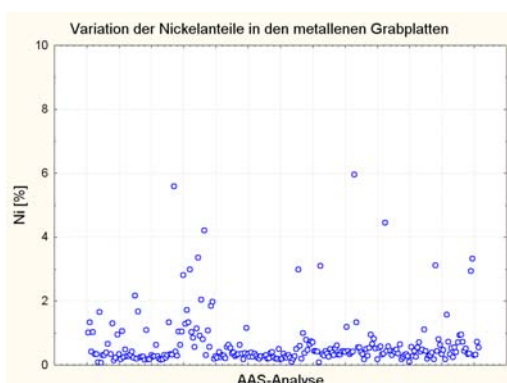


Abbildung 17.84: Die unterschiedlichen Nickelgehalte im Probenmaterial der Grabplatten.

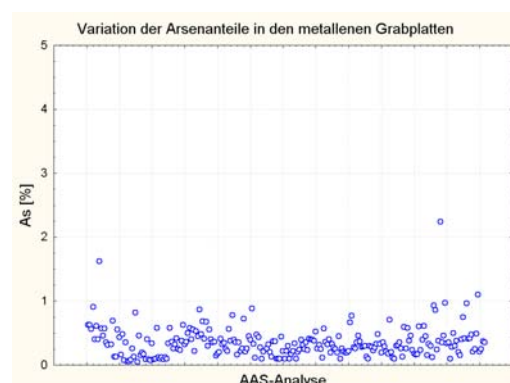


Abbildung 17.85: Variation der Arsenkonzentrationen in den Untersuchungsobjekten.

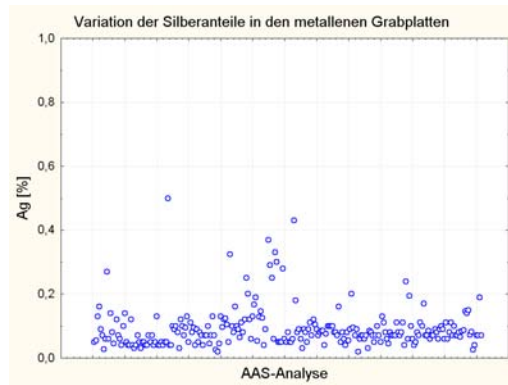


Abbildung 17.86: Die Silbergehalte in den metallenen Grabplatten aus Franken und Thüringen.

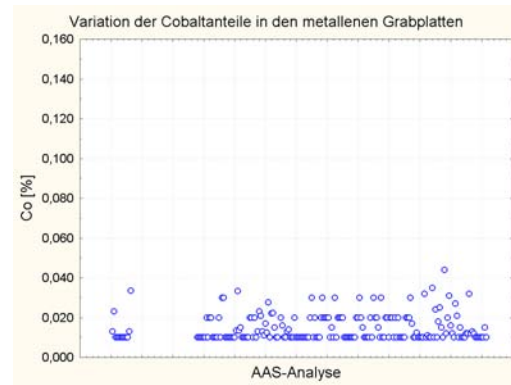


Abbildung 17.87: Der Anteil des Elements Cobalt in den Untersuchungsobjekten.

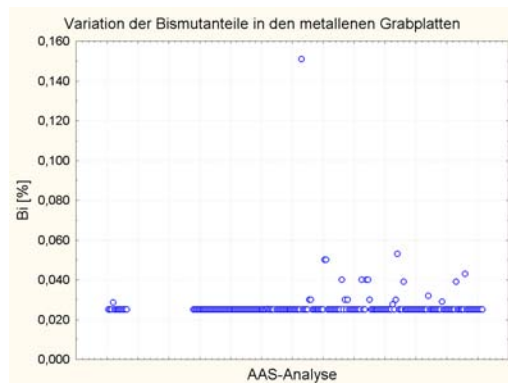


Abbildung 17.88: Auftretende Bismutkonzentrationen in den Grabplatten.

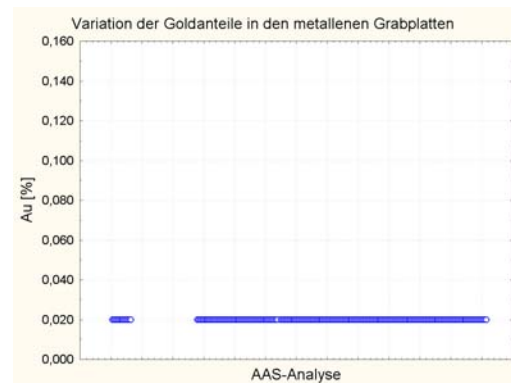


Abbildung 17.89: Die Verteilung des Goldanteils in den Objekten.

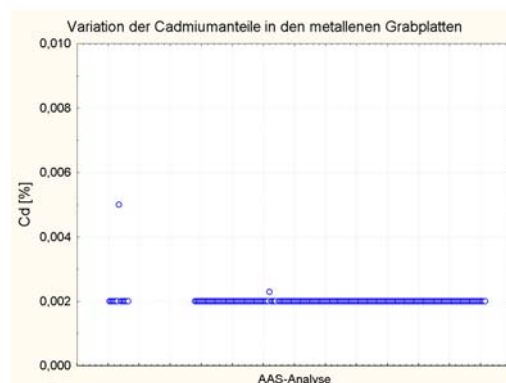


Abbildung 17.90: Der im jeweiligen Probenmaterial gemessene Cadmiumanteil.

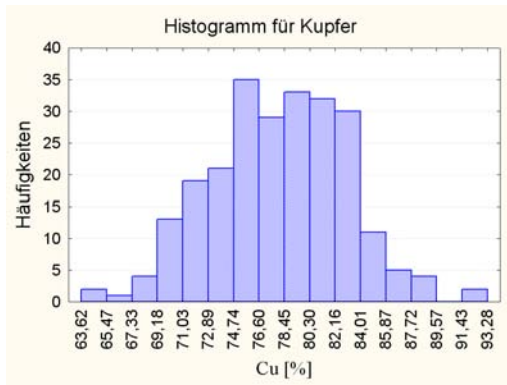


Abbildung 17.91: Häufigkeitsverteilung des Elementes Kupfer.

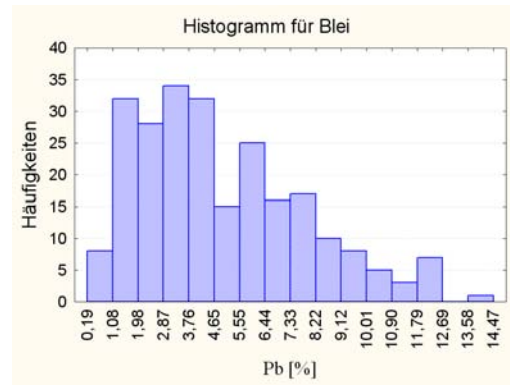


Abbildung 17.92: Histogramm zur Bleikonzentration.

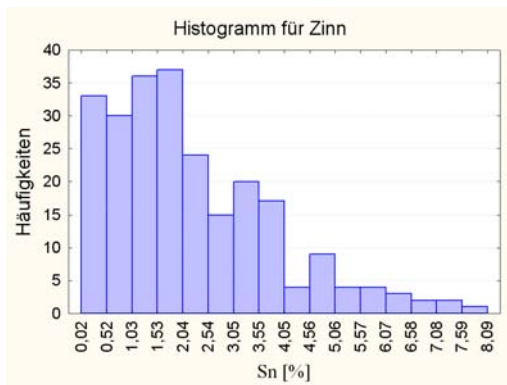


Abbildung 17.93: Häufigkeitsverteilung zu den auftretenden Zinngehalten.

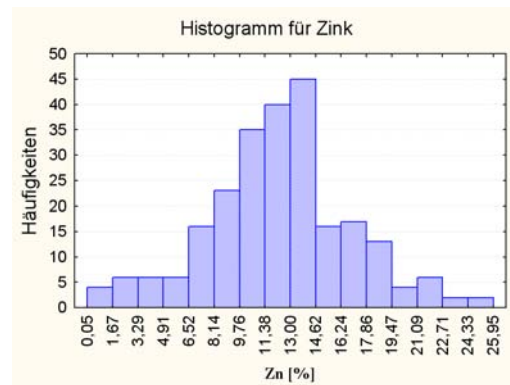


Abbildung 17.94: Histogramm zu den unterschiedlichen Zinkkonzentrationen.

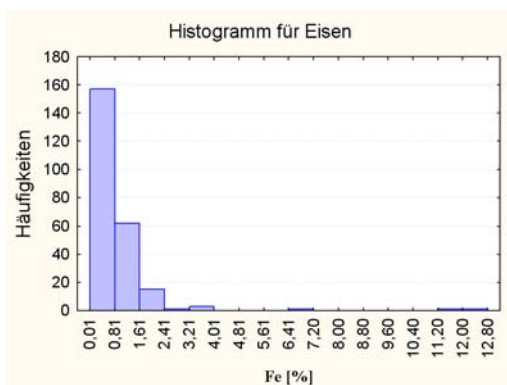


Abbildung 17.95: Histogramm zu den unterschiedlichen Eisenkonzentrationen.

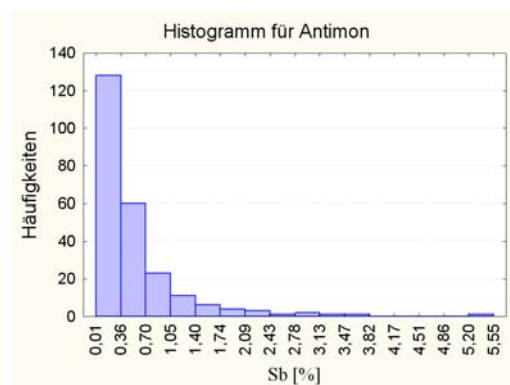


Abbildung 17.96: Jeweilige Antimongehalte als Häufigkeitsverteilung.

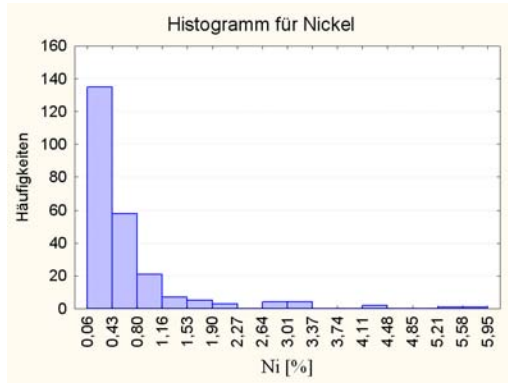


Abbildung 17.97: Darstellung zur Häufigkeit der unterschiedlichen Nickelanteile.

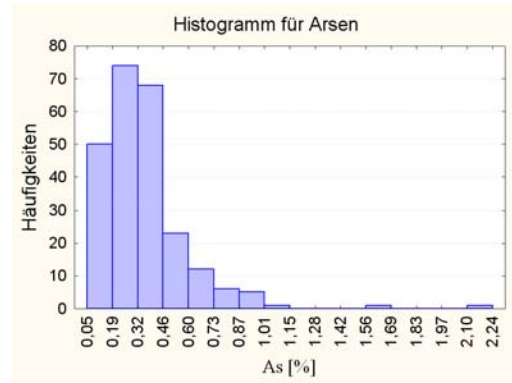


Abbildung 17.98: Histogramm zur Arsenkonzentration in den metallenen Grabplatten.

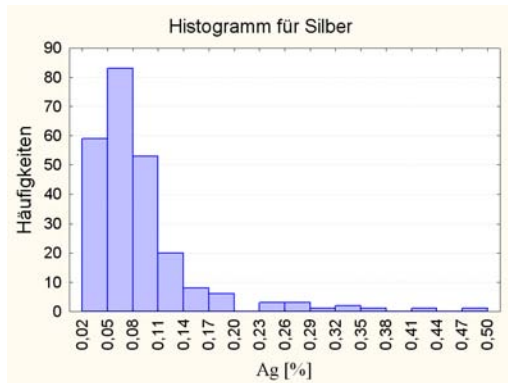


Abbildung 17.99: Häufigkeitsverteilung der Silberanteile.

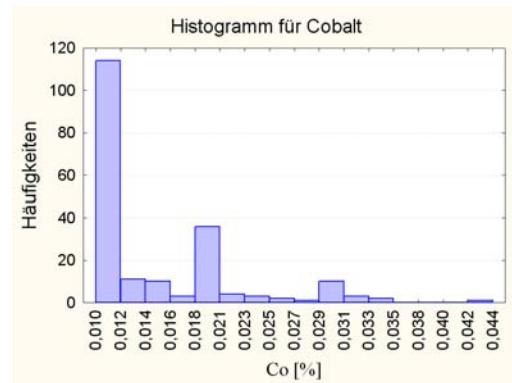


Abbildung 17.100: Histogramm der Cobaltgehalte.

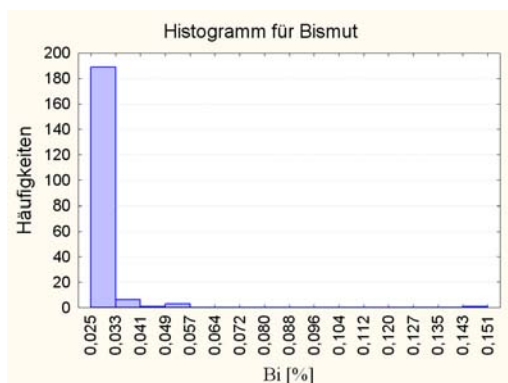


Abbildung 17.101: Histogramm der unterschiedlich auftretenden Bismutkonzentrationen.

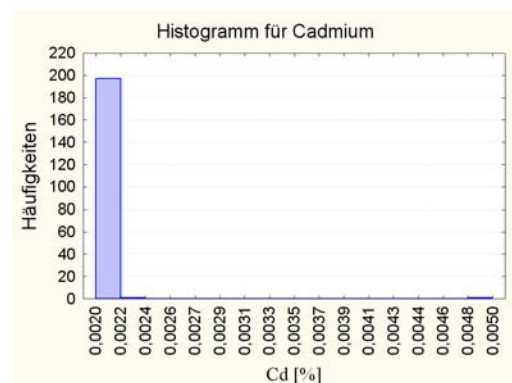


Abbildung 17.102: Häufigkeitsverteilung zum Cadmiumanteil der Grabplatten.

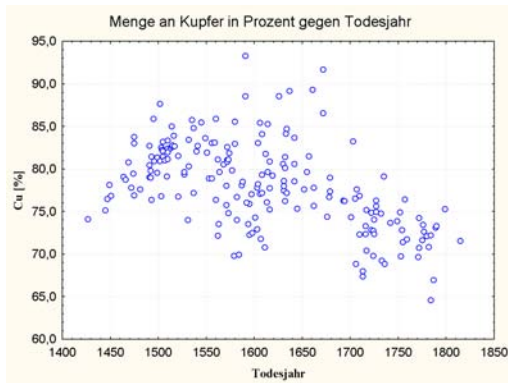


Abbildung 17.103: Elementanteil von Kupfer als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

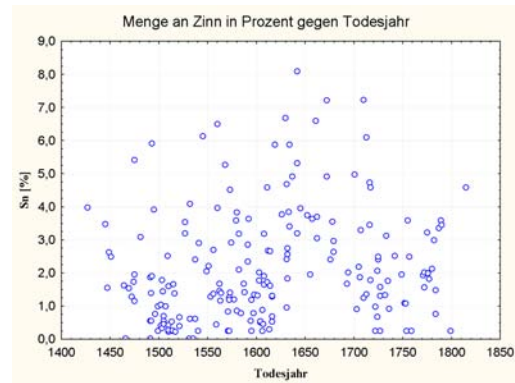


Abbildung 17.104: Elementanteil von Zinn als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

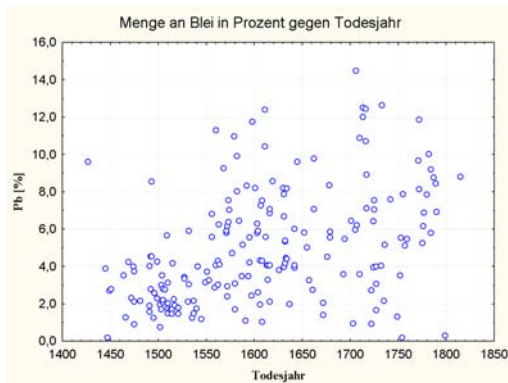


Abbildung 17.105: Elementanteil von Blei als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

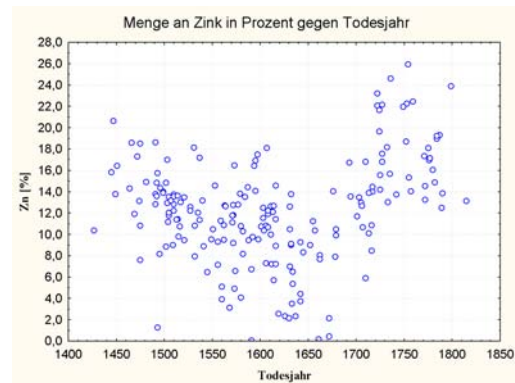


Abbildung 17.106: Elementanteil von Zink als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

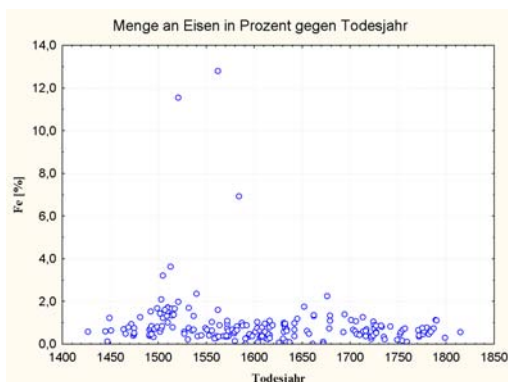


Abbildung 17.107: Elementanteil von Eisen als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

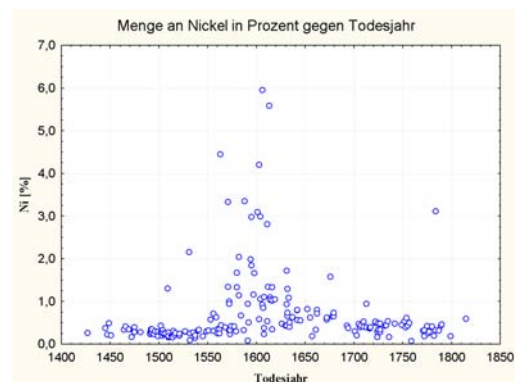


Abbildung 17.108: Elementanteil von Nickel als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

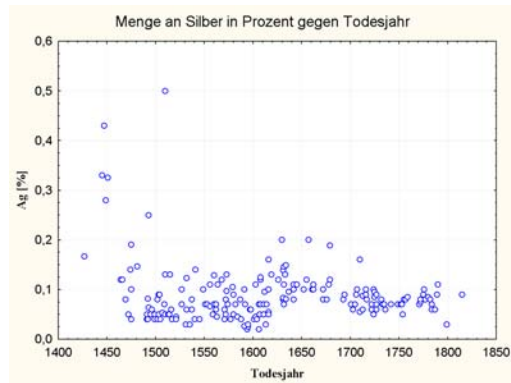


Abbildung 17.109: Elementanteil von Silber als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

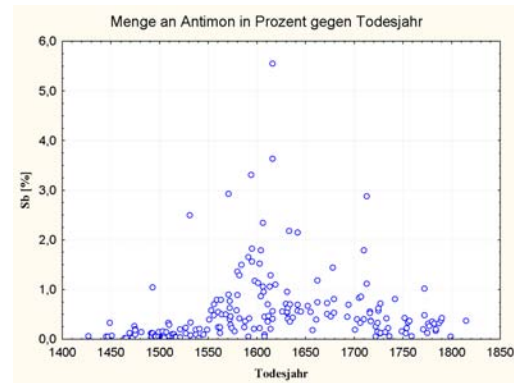


Abbildung 17.110: Elementanteil von Antimon als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

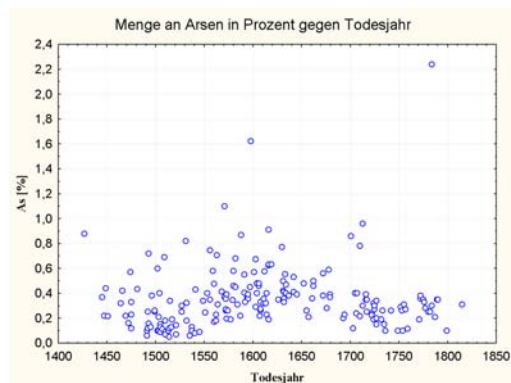


Abbildung 17.111: Elementanteil von Arsen als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

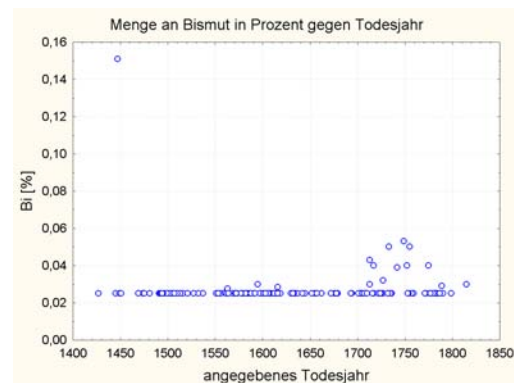


Abbildung 17.112: Elementanteil von Bismut als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

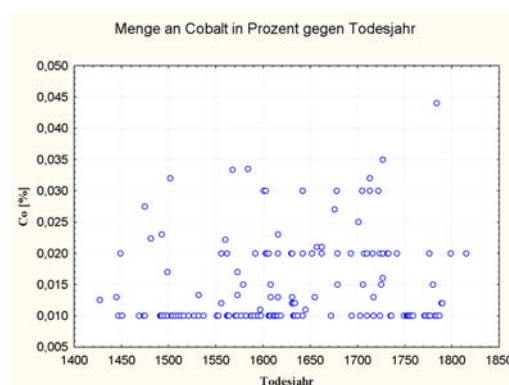


Abbildung 17.113: Elementanteil von Cobalt als Funktion des Todesjahrs auf den metallenen Grabplatten.

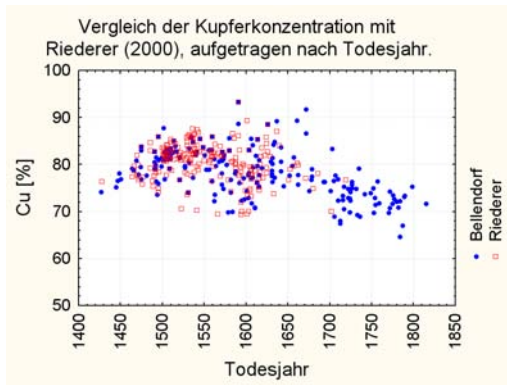


Abbildung 17.114: Vergleich der Daten zum Kupfergehalt aus der vorliegenden Arbeit mit denen von RIEDERER (2000).

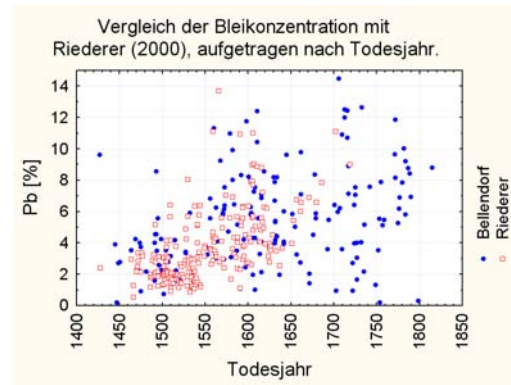


Abbildung 17.115: Bleikonzentrationen von metallenen Grabplatten aus dieser Arbeit und RIEDERER (2000).

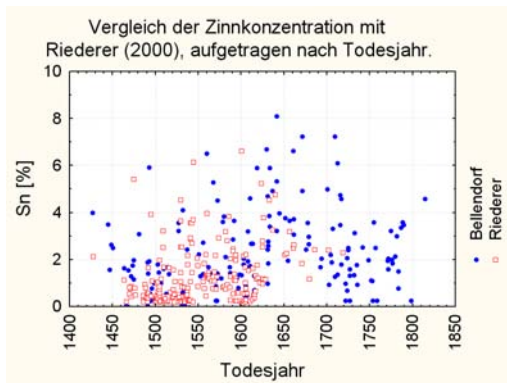


Abbildung 17.116: Gegenüberstellung der Ergebnisse zur Untersuchung des Zinngehaltes mit RIEDERER (2000).

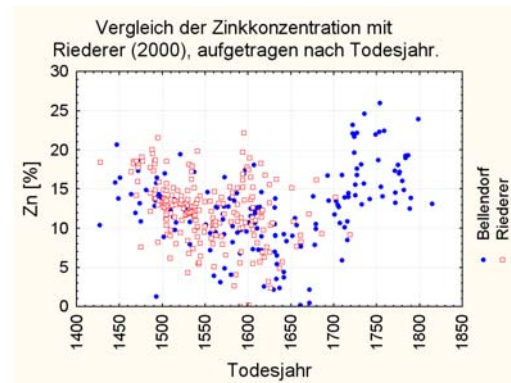


Abbildung 17.117: Vergleich der Zinkanteile von dieser Arbeit mit den bereits in RIEDERER (2000) veröffentlichten Daten.

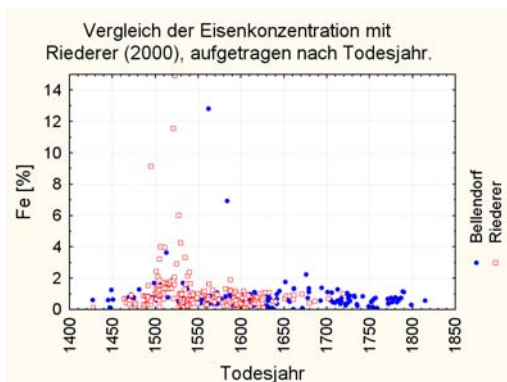


Abbildung 17.118: Vergleich der Eisengehalte aus der vorliegenden Arbeit mit denen aus RIEDERER (2000).

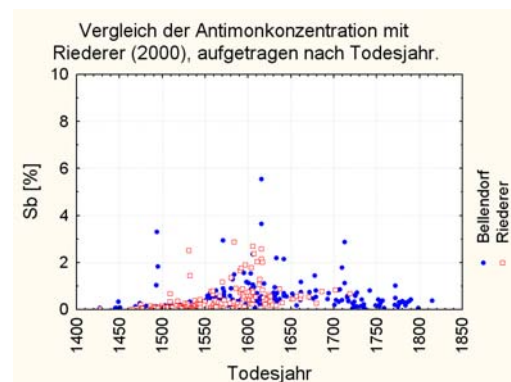


Abbildung 17.119: Ein Vergleich der Antimondaten aus RIEDERER (2000) mit den hier gewonnenen.

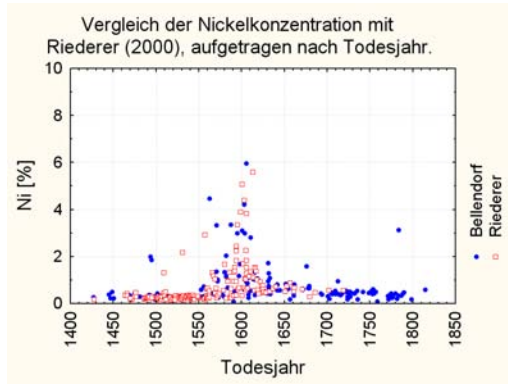


Abbildung 17.120: Die Ergebnisse zur Nickelkonzentration aus dieser Arbeit und aus RIEDERER (2000).

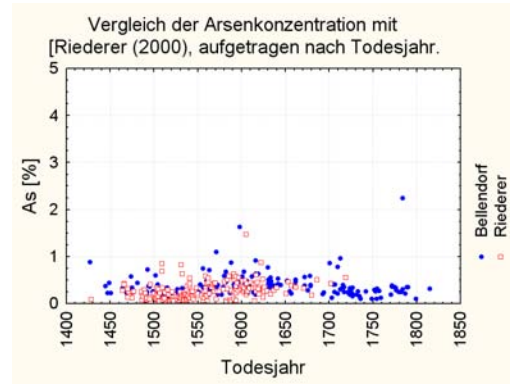


Abbildung 17.121: Gegenüberstellung der Arsenanteile aus RIEDERER (2000) und aus der vorliegenden Arbeit.

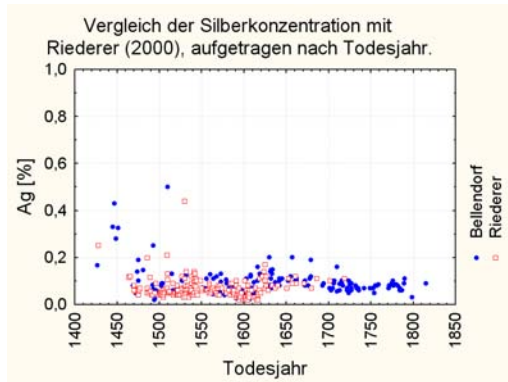


Abbildung 17.122: Silbergehalte aus RIEDERER (2000) und aus dieser Arbeit.

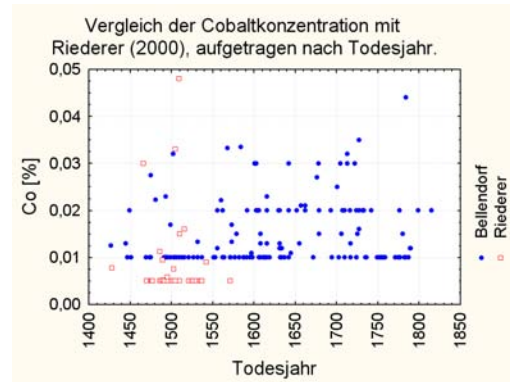


Abbildung 17.123: Vergleich der Cobaltanteile mit denen aus RIEDERER (2000).

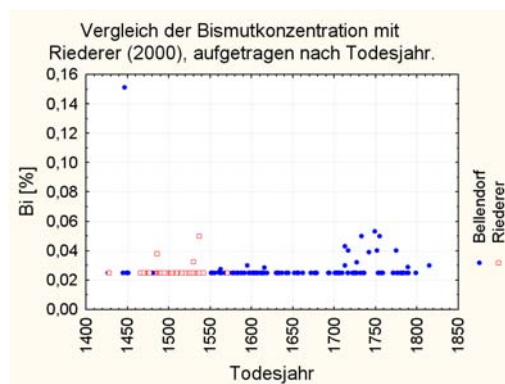


Abbildung 17.124: Gegenüberstellung der Bismutkonzentrationen mit denen in RIEDERER (2000) veröffentlichten.

Tabelle 17.13: Abhängigkeit der Legierung von metallenen Grabplatten vom Nürnberger Johannisfriedhof vom Herstellungsdatum, entnommen aus RIEDERER (1993) S. 67.

Zeitraum	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
1520-1539	82,24	0,91	2,04	11,61	1,47	0,24	0,06	0,11	0,16
1540-1559	81,35	1,45	3,68	10,70	0,88	0,25	0,07	0,29	0,20
1560-1579	80,12	1,26	4,11	11,40	0,78	0,65	0,06	0,34	0,35
1580-1589	80,35	1,51	4,32	11,75	0,90	0,48	0,06	0,46	0,19
1590-1599	77,24	1,07	4,31	13,55	0,67	1,61	0,04	0,68	0,35
1600-1609	75,64	0,89	6,81	12,77	0,63	1,99	0,04	0,83	0,41
1610-1619	78,63	0,81	6,48	10,64	0,61	1,15	0,04	1,31	0,36
1620-1639	81,19	2,37	3,77	10,52	0,70	0,60	0,09	0,38	0,34
1640-1669	79,94	2,91	5,39	9,44	0,75	0,66	0,10	0,47	0,35
1670-1720	75,32	2,01	8,28	12,05	0,70	0,49	0,10	0,71	0,39

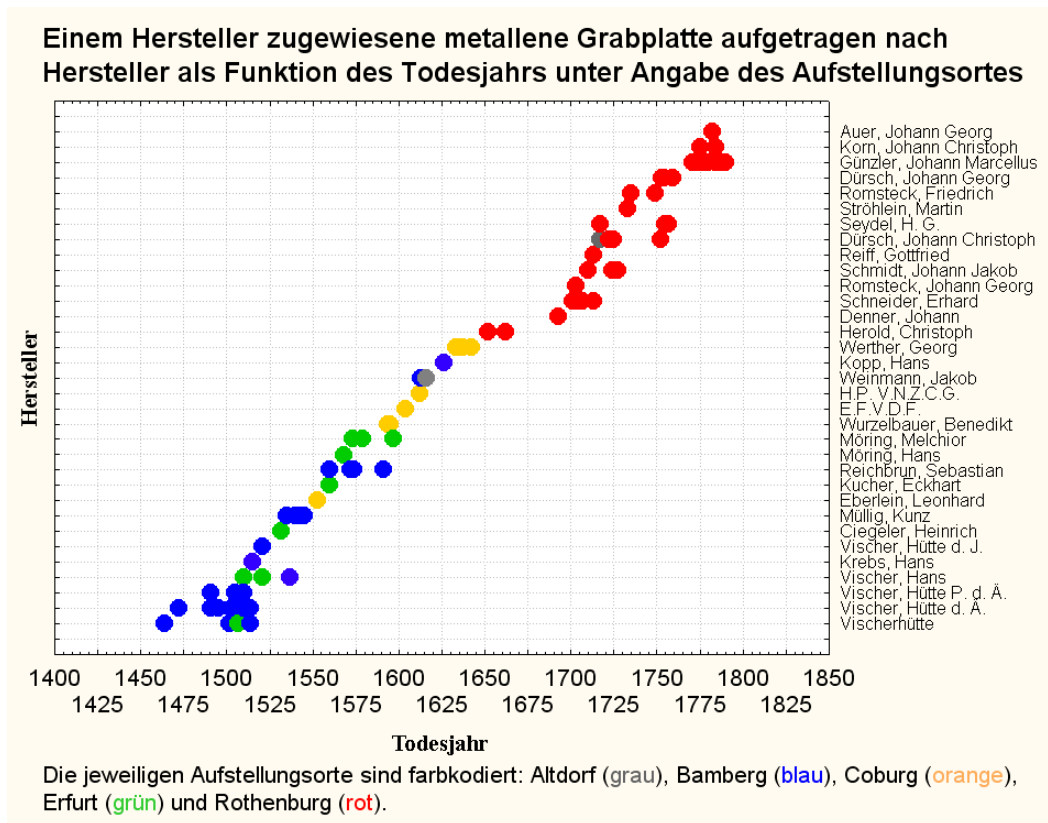


Abbildung 17.125: Auf den Grabplatten angegebene Todesjahre aufgetragen nach Herstellern.

Hersteller	Probenbez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Co	Cd
Ströhlein, Martin	RoFkN13	69,19	3,12	12,63	13,02	0,80	0,44	0,07	0,42	0,26	0,05	0,020	<0,002
Vischer	BaNk01	79,05	1,63	3,51	14,32	0,69	0,34	0,12	0,02	0,32			
Vischer	BaNk28	80,92	0,41	1,95	14,84	1,44	0,27	0,04	0,03	0,10			
Vischer d. J. (?)	BaNk09	76,76	0,40	1,47	9,44	11,54	0,24	0,04	0,04	0,07			
Vischer, H. d. Ä. (?)	BaNk07	77,79	1,28	2,31	17,29	0,93	0,17	0,05	0,02	0,16			
Vischer, Hans	BaNk03	84,79	0,62	2,15	11,34	0,67	0,15	0,06	0,09	0,13			
Vischer, Hans	EfDo01a	81,65	0,64	1,86	13,24	2,04	0,19	0,05	0,19	0,15	<0,025	<0,01	<0,002
Vischer, Hans	EfDo01b	81,40	0,69	1,72	13,71	1,91	0,19	0,04	0,20	0,14	<0,025	<0,01	<0,002
Vischer, Hütte	EfDo02a	84,49	1,32	2,18	10,35	0,79	0,26	0,13	0,27	0,21	<0,025	<0,01	<0,002
Vischer, Hütte	EfDo02b	77,84	1,88	4,09	14,08	1,24	0,28	0,13	0,30	0,15	<0,025	<0,01	<0,002
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk11	79,02	<0,02	1,58	18,64	0,38	0,27	0,04	0,01	0,06			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk15	85,87	3,92	1,24	8,17	0,33	0,23	0,05	0,06	0,13			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk17	84,98	0,25	1,69	11,41	1,33	0,19	0,05	0,05	0,05			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk19	83,16	0,55	2,80	11,76	1,23	0,24	0,04	0,07	0,15			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk22	82,38	0,23	1,75	13,74	1,54	0,16	0,05	0,06	0,09			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk31	82,53	0,34	1,70	12,95	2,09	0,19	0,05	0,05	0,10			
Vischer, Hütte d. Ä.	BaNk33	83,32	0,28	1,49	12,83	1,72	0,17	0,50	0,05	0,09			
Vischer, Hütte P.	EfDo07a	81,16	<0,25	2,73	13,61	1,74	0,30	0,06	0,15	0,26	<0,025	<0,01	<0,002
Vischer, Hütte P. d. Ä.,	BaNk25	81,95	0,43	2,03	13,53	1,70	0,18	0,05	0,06	0,07			
Vischer, Hütte P. d. Ä.,	BaNk35	82,69	0,56	1,89	13,79	0,68	0,23	0,04	0,02	0,10			
Vischer, Hütte P. d. Ä.,	BaNk04	82,10	0,46	2,06	13,50	1,45	0,23	0,04	0,03	0,13			
Vischerhütte	BaNk32	82,61	0,26	1,47	13,62	1,66	0,16	0,05	0,05	0,12			
Vischerhütte	EfDoKhs01a	81,09	1,17	3,09	12,61	1,58	0,29	0,05	0,13	<0,1	<0,025	<0,01	<0,002
Vischerhütte	EfDoKhs01b	81,82	0,99	2,17	13,72	0,84	0,19	0,07	0,20	<0,1	<0,025	<0,01	<0,002
Vischerhütte	EfDoKhs01c	80,07	0,83	3,03	13,15	2,37	0,27	0,04	0,10	0,14	<0,025	<0,01	<0,002
Weinmann, Jakob	BaNk23	85,29	1,62	4,07	5,69	0,48	1,09	0,07	1,29	0,40			
Weinmann, Jakob	AlLaN02a	78,10	0,63	3,45	12,16	0,34	1,12	0,06	3,51	0,60	<0,025	0,019	<0,002
Weinmann, Jakob	AlLaN02b	77,35	0,74	4,69	10,66	0,53	1,55	0,05	3,76	0,65	<0,025	0,027	<0,002
Weinmann, Jakob (?)	BaNk40	76,10	0,30	4,06	12,09	0,46	5,58	0,03	1,06	0,32			
Werther, Georg	CoMz03a	88,93	5,06	2,08	2,26	0,09	0,63	0,10	0,46	0,38	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz03b	89,35	4,77	1,87	2,41	0,08	0,63	0,09	0,41	0,38	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz10	75,34	4,77	7,89	8,34	0,87	1,03	0,09	1,10	0,55	<0,025	0,020	<0,002
Werther, Georg	CoMz12	80,56	8,09	3,93	3,73	0,36	0,56	0,08	2,15	0,53	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz20a	84,41	3,84	4,41	3,23	0,11	1,07	0,13	2,24	0,54	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz20b	83,20	3,91	4,45	4,38	0,12	1,09	0,13	2,17	0,54	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz20c	84,61	3,78	4,42	3,13	0,12	1,08	0,13	2,17	0,55	<0,025	0,010	<0,002
Werther, Georg	CoMz20d	84,39	3,82	4,52	3,22	0,13	1,08	0,13	2,13	0,58	<0,025	0,010	<0,002
Wurzelbauer, Benedikt	CoMz22a	76,45	<0,25	5,30	13,49	0,44	1,92	0,03	1,99	0,39	<0,025	<0,01	<0,002
Wurzelbauer, Benedikt	CoMz22b	75,37	<0,25	5,83	14,63	0,41	1,76	0,02	1,66	0,32	<0,025	0,010	<0,002
Wurzelbauer, Benedikt	CoMz23a	73,49	0,55	3,27	16,85	0,28	2,15	0,02	3,07	0,32	<0,025	<0,01	<0,002
Wurzelbauer, Benedikt	CoMz23b	73,53	0,57	3,68	16,03	0,40	1,81	0,02	3,55	0,41	<0,025	<0,01	<0,002

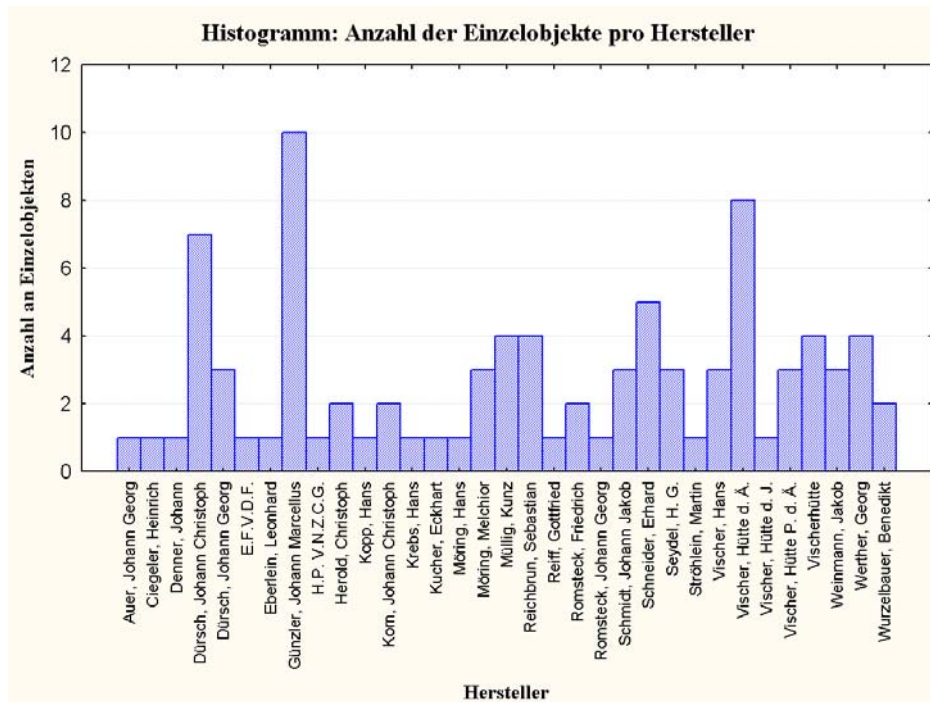


Abbildung 17.126: Anzahl der zuweisbaren Einzelobjekte pro Hersteller.

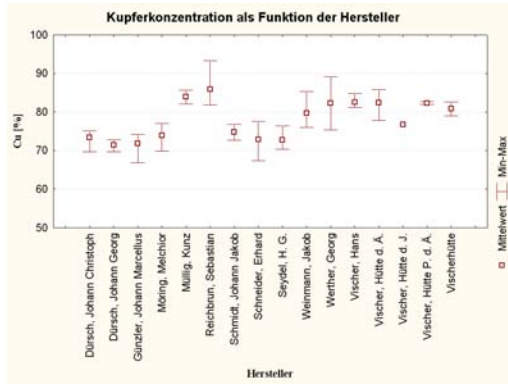


Abbildung 17.127: Mittelwertplot der Kupferkonzentrationen von Objekten des jeweiligen Herstellers.

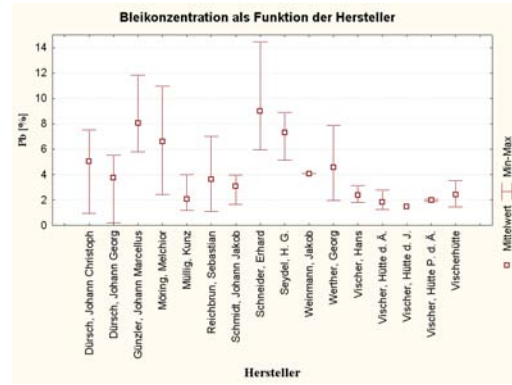


Abbildung 17.128: Mittlere Bleikonzentration sortiert nach entsprechendem Hersteller.

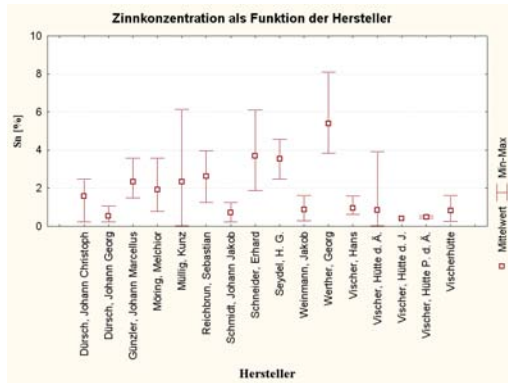


Abbildung 17.129: Mittelwertplot für Zinngehalte nach Hersteller.

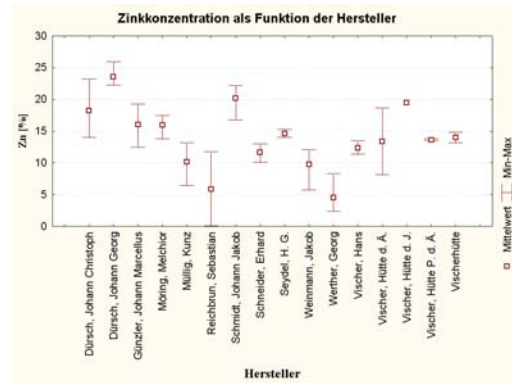


Abbildung 17.130: Darstellung der Zinkmittelwerte vom jeweiligen Produzenten.

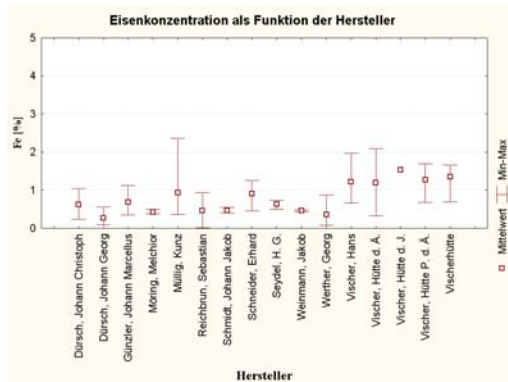


Abbildung 17.131: Mittlere Eisengehalte der jeweiligen Hersteller.

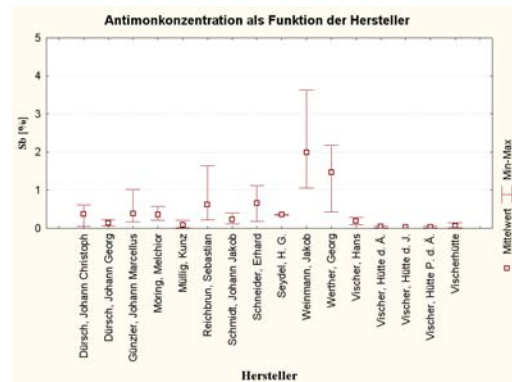


Abbildung 17.132: Mittelwertplot der Antimonanteile nach Werkstatt.

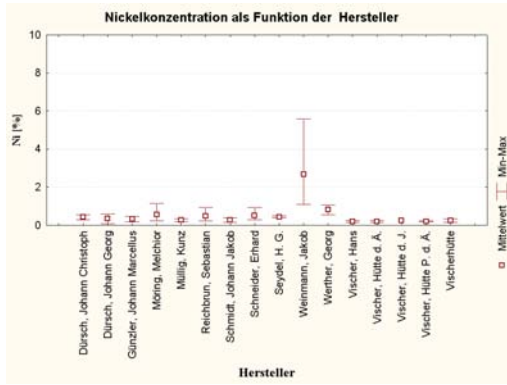


Abbildung 17.133: Grafische Darstellung der Nickelmittelwerte.

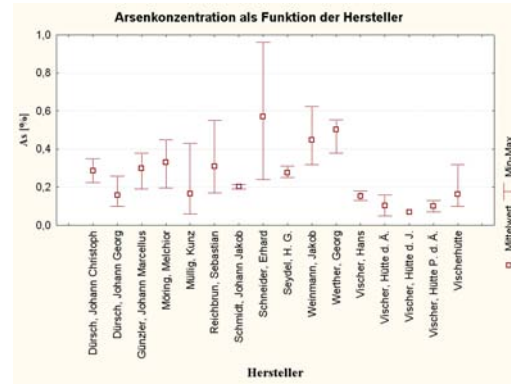


Abbildung 17.134: Durchschnittlicher Arsengehalt nach Hersteller.

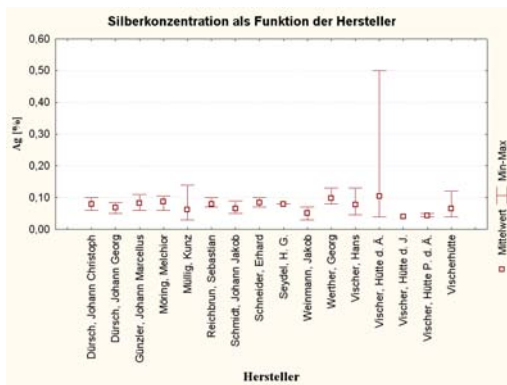


Abbildung 17.135: Durchschnittswert der Silberkonzentrationen aufgetragen nach Hersteller.

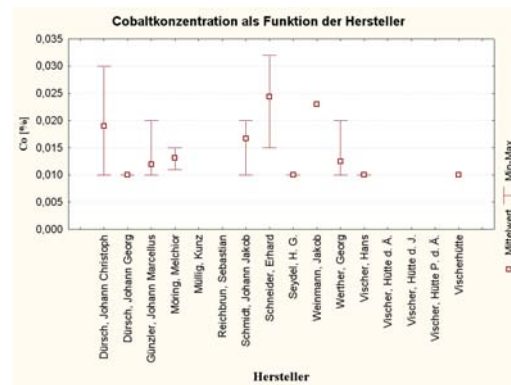


Abbildung 17.136: Mittelwertplot zum Cobaltgehalt sortiert nach jeweiligem Produzenten.

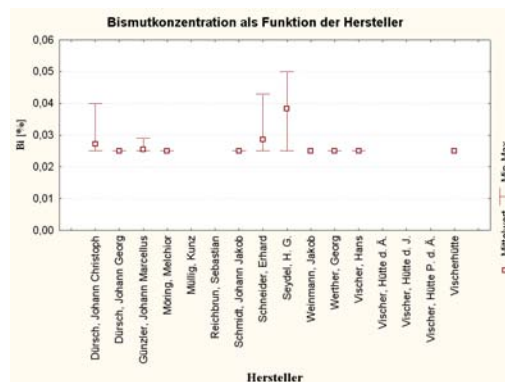


Abbildung 17.137: Mittlere Bismutanteile aufgetragen nach Hersteller.

Tabelle 17.15: Legierungszusammensetzung metallener Grabplatten aus der Vischerhütte; Daten aus der vorliegenden Untersuchung und der bereits in RIEDERER (2000) veröffentlichten. Letztere sind daran zu erkennen, dass für sie keine Probenbezeichnungen vorhanden sind.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Vischer-Werkstatt	1464	BaNk01	79,05	1,63	3,51	14,32	0,69	0,34	0,12	0,02	0,32
Vischer-Werkstatt	1464		77,34	1,13	2,94	17,16	0,67	0,36	0,12	0,02	0,28
Vischer-Werkstatt	1466		78,72	0,20	1,26	18,57	0,48	0,41	0,12	0,02	0,42
Vischer, H. d. Ä.	1470		77,72	0,54	2,23	18,51	0,58	0,20	0,06	0,03	0,13
Vischer, H. d. Ä.	1470		81,87	0,80	2,16	14,18	0,31	0,22	0,08	0,03	0,31
Vischer, H. d. Ä.	1472	BaNk07	77,79	1,28	2,31	17,29	0,93	0,17	0,05	0,02	0,16
Vischer-Werkstatt	1472		76,74	0,41	3,34	18,21	0,87	0,18	0,06	0,03	0,16
Vischer-Werkstatt	1472		77,27	0,85	2,83	17,75	0,90	0,18	0,06	0,03	0,16
Vischer-Werkstatt	1475	BaNk34	83,77	5,41	2,12	7,58	0,46	0,30	0,04	0,20	0,12
Vischer, H. d. Ä.	1476		75,74	0,78	3,34	19,07	0,23	0,46	0,06	0,05	0,24
Vischer, H. d. Ä.	1477		77,23	0,50	3,15	18,57	0,37	0,29	0,07	0,04	0,26
Vischer-Werkstatt	1486		84,61	0,46	1,80	12,13	0,31	0,21	0,05	0,14	0,26
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1486		79,16	0,41	1,16	17,72	0,86	0,19	0,20	0,03	0,22
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1488		76,50	0,95	1,80	20,04	0,24	0,22	0,05	0,03	0,14
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1489		75,35	0,78	2,87	19,48	0,82	0,24	0,12	0,04	0,29
Vischer, Hütte d. Ä.	1491	BaNk11	79,02	<0,02	1,58	18,64	0,38	0,27	0,04	0,01	0,06
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1491	BaNk35	82,69	0,56	1,89	13,79	0,68	0,23	0,04	0,02	0,10
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1491		79,18	0,20	1,87	18,22	0,38	0,25	0,04	0,02	0,07
Vischer-Werkstatt	1492		79,78	0,56	2,79	14,85	1,53	0,28	0,04	0,05	0,12
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1492		78,23	1,65	5,14	13,75	0,80	0,23	0,04	0,04	0,12
Vischer, Hütte d. Ä.	1495	BaNk15	85,87	3,92	1,24	8,17	0,33	0,23	0,05	0,06	0,13
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1495		74,10	0,44	1,84	12,98	9,14	0,30	0,05	0,03	0,12
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1495		74,86	0,45	2,15	21,56	0,54	0,23	0,05	0,03	0,10
Vischer-Werkstatt	1496		78,37	1,07	3,13	15,92	0,67	0,24	0,09	0,08	0,40
Vischer, Hütte P.	1499	EfDo07	81,32	<0,25	2,28	14,01	1,68	0,29	0,05	0,15	0,25
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1500		83,47	0,20	1,31	13,37	1,00	0,24	0,04	0,16	0,21
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1501		82,18	0,34	1,95	12,70	2,44	0,20	0,05	0,05	0,09
Vischer-Werkstatt	1502	BaNk28	80,92	0,41	1,95	14,84	1,44	0,27	0,04	0,03	0,10
Vischer-Werkstatt	1502		82,21	0,24	2,50	13,50	1,01	0,27	0,04	0,07	0,13
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1502		80,72	0,97	3,05	13,48	1,27	0,24	0,06	0,07	0,14
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1502		83,50	0,20	1,34	13,87	0,67	0,18	0,04	0,06	0,11
Vischer, Hütte d. Ä.	1503	BaNk31	82,53	0,34	1,70	12,95	2,09	0,19	0,05	0,05	0,10
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1503		81,02	1,04	2,08	13,69	1,44	0,30	0,04	0,05	0,34
Vischer, Hütte d. Ä.	1505	BaNk19	83,16	0,55	2,80	11,76	1,23	0,24	0,04	0,07	0,15
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505	BaNk04	82,10	0,46	2,06	13,50	1,45	0,23	0,04	0,03	0,13
Vischer-Werkstatt	1505	EfDoKhS01	80,99	1,00	2,76	13,16	1,60	0,25	0,05	0,14	0,14
Vischer-Werkstatt	1505	BaNk27	81,45	0,70	2,20	12,03	3,21	0,25	0,04	0,03	0,09
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505		77,72	0,54	2,23	18,51	0,58	0,20	0,06	0,03	0,13
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505		77,74	0,20	4,14	15,69	1,84	0,25	0,04	0,03	0,07
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505		80,63	0,71	3,73	13,01	1,42	0,28	0,06	0,08	0,16
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505		81,45	0,70	2,20	12,03	3,21	0,25	0,04	0,03	0,09
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1505		83,02	0,84	3,16	11,14	1,28	0,22	0,06	0,04	0,16
Vischer-Werkstatt	1506		84,20	0,22	2,13	9,20	4,00	0,17	0,05	0,03	0,05
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1507		81,32	1,16	3,06	12,83	0,92	0,30	0,07	0,10	0,23
Vischer, Hütte	1510	EfDo02	81,17	1,6	3,14	12,22	1,02	0,27	0,13	0,285	0,18
Vischer, Hütte d. Ä.	1510	BaNk22	82,38	0,23	1,75	13,74	1,54	0,16	0,05	0,06	0,09
Vischer, Hütte d. Ä.	1510	BaNk33	83,32	0,28	1,49	12,83	1,72	0,17	0,50	0,05	0,09
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1510	BaNk25	81,95	0,43	2,03	13,53	1,70	0,18	0,05	0,06	0,07
Vischer-Werkstatt (?)	1510		83,32	0,28	1,49	12,83	1,72	0,17	0,05	0,05	0,09
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1510		81,99	0,43	2,03	13,53	1,70	0,18	0,05	0,06	0,07
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1510		82,74	1,66	4,16	9,78	0,78	0,31	0,13	0,10	0,34
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1510		85,33	0,20	1,11	11,90	1,04	0,13	0,11	0,08	0,09
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1510		84,72	0,20	0,92	13,20	0,65	0,11	0,05	0,04	0,07
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1511		78,79	0,24	2,10	14,20	3,96	0,48	0,05	0,06	0,12
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1512		83,44	0,32	1,64	12,91	1,36	0,17	0,06	0,07	0,11
Vischer, Hütte P. d. J.	1513		81,06	0,20	1,41	15,13	1,64	0,20	0,05	0,10	0,23
Vischer, Hütte P. d. Ä.	1514	BaNk17	84,98	0,25	1,69	11,41	1,33	0,19	0,05	0,05	0,05

Wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Hersteller	Jahr	Bez.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Vischer-Werkstatt	1514	BaNk32	82,61	0,26	1,47	13,62	1,66	0,16	0,05	0,05	0,12
Vischer, Hütte P. d. J.	1518		81,20	0,60	2,00	14,80	1,80	0,13	0,05	0,35	0,06
Vischer, Hütte P. d. J.	1519		83,64	0,20	1,15	13,40	1,34	0,20	0,05	0,02	0,05
Vischer, Hütte P. d. J.	1521	BaNk09	76,76	0,40	1,47	9,44	11,54	0,24	0,04	0,04	0,07
Vischer, Hans	1521	EfDo01	81,53	0,67	1,79	13,48	1,98	0,19	0,05	0,20	0,15
Vischer, Hans	1521	WiSk	82,29	<0,20	4,88	11,65	0,17	0,31	0,12	0,27	0,07
Vischer-Werkstatt	1522		80,87	0,52	2,45	14,09	1,57	0,26	0,04	0,07	0,13
Vischer, Paulus und Georg	1522		82,49	0,20	1,40	13,56	2,07	0,14	0,06	0,04	0,05
Vischer, Hütte P. d. J.	1525		81,98	0,31	1,80	12,50	2,92	0,24	0,04	0,05	0,13
Vischer, Hütte P. d. J.	1527		82,29	0,20	4,88	11,65	0,17	0,31	0,12	0,27	0,07
Vischer-Werkstatt	1528		80,86	0,39	4,23	13,17	0,99	0,21	0,04	0,09	0,15
Vischer-Werkstatt	1529		85,72	0,20	1,24	12,04	0,63	0,27	0,03	0,01	0,06
Vischer-Werkstatt	1530		73,49	4,52	8,04	12,92	0,46	0,27	0,06	0,09	0,15
Vischer-Werkstatt	1530		84,80	3,64	5,71	4,34	0,97	0,20	0,11	0,11	0,12
Vischer-Werkstatt	1534		81,02	0,20	1,81	16,25	0,20	0,15	0,07	0,09	0,20
Vischer-Werkstatt	1535		77,63	0,44	2,13	17,94	1,27	0,28	0,04	0,09	0,18
Vischer-Werkstatt	1536		87,63	0,44	2,35	7,40	1,61	0,26	0,05	0,05	0,18
Vischer, Hans	1537	BaNk03	84,79	0,62	2,15	11,34	0,67	0,15	0,06	0,09	0,13
Vischer-Werkstatt	1538		78,33	2,16	6,35	11,61	0,58	0,32	0,12	0,16	0,37
Vischer-Werkstatt	1541		70,27	2,87	5,12	19,83	0,88	0,28	0,10	0,27	0,38
Vischer-Werkstatt	1541		79,59	3,56	5,17	10,13	0,46	0,25	0,11	0,19	0,54
Vischer-Werkstatt	1543		86,79	2,68	3,39	5,63	0,58	0,35	0,11	0,22	0,25
Vischer-Werkstatt	1543		78,81	1,45	5,77	12,28	1,08	0,23	0,08	0,13	0,19
Vischer-Werkstatt	1544		80,07	3,69	6,38	8,07	0,92	0,29	0,10	0,22	0,26
Vischer-Werkstatt	1544		82,70	0,20	1,30	14,10	0,93	0,21	0,05	0,43	0,12

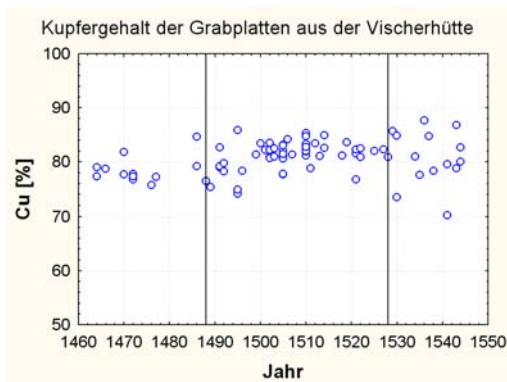


Abbildung 17.138: Kupfergehalt der Vischerplatten aus der vorliegenden Arbeit und aus RIEDERER (2000) nach Jahreszahl sortiert.

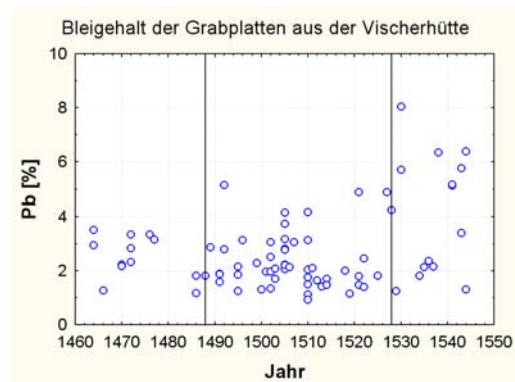


Abbildung 17.139: Zeitliche Änderung der Bleikonzentration von Objekten aus der Vischerhütte. Die eigenen Daten wurden mit denen aus RIEDERER (2000) vereint.

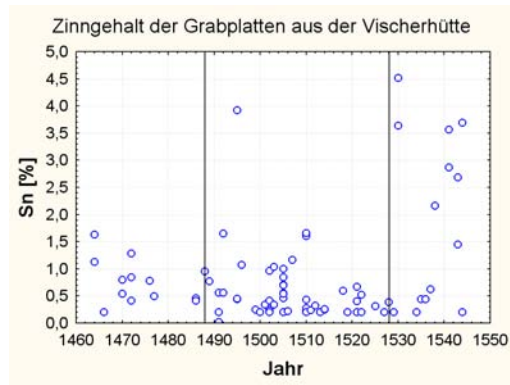


Abbildung 17.140: Zinnanteil der Vischerplatten aus der vorliegenden Arbeit und aus RIEDERER (2000), nach aufsteigendem Todesjahr.

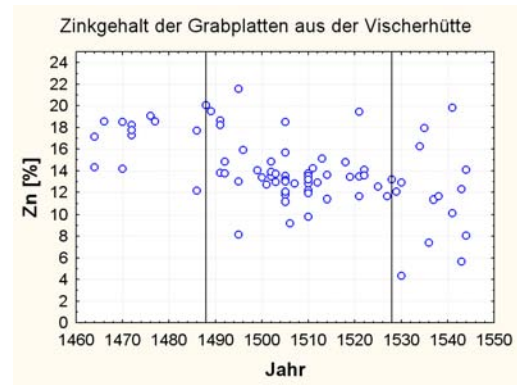


Abbildung 17.141: Veränderung des Zinkgehaltes mit dem Todesjahr. Eigenes Datenmaterial wurde mit dem aus RIEDERER (2000) vereint.

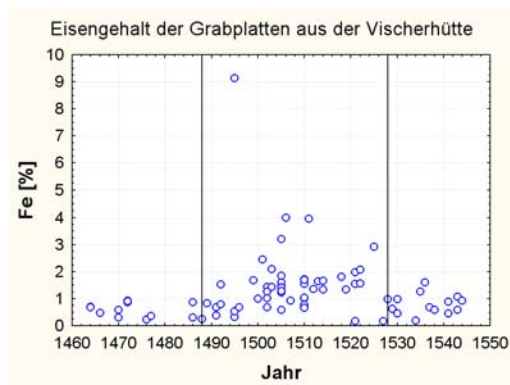


Abbildung 17.142: Eisenanteil der metallenen Vischerplatten aus Nürnberg, kombiniert mit Werten aus RIEDERER (2000).

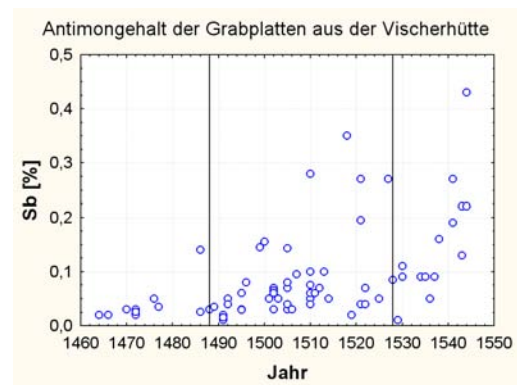


Abbildung 17.143: Antimonengehalt der Platten aus der Vischerhütte. Daten mit dem aus RIEDERER (2000) erweitert.

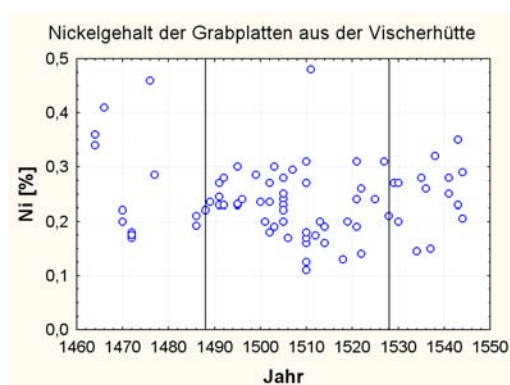


Abbildung 17.144: Zeitliche Änderung der Nickelkonzentration der Vischerplatten. Eigene Werte und solche aus RIEDERER (2000).

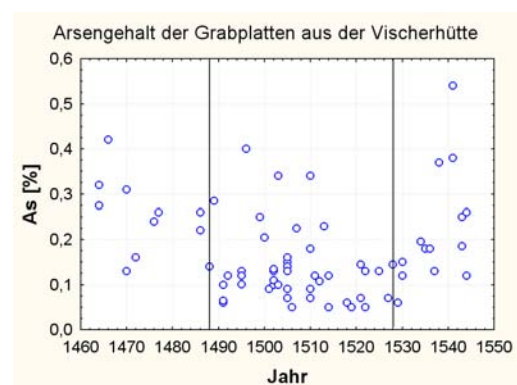


Abbildung 17.145: Arsengehalte in den Grabplatten der Vischerhütte nach Todesjahr sortiert. Werte aus RIEDERER (2000) und eigene.

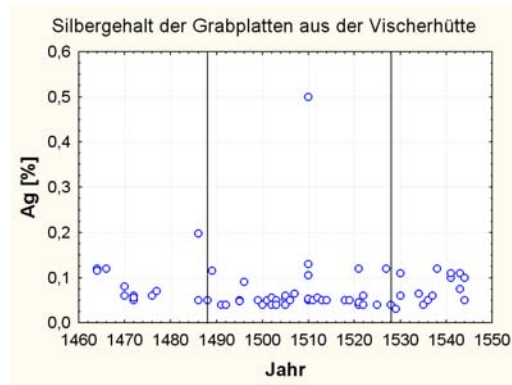


Abbildung 17.146: Silbergehalte der Vischerplatten. Datenmaterial wurde um die Ergebnisse aus RIEDERER (2000) erweitert.



Abbildung 17.147: Oben angebracht ist die metallene Grabplatte von Hildebrand und Kunigund Hornburg (RoFkw12) und unten die von Anna Hornburg (RoFkw13). Die Analysen zur Materialzusammensetzung weisen beide Objekte als Werke aus derselben Werkstatt und sogar aus derselben Schmelze aus.

17.12 Auswertung der Messung von Temperatur und relativer Luftfeuchte

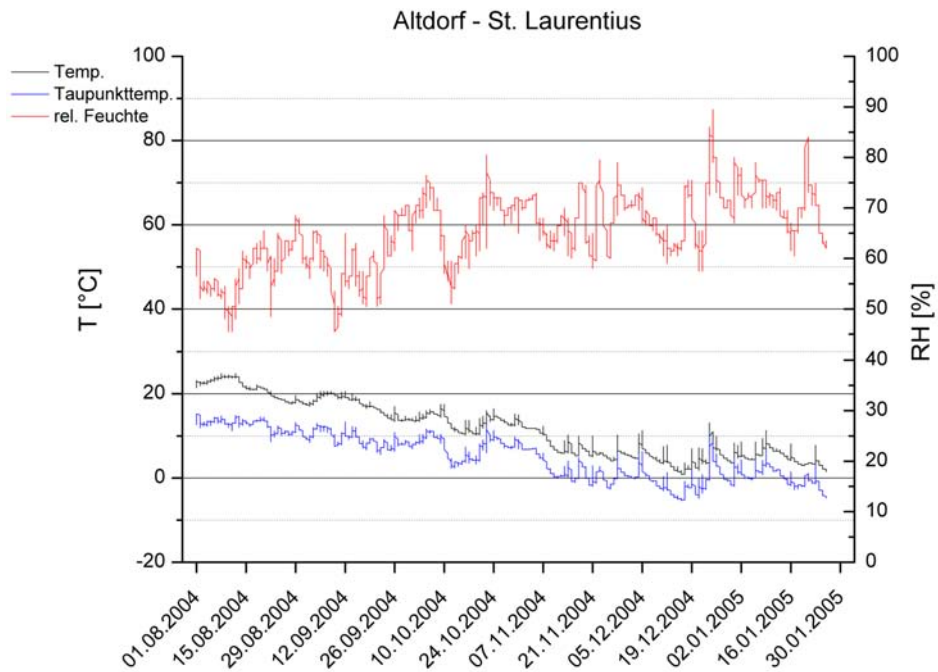


Abbildung 17.148: Klimadaten aus St. Laurentius in Altdorf von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.

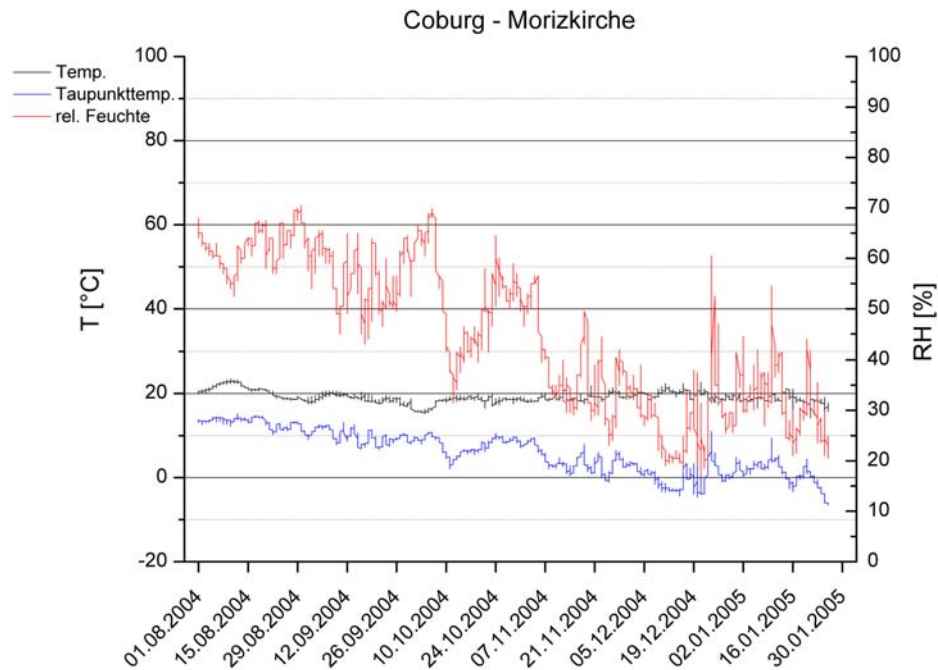


Abbildung 17.149: Klimadaten aus der Morizkirche in Coburg von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.

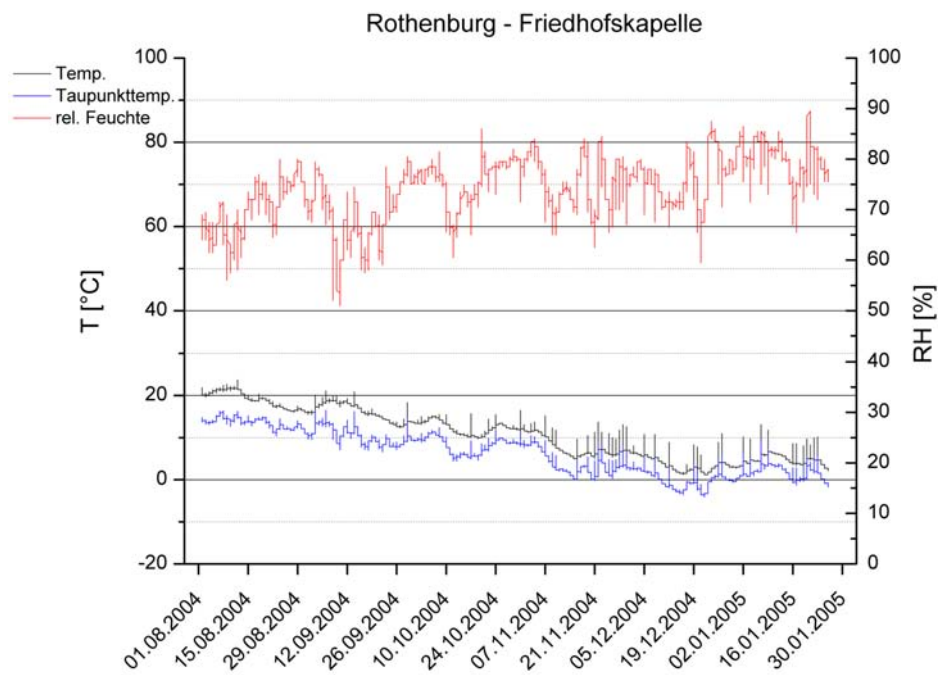


Abbildung 17.150: Klimadaten aus der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.

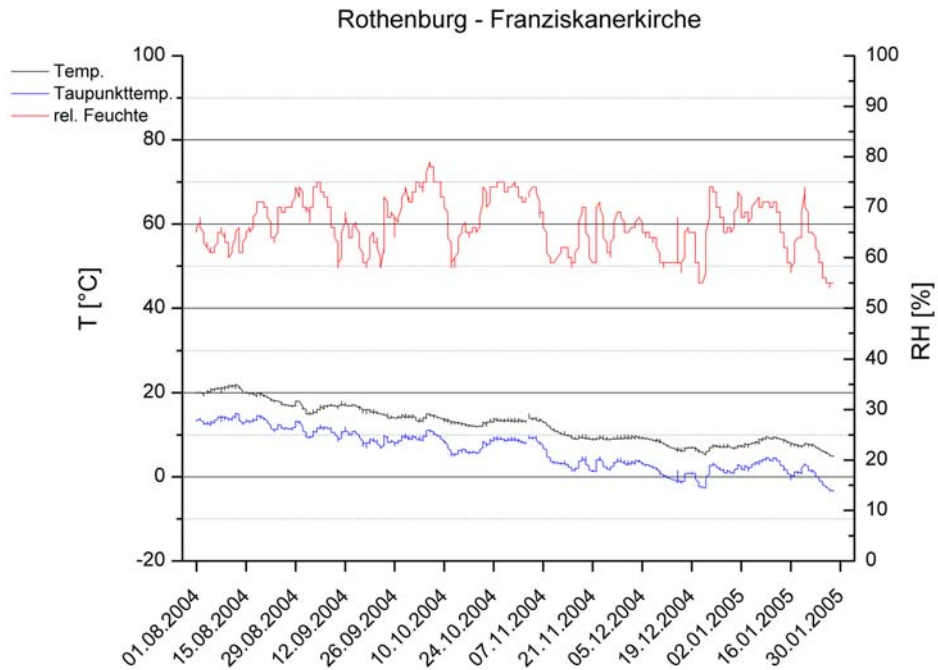


Abbildung 17.151: Klimadaten aus der Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.

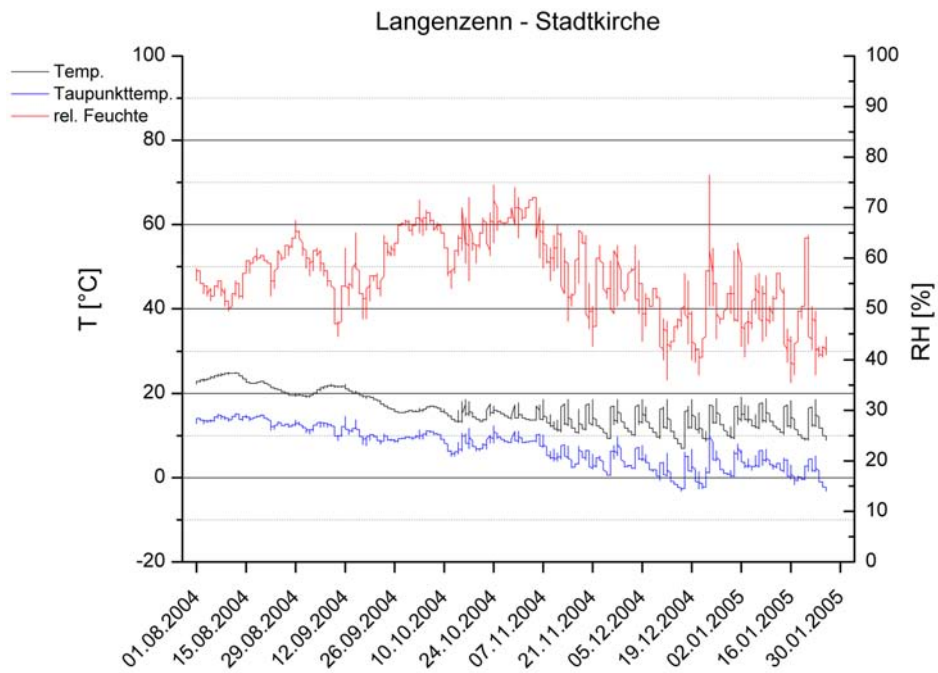


Abbildung 17.152: Klimadaten aus der Stadtkirche in Langenzenn von August 2004 bis einschließlich Januar 2005.

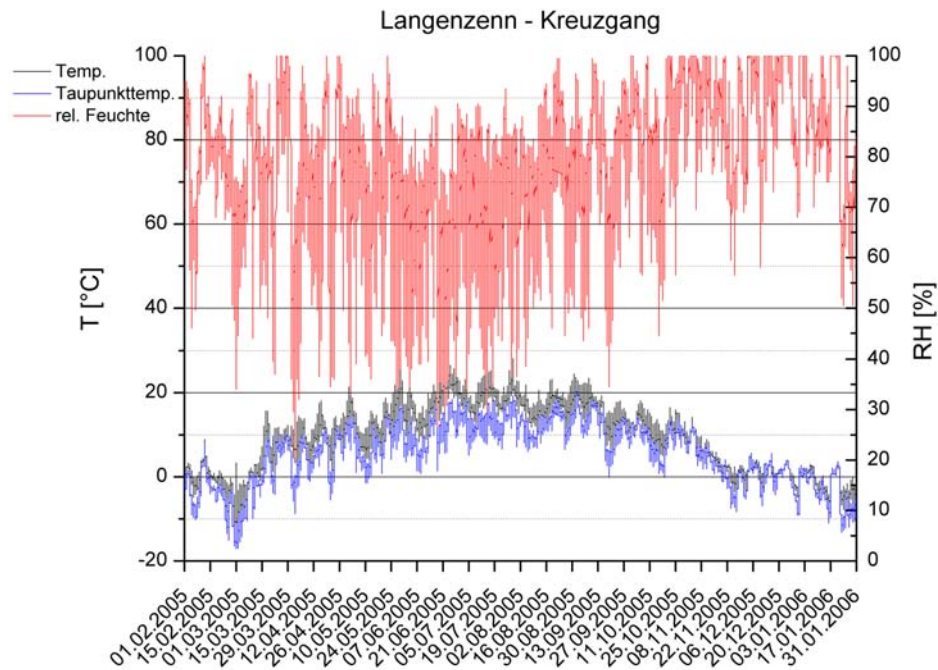


Abbildung 17.153: Klimadaten aus dem Kreuzgang der ehemaligen Stiftskirche in Langenzenn von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006.

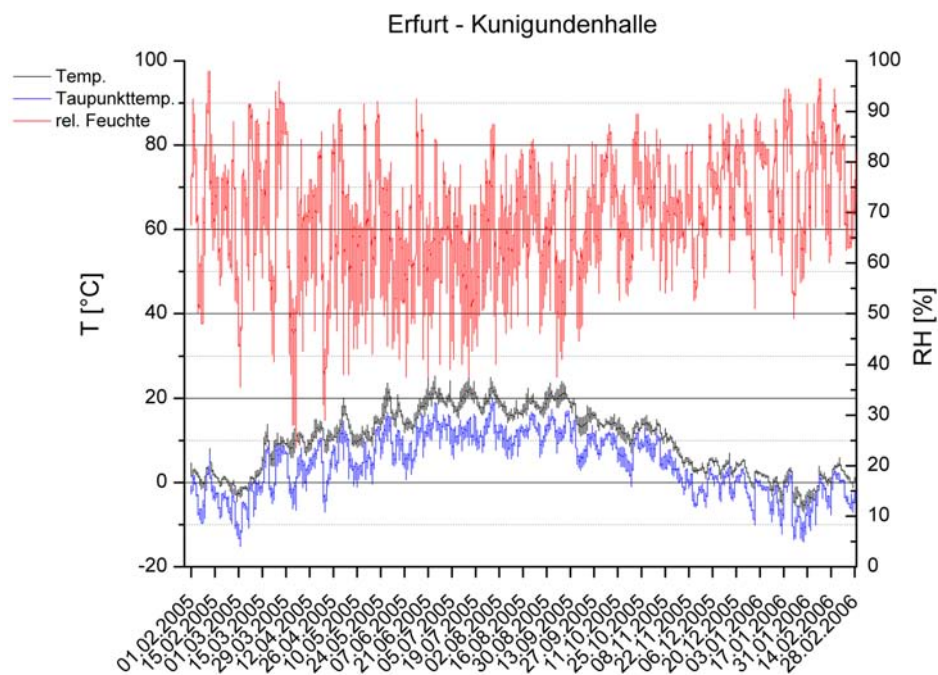


Abbildung 17.154: Klimadaten aus der Kunigundenhalle zu Erfurt von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006.

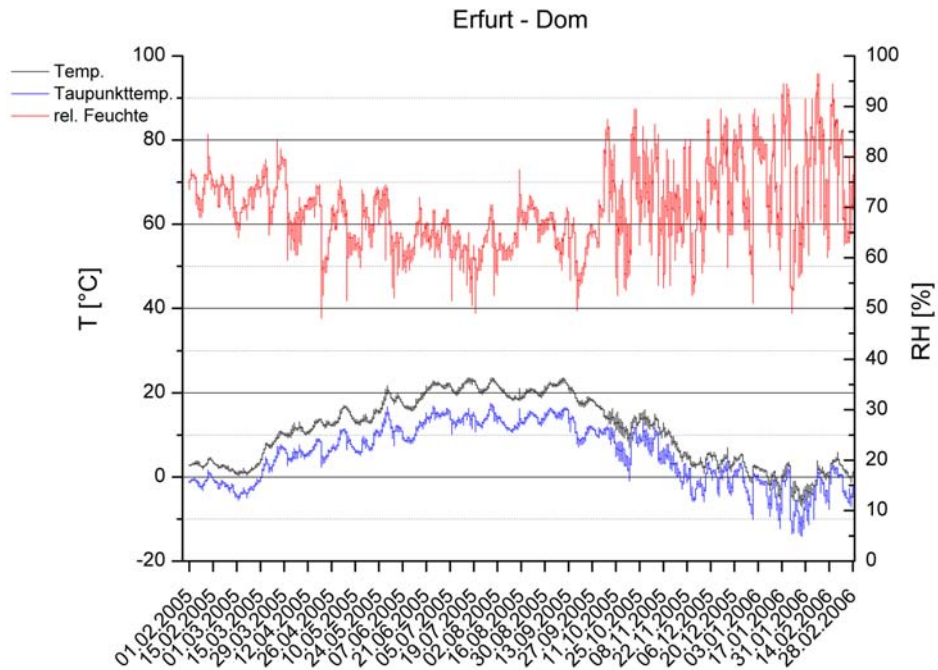


Abbildung 17.155: Klimadaten aus dem Dom zu Erfurt von Februar 2005 bis einschließlich Januar 2006.

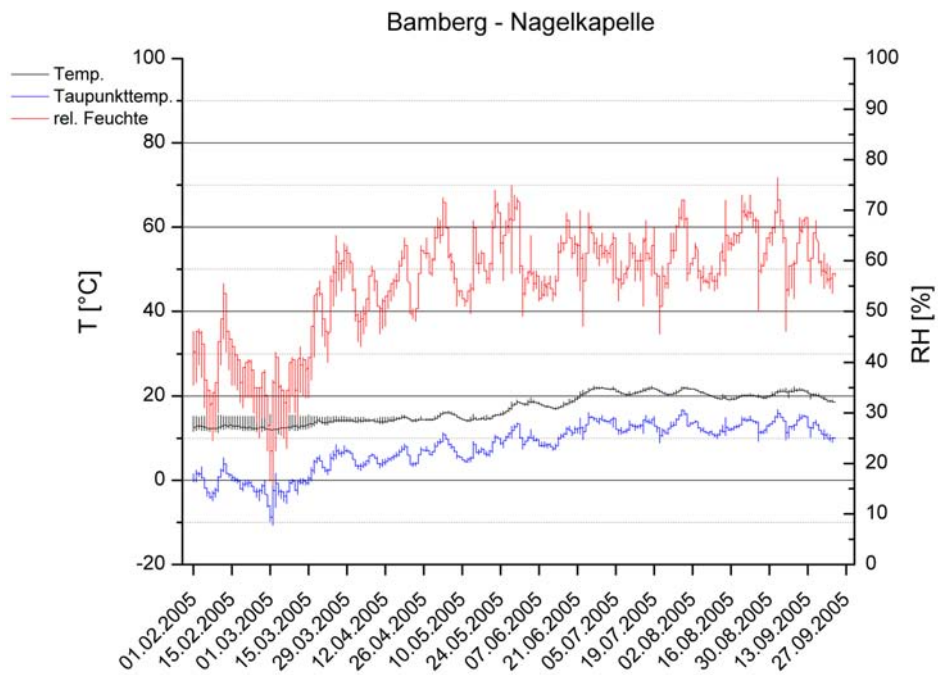


Abbildung 17.156: Klimadaten aus der Nagelkapelle des Doms zu Bamberg von Februar 2005 bis September 2005.

17.13 Auswertung der bekannten Umweltdaten

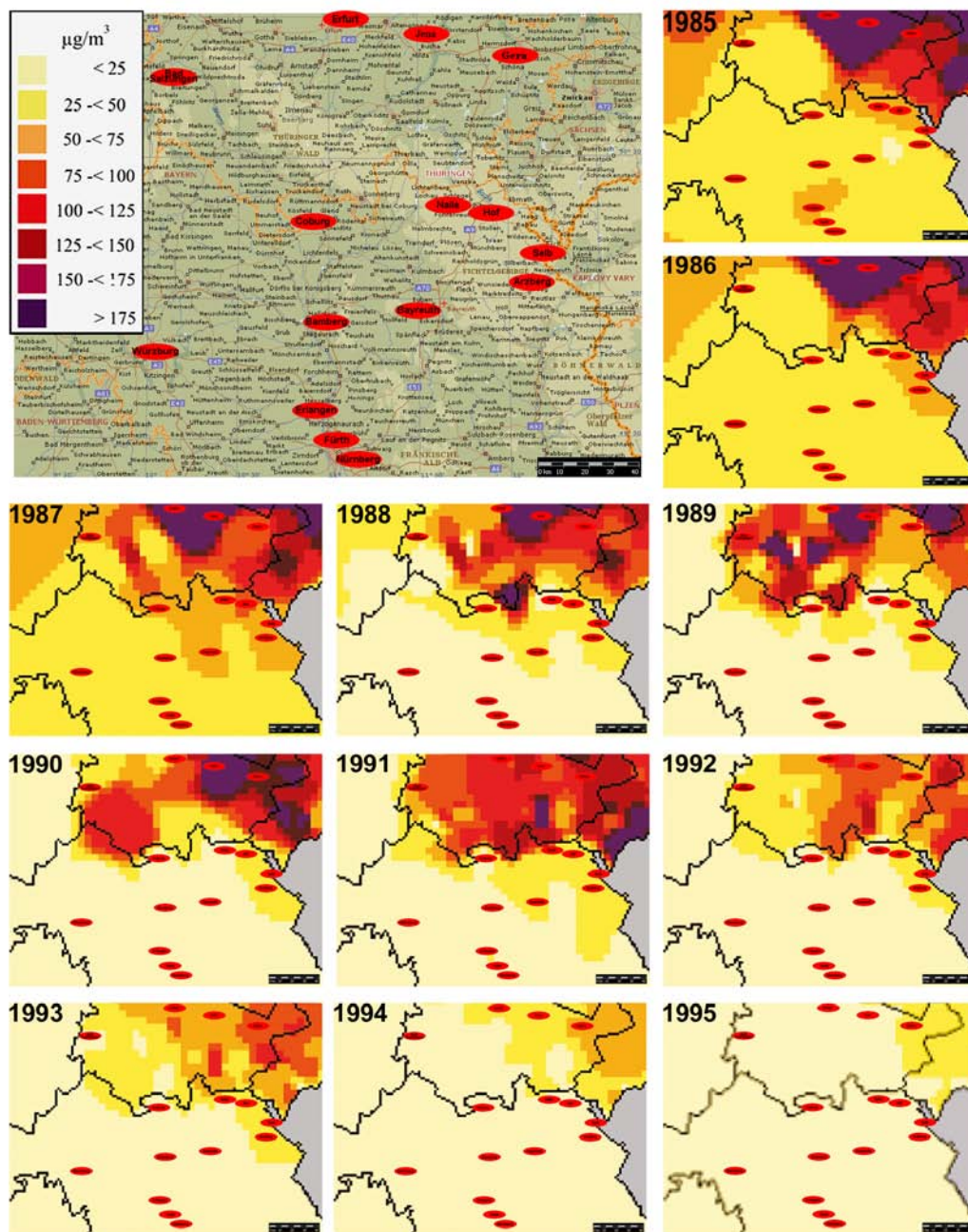


Abbildung 17.157: Änderung der mittleren Schwefeldioxidjahreskonzentration in Franken und Thüringen. Die Legende der SO_2 -Konzentrationen ist links oben zu finden. Die topographische Karte ist MICROSOFT CORPORATION (2005) entnommen. Die anderen sind Ausschnitte aus der Abbildung 17.14.

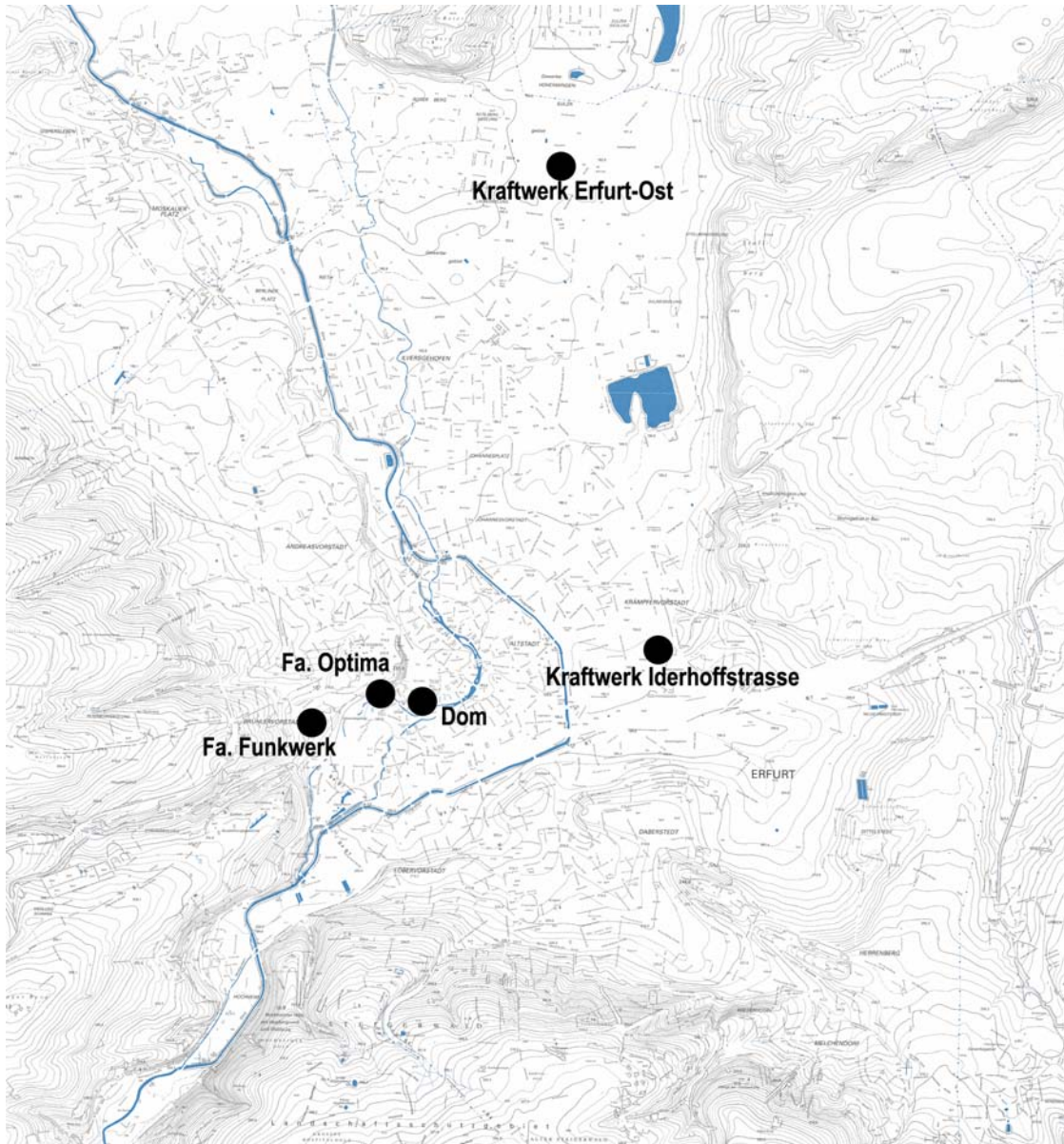


Abbildung 17.158: Topografische Karte des Erfurter Stadtgebietes mit Flussläufen. Die Karte wurden vom Landesamt für Vermessung und Geoinformation in Erfurt zur Verfügung gestellt.

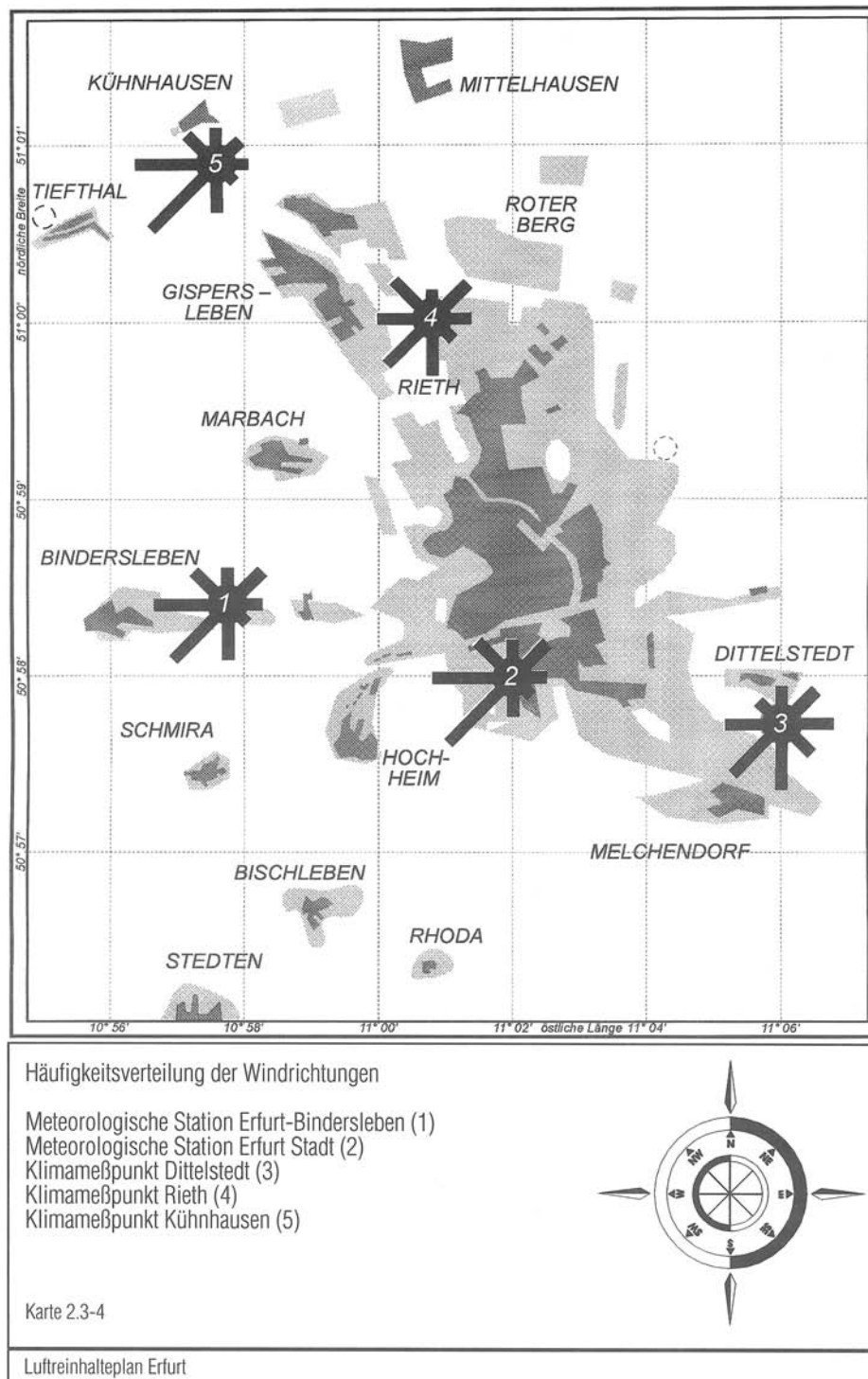


Abbildung 17.159: Hauptwindrichtungen der Stadt Erfurt, aus THÜRINGISCHES MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, NATURSCHUTZ UND UMWELT (1995) S. 26.

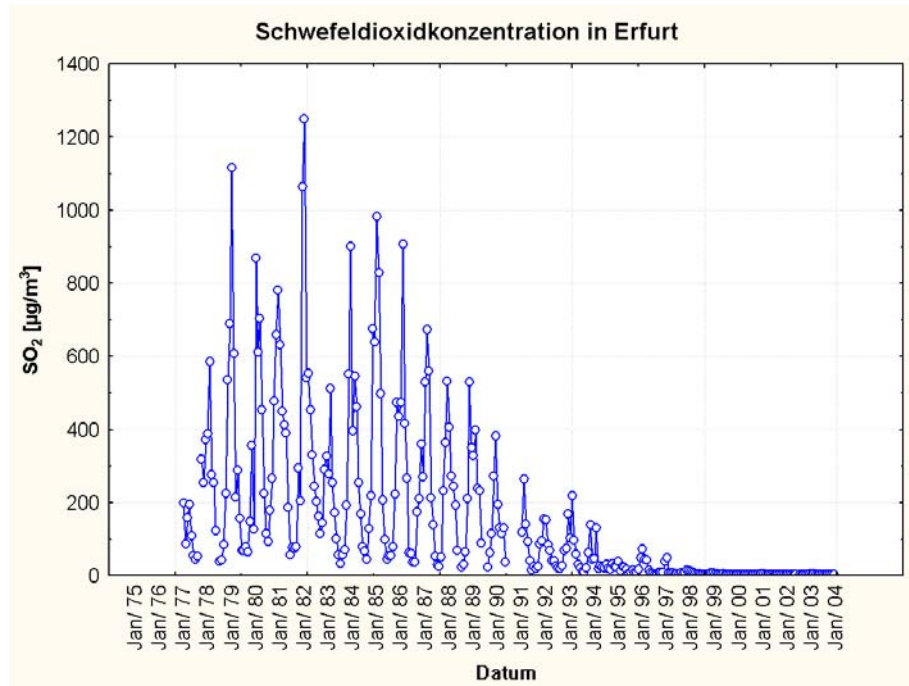


Abbildung 17.160: SO₂-Konzentration in Erfurt. Die Werte bis 1992 sind vom Leipziger Platz, die ab 1992 von der Krämpferstraße.

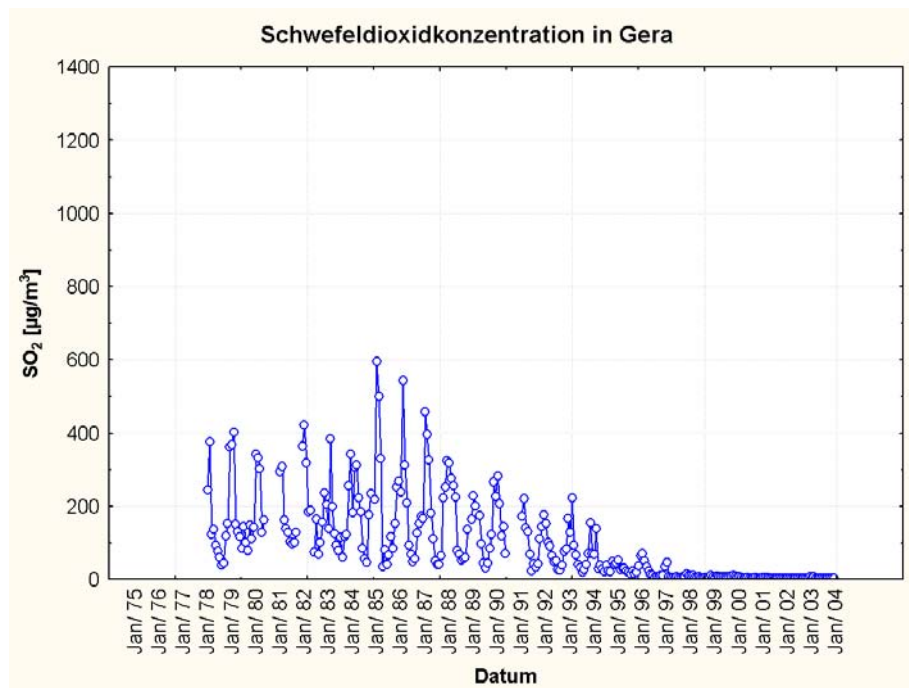


Abbildung 17.161: Monatliche Mittelwerte des SO₂-Gehaltes aus den Jahren 1977 bis 2003 aus Gera. Die Werte bis 1986 stammen vom Puschkinplatz, bis 1992 von der Engelsstraße und ab 1992 von der Fridericistraße.

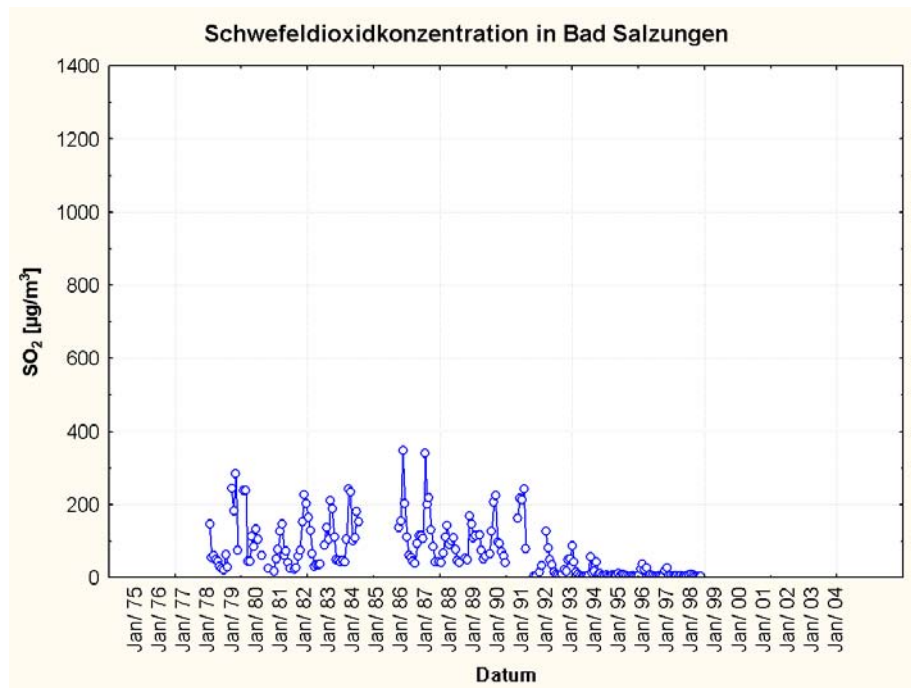


Abbildung 17.162: SO₂-Konzentrationen aus Bad Salzungen, gemessen in der Kalkofenstraße.

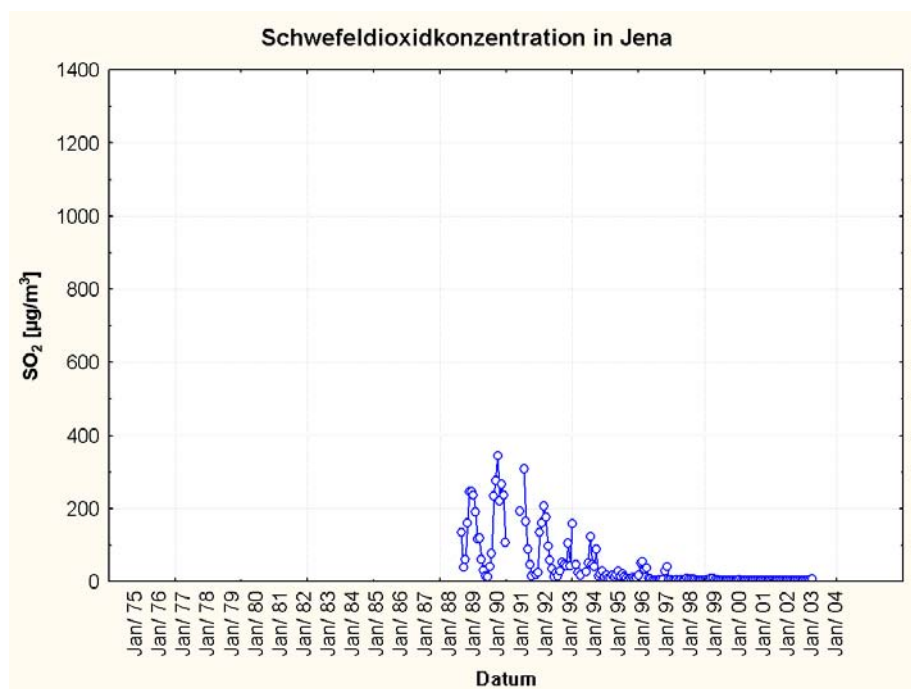
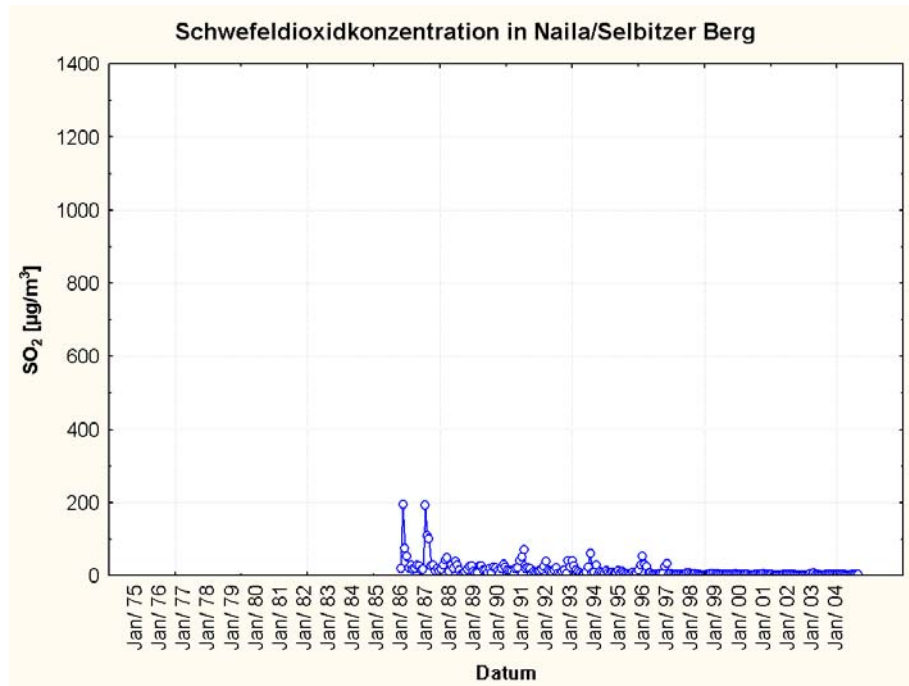
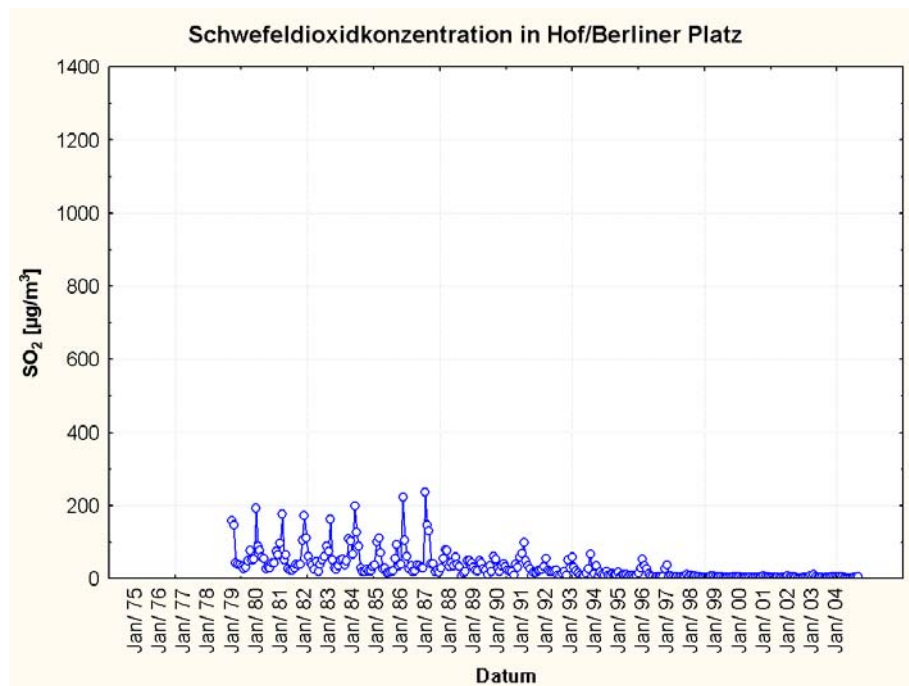
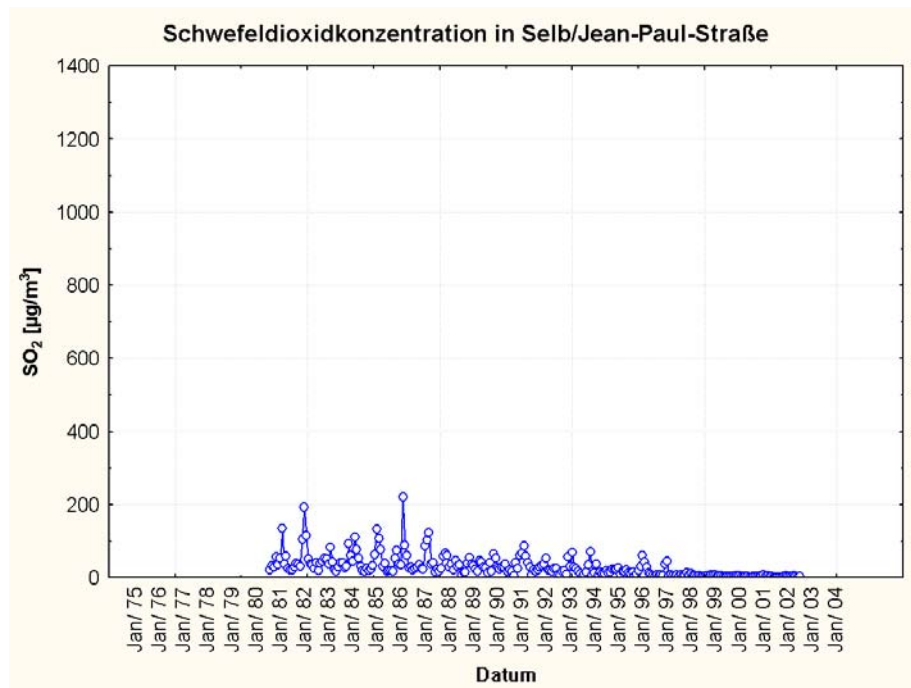
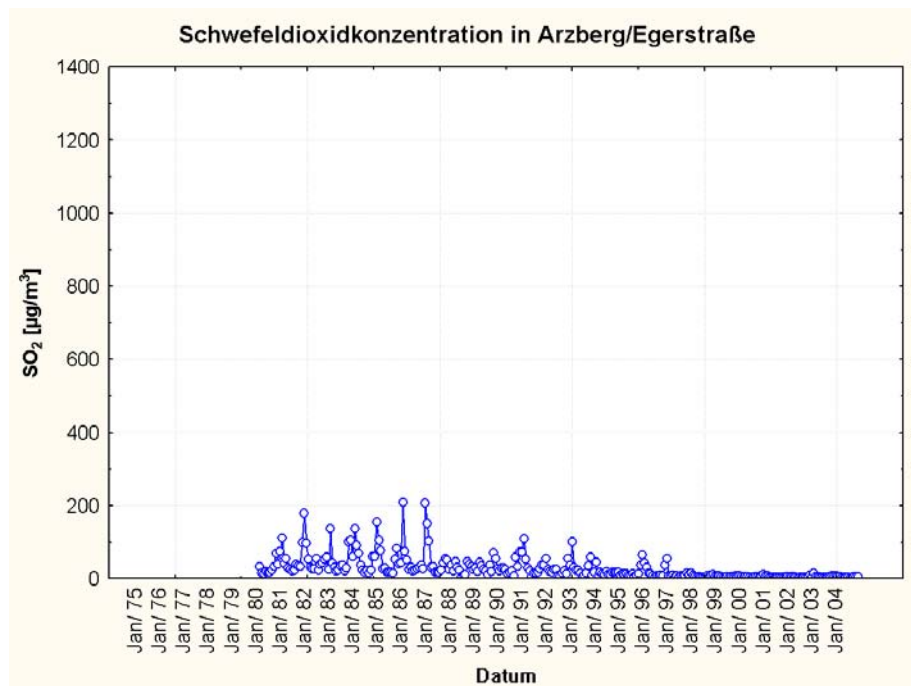
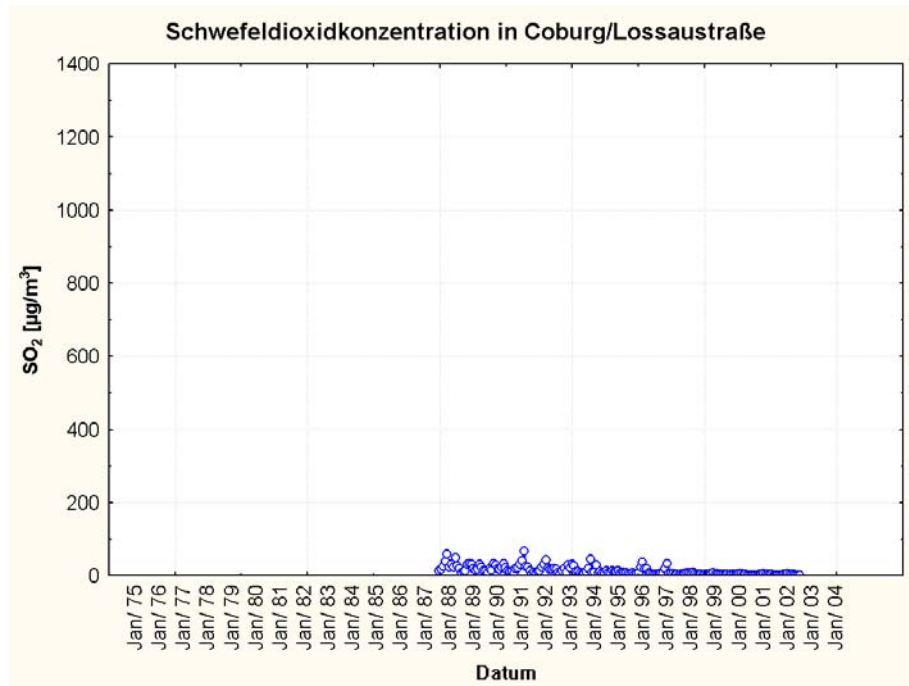
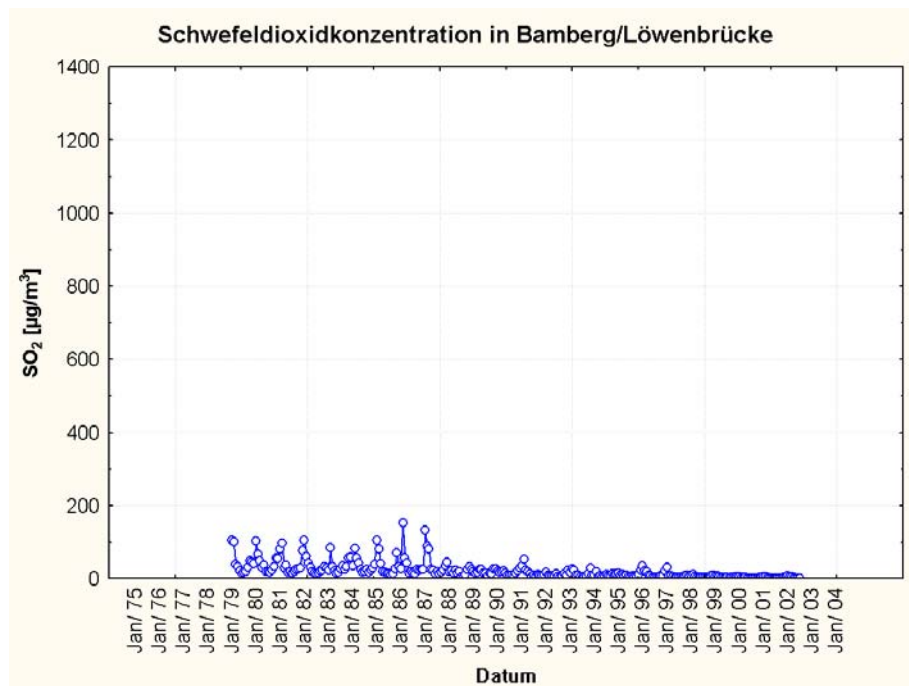
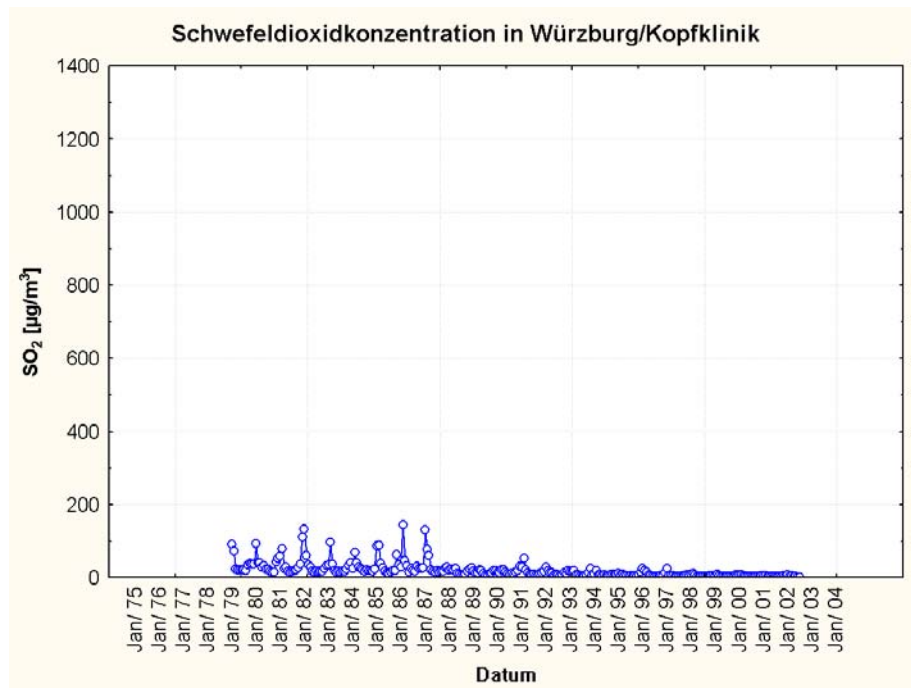
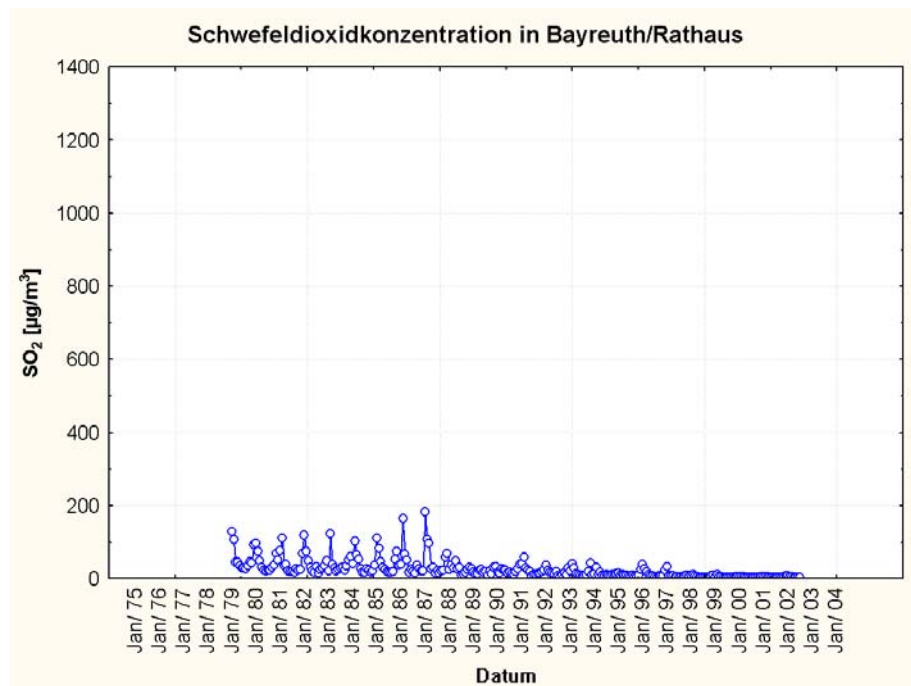


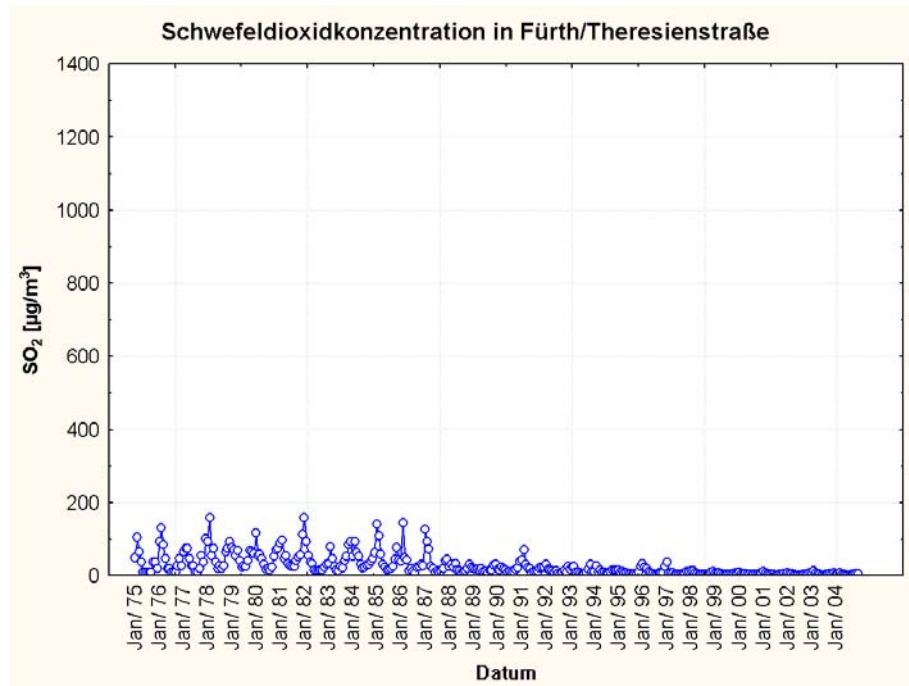
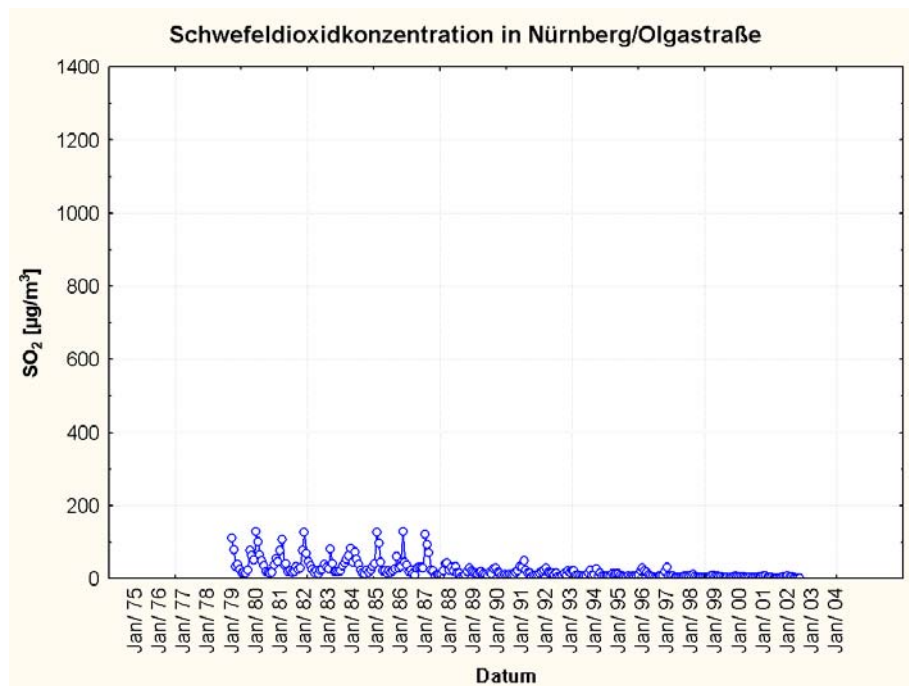
Abbildung 17.163: SO₂-Konzentrationen aus Jena. Zwischen 1988-1992 wurde am Löbdergraben gemessen, zwischen 1990 und 1995 am Fürstengraben und ab 1995 in der Dammstraße. Bei sich überschneidenden Zeiträumen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

Abbildung 17.164: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Naila/Selbitzer Berg.Abbildung 17.165: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Hof/Berliner Platz.

Abbildung 17.166: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Selb/Jean-Paul-Straße.Abbildung 17.167: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Arzberg/Egerstraße.

Abbildung 17.168: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Coburg/Lossastraße.Abbildung 17.169: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Bamberg/Löwenbrücke.

Abbildung 17.170: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Würzburg/Kopfclinic.Abbildung 17.171: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Bayreuth/Rathaus.

Abbildung 17.172: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Fürth/Theresienstraße.Abbildung 17.173: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Nürnberg/Olgastraße.

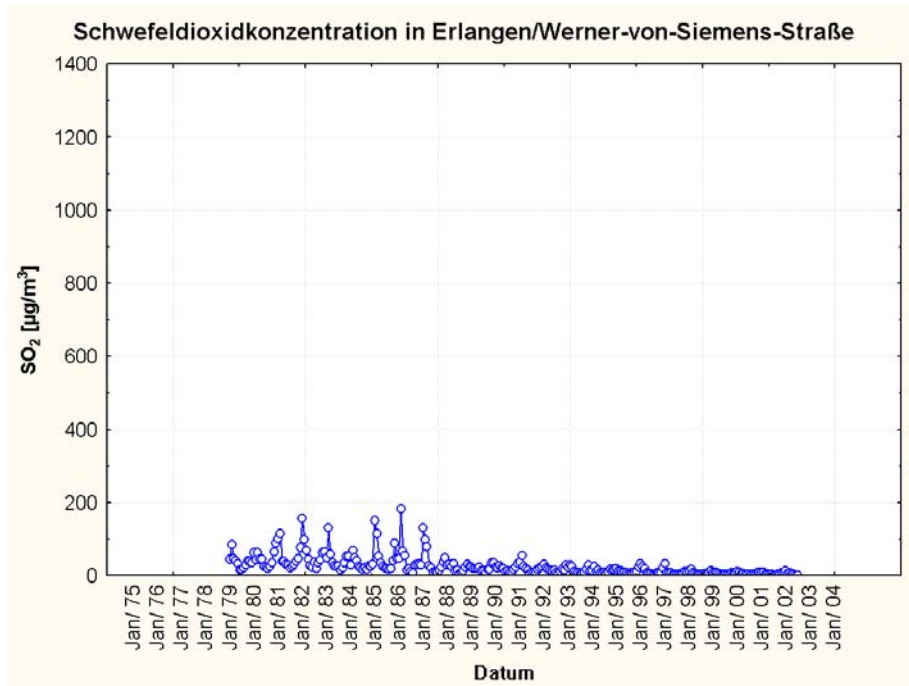


Abbildung 17.174: Monatliche mittlere SO₂-Konzentration in Erlangen/Werner-von-Siemens-Straße.

17.14 Auswertung der Untersuchungen zu den Korrosionsprodukten

Tabelle 17.16: Bezeichnungen und korrespondierende chemische Formeln der in den Korrosionsprodukten mittels XRD detektierten Verbindungen.

Bezeichnung	chemische Formel
Ammoniumkupfersulfathydrat	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ammoniumkupfersulfithydrat	$(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_8(\text{SO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Anglesit	PbSO_4
Antlerit	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
Atacamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
Calcit	CaCO_3
Chalkanthit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Chalkonatrit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cornetit	$\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$
Cuprit	Cu_2O
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kaliumnitrat	KNO_3
Ktenasit	$(\text{Cu,Zn})_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kupferhydroxidhydrat	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kupfernitrathydroxid	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$
Kupfersulfathydroxid	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kupfer-Zinkoxid	$\text{CuO} \cdot 61\text{ZnO} \cdot 39$
Kupferzinksulfathydrat	$\text{Cu}_{1.5}\text{ZnSO}_4(\text{OH})_3$
Malachit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Microline, intermediat	KAlSi_3O_8
Muscovit-3T	$(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Natriumacetat	CH_3COONa (bzw. $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)
Natriumbleicarbonathydroxid	$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$
Natriumkupfercarbonat	$\text{Na}_3(\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Natriumzinkcarbonathydrat	$\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Paratacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Paratacamit, zincian	$(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Pseudoboleit	$\text{Pb}_5\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Quarz	SiO_2
Weddellit	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bzw. $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Zinkhydrogenphosphit	$\text{Zn}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$

Tabelle 17.17: Semiquantitative Ergebnisse der XRD-Untersuchungen. Je mehr Pluszeichen, desto größer war der Anteil der jeweiligen Phase im gemessenen Probenmaterial.

Probenbez.		Phase		Phase		Phase		Phase		Phase
X1-BaNk07	+++	C ₂ H ₃ NaO ₂	++	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃	++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O		(NH ₄) ₃ Cu ₈ (SO ₃) ₆ ·12H ₂ O		Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂
X1-BaNk11	++++	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃	++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl						
X1-BaNk14	++++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	++	Cu ₂ Cl(OH) ₃		Cu ₃ PO ₄ (OH) ₃				
X1-BaNk34	++++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	+	Cu(OH) ₂ ·H ₂ O		Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂				
X1-LaSk14	+++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+++	CaSO ₄ ·2H ₂ O		Cu ₂ Cl(OH) ₃		SiO ₂		
X1-RoFzC05	+++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	+	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	+	Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂		NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH		
X1-RoFzC07	+++	C ₂ H ₃ NaO ₂	++	(NH ₄) ₃ Cu ₈ (SO ₃) ₆ ·12H ₂ O		Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄				
X2-RoFzC07	+++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	+	Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂	+	CaCO ₃		SiO ₂		
X1-RoFzC19	+++	C ₂ H ₃ NaO ₂	++	(NH ₄) ₃ Cu ₈ (SO ₃) ₆ ·12H ₂ O		Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄				
X1-RoFzW12	+++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	+	CaCO ₃	+	Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂	+	SiO ₂		CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
X1-RoFzW13	++	CaCO ₃	++	SiO ₂	+	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	+	CaSO ₄ ·2H ₂ O		(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
X1-RoFkW03	++++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+	SiO ₂	+	KAlSi ₃ O ₈		CaSO ₄ ·2H ₂ O		
X2-RoFkW03	+++	Cu ₂ Cl(OH) ₃	+	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+	CaSO ₄ ·2H ₂ O				
X1-RoFkW04	++++	(Cu,Zn) ₂ (OH) ₃ Cl		Pb ₅ Cu ₄ Cl ₁₀ (OH) ₈ ·2H ₂ O						
X2-RoFkW04	+++	Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	++	C ₂ H ₃ NaO ₂		(NH ₄) ₃ Cu ₈ (SO ₃) ₆ ·12H ₂ O		Zn ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆		
X1-RoFkW05	++++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl								
X1-CoMz19	+++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+	Cu ₂ Cl(OH) ₃	+	CaSO ₄ ·2H ₂ O				
X1-CoMz21	++++	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+	Cu ₂ Cl(OH) ₃		CaSO ₄ ·2H ₂ O		SiO ₂		
X1-EfDo07	+++	SiO ₂	++	CaCO ₃	+	Cu ₂ O	+	CaSO ₄ ·2H ₂ O		Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O
X1-EfDo08	+++	CaSO ₄ ·2H ₂ O	++	SiO ₂	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	CuSO ₄ ·5H ₂ O		
X1-EfDoKgS01	++	Cu ₂ O SiO ₂	++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		PbSO ₄		KNO ₃
D1-EfDoKgS01	+++	Cu ₂ O	++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O				
D2-EfDoKgS01	++	Cu ₂ O	++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O				
D1-EfDoKgS02	++++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	Cu ₂ O		PbSO ₄				
D1-EfDoKgS03	+++	Cu ₂ O	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄		SiO ₂		CaSO ₄ ·2H ₂ O
D2-EfDoKgS03	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	Cu ₂ O	+	SiO ₂		CaSO ₄ ·2H ₂ O		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O
X1-EfDoKgS04	+++	Cu ₂ O	++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		Na ₂ Zn ₃ (CO ₃) ₄ ·3H ₂ O		
D1-EfDoKgS04	+++	SiO ₂	++	Cu ₂ O	+	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		CaSO ₄ ·2H ₂ O
X1-EfDoKgS05	+++	Cu _{1.5} ZnSO ₄ (OH) ₃	+++	Cu ₂ O						
D1-EfDoKgS05	+++	Cu ₂ O	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄		CaSO ₄ ·2H ₂ O		SiO ₂
X1-EfDoKgS06	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	KNO ₃	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	SiO ₂		
D1-EfDoKgS06	++++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		CaSO ₄ ·2H ₂ O				
D1-EfDoKhN01	+++ +	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ Cu ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·5H ₂ O	++ +	Cu _{0.61} Zn _{0.39} Cu ₂ O	++	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	SiO ₂	+	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄
X1-EfDoKhN02	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	SiO ₂	+	KNO ₃		CaSO ₄ ·2H ₂ O
X1-EfDoKhS01	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	CaSO ₄ ·2H ₂ O	+	KNO ₃	+	SiO ₂		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O
X1-EfDoKhS02	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	KNO ₃	+	PbSO ₄	+	SiO ₂		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O
X2-EfDoKhS02	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	Cu ₂ O	+	KNO ₃	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		PbSO ₄
X3-EfDoKhS02	++++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	SiO ₂						
X4-EfDoKhS02	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	++	KNO ₃	+	SiO ₂		(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O		
X5-EfDoKhS02	+++	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+	KNO ₃	+	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	+	SiO ₂		

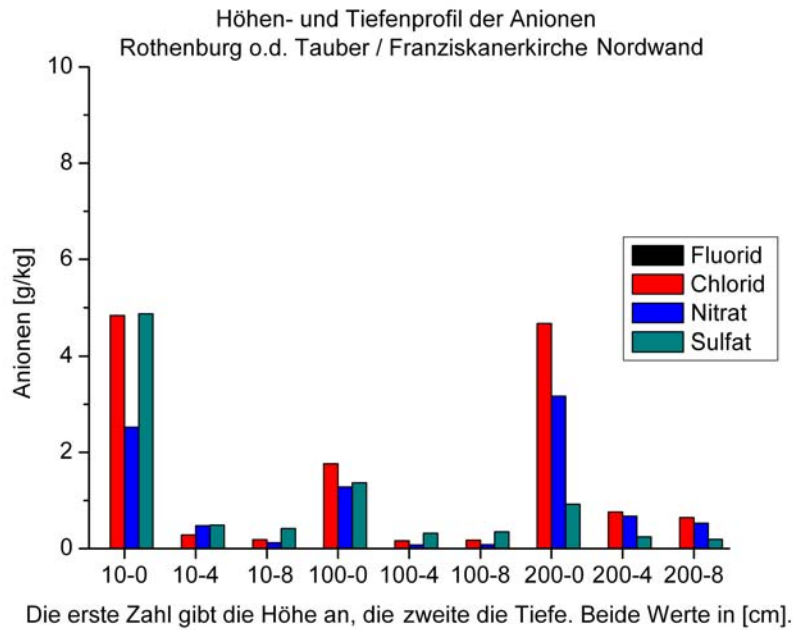


Abbildung 17.175: IC-Analyseergebnisse der Anionen von der Nordwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

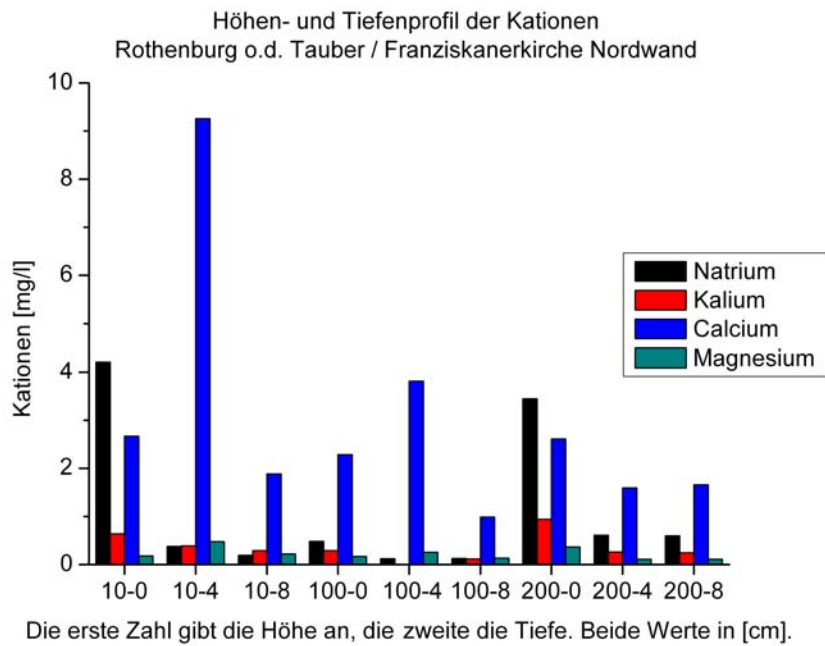


Abbildung 17.176: IC-Analyseergebnisse der Kationen von der Nordwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

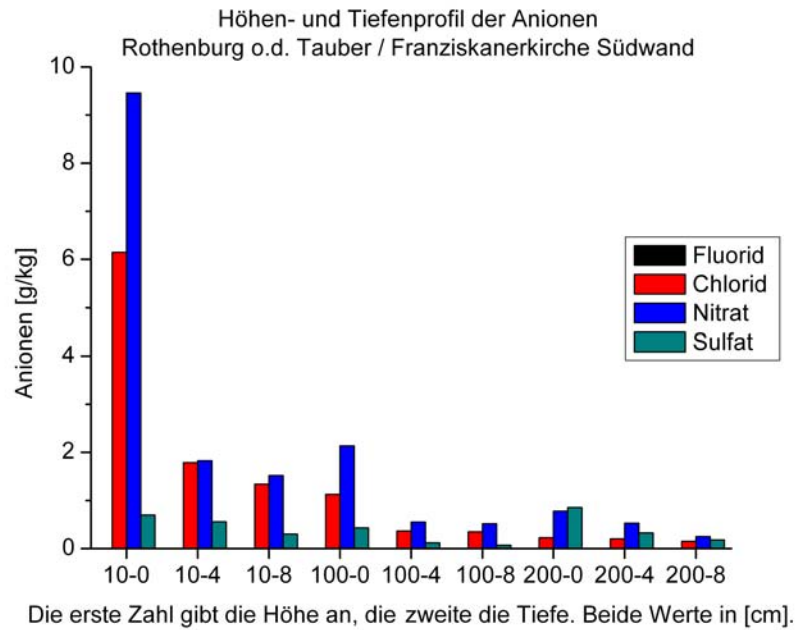


Abbildung 17.177: IC-Analyseergebnisse der Anionen von der Südwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

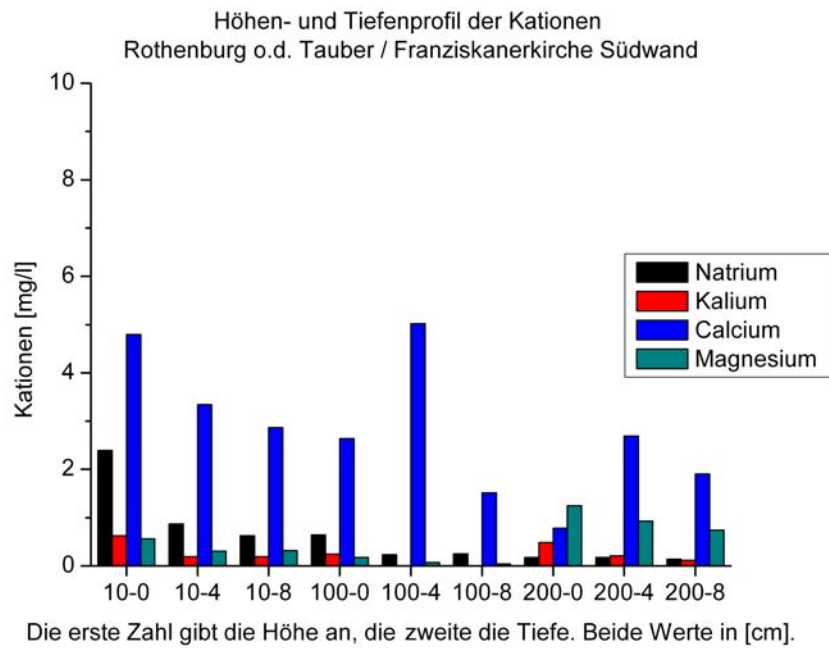


Abbildung 17.178: IC-Analyseergebnisse der Kationen von der Südwand des Chors der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

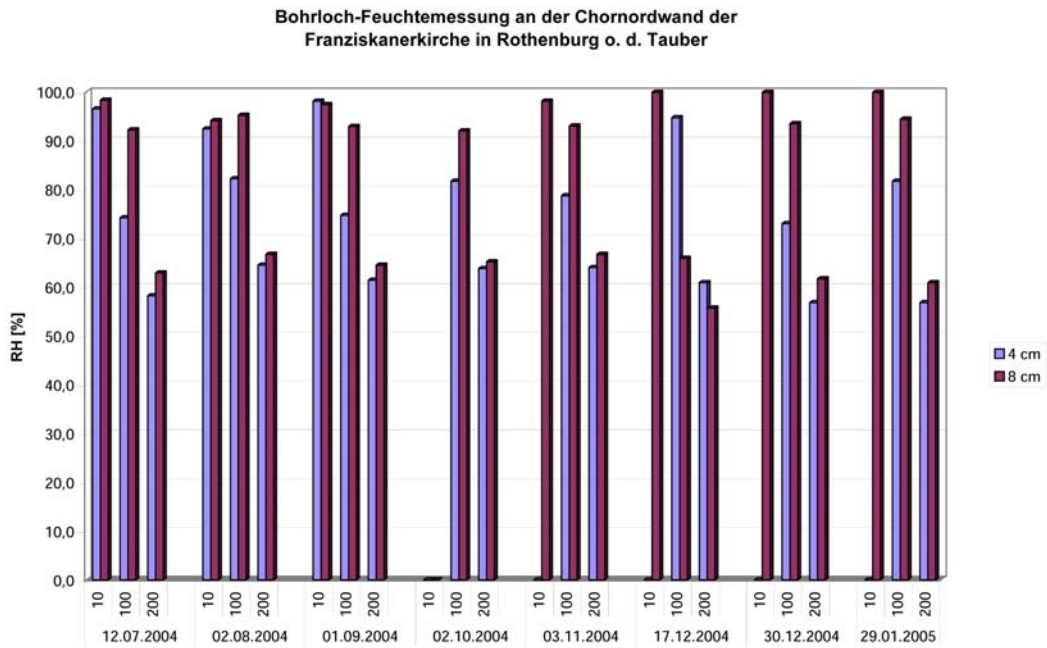


Abbildung 17.179: Bohrloch-Feuchtemessung an der nördlichen Chorwand der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

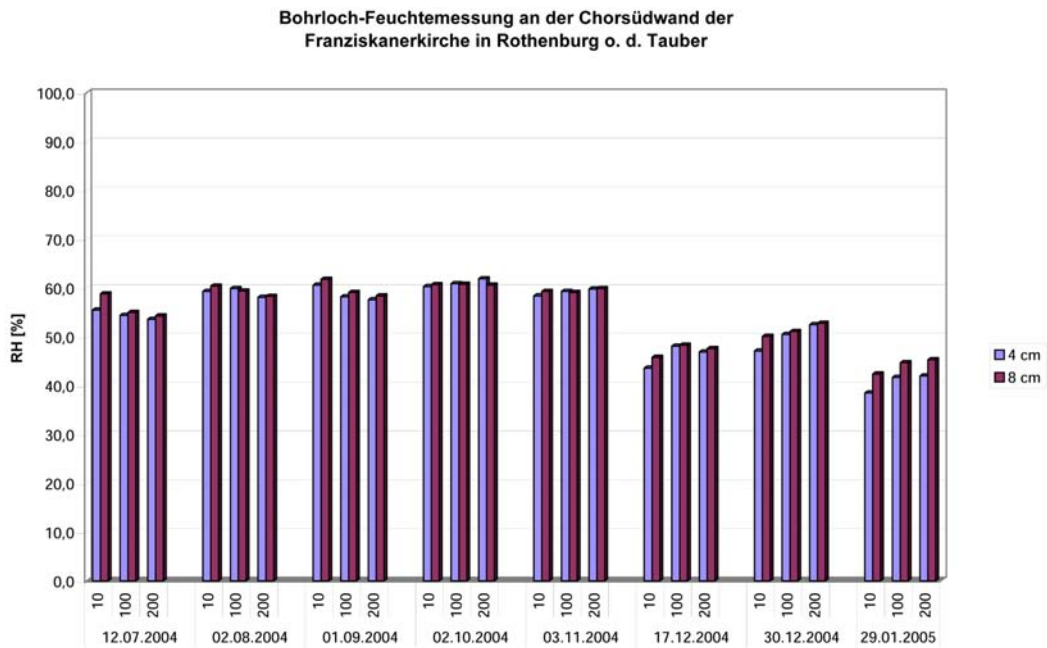


Abbildung 17.180: Bohrloch-Feuchtemessung an der südlichen Chorwand der ehem. Franziskanerkirche in Rothenburg ob der Tauber.

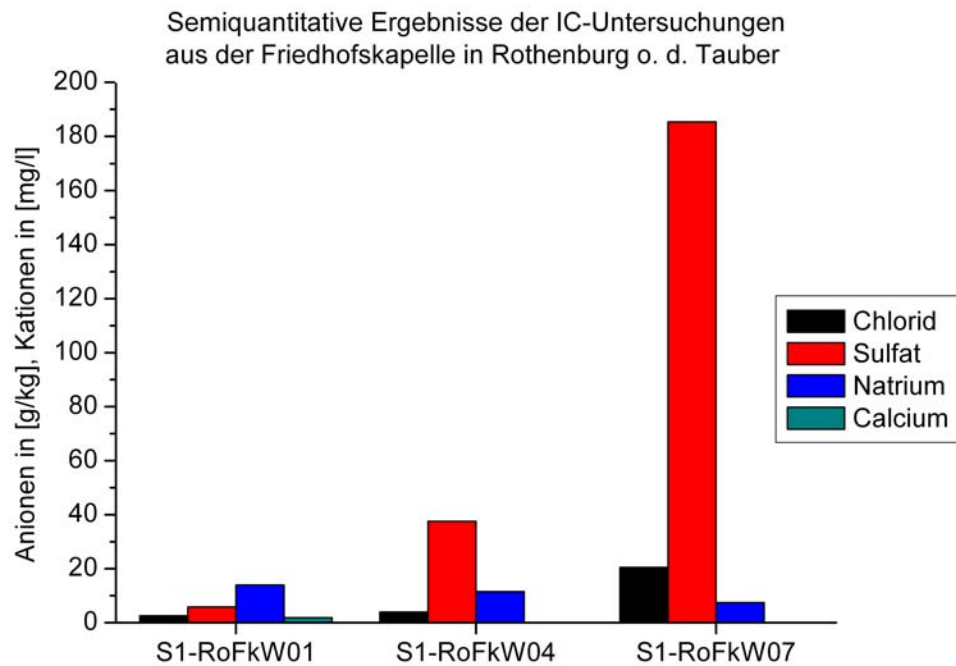


Abbildung 17.181: Semiquantitatives Ergebnis der ionenchromatografischen Untersuchung von Salzproben aus der Friedhofskapelle in Rothenburg ob der Tauber.

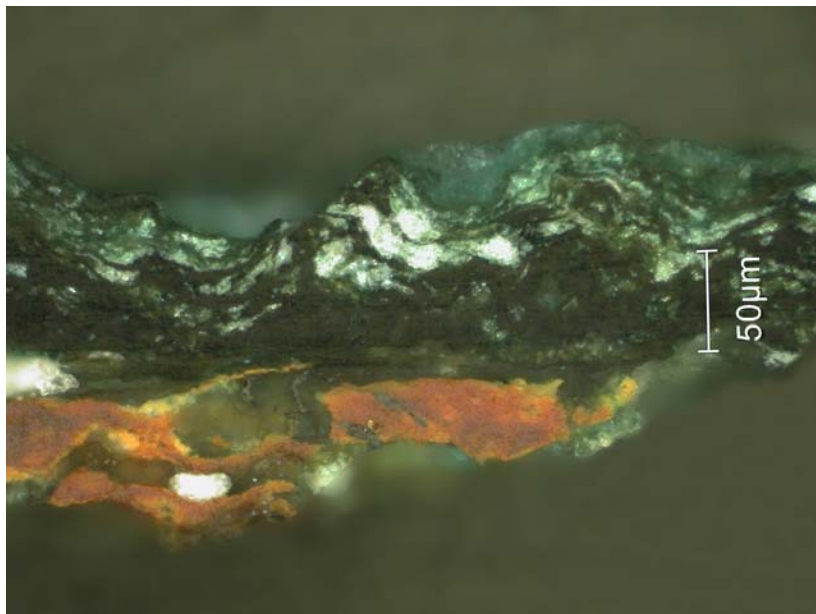


Abbildung 17.182: Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme mit polarisiertem Licht eines Querschliffs der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS01. Im unteren Bereich, der ehemals in direktem Kontakt zur Metalloberfläche stand, ist deutlich eine Schicht aus rot-braunem Cuprit zu erkennen. Darauf befindet sich ein horizontales Schichtpaket, welches alternierend helle und dunkle Bereiche aufweist.

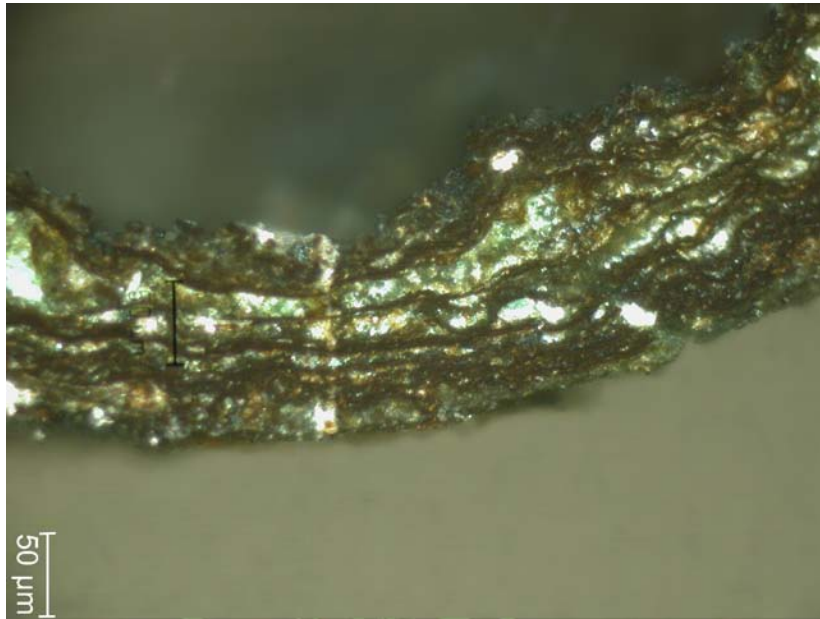


Abbildung 17.183: Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme mit polarisiertem Licht eines Querschliffs der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS06. Anhand des Korrosionspaketes sind deutlich die unterschiedlichen hellen und dunklen Schichten zu erkennen.

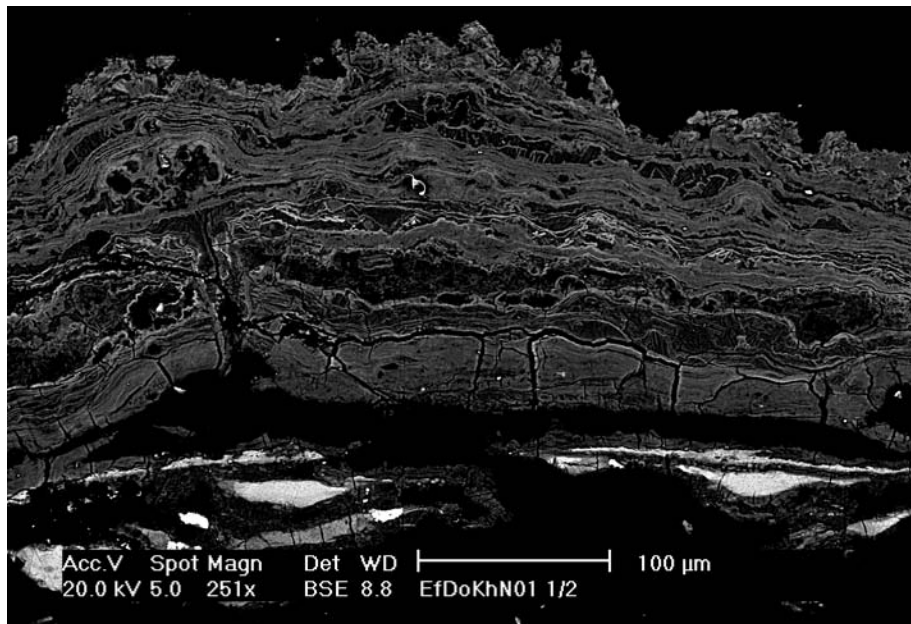


Abbildung 17.184: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Korrosionsprodukte von der Grabplatten von Schindeleyb (EfDoKhN01). Durch den Materialkontrast im Rasterelektronenmikroskop sind deutlich die unterschiedlichen Schichten zu unterscheiden.

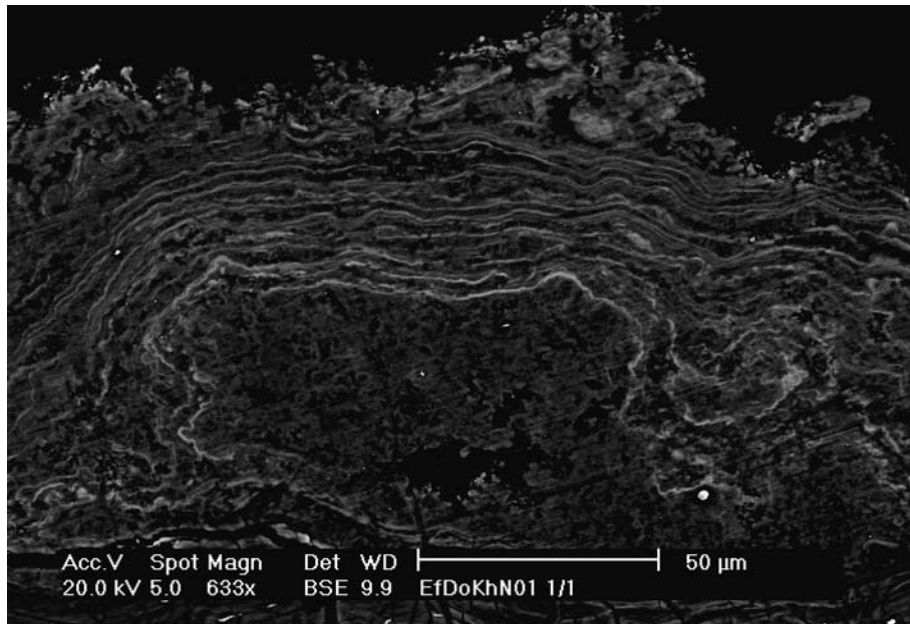


Abbildung 17.185: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Korrosionsprodukte von der Grabplatte von Schindeleyb (EfDoKhN01). Deutlich ist erkennbar, wie die Korrosionsprodukte aus unterschiedlichen Schichten bestehen und offenbar um eine Störstelle herum gewachsen sind.

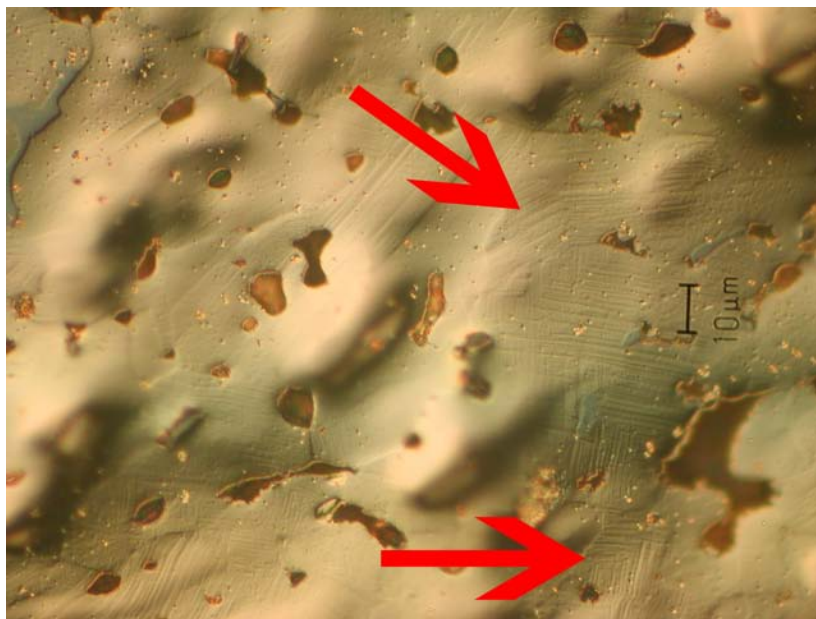


Abbildung 17.186: Gefüge der Grabplatte von Eoban Ziegler (EfDoKhS02). Die lichtmikroskopische Aufnahme wurde mittels Durchlicht-Interferenz-Kontrast (DIC) erstellt. Deutlich sind die einzelnen Körner mit den durch die Verformung entstandenen Zwillingen und Kraftlinien zu erkennen.

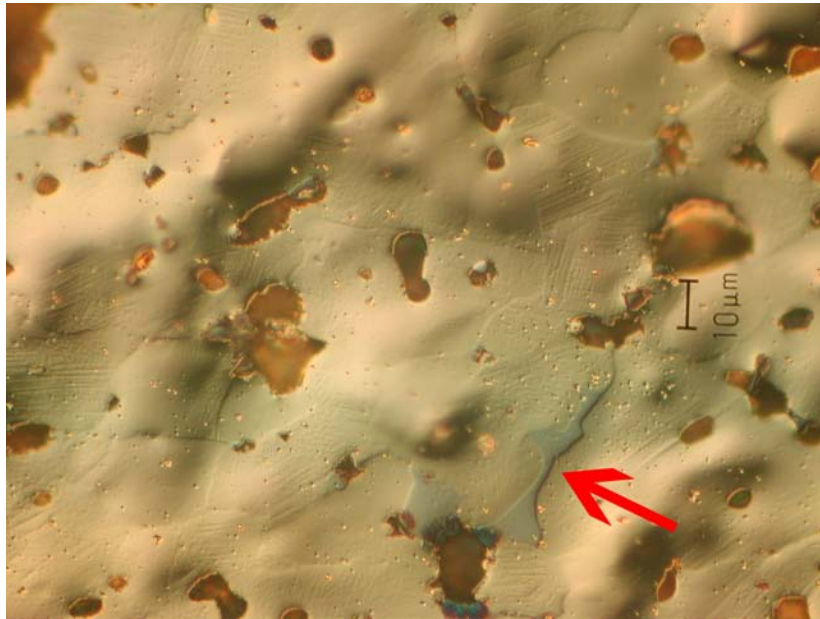


Abbildung 17.187: Gefüge der Grabplatte von Eoban Ziegler (EfDoKhS02). Die lichtmikroskopische Aufnahme wurde mittels Durchlicht-Interferenz-Kontrast (DIC) erstellt. Man kann erkennen, dass im Gefüge eine zweite, hier hellgrau erscheinende δ -Phase enthalten ist (Pfeil). Die Materialanalysen zeigten, dass in dieser δ -Phase bis zu 23 % Zinn enthalten ist.

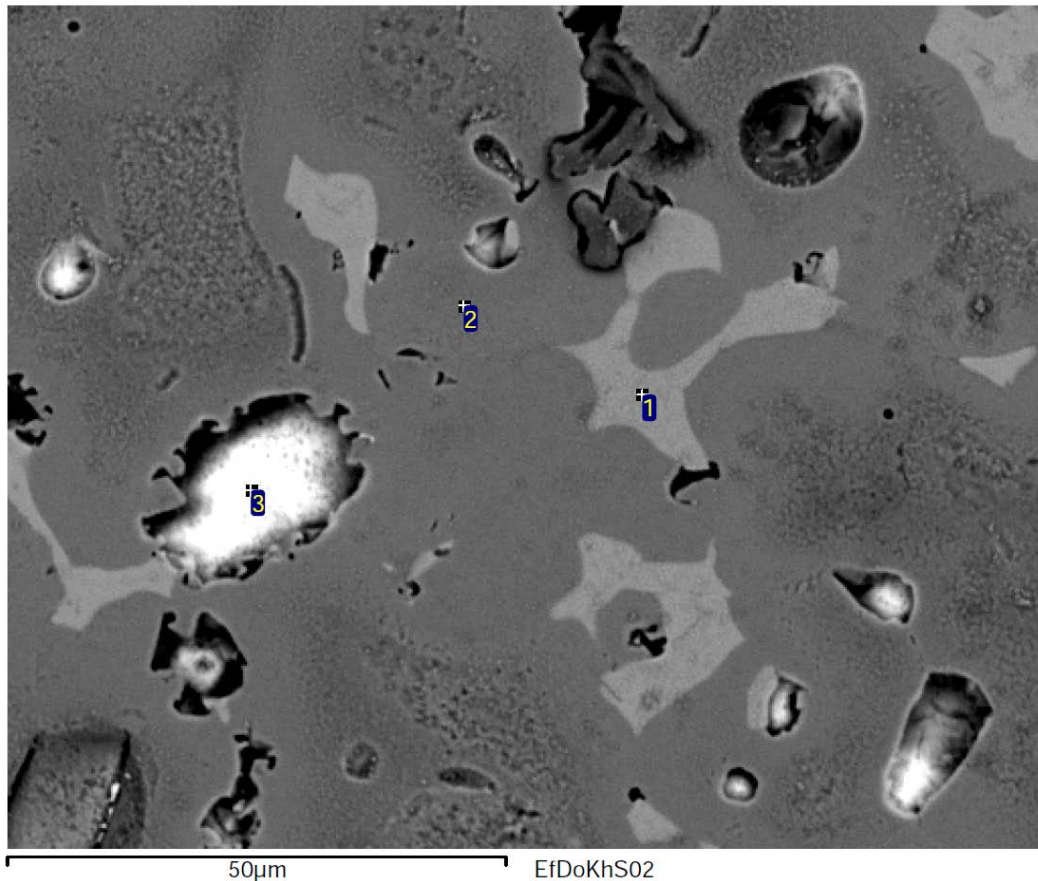


Abbildung 17.188: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Anschliffes der Grabplatte von EfDoKhS02. Deutlich sind anhand der Kontrastunterschiede die einzelnen Phasen voneinander zu trennen. Die Zahlen definieren die Stellen der EDS-Analysen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 17.18.

Tabelle 17.18: Ausschnitt aus den semiquantitativen Ergebnissen der REM-EDS-Analysen von EfDoKhS02 in Gewichtsprozent. Die Lage der Analysepunkte ist Abbildung 17.188 zu entnehmen.

Nr.	Cu	Sn	Pb	Kommentar
1	55,61	23,29		δ -Phase
2	72,85	10,13		α -Phase
3	5,22		64,87	kolloidales Blei

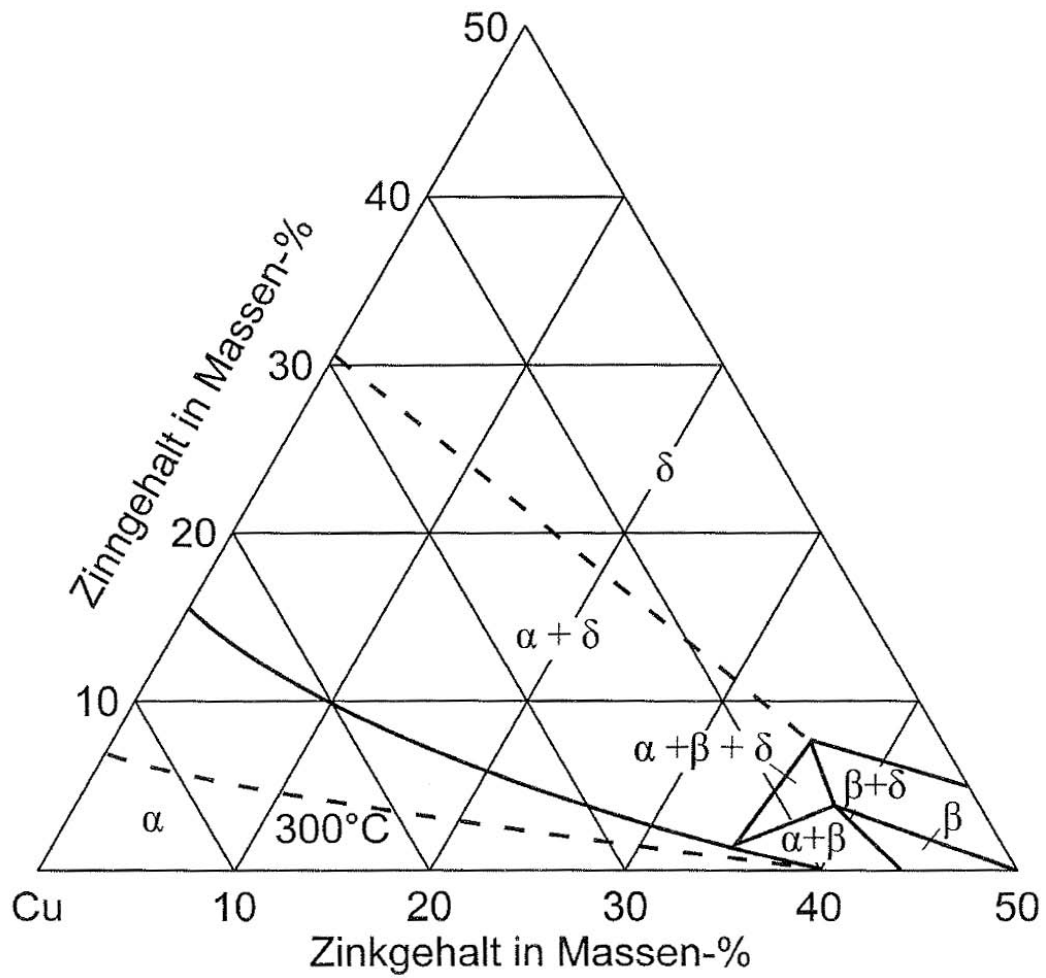


Abbildung 17.189: Phasendiagramm des ternären Systems Kupfer-Zinn-Zink, nach DIES (1967) S. 351.

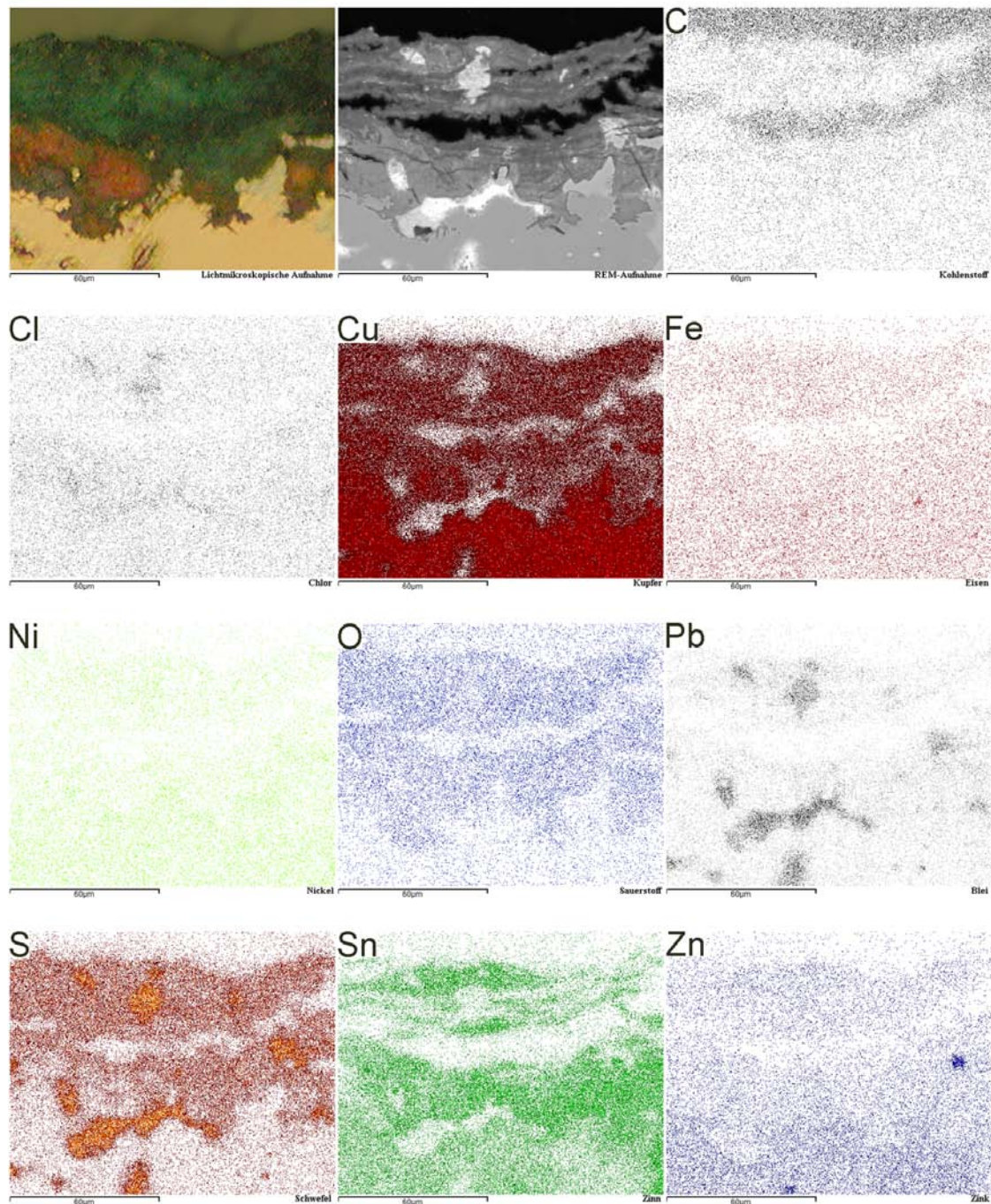


Abbildung 17.190: Elementverteilungsbilder des Grundmaterials mit aufgewachsenem Korrosionsprodukt von der Grabplatte von Ziegler (EfDoKhS02) erstellt mittels REM-EDS. Von links oben nach rechts unten handelt es sich um eine lichtmikroskopische und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und um die Verteilungsbilder für die Elemente Kohlenstoff, Chlor, Kupfer, Eisen, Nickel, Sauerstoff, Blei, Schwefel, Zinn und Zink. Anhand dieser Einzelbilder lässt sich die Verteilung der Elemente mit den mikroskopischen Aufnahmen korrelieren.

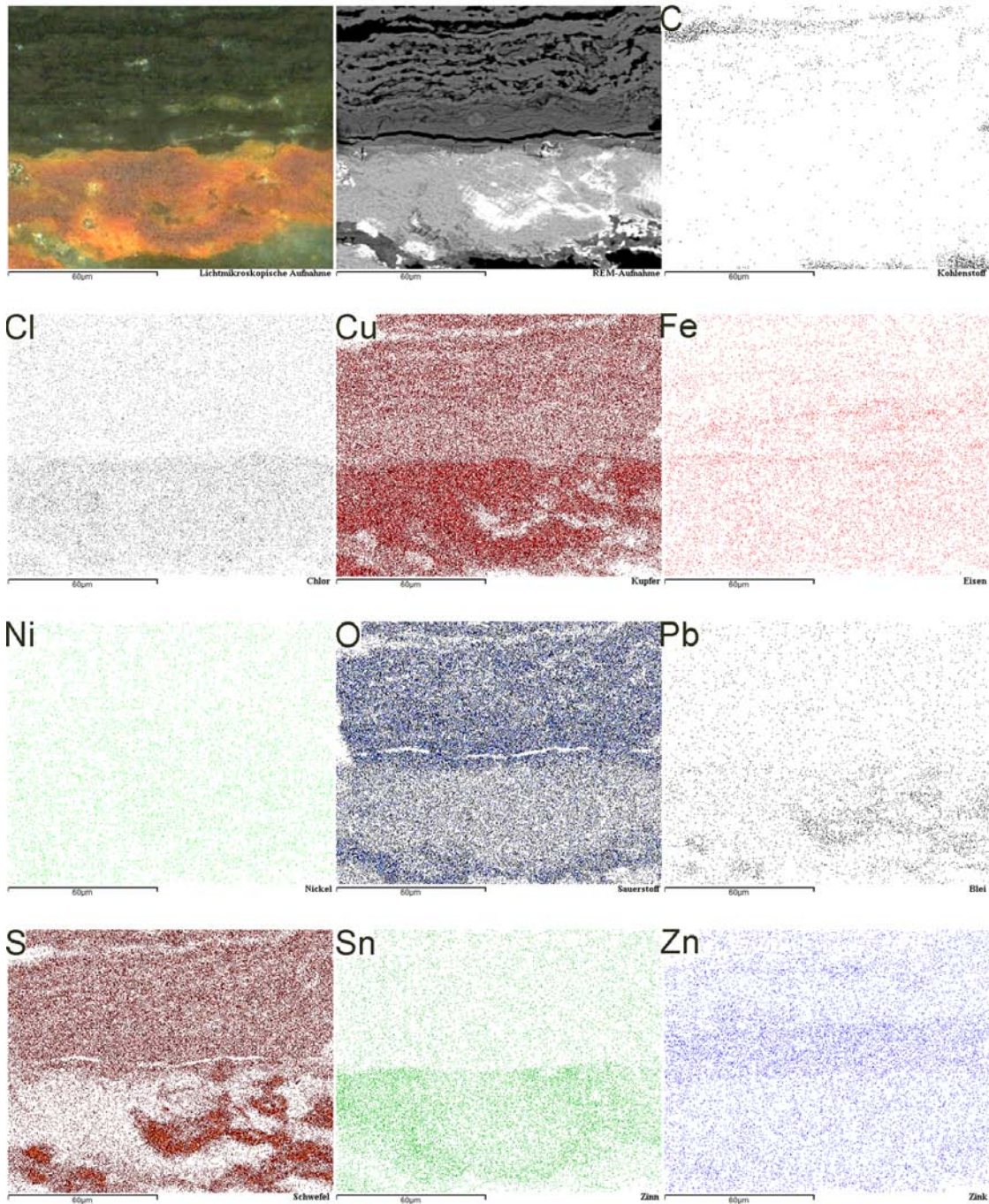


Abbildung 17.191: Elementverteilungsbilder eines Ausschnittes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS01. Von links oben nach rechts unten handelt es sich um eine lichtmikroskopische und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und um die Verteilungsbilder für die Elemente Kohlenstoff, Chlor, Kupfer, Eisen, Nickel, Sauerstoff, Blei, Schwefel, Zinn und Zink.

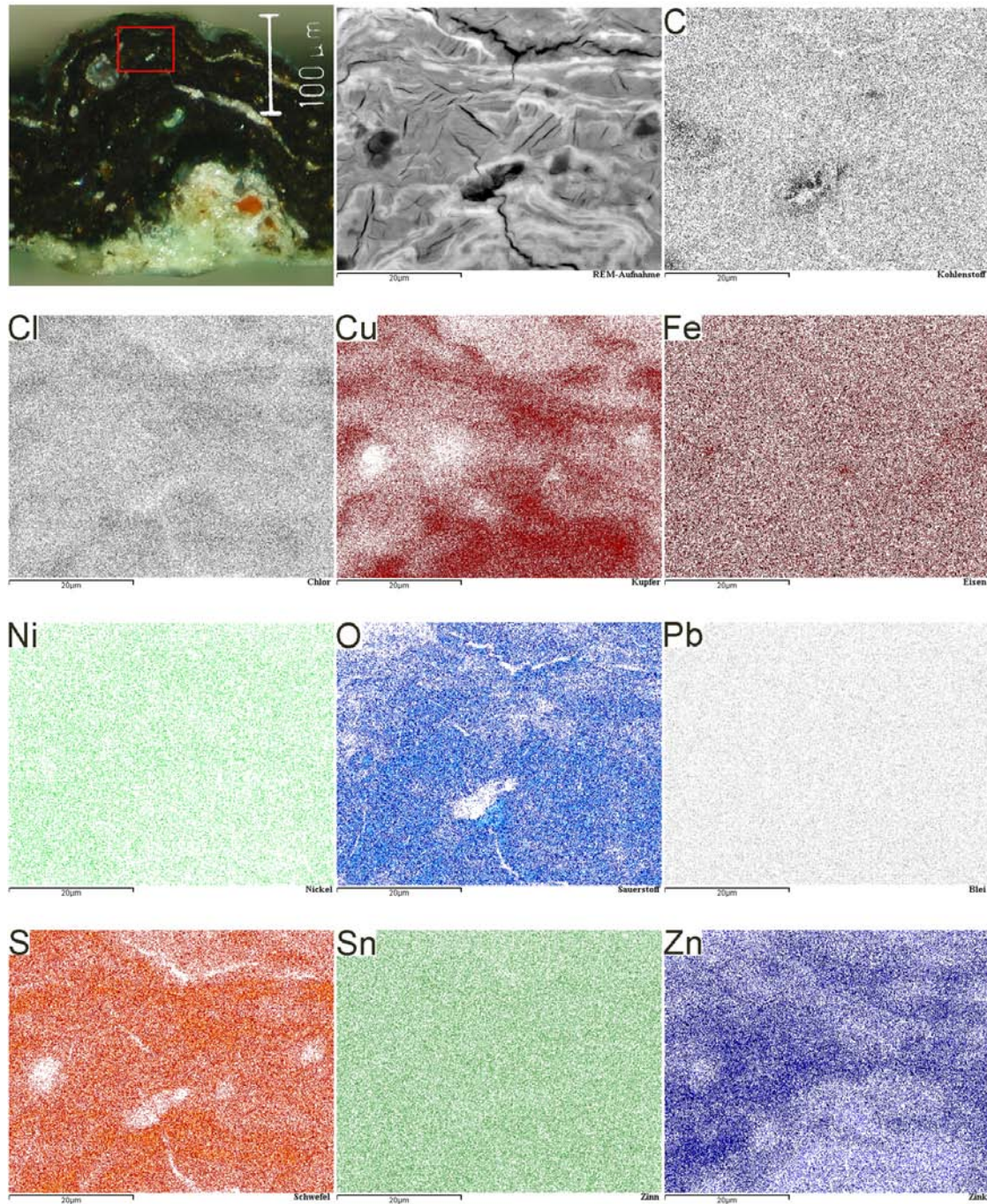


Abbildung 17.192: Elementverteilungsbilder eines Ausschnittes der Korrosionsprodukte von X1-EfDoKgS05. Der rote Ausschnitt in der lichtmikroskopischen Aufnahme links oben definiert den Bereich der REM-Aufnahme. Von links oben nach rechts unten handelt es sich um eine lichtmikroskopische und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und um die Verteilungsbilder für die Elemente Kohlenstoff, Chlor, Kupfer, Eisen, Nickel, Sauerstoff, Blei, Schwefel, Zinn und Zink.

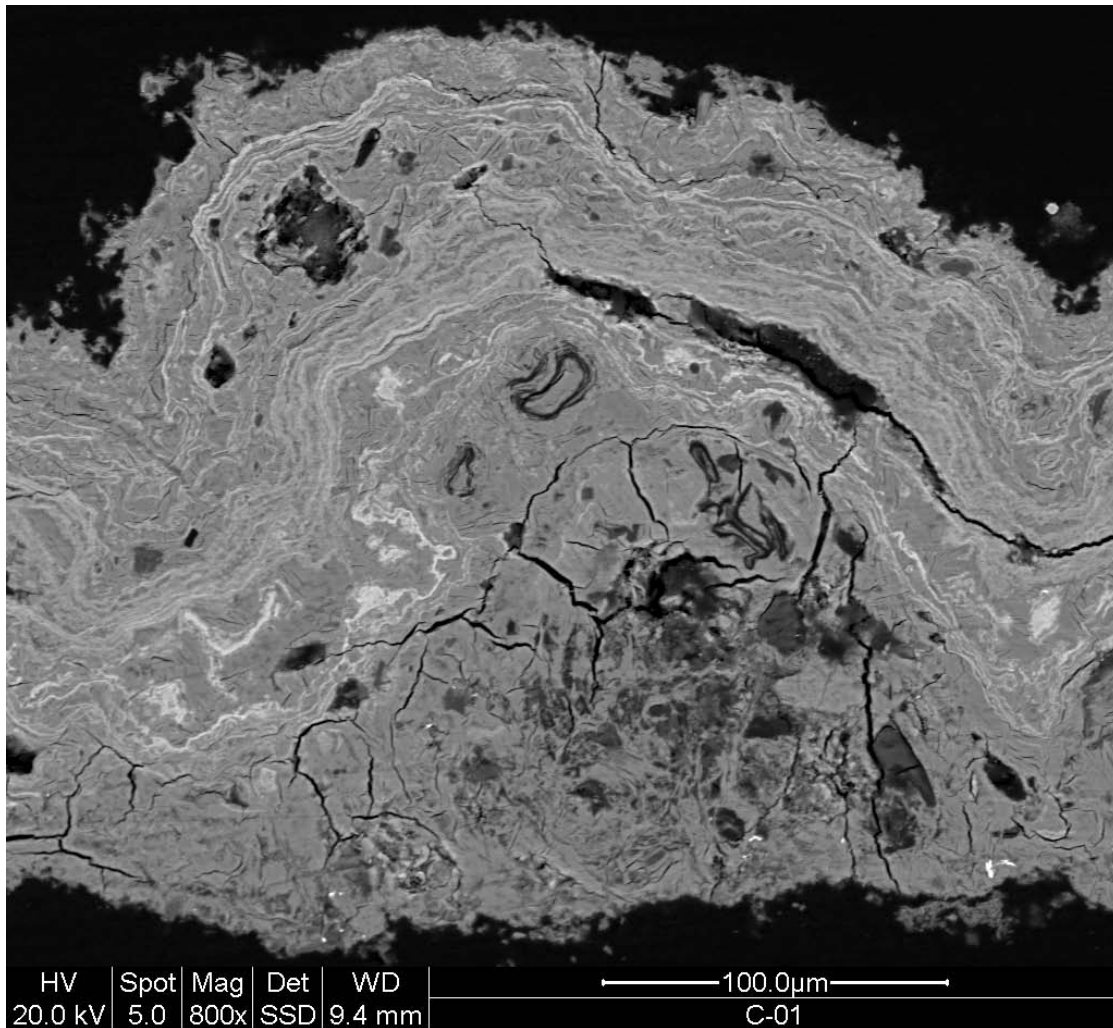


Abbildung 17.193: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von X1-EfDoKgS05. Der Ausschnitt ist identisch mit der lichtmikroskopischen Abbildung in 17.192. Bei dem Bereich im unteren mittleren Bildteil handelt es sich um Sandkörner, die von den Korrosionsprodukten vollständig umschlossen wurden.

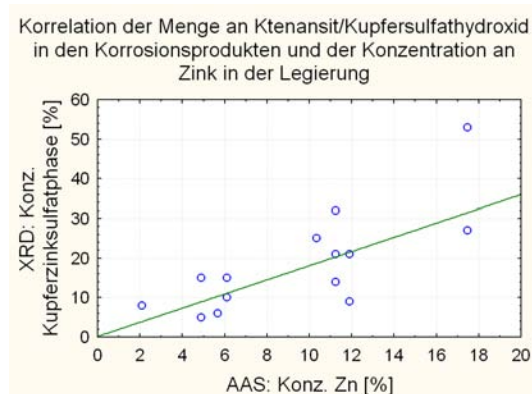


Abbildung 17.194: Korrelation mit linearer Anpassung zwischen der Zinkkonzentration der Legierung und den Kupferzinksulfatphasen in den Korrosionsprodukten von einigen Analysen aus dem Kreuzgang und der Kunigundenhalle in Erfurt.

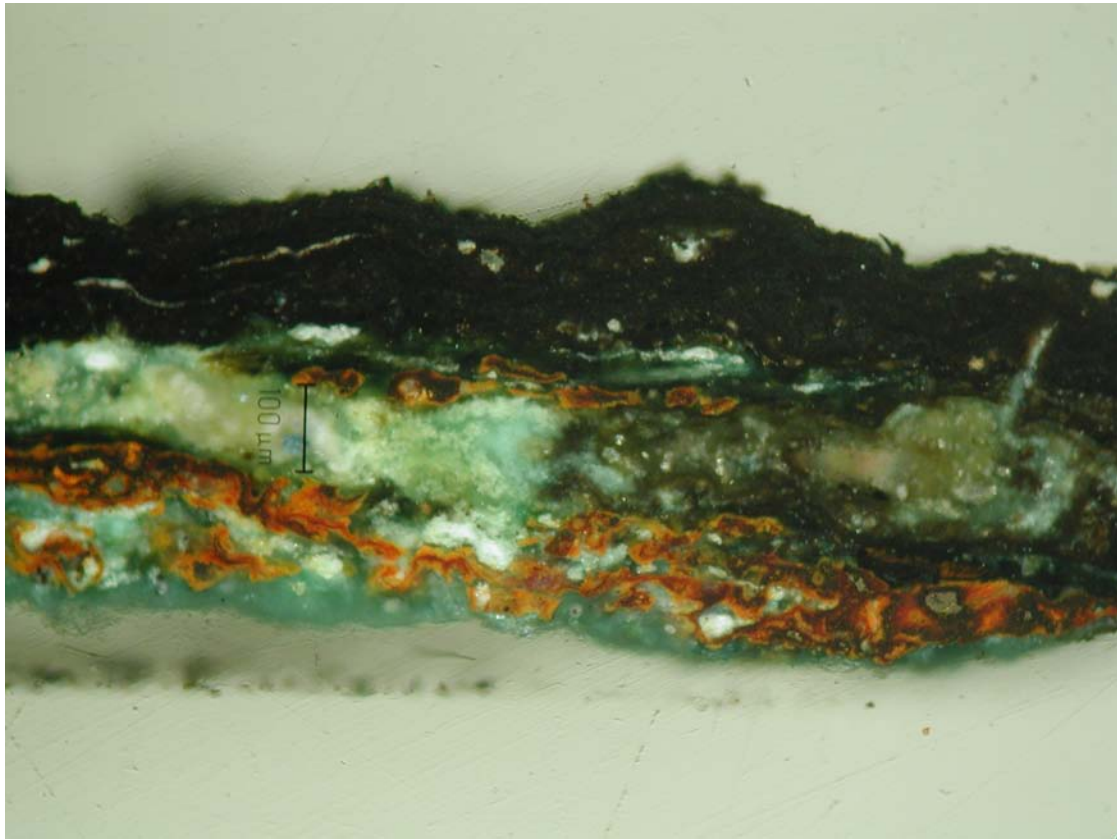


Abbildung 17.195: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs der Korrosionskrusten auf der Oberfläche des Grabdenkmals von Schindeleyb (EfDoKhN01). Unten ist das rot-gelb leuchtende Cuprit erkennbar, darüber ist die horizontale Schichtung der dunklen Kupfer-Korrosionsprodukte zu erkennen.

17.15 Statistische Zusammenfassung und Diskussion des Katalogs

Tabelle 17.19: Anzahl der untersuchten metallenen Grabplatten an den jeweiligen Aufstellungsorten.

Anzahl	Ort	Gebäude	Ortkürzel
14	Altdorf bei Nürnberg	St. Laurentius	Alla
41	Bamberg	Dom / Nagelkapelle	BaNk
23	Coburg	Morizkirche	CoMz
13	Erfurt	Dom	EfDo
15	Erfurt	Kreuzgang und Kunigundenhalle	EfDoKg/EfDoKh
22	Langenzenn	Stadtkirche	LaSk
66	Rothenburg o. d. Tauber	Friedhofskapelle	RoFk
49	Rothenburg o. d. Tauber	ehem. Franziskanerkirche	RoFz

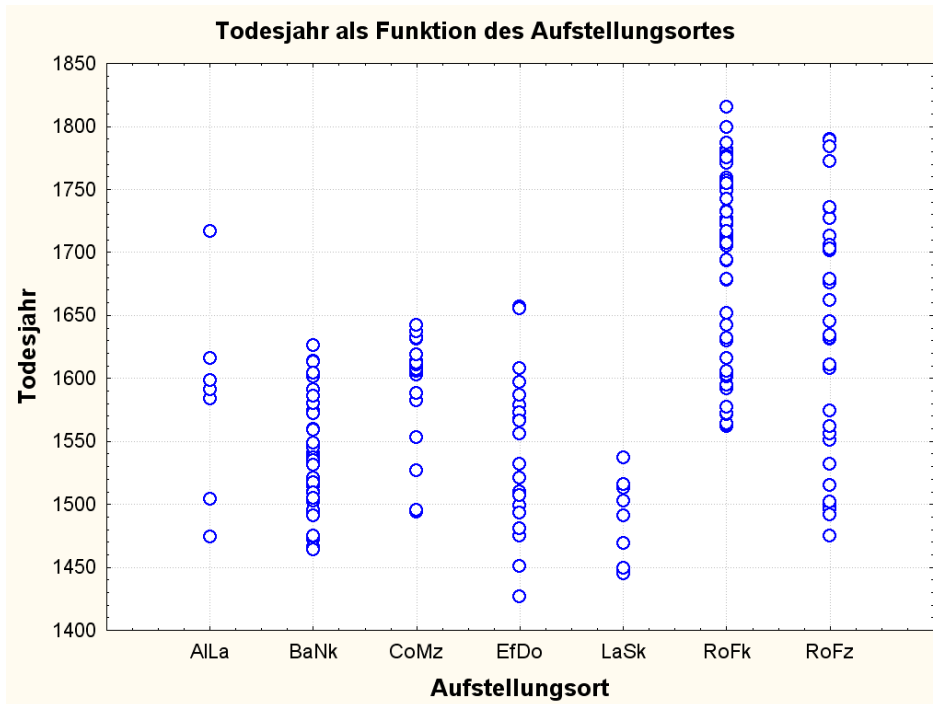


Abbildung 17.196: Die jeweiligen Todesjahre aufgetragen gegen den Aufstellungsort. Letztere sind mit ihren im Katalog benutzten Kürzeln bezeichnet.

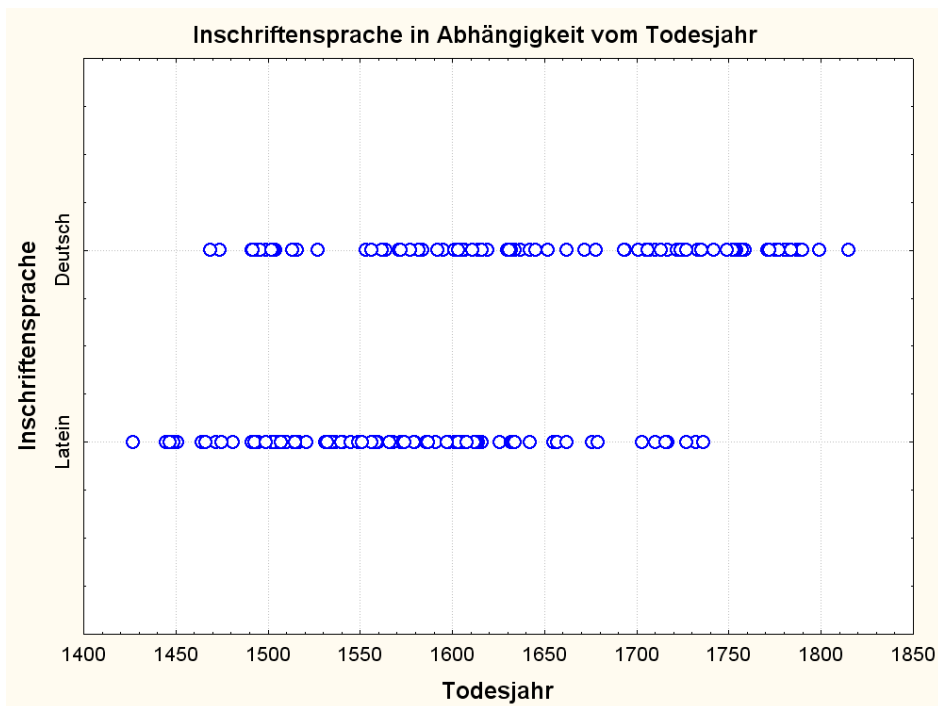


Abbildung 17.197: Inscriptensprache auf den Grabplatten in Abhängigkeit vom angegebenen Todesjahr.

Tabelle 17.20: Sprache der Grabinschriften an den jeweiligen Aufstellungsorten.

Ortkürzel	Stückzahl			Prozentsatz		
	Latein	Deutsch	Ohne	Latein	Deutsch	Ohne
Alla	7	2	5	50,0	14,3	35,7
BaNk	41	–	–	100,0	0,0	0,0
CoMz	8	11	4	34,8	47,8	17,4
EfDo	10	1	2	76,7	7,7	15,4
EfDoKg/EfDoKh	14	–	1	93,3	0,0	6,7
LaSk	5	6	11	22,7	27,3	50,0
RoFk	3	50	13	4,5	75,8	19,7
RoFz	12	26	11	24,5	53,1	22,4
Summe	100	96	47	41,2	39,5	19,3

Tabelle 17.21: Schädigungsgrad der Grabplatten am jeweiligen Aufstellungsort. In Rothenburg ob der Tauber wird zur besseren Differenzierung zusätzlich die lokale Aufstellungssituation berücksichtigt.

Ortkürzel	Stückzahl			Prozentsatz		
	nicht geschädigt	geschädigt	desaströs	nicht geschädigt	geschädigt	desaströs
Alla	7	7	–	50,0	50,0	0,0
BaNk	17	24	–	41,5	58,5	0,0
CoMz	11	12	–	47,8	52,2	0,0
EfDo	6	7	–	46,2	53,8	0,0
EfDoKg/ EfDoKh	–	5	10	0,0	33,3	66,7
LaSk	8	14	–	36,4	63,6	0,0
RoFkN	19	10	–	65,5	34,5	0,0
RoFkS	22	6	–	78,6	21,4	0,0
RoFkW	–	2	7	0,0	22,2	77,8
RoFzB	11	2	–	84,6	15,4	0,0
RoFzC	–	21	–	0,0	100,0	0,0
RoFzW	10	5	–	66,7	33,3	0,0
Summe	111	115	17	45,7	47,3	7,0

Literaturverzeichnis

AGRICOLA und SCHIFFNER (1977)

AGRICOLA, G.; SCHIFFNER, C.: *Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen*. Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1977

ALLOWAY und AYRES (1996)

ALLOWAY, B.; AYRES, D.: *Schadstoffe in der Umwelt – Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996

ALT (1886)

ALT, T.: *Die Grenzen der Kunst und die Buntfarbigkeit der Antike*. Grottesche Verlagsbuchhandlung, Berlin, 1886

ALUNNO-ROSETTI und MARABELLI (1976)

ALUNNO-ROSETTI, V.; MARABELLI, M.: *Analyses of the patinas of a gilded horse of the St. Mark's Basilica in Venice: Corrosion mechanismus and conservation problems*. In: *Studies in Conservation*. Bd. 21. JSTOR, New York, 1976, S. 161–170

APPELTSHAUSER (2004)

APPELTSHAUSER, H.: *Evangelisch-Lutherische Kirche St. Moriz*. S+G Druck, Coburg, 2004

ARNOLD und ZEHNDER (1991)

ARNOLD, A.; ZEHNDER, K.: *Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts*. In: CATHER, S. (Hrsg.): *The Conservation of Wall Paintings*. Getty Conservation Institute, London, 1991, S. 103–135

BAECKMANN (2001)

BAECKMANN, W. von: *Geschichte der Korrosion und des Korrosionsschutzes*. In: KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. Bd. 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2001, S. 18–38

BAIER (1984)

BAIER, J. J.: *Ausführliche Nachricht von der Nürnbergischen Universität-Stadt Altdorff*. Unveränderter Nachdruck der 2. Auflage, Nürnberg 1717. Schmidt, Neustadt a. d. Aisch, 1984

BAMBACH-HORST u. a. (2001)

BAMBACH-HORST, E.; KITSCHEN, F.; WOLF, N.; ZUSCHLAG, C.: *Der Brockhaus Kunst – Künstler, Epochen, Sachbegriffe*. 2. Auflage. F. A. Brockhaus AG, Leipzig, 2001

BARTELS (1992)

BARTELS, C.: *Vom frühneuzeitlichen Montangewerbe zur Bergbauindustrie – Erzbergbau im Oberharz 1535-1866*. Deutsches Bergbaumuseum, Bochum, 1992

BARTELS (1996a)

BARTELS, C.: *Der Bergbau, im Zentrum das Silber*. In: LINDGREN, U. (Hrsg.): *Europäische Technik im Mittelalter, 800 bis 1400; Tradition und Innovation*. Gebr. Mann Verlag, Berlin, 1996, S. 235–248

BARTELS (1996b)

BARTELS, C.: *Montani und Silvani im Harz*. In: JOCKENHÖVEL, A. (Hrsg.): *Bergbau, Verhüttung und Waldnutzung im Mittelalter – Auswirkungen auf Mensch und Umwelt*. Franz Steiner Verlag, Stuttgart, 1996, S. 112–127

BAUER (1923)

BAUER, R.: *Das Augustinerchorherrenstift Langenzenn. Ein Beitrag zur Kunstgeschichte Frankens*. Friedrich-Alexander Universität Erlangen, Inaugural-Dissertation, 1923

BAUMGÄRTEL (1982)

BAUMGÄRTEL, O.: *Das Inventar der Katharina Amman von 1529*. In: HIRSCHMANN, G. (Hrsg.): *Mitteilungen des Vereins für Geschichte der Stadt Nürnberg*. Bd. 69. Verlagsdruckerei Schmidt GmbH, Neustadt/Aisch, 1982, S. 167–184

BAUMGÄRTEL (1989)

BAUMGÄRTEL, O.: *Familie Weinmann – Rotschmiede*. In: IMHOFF, C. von (Hrsg.): *Berühmte Nürnberger aus neun Jahrhunderten*. 2. Auflage. Verlag A. Hofmann, Nürnberg, 1989, S. 171f.

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986a)

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN, R.: *Die Nagelkapelle*. Internes Manuskript zur Bestandsdokumentation anlässlich der Restaurierung der metallenen Grabplatten in der Nagelkapelle im Dom zu Bamberg im Jahr 1986 durch die Metallrestaurierungswerkstatt Sämann und Schnellenberger aus Würzburg. Diözesanmuseum Bamberg, 1986

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN (1986b)

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN, R.: *Die Restaurierungsarbeiten an der Nagelkapelle des Bamberger Doms*. Internes Manuskript zur Bestandsdokumentation anlässlich der Restaurierung der metallenen Grabplatten in der Nagelkapelle im Dom zu Bamberg im Jahr 1986 durch die Metallrestaurierungswerkstatt Sämann und Schnellenberger aus Würzburg. Diözesanmuseum Bamberg, 1986

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN u. a. (1987)

BAUMGÄRTEL-FLEISCHMANN, R.; NEUNDÖRFER, B.; SCHEMMEL, B.; MILUTZKI, W.: *Die Altäre des Bamberger Domes von 1012 bis zur Gegenwart*. Bayerische Verlagsanstalt, Bamberg, 1987

BECKER u. a. (1929)

BECKER, K.; BRÜCKNER, M.; HAETGE, E.; SCHÜRENBERG, L.: *Die Stadt Erfurt*. August Hopfer, Burg, 1929

BECKER u. a. (2005)

BECKER, K.-H.; BRÜGGERHOFF, S.; STEIGER, M.; WARSCHIED, T.: *Luftschadstoffe und Natursteinschäden*. In: SIEGESMUND, S. (Hrsg.); AURAS, M. (Hrsg.); SNETHLAGE, R. (Hrsg.): *Stein. Zerfall und Konservierung*. Edition Leipzig, Leipzig, 2005, S. 36–45

BELLENDORF (2003)

BELLENDORF, P.: *Bestandsaufnahme und Maßnahmenprojektierung zu exemplarisch ausgewählten Grabplatten im Kreuzgang des Doms zu Erfurt*. Institut für Archäologie, Bauforschung und Denkmalpflege, Otto-Friedrich-Universität Bamberg, Masterarbeit, Oktober, 2003

BELLENDORF und DREWELLO (2005)

BELLENDORF, P.; DREWELLO, R.: *Die Grabplatten im Kreuzgang – Ein Beitrag zur Dokumentation und Maßnahmenplanung eines gefährdeten Denkmalbestands*. In: CRAMER, J. (Hrsg.); SCHULLER, M. (Hrsg.); WINGHART, S. (Hrsg.): *Forschungen zum Erfurter Dom*. Arbeitsheft des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege. Neue Folge 20. Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege, Erfurt, 2005, S. 134–145

BERGMANN (2000)

BERGMANN, R.: *Die GuD-Anlage der Stadtwerke Erfurt, Strom und Fernwärme GmbH und daraus abgeleitete Planungen*. Stadtwerke Erfurt, Erfurt, 2000

BEUTH (2003)

BEUTH: *Korrosion und Korrosionsschutz – Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen – Normen, Technische Regeln*. 3. Auflage. Beuth-Verlag, Berlin, 2003

BIEHL (1996)

BIEHL, U.: *Routen der historischen Kupferstraße durch Thüringen*. Lehrstuhl für historische Geographie der Otto-Friedrich Universität Bamberg, Diplomarbeit, 1996

BIRINGUCCIO und JOHANNSEN (1925)

BIRINGUCCIO, V.; JOHANNSEN, O.: *Biringuccios Pirotechnia: Ein Lehrbuch der chemisch-metallurgischen Technologie und des Artilleriewesens aus dem 16. Jahrhundert*. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1925

BLIEFERT (2002)

BLIEFERT, C.: *Umweltchemie*. 3. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2002

BORNSCHEIN (1997)

BORNSCHEIN, F.: *Grabplatten für die Geistlichkeit des Marienstiftes im Dom zu Erfurt aus der Zeit von 1470 bis 1550*. Kleine Schriften des Vereins für die Geschichte und Altertumskunde von Erfurt, Erfurt, 1997

BORNSCHEIN (2005)

BORNSCHEIN, F.: *Die Grabplatten für Hermann Schindeleyb, Hunold von Plettenberg, Johannes von Heringen und Eoban Ziegler im Kreuzgang*. In: CRAMER, J. (Hrsg.); SCHULLER, M. (Hrsg.); WINGHART, S. (Hrsg.): *Forschungen zum Erfurter Dom*. Arbeitsheft des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege. Neue Folge 20. Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege, Erfurt, 2005, S. 118–133

BRACHERT (1995)

BRACHERT, T.: *Patina – Von Nutzen und Nachteil der Restaurierung*. 2. Auflage. Callwey Verlag, München, 1995

BRACHERT (2001)

BRACHERT, T.: *Lexikon historischer Maltechniken*. Callwey Verlag, München, 2001

BROCKHAUS (2004)

BROCKHAUS: *Brockhaus multimedia 2004 premium*. Bibliographisches Institut und F. A. Brockhaus AG, Mannheim, 2004

BRUNHUBER (1959)

BRUNHUBER, E.: *Schmelz- und Legierungstechnik von Kupferwerkstoffen*. Giesserei-Verlag, Düsseldorf, 1959

CELLINI und BREPOHL (2005)

CELLINI, B.; BREPOHL, E.: *Traktate über die Goldschmiedekunst und die Bildhauerei*. Böhlau Verlag, Köln, 2005

CRADDOCK (1987)

CRADDOCK, P.: *The early history of zinc and brass*. In: *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*. Bd. 4. Hochschule für Angewandte Kunst, Wien, 1987, S. 5225–5245

CRADDOCK (1995)

CRADDOCK, P.: *Early metal mining and production*. Edinburgh University Press, Edinburgh, 1995

CRADDOCK (2004)

CRADDOCK, P.: *Kupfer, Bronze, Gold und Silber*. In: FAGAN, B. (Hrsg.): *Die siebenzig großen Erfindungen des Altertums*. Frederking & Thaler Verlag, München, 2004, S. 41–45

CREENY (1884)

CREENY, W. F.: *A book of fac-similes of monumental brasses on the continent of Europe*. A. H. Goose and Co, Norwich, 1884

DEHIO u. a. (1999)

DEHIO, G.; BREUER, T.; OSWALD, F.; PIEL, F.; SCHWEMMER, W.: *Handbuch der Deutschen Kunstdenkmäler: Bayern I: Franken – Die Regierungsbezirke Oberfranken, Mittelfranken und Unterfranken*. 2. Auflage. Deutscher Kunstverlag, München, 1999

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1956)

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT: *Messing – Eigenschaften, Verarbeitung, Verwendung*. Deutsches Kupfer-Institut e.V., Berlin, 1956

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1982)

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT: *Kupfer*. Deutsches Kupfer-Institut e.V., Berlin, 1982

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (1999)

DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT: *Kupfer – Vorkommen Gewinnung Eigenschaften Verarbeitung Verwendung*. Deutsches Kupfer-Institut e.V., Düsseldorf, 1999

DIES (1967)

DIES, K.: *Kupfer- und Kupferlegierungen in der Technik*. Springer-Verlag, Berlin, 1967

DOKTOR (2001)

DOKTOR, A.: *Die Umweltsituation und Entwicklung der Luftqualität in Ost- und Westdeutschland*. In: MEISSNER, B. (Hrsg.); DOKTOR, A. (Hrsg.); MACH, M. (Hrsg.): *Bronze- und Galvanoplastik*. Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden, 2001, S. 41–44

DRESCHER (1985)

DRESCHER, H.: *Zur Giesstechnik des Braunschweiger Burglöwen*. In: SPIES, G. (Hrsg.): *Der Braunschweiger Löwe*. Städtisches Museum Braunschweig, 1985, S. 289–428

DREWELLO (1998)

DREWELLO, R.: *Mikrobiell induzierte Korrosion von Silikatglas – unter besonderer Berücksichtigung von Alkali-Erdalkali-Silikatgläser*. Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1998

DREWELLO und WEISSMANN (2007)

DREWELLO, R.; WEISSMANN, R.: *Naturwissenschaftliche Untersuchungen zu den mittelalterlichen Glasmalereifenstern der Kirche St. Sebald in Nürnberg*. In Vorbereitung zum Druck, 2007

EICHLER (1933)

EICHLER, H.: *Die gravierten Grabplatten aus Metall im 14. Jahrhundert und ihre Vorstufen*. Philosophische Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelm Universität zu Bonn, Inaugural-Dissertation, 1933

EICHLER und POETTGEN (2003)

EICHLER, H.-G.; POETTGEN, B.: *Handbuch der Stück- und Glockengießer auf der Grundlage der im mittleren und östlichen Deutschland überlieferten Glocken*. Deutsches Glockenmuseum, Burg Greifenstein, 2003

EINFALT (1910)

EINFALT, J.: *Die Geschichte der Stadt, des Klosters und der Pfarrei Langenzenn*. Brügel & Sohn, Ansbach, 1910

EINSIEDEL (1988)

EINSIEDEL, R.: *Kunsthandwerkliche Kupferschmiedearbeiten*. 2. Auflage. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1988

EMS (1982)

EMS, R. von: *Weltchronik – 1. Faksimileband*. Faksimile-Verlag, Luzern, 1982

ERSFELD (1982)

ERSFELD, J.: *Formen und Gießen*. In: FEUSTEL, R. (Hrsg.): *Restaurierung und Museumstechnik*. Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar, 1982

EVELYN (1661)

EVELYN, J.: *Fumifugium, or the Inconvenience of the Aer and Smoake of London dissipated*. Gabriel Bedel and Thomas Collins, London, 1661

FABIAN (1992)

FABIAN, P.: *Atmosphäre und Umwelt*. 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1992

FALKE und MEYER (1983)

FALKE, O. v.; MEYER, E.: *Romanische Leuchter und Gefäße, Gießgefäße der Gothik*. In: *Bronzegerät des Mittelalters*. Bd. 1. Deutscher Verlag für Kunstwissenschaft, Berlin, 1983

FELLENBERG (1997)

FELLENBERG, G.: *Chemie der Umweltbelastung*. 3. Auflage. B. G. Teubner, Stuttgart, 1997

FITZ (1998)

FITZ, S.: *Entwicklung der Luftgüte in Deutschland*. In: MACH, M. (Hrsg.): *Metallrestaurierung*. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, 1998, S. 11–18

FRANKEL und LANDHOLT (2003)

FRANKEL, G.; LANDHOLT, D.: *Fundamentals of Corrosion*. In: BARD, A. (Hrsg.); STRATMANN, M. (Hrsg.); FRANKEL, G. (Hrsg.): *Corrosion and Oxide Films – Encyclopedia of Electrochemistry*. Bd. 4. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2003, S. 3–8

FRANZISKANERORDEN (1957)

FRANZISKANERORDEN: *Bavaria franciscana antiqua. Dritter Band*. Lentner'sche Buchhandlung, München, 1957

GAURICUS und BROCKHAUS (1886)

GAURICUS, P.; BROCKHAUS, H.: *De sculptura*. F. A. Brockhaus, Leipzig, 1886

GEBESSLER (1961)

GEBESSLER, A.: *Landkreis Nürnberg*. In: *Bayerische Kunstdenkmale*. Bd. 11. Deutscher Kunstverlag, München, 1961

GEBESSLER (1963)

GEBESSLER, A.: *Stadt und Landkreis Fürth*. In: *Bayerische Kunstdenkmale*. Bd. 18. Deutscher Kunstverlag, München, 1963

GOLDENBERG (1996)

GOLDENBERG, G.: *Umweltbeeinflussung durch das frühe Montanwesen. Beispiele aus dem Schwarzwald*. In: JOCKENHÖVEL, A. (Hrsg.): *Bergbau, Verhüttung und Waldnutzung im Mittelalter – Auswirkungen auf Mensch und Umwelt*. Franz Steiner Verlag, Stuttgart, 1996, S. 230–246

GREENWOOD und EARNSHAW (1990)

GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A.: *Chemie der Elemente*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/Bergstraße, 1990

GRIMME (1979)

GRIMME, F.: *Bronze Kunstguss in Nürnberg – Zum 150jährigen Bestehen der Kunstgiesserei Burgschmiet-Lenz in Nürnberg, 1829-1979*. Kunstgießerei Heinrich Lenz und Franz Jahn, Nürnberg, 1979

HABEL (2004)

HABEL, S.: *Das Augustiner-Chorherrenstift in Langenzenn von 1409 bis 1533*. Geiger-Verlag, Horb am Neckar, 2004

HACHENBERG (2006)

HACHENBERG, K.: *Die analytische Beschaffenheit des Nürnberger Messinggusses von 1450 bis um 1720*. In: *Guss im Wandel der Zeit*. Bd. 1/2006. Giesserei Online, Chemnitz, 2006, S. 10–19

HAETGE (1929)

HAETGE, E.: *Die Erfurter Grabplastik des 15. und 16. Jahrhunderts*. Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 1929

HASSE (2001)

HASSE, S.: *Giesserei Lexikon*. 18. Auflage. Schiele & Schön, Berlin, 2001

HAUSCHKE (2006)

HAUSCHKE, S.: *Die Grabdenkmäler der Nürnberger Vischerwerkstatt 1453-1544*. Michael Imhof Verlag, Petersberg, 2006

HEINRICHS-SCHREIBER (1998)

HEINRICHS-SCHREIBER, U.: *Kunstsammlungen der Veste Coburg. Die Skulpturen des 14. bis 17. Jahrhunderts: Ein Auswahlkatalog*. Kunstsammlungen der Veste Coburg, Coburg, 1998

HILBERT (1996)

HILBERT, G.: *Sammlungsgut in Sicherheit*. 2. Auflage. Gebr. Mann Verlag, Berlin, 1996

HILDEBRANDT (1997)

HILDEBRANDT, L. H.: *Schwermetallbelastungen durch den historischen Bergbau im Raum Wiesloch*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1997

HILLEBRECHT (1996)

HILLEBRECHT, M.-L.: *Eine mittelalterliche Energiekrise*. In: HERRMANN, B. (Hrsg.): *Mensch und Umwelt im Mittelalter*. Fourier Verlag, Wiesbaden, 1996, S. 275–283

HINTZE (1965)

HINTZE, E.: *Süddeutsche Zinngießer. Teil II: Künzelsau/Sulzbach*. In: *Die Deutschen Zinngießer und ihre Marken*. Bd. VI. Otto Zeller Verlagsbuchhandlung, Osnabrück, 1965

HUGHES und ROWE (2004)

HUGHES, R.; ROWE, M.: *The colouring, bronzing and patination of metals – A manual for fine metalworkers, sculptors and designers*. Thames & Hudson Ltd, London, 2004

IHRIG (1992)

IHRIG, B.: *Theorien und Konzepte zur Bronzekonservierung von 1860 bis zum Beginn der 40er Jahre*. Institut für Mueumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, Diplomarbeit, Mai 1992

ILSCHNER (1990)

ILSCHNER, B.: *Werkstoffwissenschaften – Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1990

JÜTTNER (2000)

JÜTTNER, G.: *Biringucci(o), Vannoccio*. In: MEIER, T. (Hrsg.); BRETSCHER-GISIGER, C. (Hrsg.): *Lexikon des Mittelalters – CD-ROM-Ausgabe*. Verlag J.B. Metzler, 2000

KAESCHE (1990)

KAESCHE, H.: *Die Korrosion der Metalle – Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1990

KAESCHE (2003)

KAESCHE, H.: *Corrosion of Metals. Physicochemical Principles and Current Problems*. Springer-Verlag, Berlin, 2003

KAMMEL (1997)

KAMMEL, F. K.: *Ein polnischer Ritter und sein Grabmal aus Nürnberg*. In: GROSSMANN, G. (Hrsg.): *Anzeiger des Germanischen Nationalmuseum*. Germanisches Nationalmuseum, Nürnberg, 1997, S. 12–13

KEMPTER (1996)

KEMPTER, H.: *Der Verlauf des anthropogenen Elementeintrags in Regenwassermoore des westlichen Mitteleuropas während des jüngeren Holozäns*. In: FRENZEL, B. (Hrsg.): *Paläoklimafor-schung*. Bd. 26. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz, 1996

KIESSKALT (1908)

KIESSKALT, E.: *Die altertümlichen Grabdenkmäler der Stadt Rothenburg o. Tauber*. Verlag A. Roßteutscher, Coburg, 1908

KIRCHBERG (2001)

KIRCHBERG, K.: *Kupfer- und Kupferlegierungen*. In: KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. Bd. 2: *Korrosion der verschiedenen Werkstoffe*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2001, S. 1169–1232

KLUGE und SEEBOLD (2002)

KLUGE, F.; SEEBOLD, E.: *Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache*. 24. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 2002

KOESLING (1999)

KOESLING, V.: *Vom Feuerstein zum Bakelit – Historische Werkstoffe verstehen*. In: *AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik*. Bd. 5/6. Theiss-Verlag, Stuttgart, 1999

KRAMER (1912)

KRAMER, J.: *Metallne Grabplatten in Sachsen vom Ende des 14. bis in den Anfang des 16. Jahrhunderts*. Vereinigte Friedrichs Universität Halle-Wittenberg, Doktorarbeit, 1912

KRANZ (2000)

KRANZ, H.: *Lütticher Steinkohlenbergbau im Mittelalter*. Shaker Verlag, Herzogenrath, 2000

KRAUME (1949)

KRAUME, E.: *Das Erzbergwerk Rammelsberg*. Verlagsbuchhandlung Herzog, Goslar, 1949

KRAUSS (1929)

KRAUSS, I.: *Die Epitaphien und Grabmäler der St.-Moritzkirche in Coburg, und was sie erzählen. Erster Teil: Die Epitaphien des Herzogs Johann Casimir und seiner Eltern*. Verlag A. Roßteutscher, Coburg, 1929

KRAUSS (1933)

KRAUSS, I.: *Die Epitaphien und Grabmäler der St.-Moritzkirche in Coburg, und was sie erzählen. Zweiter Teil: Was außer den herzoglichen Epitaphien noch vorhanden ist, und was verloren ging, dazu die Fürstengruft.* Verlag A. Roßteutscher, Coburg, 1933

LANDGRAF (1836)

LANDGRAF, M.: *Der Dom zu Bamberg mit seinen Denkmälern, Inschriften, Wappen und Gemälden nebst der Reihenfolge der Fürstbischöfe von 1007-1805.* Verlag Lachmüller, Bamberg, 1836

LEHFELDT und VOSS (1906)

LEHFELDT, P.; VOSS, G.: *Herzogthum Sachsen-Coburg und Gotha. Landrathsamt Coburg. Amtsgerichtsbezirk Coburg. (Die Stadt Coburg. Landorte des Amtsgerichtsbezirks Coburg).* In: *Die Bau- und Kunstdenkmäler Thüringens.* Bd. 32. Gustav Fischer Verlag, Jena, 1906

LEITSCHUH (1914)

LEITSCHUH, F.: *Bamberg.* Verlag von E. A. Seemann, Leipzig, 1914

LENGENFELDER (1986)

LENGENFELDER, K.: *Altdorf und ihre St. Laurentiuskirche in ihrer geschichtlichen Entwicklung.* In: MEYER, M. (Hrsg.): *Festschrift zur Renovierung der Laurentiuskirche Altdorf: 1983 - 1986.* Evangelisch-Lutherische Kirchengemeinde Altdorf, Nürnberg, 1986, S. 10–13

LEYERZAPF (1985)

LEYERZAPF, H.: *Zur Bedeutung und Geschichte des Wortes „Korrosion“.* In: *Werkstoffe und Korrosion.* Bd. 36. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/Bergstraße, 1985, S. 88–96

LEYGRAF und GRAEDEL (2000)

LEYGRAF, C.; GRAEDEL, T.: *Atmospheric Corrosion.* Wiley-Interscience, New York, 2000

LEYH (1993)

LEYH, R.: *Evangelische Stadtkirche Langenzenn und ehemaliges Augustinerchorherrenstift.* Fabi & Reichardt-Druck, Nürnberg, 1993

LOCKNER (1981)

LOCKNER, H.: *Die Merkmale der Nürnberger Rotschmiede.* Deutscher Kunstverlag, München, 1981

LUDWIG (2000)

LUDWIG, K.-H.: *Theophilus Presbyter.* In: MEIER, T. (Hrsg.); BRETSCHER-GISIGER, C. (Hrsg.): *Lexikon des Mittelalters – CD-ROM-Ausgabe.* Verlag J.B. Metzler, 2000

LUDWIG und SCHMIDTCHEN (1992)

LUDWIG, K.-H.; SCHMIDTCHEN, V.: *Metalle und Macht 1000 bis 1600.* In: *Propyläen Technikgeschichte.* Bd. 2. Berlin, 1992

LÜER und CREUTZ (1904)

LÜER, H.; CREUTZ, M.: *Geschichte der Metallkunst. Erster Band: Kunstgeschichte der unedlen Metalle: Schmiedeeisen, Gusseisen, Bronze, Zinn, Blei und Zink.* Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1904

LÜSCHEN (1979)

LÜSCHEN, H.: *Die Namen der Steine*. 2. Auflage. Otto Verlag, Thun, 1979

LUTZ (1976)

LUTZ, D.: *Die Inschriften der Stadt Rothenburg ob der Tauber*. Alfred Druckmüller Verlag, München, 1976

MACH (2001)

MACH, M.: *Bildatlas typischer Oberflächenphänomene von freibewitterten Bronzen – Grundlagen der Bronzekorrosion*. In: MEISSNER, M. (Hrsg.); DOKTOR, A. (Hrsg.); MACH, M. (Hrsg.): *Bronze- und Galvanoplastik. Geschichte-Materialanalyse-Restaurierung*. Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden, 2001, S. 152–154

MACH und SIMON (2001)

MACH, M.; SIMON, S.: *Metallanalysen freibewitterter Bronzedenkmäler*. In: MEISSNER, M. (Hrsg.); DOKTOR, A. (Hrsg.); MACH, M. (Hrsg.): *Bronze- und Galvanoplastik. Geschichte-Materialanalyse-Restaurierung*. Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden, 2001, S. 55–76

MARKL (1968)

MARKL, H.: *Kupfer und Kupferlegierungen im Kunsthandwerk*. In: *Deutsche Goldschmiedezeitung*. Bd. 8. Rühle-Diebener, Stuttgart-Degerloch, 1968, S. 671–673

MATHAR und VOIGT (1956)

MATHAR, L.; VOIGT, A.: *Über die Entstehung der Metallindustrie im Bereich der Erzvorkommen zwischen Dinant und Stolberg*. Otto Junker GmbH, Lammersdorf, 1956

MATTEINI u. a. (1990)

MATTEINI, M.; MOLES, A.; BURMESTER, A.: *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*. Callwey Verlag, München, 1990

MEIER und BRETSCHER-GISIGER (2000)

MEIER, T. (Hrsg.); BRETSCHER-GISIGER, C. (Hrsg.): *Lexikon des Mittelalters – CD-ROM-Ausgabe*. Verlag J.B. Metzler, 2000

MEISSNER (2005)

MEISSNER, G.: *Allgemeines Künstlerlexikon – Internationale Künstlerdatenbank – CD-ROM*. 21. Auflage. K. G. Saur Verlag, München, 2005

MERKEL (1994)

MERKEL, T.: *Taschenbuch der Werkstoffe*. 4. Auflage. Fachbuchverlag, Leipzig, 1994

MEYER (1961)

MEYER, E.: *Nürnberger Bronzen der Vor-Vischer-Zeit*. In: RUHMER, E. (Hrsg.): *Eberhard Hanfstaengl zum 75. Geburtstag*. F. Bruckmann KG, München, 1961, S. 21–34

MEYER (1986)

MEYER, M.: *Festschrift zur Renovierung der Laurentiuskirche Altdorf: 1983 - 1986*. Evangelisch-Lutherische Kirchengemeinde Altdorf, Nürnberg, 1986

MEYER (1990)

MEYER, M.: *Evangelische Stadtkirche St. Laurentius zu Altdorf*. Druckerei Brunner, Altdorf, 1990

MICROSOFT CORPORATION (2005)

MICROSOFT CORPORATION: *Encarta Enzyklopädie 2006 [DVD]*. Microsoft Corporation, 2005

MORTIMER (1987)

MORTIMER, C.: *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*. 5. Auflage. Thieme Verlag, Stuttgart, 1987

MÜLLER und LUDWIG (1987)

MÜLLER, A. von; LUDWIG, K.-H.: *Die Technik des Mittelalters*. In: TROITZSCH, U. (Hrsg.); WEBER, W. (Hrsg.): *Die Technik. Von den Anfängen bis zur Gegenwart*. Unipart-Verlag, Stuttgart, 1987, S. 120–179

NITZ (1980)

NITZ, M.: *Entstehung und Bedeutung der englischen Messinggrabplatten*. Verlag Michael Nitz, München, 1980

NORM DIN 50900-2:2002-06 ()

NORM DIN 50900-2:2002-06: *Korrosion von Metallen – Begriffe – Teil 2: Elektrochemische Begriffe*

NORM DIN EN ISO 8044 ()

NORM DIN EN ISO 8044: *Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen*

OHLER (1993)

OHLER, N.: *Sterben im Mittelalter*. Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1993

OVERMANN (1911)

OVERMANN, A.: *Die älteren Kunstdenkmäler der Plastik, der Malerei und des Kunstgewerbes der Stadt Erfurt*. Gebr. Richter Verlagsanstalt, Erfurt, 1911

PASCHEN u. a. (1983)

PASCHEN, P.; MÜLLER, B.; PAWLENKO, S.; MERIAN, E.: *Zinn*. In: BARTHOLOMÉ, E. (Hrsg.); BIEKERT, E. (Hrsg.); HELLMANN, H. (Hrsg.): *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Bd. 24. 4. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1983, S. 641–679

PASCHKE (1972a)

PASCHKE, H.: *Das Domstift zu Bamberg in seinen Bauwendungen. Teil II (B-G)*. In: *Studien zur Bamberger Geschichte und Topographie*. Bd. 45. Stadt Bamberg, Bamberg, 1972

PASCHKE (1972b)

PASCHKE, H.: *Das Domstift zu Bamberg in seinen Bauwendungen. Teil IV (N-Z)*. In: *Studien zur Bamberger Geschichte und Topographie*. Bd. 47. Stadt Bamberg, Bamberg, 1972

PECHSTEIN (1962)

PECHSTEIN, K.: *Beiträge zur Geschichte der Vischerhütte in Nürnberg*. Freie Universität Berlin, Inaugural Dissertation, 1962

PELTZER (1908)

PELTZER, A.: *Geschichte der Messingindustrie und der künstlerischen Arbeiten in Messing (Dinanderies) in Aachen und den Ländern zwischen Mass und Rhein von der Römerzeit bis zur Gegenwart*. In: *Zeitschrift des Aachener Geschichtsvereins* Bd. 30. Verlag des Aachener Geschichtsvereins, Aachen, 1908, S. 236–463

PERNICKA (1995)

PERNICKA, E.: *Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit*. In: *Jahrbuch des römisch-germanischen Zentralmuseums Mainz*. 37. Jahrgang, Teil 1. Verlag des römisch-germanischen Zentralmuseums in Kommission bei Dr. Rudolf Habelt GmbH, Bonn, 1995, S. 21–129 und Tafel 8–14

PFEIFFER (1972)

PFEIFFER, G.: *Wasser und Wald als Faktoren der städtischen Entwicklung in Franken*. In: PFEIFFER, G. (Hrsg.); WENDEHORST, A. (Hrsg.): *Jahrbuch für fränkische Landesforschung*. Bd. 32. Kommissionsverlag Degener & Co, Neustadt/Aisch, 1972, S. 151–170

PFISTER (1896)

PFISTER, M.: *Der Dom zu Bamberg*. Verlag Paul Franke, Bamberg, 1896

PLINIUS und KÖNIG (1989)

PLINIUS, G.; KÖNIG, R.: *Naturkunde – Metallurgie*. Bd. 34. Artemis Verlag, München, 1989

PLINIUS und KÖNIG (1997)

PLINIUS, G.; KÖNIG, R.: *Naturkunde – Farben, Malerei, Plastik*. Bd. 35. 2. Auflage. Artemis Verlag, München, 1997

PRESBYTER und BREPOHL (1999)

PRESBYTER, T.; BREPOHL, E.: *Theophilus Presbyter und das mittelalterliche Kunsthandwerk*. Bd. 2. Böhlau Verlag, Köln, 1999

RECKNAGEL (1998)

RECKNAGEL, H.: *Die Nürnbergsche Universität Altdorf und ihre großen Gelehrten*. Eigenverlag, Altdorf, 1998

RECKNAGEL (2003)

RECKNAGEL, H.: *Paulus III. Tucher: Ein Epitaph in der Altdorfer Laurentiuskirche*. In: *Mitteilungen der Altnürnberger Landschaft*. Bd. 1. Altnürnberger Landschaft, Nürnberg, 2003, S. 747–750

REICHE (2005)

REICHE, J.: *Einführung in die Bau- und Forschungsgeschichte*. In: CRAMER, J. (Hrsg.); SCHULLER, M. (Hrsg.); WINGHART, S. (Hrsg.): *Forschungen zum Erfurter Dom*. Arbeitsheft des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege. Neue Folge 20. Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege, Erfurt, 2005, S. 9–12

RESS (1959)

RESS, A.: *Die Kunstdenkmäler von Mittelfranken – VIII. – Stadt Rothenburg o. d. T. – Kirchliche Bauten*. Oldenbourg Verlag, München, 1959

REUTERSWÄRD (1960)

REUTERSWÄRD, P.: *Studien zur Polychromie der Plastik*. Lindbergs Boktryckeri, Stockholm, 1960

RIEDERER (1992)

RIEDERER, J.: *Zur historischen Entwicklung der Kenntnis von Korrosionsprodukten auf kulturgeschichtlichen Objekten aus Kupferlegierungen*. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie*. Bd. 11. Staatliche Museen Berlin, Berlin, 1992, S. 91–111

RIEDERER (1993)

RIEDERER, J.: *Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von Messinggrabplatten des Johannisfriedhofs in Nürnberg von der Herstellungszeit*. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie*. Bd. 12. Staatliche Museen Berlin, Berlin, 1993, S. 65–71

RIEDERER (1997)

RIEDERER, J.: *Korrosionsschäden an Zinkskulpturen*. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie*. Bd. 14. Staatliche Museen Berlin, Berlin, 1997, S. 5–210

RIEDERER (2000)

RIEDERER, J.: *Die Berliner Datenbank von Metallanalysen kulturgeschichtlicher Objekte. II. Objekte aus Kupferlegierungen des 17./18. Jahrhunderts, der Renaissance und des Mittelalters*. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie*. Bd. 17. Staatliche Museen Berlin, Berlin, 2000, S. 143–216

RIEDERER (2004)

RIEDERER, J.: *10000 Jahre Kupfer und Kupferlegierungen – Die Erschließung ihrer Entwicklung durch chemische Analysen*. In: KLEMM, F. (Hrsg.): *Restauro – Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen* Bd. 6/2004. Callwey Verlag, München, 2004, S. 394–401

ROGERS (1987)

ROGERS, N. J.: *English episcopal monuments, 1270-1350. I: The origin of monumental brasses*. In: COALS, J. (Hrsg.): *The earliest english brasses – Patronage, style and workshops 1270-1350*. Monumental brass society, London, 1987, S. 8–14

RÖMPP und FALBE (1999)

RÖMPP, H.; FALBE, J.: *Römpp Lexikon Chemie, CD-ROM-Ausgabe, Version 2.0*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1999

ROTHE (1971)

ROTHE, H. W.: *Zum 450. Todestag von Dr. Henning Göde*. Verlag Dr. H. W. Rothe, Frankfurt am Main, 1971

SCHEWE (2004)

SCHEWE, R.: *Über die Korrosion von Metallen*. In: UHLMANN, A. v. (Hrsg.): *Anti-Aging für die Kunst*. Verlag des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg, 2004, S. 109–111

SCHMIDT (1966)

SCHMIDT, E.: *Nikolaus-Bergner – Ergänzungen und Berichtigungen*. In: MÜLLER-GERA, W. (Hrsg.): *Jahrbuch der Coburger Landesstiftung* Bd. 11. Coburger Landesstiftung, Coburg, 1966, S. 80–123

SCHRÖDER (1966)

SCHRÖDER, A.: *Vorkommen des Kupfers in der Natur*. In: *Kupfer in Natur, Technik, Kunst und Wirtschaft*. Norddeutsche Affinerie Hamburg, 1966, S. 12–17

SCHRÖTER u. a. (1995)

SCHRÖTER, W.; LAUTENSCHLÄGER, K.-H.; BIBRACK, H.: *Taschenbuch der Chemie*. 17. Auflage. Verlag Harri Deutsch, 1995

SCHUBERT (1996)

SCHUBERT, E.: *Der Wald: Wirtschaftliche Grundlage der spätmittelalterlichen Stadt*. In: HERRMANN, B. (Hrsg.): *Mensch und Umwelt im Mittelalter*. Fourier Verlag, Wiesbaden, 1996, S. 257–274

SCHUMANN und OETTEL (2005)

SCHUMANN, H.; OETTEL, H.: *Metallografie*. 14. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2005

SCOTT (2002)

SCOTT, D.: *Copper and Bronze in Art – Corrosion, Colorant, Conservation*. Getty Publications, Los Angeles, 2002

SITZMANN (1934/35)

SITZMANN, K.: *Die Gießhütte zu Forchheim*. Aus: *Der fränkische Schatzgräber*, Forchheim, 1934/35

SPÄHN (2001a)

SPÄHN, H.: *Definition und Allgemeine Begriffe*. In: KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz*. Bd. 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2001, S. 39–61

SPÄHN (2001b)

SPÄHN, H.: *Elektrochemische Korrosion in wässrigen Lösungen ohne gleichzeitige mechanische Beanspruchung*. In: KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosion und Korrosionsschutz* Bd. 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2001, S. 79–192

STAFSKI (1962)

STAFSKI, H.: *Der jüngere Peter Vischer*. Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1962

STAFSKI (1971)

STAFSKI, H.: *Der künstlerische Messingguss im 15. und 16. Jahrhundert*. In: PFEIFFER, G. (Hrsg.): *Nürnberg – Geschichte einer europäischen Stadt*. C. H. Beck, München, 1971, S. 229–235

STAHLSCHMIDT (1970)

STAHLSCHMIDT, R.: *Das Messinggewerbe im spätmittelalterlichen Nürnberg*. In: *Mitteilungen des Vereins für Geschichte der Stadt Nürnberg*. Selbstverlag des Vereins für Geschichte der Stadt Nürnberg, Nürnberg, 1970, S. 124–149

STEUER (1990)

STEUER, H.: *Das Forschungsvorhaben „Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald“*. In: *Freiburger Universitätsblätter*. Bd. 30, H. 9. Erze, Schlacke und Metalle. Früher Bergbau im Schwarzwald. Freiburg, 1990

STIERLING (1920)

STIERLING, H.: *Kleine Beiträge zu Peter Vischer. 8. Die Bamberger Platten*. In: *Monatshefte für Kunstwissenschaft*. Bd. 2. Klinkhardt & Biermann, Leipzig, 1920, S. 182–207. Bl. 31–38

STRABO und GROSKURD (1988)

STRABO; GROSKURD, C.: *Erdbeschreibungen in siebzehn Büchern*. Bd. 1, Buch I-VII. Georg Olms Verlag, Hildesheim, 1988

STRANDBERG (1997)

STRANDBERG, H.: *Perspectives on Bronze Sculpture Conservation – Modelling Copper and Bronze Corrosion*. Department of Inorganic Chemistry, University of Göteborg, 1997

STRATMANN (1995)

STRATMANN, M.: *Werkstoffkunde II für Werkstoffwissenschaftler und Fertigungstechniker – Grundlagen der Korrosion und Oberflächentechnik. Ringvorlesung*. Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Vorlesungsskript, 1995

STRECK (2004)

STRECK, G.: *Einführung in die Statistik für Geoökologen und andere Naturwissenschaftler*. Books on Demand GmbH, Norderstedt, 2004

STROMER (1984)

STROMER, W. von: *Wassernot und Wasserkünste im Bergbau des Mittelalters und der frühen Neuzeit*. In: KROKER, W. (Hrsg.): *Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 13. bis 17. Jahrhundert. Stand, Wege und Aufgaben der Forschung*. Deutsches Bergbau-Museum, Weimar, 1984

SUHLING (1977)

SUHLING, L.: *Zur technikgeschichtlichen Bedeutung des Werkes*. In: *Georg Agricola; Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen*. Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1977, S. 582–584

SUHLING (1978)

SUHLING, L.: *Technologische Entwicklung in der mittelalterlichen Kupfermetallurgie*. In: *Erzmetall: Rohstoffgewinnung, Verarbeitung, Recycling, Umwelttechnik*. Bd. 31. Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik, Clausthal-Zellerfeld, 1978, S. 348–353

SUHLING (1990)

SUHLING, L.: *Vom Erz zum Metall – Zur Montangeschichte des technisch wichtigsten Buntmetalls*. In: DAUSKARDT, M. (Hrsg.): „Der Schlag, der in den Ohren schallt“. *Zur Geschichte der Kupfergewinnung und Kupferverarbeitung*. Westfälisches Freilichtmuseum, Hagen, 1990, S. 28–72

SUHLING (1996)

SUHLING, L.: *Verhüttung silberhaltiger Kupfererze*. In: LINDGREN, U. (Hrsg.): *Europäische Technik im Mittelalter, 800 bis 1400; Tradition und Innovation*. Gebr. Mann Verlag, Berlin, 1996, S. 269–276

THIEME und BECKER (1914)

THIEME, U.; BECKER, F.: *Allgemeines Lexikon der bildende Künstler von der Antike bis zur Gegenwart*. Verlag von E. A. Seemann, Leipzig, 1914

THÜRINGISCHES MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, NATURSCHUTZ UND UMWELT (1995)

THÜRINGISCHES MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, NATURSCHUTZ UND UMWELT (Hrsg.): *Luftreinhalteplan Erfurt: Luftreinhalteplan gemäß §47 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Teil 1*. 1995

TROSTMANN (2001)

TROSTMANN, K.-H.: *Korrosion – Ursachen und Vermeidung*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim/Bergstraße, 2001

UHLENHUTH (1912)

UHLENHUTH, E.: *Vollständige Anleitung zum Formen und Gießen nebst genauer Beschreibung aller in den Künsten und Gewerben dafür angewandten Materialien*. Hartleben's Verlag, Wien und Leipzig, 1912

VOLK (1989)

VOLK, P.: *Bildhauermodelle für Rotschmiede und Glockengießer*. In: *Weltkunst*. Bd. 10/89. Weltkunst-Verlag, München, 1989, S. 1495

WAGENBRETH und WÄCHTLER (1886)

WAGENBRETH, O. (Hrsg.); WÄCHTLER, E. (Hrsg.): *Der Freiburger Bergbau. Technische Denkmale und Geschichte*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1886

WEDEMEYER (1997a)

WEDEMEYER, B.: *Die Blasiuskirche in Mühlhausen und die thüringische Sakralkunst zwischen 1270 und 1350. Band I*. Wasmuth, Berlin, 1997

WEDEMEYER (1997b)

WEDEMEYER, B.: *Die Blasiuskirche in Mühlhausen und die thüringische Sakralkunst zwischen 1270 und 1350. Band II. Abbildungen und Kurzübersichten zu den Baugeschichten der Sakralbauten*. Wasmuth, Berlin, 1997

WEIL (2004)

WEIL, P.: *Patina from the historical-artistic point of view*. In: LETARDT, P. (Hrsg.); TRENTIN,

I. (Hrsg.); CUTUGNO, G. (Hrsg.): *Monumenti in bronze all'aperto*. Nardini Editore, Florenz, 2004, S. 39–48

WEISGERBER (1996)

WEISGERBER, G.: *Mittelalterliches Montanwesen und seine Wirkung auf Landschaft und Umwelt*. In: JOCKENHÖVEL, A. (Hrsg.): *Bergbau, Verhüttung und Waldnutzung im Mittelalter – Auswirkungen auf Mensch und Umwelt*. Franz Steiner Verlag, Stuttgart, 1996, S. 128–139

WENDLER und RÜCKERT-THÜMLING (1996)

WENDLER, E.; RÜCKERT-THÜMLING, R.: *Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten Sandsteinen unter hygrischer Wechselbelastung*. In: PETZET, M. (Hrsg.): *Salzschäden an Wandmalereien*. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, 1996, S. 183–190

WENDLER-KALSCH und GRÄFEN (1998)

WENDLER-KALSCH, E.; GRÄFEN, H.: *Korrosionsschadenkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 1998

WERNER (1977)

WERNER, O.: *Analysen mittelalterlicher Bronzen und Messinge I*. In: *Archäologie und Naturwissenschaften*. Bd. 1. Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, Mainz, 1977, S. 144–220

WERNER (1981)

WERNER, O.: *Analysen mittelalterlicher Bronzen und Messinge II und III*. In: *Archäologie und Naturwissenschaften*. Bd. 2. Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, Mainz, 1981, S. 106–170

WILL (1796)

WILL, G. A.: *Geschichte und Beschreibung der Nürnbergschen Landstadt Altdorf*. Nonath-Kußler, Altdorf, 1796

WISCHERMANN (1980)

WISCHERMANN, H.: *Grabmal, Grabdenkmal und Memoria im Mittelalter*. In: WISCHERMANN, H. (Hrsg.): *Berichte und Forschungen zur Kunstgeschichte*. Bd. 5. Wasmuth KG, Berlin, 1980

WIXOM (1986)

WIXOM, W.: *Nürnberger Messingarbeiten*. In: BOTT, G. (Hrsg.): *Nürnberg 1300-1500. Kunst der Gotik und Renaissance*. Germanisches Nationalmuseum, Nürnberg, 1986, S. 75–80

WOLFEGG (1997)

WOLFEGG, C. zu W.: *Venus und Mars. Das Mittelalterliche Hausbuch aus der Sammlung der Fürsten zu Waldburg Wolfegg*. Prestel, München, 1997

WÜBBENHORST (1984)

WÜBBENHORST, H.: *5000 Jahre Gießen von Metallen*. Giesserei-Verlag, Düsseldorf, 1984

ZAHN (1999)

ZAHN, P.: *Inskriftenträger in Messing 1460-1650 - Kriterien zu ihrer Beschreibung*. In:

KOCH, W. (Hrsg.); STEININGER, C. (Hrsg.): *Inschrift und Material, Inschrift und Buchschrift*. Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, 1999, S. 65–83

ZIEGENBALG (1984)

ZIEGENBALG, M.: *Aspekte des Marktscheidewesens mit besonderer Berücksichtigung der Zeit von 1200 bis 1500*. In: KROKER, W. (Hrsg.); WESTERMANN, E. (Hrsg.): *Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Stand, Wege und Aufgaben der Forschung*. Deutsches Bergbaumuseum, Bochum, 1984, S. 40–49

ZIMMER (1982)

ZIMMER, G.: *Antike Werkstattbilder*. Gebr. Mann Verlag, Berlin, 1982

Chemisches Glossar

Chemische Kurzzeichen	chemische Bezeichnung	Mineralienname/ Trivialname
Ag	Silber	
Ar	Argon	
As	Arsen	
Au	Gold	
Bi	Bismut	
C	Kohlenstoff	
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calciumoxalat	Weddelit
CaCO_3	Calcit	Kalkspat
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat Dihydrat	Gips
Cd	Cadmium	
CH_3COO	Essigsäure	
CH_4	Methan	
Cl	Chlor	
Co	Cobalt	
CO	Kohlenmonoxid	
CO_2	Kohlendioxid	
Cu	Kupfer	
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Kupfer(II)-oxalat	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Kupfer(II)-acetat	
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$	Kupfer(II)-formiat	
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Kupfer(II)-hydroxid	
$(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$		Chrysokoll
$(\text{Cu},\text{Zn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$		Paratacamit, zincian
$(\text{Cu},\text{Zn})_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	basisches Kupfer-Zinksulfat	Ktenasit
$\text{Cu}_{1.5}\text{ZnSO}_4(\text{OH})_3$	Kupferzinksulfathydrat	
$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	basisches Kupfercarbonat	Malachit
$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	Kupfernitrathydroxid	Gerhardit
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (mon.)	basisches Kupferchlorid	Botallackit
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (orth.)	basisches Kupferchlorid	Atacamit
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (trig.)	basisches Kupferchlorid	Paratacamit
Cu_2O	Kupfer(I)-oxid	Cuprit
Cu_2S	Kupfer(I)-sulfid	Chalkocit
$\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	basisches Kupfersulfat	Strandbergit
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	basisches Kupfercarbonat	Azurit
$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	basisches Kupfersulfat	Antlerit
$\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$		Cornetit
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	basisches Kupfersulfat	Brochantit
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Langit
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Posnjakit
$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kupfersulfathydroxid	
CuCl	Kupfer(II)-chlorid	Nantokit

CuFeS ₂		Chalkopyrit / Kupferkies
CuO	Kupfer(II)-oxid	Tenorit
CuO.61ZnO.39	Kupfer-Zinkoxid	
CuSO ₄	Kupfer(II)-sulfat	Chalkocyanit
CuSO ₄ ·3H ₂ O	Kupfersulfat Tetrahydrat	Bonnatit
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Kupfersulfat Pentahydrat	Chalkanthit
Fe	Eisen	
H	Wasserstoff	
H ₂	Wasserstoffgas	
H ₂ O	Diwasserstoffmonoxid	Wasser
H ₂ S	Wasserstoffsulfid	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Dihydrogensulfat	Schwefelsäure
HCl	Chlorwasserstoff	Salzsäure
He	Helium	
HNO ₃		Salpetersäure
(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂		Muscovit-3T
KAlSi ₃ O ₈		Microline, intermediat
KNO ₃	Kaliumnitrat	Salpeter
Kr	Krypton	
N ₂	Stickstoffgas	
N ₂ O	Stickstoffoxid (Lachgas)	
Na ₂ Cu(CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Chalkonatrit	
Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O		Kroehnkrit
Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat	
Na ₂ S ₂ O ₄	Natriumdithionit	
Na ₂ S ₂ O ₅	Natriumdisulfit	
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit	
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat	
NaCH ₃ COO	Natriumacetat	Essigsäure
Na ₂ Zn ₃ (CO ₃) ₄ ·3H ₂ O	Natriumzinkcarbonathydrat	
Na ₃ (Cu ₂ (CO ₃) ₃ (OH))·4H ₂ O	Natriumkupfercarbonat	
NaPb ₂ (CO ₃) ₂ OH	Natriumbleicarbonathydroxid	
Ne	Neon	
NH ₃	Ammoniak	
(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Ammoniumkupfersulfathydrat	
(NH ₄) ₃ Cu ₈ (SO ₃) ₆ ·12H ₂ O	Ammoniumkupfersulfithydrat	
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat	
Ni	Nickel	
NO	Stickstoffmonoxid	
NO ₂	Stickstoffdioxid	
O	Sauerstoff	
O ₂	Disauerstoff	
O ₃	Trisauerstoff	Ozon
P	Phosphor	
Pb	Blei	
Pb ₅ Cu ₄ Cl ₁₀ (OH) ₈ ·2H ₂ O		Pseudoboleit
PbCO ₃	Bleicarbonat	Cerussit
PbO	Blei(II)-oxid	
PbSO ₄	Blei(II)-sulfat	Anglesit/Bleivitriol
S	Schwefel	
Sb	Antimon	

SiO ₂	Siliciumdioxid	Quarz
Sn	Zinn	
SO ₂	Schwefel(IV)-oxid / Schwefeldioxid	
SO ₃	Schwefeltrioxid	
SnO ₂	Zinn(IV)-oxid/Zinndioxid	
Xe	Xenon	
Zn	Zink	
Zn ₄ (OH) ₂ Si ₂ O ₇ ·H ₂ O		Kieselerz
Zn ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	Zinkhydrogenphosphit	
ZnCO ₃	Zinkcarbonat	Zinkspat / edler Galmei / Smithonit

Personen- und Sachregister

Handelt es sich bei dem angegebenen Namen um einen Gießer, so steht hinter diesem ein (G). Gehört der Name zu einem Epitaph, so steht dahinter ein (E).

Symbole

3D-Weißlicht-Streifenprojektions-Scanner
111

A

AAS *siehe* Atomabsorptionsspektroskopie
Abkühlgeschwindigkeit 43
Aerosole 74, 81
Agricola, Georgius 10, 20, 22
Alexius 106
Algarotti, Francesco 56
Altdorf 89, 147
Aluminium 48
Ammoniak 160
Ammonium 159, 162
Ammoniumkupfersulfid 159
Ammoniumkupfersulfidhydrat .. 159, 161,
162
Anglesit 164, 167
Anlassen 165
Anode 169
Antimon 44
Antlerit 82, 86, 163, 164, 173
 Bildungsreaktion..... 169
Arsen 44
Arzberg 157
Atacamit 83, 159, 160, 162, 163
atmosphärische Korrosion 73
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
111, 125
 Ergebnisse 244
Auer, Johann Georg (G) 103, 223
Augustinerchorherrenstift 98, 160

B

Bad Salungen 155
Baldinucci, Filippo 56
Bamberg 91, 150, 159
Bayreuth 157
Bimetallkorrosion 72, 161
Biringuccio, Vannoccio 10, 39, 40, 47
Bismut 45
Blei 13, 45, 61, 86, 119, 166
Bleibronze 126
Brachert, Thomas 56
Brampach, Heinrich (E) 94
Braunkohle 154
Brochantit 82, 85, 86, 161, 173
Bronze 126
 Definition 41
 Farbe 193
 Herstellung 40
 Zustandsdiagramm 42
Bundes-Immissionsschutzgesetz .. 75, 200

C

Calcit 163
Calciumoxalat 78
Cellini, Benvenuto 11, 33, 47
Chalconatronit 159
Chalkanthit 163
Chalkocit 82
Chalkonatronit 161, 163
Chloride 72, 77, 83, 155, 159–162, 165, 168,
172, 174
Ciegler, Heinrich (G) 94, 103
Coburg 93, 147, 157, 163
Cornetit 159
Cuprit 82, 86, 163, 168

D

Deckschichten 70
 Denner, Johann (G) 104, 223
 Depositionen 75, 173
 direkter Guss 32
 Dom, Erfurt 93, 163
 Donellus, Hugo (E) 90
 Dübel 59
 Dünnschliff 114
 Dürer, Albrecht 28
 Dürsch, Johann Christoph (G) 90, 104, 223
 Dürsch, Johann Georg (G) 104, 223

E

Eberlein, Georg 99
 Eberlein, Leonhard (G) 93, 104
 Eisen 45
 Eisenhammerschlag 33
 elektrische Leiter 66
 elektrochemische Korrosion .. 65, 166, 169
 Elgard, Nikolaus (E) 95
 Elisabeth von der Pfalz (E) 93
 Emission 75, 155
 Entzinkung 73
 Erbes, Johannes (E) 96
 Erfurt 93, 149, 153, 163
 Erlangen 157
 Essigsäure 159
 Evang. Stadtkirche, Langenzenn 98

F

Firnis 56
 Franziskanerkirche, Rothenburg ob der
 Tauber 100, 148, 160
 Frey, Konrad (E) 99
 Frey, Sebalt (E) 99
 Fridemann, Hans d. Ä. 106
 Friedhofskapelle, Rothenburg ob der Tau-
 ber 99, 148,
 162
 Funkwerk Erfurt 155
 Fürth 157

G

Galmei 16
 Galvanobad 155

Garkupfer 19
 Gase 75
 Gauricus, Pomponius 58
 Gentilis, Scipio (E) 125
 Gera 155
 Giambologna 58
 Gips 163
 Gitterstruktur 42
 Gold 45
 Guss 45
 Abkühlgeschwindigkeit 50
 Öfen 46
 Flammofen 47
 Pfannenofen 46
 Temperatur 49
 Vorbereitung 46
 Gussform
 direkter Guss 32
 indirekter Guss 30
 Lehm- oder Sandformen 30
 Modellherstellung 28
 Wachsausschmelzverfahren 32
 Göde, Henning (E) 29, 94, 111, 120
 Günzler, Johann Marcellus (G) .. 101, 104,
 223

H

Hausbrand 153
 Heringen, Johannes von (E) 94, 175
 Herold, C. (G) 101, 223
 Herold, Christoph (G) 104
 Herzog Johann Casimir (E) 29, 93, 122
 Hof 156
 Hornburg, Anna von (E) 100
 Hornburg, Hildebrand von (E) 100
 Hornburg, Kunigunde von (E) 100

I

Immission 75
 indirekter Guss 30
 Inlay 54
 Inversionswetterlage 155
 Ionenchromatografie (IC) 113

J

Jena 155

- Johann Friedrich der Mittlere (E) 93
- K**
- Kathode 169
- Katzheimer, Wolfgang 28
- Klimaaufzeichnung 112, 147
- Kohlenstoff 83
- Kopp, Hans (G) 92, 105
- Korn, Johann Christoph (G) . 101, 105, 223
- Korrosion
- atmosphärische Korrosion..... 73
 - Definition 64
 - elektrochemische Korrosion 65
 - Grundlagen 63
 - heterogene Oberflächen 70
 - Korrosionsarten 64
 - Korrosionsprodukte..... 159
 - Korrosionsprozess 169
 - Kupferkorrosion 81
- Krebs, Hanns (G) 105
- Krebs, Hans (G) 92
- Kristallisation 42, 50
- Ktenasit 163, 164, 173, 174
- Bildungsreaktion..... 170
- Kucher, Eckhart (G) 95, 97, 105
- Kunigundenhalle, Dom 149
- Kunigundenhalle, Erfurt 93, 149, 163
- Kupfer 166
- Aufbereitung..... 18
 - Carbonatische Kupfererze..... 192
 - Eigenschaften 37
 - Korrosion 81
 - Oxidische Kupfererze 192
 - Potenzial-pH-Diagramm 69
 - Sulfidische Kupfererze 192
 - Vorkommen..... 15
- Kupferhydroxidhydrat 159
- Kupfernitrathydroxid 159
- Kupfersulfathydroxidhydrat 173, 174
- Kupferzinksulfathydrat 164
- Bildungsreaktion..... 170
- L**
- Labenwolf, Pankraz 29
- Lainberger, Simon 28, 29
- Langenzenn 98, 148, 160
- Legieren 37
- Lehmform 30
- Lenz, Christoph (G) 90, 106
- Lichtmikroskopie 115
- Lochkorrosion 72, 165, 171, 174
- Lokalelement 70
- Lotter (G) 91
- Lunker 31, 50, 120, 196
- Löffelholz, Christoph (E) 100
- Löslichkeitsprodukt 168
- Löten 60
- Löwenstein, Georg Graf von (E) 92
- M**
- Malachit 18
- Marschalk von Ebneith, Johannes d. J. (E)
92
- Mastix 8
- Mehrstofflegierung 127
- Messing
- Definition 41
 - Farbe 193
 - Herstellung 38
 - Zustandsdiagramm 42
- metallische Bindung 66
- Morizkirche, Coburg 93, 147, 163
- Möring, Hans (G) 94, 106
- Möring, Melchior (G) 94, 106
- Müllig, Kunz (G) 92, 106, 135
- N**
- Nagelkapelle, Bamberg 91, 150, 159
- Naila 156
- Natriumacetat 159–162
- Natriumbleicarbonathydroxid 160
- Natriumkupfercarbonat 159, 160
- Natriumsesquicarbonat 163
- Nernstsche Gleichung 68
- Nickel 45, 48
- Niello 8
- Nieten 59
- Nitrate 84, 159, 161, 172
- Nürnberg 157
- O**
- Öfen 46

- Flammofen 47
 Pfannenofen 46
 Olandus, Georgius (E) 119
 Oxalat 83, 162
 Oxidation 64
 Oxidhaut 54
 Ozon 77, 85
- P**
 Paratacamit 159, 160, 162, 163
 Passivierung 70
 Patina 173
 Definition 56
 natürliche Patina 74
 Patinierung 55
 Platon 63
 Plettenberg, Hunold von (E) .. 94, 95, 175
 Pleydenwurff, Hans 28
 Plinius der Ältere 22, 57
 Potenzial-pH-Diagramm 68
 Pourbaix-Diagramm 68
 Praxiteles 57
 Presbyter, Theophilus 10, 18, 39, 40, 46, 58
 Probenpräparation 114
- Q**
 Quarz 163
- R**
 Rammelsberg 13, 16
 Rasterelektronenmikroskopie (REM) . 115
 Reduktion 64
 Reichbrun, Sebastian (G) 92, 107, 136
 Reiff, Gottfried (G) 107, 223
 Romsteck, Friedrich (G) 101, 107, 223
 Romsteck, Johann Georg (G) 101, 107
 Rothenburg ob der Tauber ... 99, 148, 160,
 162
 Röntgendiffraktometrie (XRD) 113
- S**
 Sailer, Laurentius (E) 101
 Salze 78, 160, 163
 Sandform 30
 Sauber, Georg Friedrich (E) 100
 Sauerstoffkorrosion 67
- Schachtelhalm 84
 Schindeleyb, Hermann (E) 94, 95
 Schindleyb, Hermann (E) 170
 Schmidt, Johann Jacob (G) 108
 Schmidt, Johann Jakob (G) 223
 Schneider, Erhard (G) 101, 108, 223
 Schwarzkupfer 19
 Schwefel 45, 82, 166
 Schwefeldioxid . 75, 82, 153, 155, 156, 167,
 168, 173
 Schweißen 60
 Seckendorf, Balthasar von (E) 92
 Seckendorf, Hans von (E) 99
 Seckendorf, Margret von (E) 99
 Seckendorf, Sixt von (E) 99
 Seigerung 50, 128
 Seigerungsverfahren 20, 132
 Selb 156
 Sengelaub, Peter 110
 Seydel, H. G. (G) 108, 223
 Silber 13, 45
 Smog 76, 155
 Sonntag, Christoph (E) 90
 Spannungsreihe der Metalle 67
 St. Laurentius, Altdorf 89, 147
 Stainling, Heinrich (E) 90
 Standard-Elektrodenpotenzial 67, 68
 Stickstoffoxid 76
 Strandbergit 85
 Stromer, Peter 23
 Ströhlein, Martin (G) 108, 223
 Stäube 74, 81
 Säurekorrosion 67
- T**
 Taupunkttemperatur 81
 Transmission 75
 Tripel 33
 Tucher, Paulus III. (E) 90
- U**
 Umweltprobleme
 Erfurt 153
 historische Umweltprobleme 21

V

Vasari, Giorgio	58
VEB Robotron-Optima Erfurt	155
Verbundguss	54
Verschleißprozess	59
Vierung	55
Vischer, Hans (G)	94, 109
Vischer, Hermann d. J. (G)	109
Vischer, Hermann d. Ä. (G)	108
Vischer, Peter d. J. (G)	33, 109
Vischer, Peter d. Ä. (G)	94, 108
Vischerhütte (G)	92, 94, 95, 108, 137
Visierung	28

W

Wachsausschmelzverfahren	32, 54
Wasserhaltung	14
Wasserstofflöslichkeit	49, 196
Weddellit	162
Weinmann, Jakob (G)	92, 109, 137
Werkzeuge zur Nachbearbeitung	53
Werther, Georg (G)	93, 110
Wittenberg	94
Wolf, Johann Daniel (E)	101
Wurzelbauer, Benedikt (G)	93, 110

X

XRD	<i>siehe</i> Röntgendiffraktometrie
-----------	-------------------------------------

Z

Ziegler, Eoban (E)	94, 165, 174
Zink	16, 86, 167
Potenzial-pH-Diagramm	69
Zinn	17, 48, 86, 167, 174
Ziselieren	55
Zustandsdiagramm	42
Kuper-Zinn	42
Kupfer-Blei.....	19
Kupfer-Zink.....	42
Kupfer-Zinn-Zink	296

Danksagung

Für die vorliegende Arbeit wurde ich von vielen Seiten tatkräftig unterstützt. Allen voran möchte ich mich bei Prof. Dr. Rainer Drewello und Prof. Dr. Josef Riederer für ihre fortwährende Unterstützung während der Bearbeitungszeit bedanken.

Weiterhin habe ich mich bei folgenden Personen zu bedanken:

Bei meiner Familie, bei Mona Hess, Ursula Drewello, Christian Nippert, Eleftherios Gerymos, Joachim Hubmann, Meike Walther, Alexander Appel, Andreas Kausch, Verena Kaufmann, Christiane Hartleitner, Winnie Ahlendorf, Steffen Hettler.

Bei Univ.-Prof. a.D. Dr. phil. Peter Zahn (München) und Prof. Dr. Klaus Hallof (Berlin) für die Transkription und Übersetzung der Inschriften. Bei allen Verantwortlichen in Erfurt (insbesondere den Mitarbeitern der Glashütte), in Coburg, in Bamberg, in Langenzenn, in Altdorf und in Rothenburg ob der Tauber, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein großer Dank geht auch an der Team und die Mitarbeiter der Universität Bamberg, die in vielen Diskussionen zum Werden dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an die *Deutsche Bundesstiftung Umwelt* im Generellen, die mich über drei Jahre hinweg bei meiner Arbeit finanziell unterstützt hat. Im Besonderen möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der DBU für ihre Unterstützung bedanken.