

Über Bronzen aus Ephesus

von

Prof. Dr. **Konrad Natterer.**

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Hofrathes Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1900.)

Eine mir aus zweiter Hand zugekommene Bronzeplatte besaß bei 1 bis 3 *mm* Dicke nahezu halbe Handgröße und war auf der einen Seite blank gefeilt. Die dünne Oxydschichte der anderen, rauhen Seite wurde mit einem Stahlmeißel abgeschabt. Beim Zerkleinern mittels einer Zange zeigte sich ein grauer, ziemlich feinkörniger Bruch.

5·7248 *g* gaben nach der Behandlung mit Salpetersäure und nach dem Glühen der Metazinnsäure 0·6302 *g* SnO₂, nach dem Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure 1·0776 *g* PbSO₄, nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff 5·6439 *g* CuO, endlich 0·0018 *g* ZnO.

Die Zusammensetzung war demnach:

	8·67%	Zinn,
	12·86	Blei,
	0·025	Zink
und	78·77	Kupfer,
	100·325.	

Das fast vollkommene Fehlen von Zink ließ¹ darauf schließen, dass eine altgriechische Bronze vorlag. Unter allen Umständen auffallend ist der hohe Bleigehalt.

¹ Hugo Blümner, »Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern«, Band IV (1886).

Karl Sittl, »Archäologie der Kunst«, sechster Band des »Handbuches der classischen Alterthumswissenschaft« (1895).

Spuren von Chloriden und Sulfaten, welche in der durch Feilen gepulverten Bronze gefunden wurden, ließen es als möglich erscheinen, dass die Bronze in Salzwasser (Meer- oder Brackwasser) oder in salzhaltigem Erdreich gelegen war und dabei in erheblichem Grade Oxydation (Bildung von Kupferoxydul) erfahren oder auch (bei zeitweiser Gegenwart von Schwefelwasserstoff) Schwefel aufgenommen hat.

9·0861 g Bronzepulver lieferten beim Glühen im Wasserstoffstrome 0·0102 g H₂O und 4·2752 g Bronzepulver beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0·0128 g BaSO₄ zur Wägung kamen.

Also nur 0·10% Sauerstoff und 0·04% Schwefel enthielt das Bronzestück, von welchen mindestens ein Theil von unvollständiger Reduction bei der Bereitung der Bronze aus Erz stammen dürfte.

Die Bronze rührte, wie ich nun erst erfuhr, von den österreichischen Ausgrabungen in Ephesus her, und zwar von einer Statue, welche, nach freundlichen Mittheilungen des Herrn Dr. R. Heberdey, auf dem Gebiete der römischen Agora unter 6 m mächtigem Schutte gefunden worden ist. Sie war daselbst in 234 sehr verschieden große, theils grün, theils gelb überkrustete Stücke zerbrochen oder zerfallen und, mit Holzkohlenstückchen gemengt, in einer schwarzen, sandigen, feuchten Erde gelagert gewesen

In der Restaurieranstalt des Wiener kunsthistorischen Hofmuseums waren sämmtliche Bronzestücke vor der unter geringfügigen Ergänzungen vorzüglich gelungenen Wiederausammensetzung zu einer schönen, vielleicht bereits im vierten Jahrhunderte vor Christi Geburt entstandenen Athletenstatue in einer Eisenpfanne mit Holzkohlen zum schwachen Glühen erhitzt und in Wasser abgelöscht worden, wonach sich die Krusten, soweit sie nicht schon im Kohlenfeuer abgesprungen waren, leicht mechanisch entfernen ließen. Aus den zusammen 82 kg wiegenden Bronzestücken war bei dem Glühen in Form von auf zahlreichen Stellen der Bronzeoberflächen sich zeigender, glänzender Kügelchen circa 1 kg eines sich im geschmolzenen

Zustande zu unregelmäßig geformten Klümpchen vereinigenden Metalles herausgetreten, welches für Zinn gehalten wurde.

Von einem dieser Klümpchen wurden 4·1818 g abgebrochen und analysiert, wobei sich 0·0075 g SnO₂, 0·0497 g PbSO₄ und 5·1762 g ZnO ergaben. Dieses Metallklümpchen bestand demnach aus:

$$\begin{array}{r} 0\cdot14\% \text{ Zinn,} \\ 0\cdot81 \quad \text{Blei} \\ \text{und } 99\cdot45 \quad \text{Zink,} \\ \hline 100\cdot40. \end{array}$$

12·7070 g eines anderen Klümpchens gaben 0·2734 g SnO₂, 0·1679 g PbSO₄ und 15·4615 g ZnO.

In diesem Falle war die Zusammensetzung des aus der Bronze beim schwachen Glühen Herausgetretenen:

$$\begin{array}{r} 1\cdot69\% \text{ Zinn,} \\ 0\cdot90 \quad \text{Blei} \\ \text{und } 97\cdot76 \quad \text{Zink,} \\ \hline 100\cdot35. \end{array}$$

Eine nach Art der Saigerung erst beim Glühen auf der Eisenpfanne (beim Ansteigen der Temperatur) erfolgte Abtrennung einer zumeist aus Zink bestehenden Legierung aus der Bronze ist unwahrscheinlich, und auch bei der Bereitung der Bronze unter (zufälliger) Mitverwendung von Zinkerz (Galmei) oder zinkhaltigem Kupfererz,¹ beziehungsweise bei dem Gießen der Statue wäre für die geringe Zinkmenge ein Saigern kaum möglich gewesen.²

Der Guss der Statue scheint nicht sehr gut gelungen zu sein. In ihren unteren Theilen (den Beinen) ist die Bronze viel dünner als in den oberen. An manchen Stellen, anscheinend dort wo, die Bronze gar zu dünn oder löcherig gewesen, hatte man Ausbesserungen vorgenommen. Wenn zu diesen

¹ Zink für sich war den Alten nicht zugänglich.

² Ein Stück einer anderen antiken Bronzestatue (ebenfalls aus Ephesus) lieferte an der Oberfläche beim Erhitzen in der Weingeistflamme glänzende Metalltröpfchen, welche zum Theile in der Hitze rasch matt wurden. 0·8946 g davon gaben 0·0009 g SnO₂ und 1·2909 g PbSO₄; der Rest war Zink mit

Ausbesserungsarbeiten oder bei einer Anbringung von Stützen im hohlen Inneren der Statue Messing verwendet worden ist, oder wenn irgendwie, etwa bei dem Einsturze des Gebäudes, in welchem die Statue stand, Messing in irgend einer Form zu der Statue oder zu ihren Trümmern gelangt ist, könnte der Fall eingetreten sein, dass wegen des Nebeneinanders der verschiedenen Stoffe im feuchten Erdreiche unter dem Einflusse elektrischer Vorgänge Zink aus dem Messing in die Bronze übergieng. Mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt sich eine als Vorbedingung für die spätere Wiederabscheidung stattgefundenen Auflösung von Messing, beziehungsweise Zink in dem das Erdreich wenigstens zeitweise durchtränkenden, salzhaltigen Wasser aus dem noch zu besprechenden starken Zerfressensein der ausgegrabenen Bronzestücke. Bei der elektrolytischen Wiederabscheidung, d. h. bei der stellenweisen Anhäufung von nahezu reinem Zink dürfte auch Bleisuperoxyd, welches aus Theilen des in der Bronze enthaltenen gewesenen Bleies unter Mitwirkung von Elektrizität entstand, eine Rolle gespielt haben.

Von den noch zur Verfügung stehenden, auf einer Eisenpfanne mit Holzkohlen schwach geglühten und in Wasser abgelöschten Bronzestücken der Athletenstatue wurde ein circa 12 cm^2 großes, 6 bis 8 *mm* dickes Stück zu weiteren Analysen verwendet, hauptsächlich deshalb, um die Zusammensetzung

etwas Kupfer. Diesmal war das beim schwachen Glühen Herausgetretene zumeist Blei, nämlich

	0·08%	Zinn,
	98·55	Blei
und	1·37	Zink mit etwas Kupfer,
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100·00.	

In diesem Falle dürfte bei der Bereitung der Bronze, beziehungsweise beim langsamen Erstarren der gegossenen Bronze stellenweise eine Abtrennung (Saigerung) einer zumeist aus Blei bestehenden Legierung stattgefunden haben, oder es könnte die stellenweise Anreicherung des Bleies im Laufe der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus der »festen Lösung« der Bronze erfolgt sein.

Nach den an Bronzemünzen und Bronzegegenständen gemachten Erfahrungen der Restaurieranstalt des hiesigen Museums treten beim Erhitzen weiße glänzende Metalle tröpfchenförmig an der Oberfläche am meisten bei sehr alten ägyptischen Fundstücken, weniger bei Stücken aus spätrömischer Zeit und dem Mittelalter, nicht bei neuer Bronze auf.

der Bronze, das Verhältnis zwischen Zinn, Blei und Kupfer zu erfahren. Das zuerst analysierte, auffallend viel Blei enthaltende Bronzestück war im Museum durch Schmelzen im Tiegel gewonnen worden, jedoch hatte letzterer einen Sprung bekommen, und war, als man den Tiegel auf einen Ziegelstein gestellt hatte, Bronze ausgeflossen und zu der mir übergebenen Platte erstarrt. Entweder wegen unvollkommener Schmelzung der in den Tiegel gebrachten Bronzestücke oder wegen theilweiser Erstarrung der geschmolzenen Bronze im Tiegel konnte eine bedeutende Entmischung (Saigerung) der Bronze eingetreten und eine leichter schmelzbare, an Zinn und Blei reichere Bronze aus dem Tiegel ausgeflossen sein.

Von dem nicht umgeschmolzenen Bronzestücke wurde zuerst mittels einer Feile die äußere Bronzeschichte sammt ihren grünen und schwarzen Belegen abzutrennen gesucht, wobei sich noch deutlicher, als schon vorher an den Bronzestücken der Statue zu sehen gewesen, furchenartige, unregelmäßig verlaufende, bis 3 *mm* tiefe, zumeist mit krümeligen Massen ausgefüllte Vertiefungen zeigten. Die krümeligen Massen waren zum Theile schwarz (Kupferoxyd), zum Theile rothbraun (wie Kupferoxydul), zum Theile zinnoberroth (von Bleichlorosulfid). Nach deren Herauskratzen und noch mehr nach längerer Berührung mit etwas von den zu Pulver zerriebenen Massen waren die blank geschliffen gewesenen Flächen des verwendeten Stahlmeißels rauh geworden und etwas verrostet, und hatte an den Schneiden des Meißels Verkupferung stattgefunden. Etwas von dem röthlichbraunen Pulver der krümeligen Massen mit kohlenstoffreiem destilliertem Wasser geschüttelt, ertheilte dem letzteren eine ganz schwach saure Reaction, welche sich mittels Lackmuspapier und mittels einer durch eine Spur Kaliumhydroxyd roth gefärbten Lösung von Phenolphthaleïn, nicht aber durch Lösungen von Methylorange oder Congoroth nachweisen ließ. Eine ebenso schwach saure Reaction besitzt eine Lösung von Chlorblei, und wurden in dem wässerigen Auszuge des Pulvers thatsächlich Spuren von Chlorblei, nicht aber auch Kupfersalze gefunden. In das Innere der Bronze führende Krystallisationsflächen, sowie auch örtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Bronze mögen das furchenartige

Vordringen der Zerstörung der Bronze während des Verweilens der Statue oder ihrer Bruchstücke unter der Erde befördert haben. Manches von den 234 ausgegrabenen Stücken ist vielleicht durch an den jetzigen Rändern des Stückes aufgetretene Corrosionsfurchen entstanden, indem entweder eine vollkommene Lostrennung eines solchen Stückes von der Statue oder ihren Theilen stattgefunden hat, oder indem die Bronze wegen der Furchen an den jetzigen Rändern so dünn geworden ist, dass eine fortwährende oder zeitweise Belastung durch über der Lagerstätte vorhanden gewesene Gegenstände einen Bruch der Bronze an den Stellen solcher ehemaliger Corrosionsfurchen bewirken musste.

2·1851 g des in Pulverform gebrachten Gemenges der äußersten Bronzeschichte mit den durch Oxydation und Salzbildung entstandenen Belegen und Furchenausfüllungen gaben 0·2814 g SnO_2 , 0·2223 g PbSO_4 und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0035 g ZnO . Eine in den Procentzahlen 10·14 für Zinn, 6·95 für Blei und 0·13 für Zink sich ausdrückende Anreicherung von Zinn kann beim Verweilen der Bronze in feuchtem Erdreiche durch theilweise Wegführung von Kupfer in Salzform stattgefunden haben.

2·2903 g ergaben beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0·0096 g BaSO_4 zur Wägung kamen. Es waren also nur 0·06% Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden.

1·7492 g wurden mit circa 50 cm^3 destillierten Wassers angerührt. Nach der Filtration lieferte der wässrige, wie schon erwähnt, etwas Blei enthaltende Auszug 0·0894 g AgCl und nur 0·0003 g BaSO_4 . Nach Entfernung des in Wasser Löslichen wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt, wonach aus der stark kupferhältigen Lösung 0·0280 g AgCl und 0·0196 g BaSO_4 gefällt wurden.

In wasserlöslicher Form waren demnach 1·26% Chlor, und zwar zumeist als Chlornatrium, und nur 0·007% des Schwefelsäurerestes SO_4 , in wasserunlöslicher, jedoch in Salpetersäure löslicher Form 0·40% Cl und 0·46% SO_4 zugegen. Es deutet dies auf ein Überwiegen der Bildung von unlöslichen, zum Theile basischen, schwefelsauren Salzen über der Bildung

von basischen Chloriden des Kupfers und des Bleies hin. In einem Salzgemische, welches etwa vielleicht auf dem Wege des »capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen« in den Schutt und zu den Stücken der Bronzestatue gelangt ist, müsste sich das Verhältnis zwischen Cl und SO_4 sehr bedeutend geändert haben. Den gefundenen $1\cdot26\%$ Chlor würden im Salzgemische des Meerwassers $0\cdot18\%$ SO_4 entsprechen. Gefunden wurden nur $0\cdot007\%$ SO_4 . Die Hauptmenge der Schwefelsäure, beziehungsweise ihres Schwefels konnte sich unter Bildung von in Wasser unlöslichen Sulfaten und Sulfiden mit Theilen der Bronze verbunden haben.

Das mittels Feile und Stahlmeißel blank gemachte Stück der Bronzestatue zeigte nach weiterem Feilen unter dem Mikroskope neben der vorherrschenden Bronzefarbe Stellen, welche fast so weiß wie Zinn waren, außerdem viele kleine, manchmal zu Äderchen vereinigte, von mürben, rothbraunen oder fast schwarzen Massen erfüllte Poren, also auch im Inneren Andeutungen von einem durch Entmischung zustande gekommenen Nebeneinander verschiedener Metalle und von einer begonnenen Corrosion.

Diese inneren Theile des nicht umgeschmolzenen Bronzestückes dürften gleichwohl in ihrer Zusammensetzung fast vollkommen mit der zum Gusse der Athletenstatue von Ephesus verwendeten Bronze übereinstimmen.

2·0580 g dieser inneren Bronzetheile gaben 0·1649 g SnO_2 , 0·1469 g PbSO_4 und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0030 g $\text{ZnO} = 0\cdot12\%$ Zink. 0·9395 g des Bronzepulvers gaben nach dem Glühen im Chlorstrom und nach der Ausfällung des vorgelegten Chlorwassers 0·0029 g BaSO_4 , entsprechend einem Gehalte von nur $0\cdot04\%$ Schwefel als Sulfid.

Die Bronze der Athletenstatue setzt sich darnach, wenn man von den geringen Zinkmengen zweifelhaften Ursprunges absieht, zusammen aus:

$$\begin{array}{r}
 6\cdot09\% \text{ Zinn,} \\
 4\cdot87 \quad \text{Blei} \\
 \text{und } 89\cdot04 \quad \text{Kupfer,} \\
 \hline
 100\cdot00.
 \end{array}$$