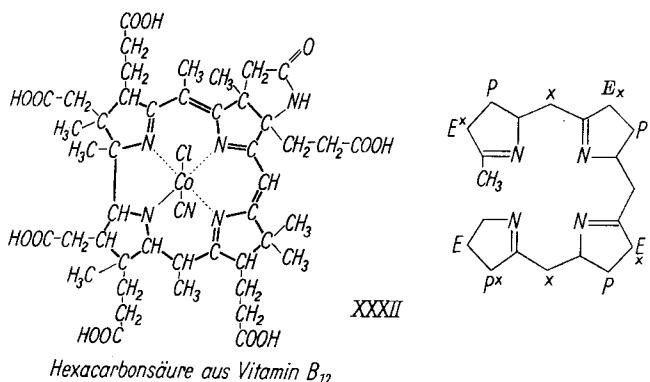


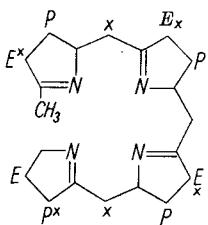
Bildung des Ringes analog der Uroporphyrin-Synthese aus Porphobilinogen; auch dürften bei der angegebenen Lage der Doppelbindungen in XXXIII (Schemaformel) die markierten Stellen der Kohlenstoff-Methylierung zugänglich sein; sie stimmen mit den tatsächlich Methyl-tragenden überein. Jedenfalls kann man mit Spannung der vergleichenden Aufklärung der Biosynthese des Vitamin B<sub>12</sub> entgegensehen.



Man sieht, die Porphin-Chemie hat seit der Ära *Hans Fischer* nicht an Aktualität verloren. Im Gegenteil, mit ihrer Ausweitung in die Biochemie und ihrer Berührung mit ganz anderen Bereichen ist sie erstaunlich vielseitig geworden und bringt eine Fülle von immer neuen und fruchtbaren Fragestellungen. Es ist tragisch, daß *Hans Fischer* an dieser Entwicklung nicht mehr teilhaben konnte.

Doch wird heute seine Tradition nicht nur in München, sondern in erweitertem Sinn und verschiedenenorts unter Aufwand erheblicher Mittel für die besonderen Zwecke der Erforschung der Porphinfarbstoffe in mehreren über die ganze Erde verstreuten Forschungsstätten weitergeführt.

Eingegangen am 18. Oktober 1955 [A 692]



### Analytisch-technische Untersuchungen

## Verwitterung von Bronzen im Sandboden

### Ein Beitrag zur Korrosionsforschung

Von Prof. Dr. W. GEILMANN

Institut für analytische Chemie der Universität Mainz

Der Ablauf der Zersetzung von Bronzen im humosen Sandboden wurde durch die Analyse einer größeren Zahl vorgeschichtlicher Bronzen verfolgt. Das Endprodukt ihrer Verwitterung ist eine mehr oder weniger reine Zinnsäure. Während Kupfer, Blei, Zink und Nickel nahezu völlig fortgelöst und im Boden festgelegt werden, kann aus der Bodenlösung Eisen, Aluminium, Phosphat und Humus in die hinterbleibende Zinnsäure einwandern. Für die Schnelligkeit der Bronzezersetzung scheint in erster Linie der Gehalt an CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in dem im Boden zirkulierenden Wasser verantwortlich zu sein. Der unterschiedliche Erhaltungszustand gleichaltriger, in verschiedenen Böden lagernder Bronzen ist im wesentlichen bedingt durch die verschiedene Zusammensetzung der Bodenlösungen.

Vor- und frühgeschichtliche Bronzen bilden ein wertvolles Material für die Korrosionsforschung, denn ihre Untersuchung und die ihrer Verwitterungsprodukte erlaubt Aussagen über den Verlauf des Zersetzungsvorganges unter natürlichen Bedingungen in Zeiträumen, die experimentell nicht zur Verfügung stehen.

Die Korrosion der im Boden lagernden Bronzen ist in erster Linie durch Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser bedingt, während den im Boden zirkulierenden Salzlösungen normalerweise ein wesentlich geringerer Einfluß zu kommen dürfte. Daher darf es nicht überraschen, daß sie in den durchlässigen humosen Sandböden, die sich außerdem durch eine lebhafte Kohlendioxyproduktion auszeichnen, wesentlich schneller und weitgehender verläuft, als etwa in den schwerer durchlässigen Lehm- oder Tonböden.

Bronzen, die nach mehr als einem Jahrtausend aus Lehm- bzw. Tonböden oder stärker kalkhaltigen Böden geborgen sind, zeigen meistens nur einen mehr oder weniger kräftigen Patina-Überzug, unter dem das Metall nahezu unverändert erhalten ist. Fundstücke aus Sandböden dagegen sind nicht nur stärker patiniert, sondern häufiger auch soweit zersetzt, daß nur eine, durch geringe Kupfermengen verfärbte Zinnsäure hinterblieben ist, die aber die ursprüngliche Form der Bronze oft so vollständig beibehalten hat, daß man sprechen kann von „wahren Pseudomorphosen von einer Zinnsäure, nach Formen, die der Mensch einem anderen Material, nämlich Bronze, gegeben hatte“<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> O. v. Olshausen, Verh. Berliner Ges. Antropologie, Etnographie u. Urgeschichte, 1883, 88 und 467; 1884, 524; 1897, 344 und 352.

Daß es sich bei diesen, in den Sammlungen oft als „Fundstücke aus Knochen oder Pfeifenton“ bezeichneten Gegenständen in Wirklichkeit um den Verwitterungsrückstand von Bronzen handelte, erkannte bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts v. Olshausen<sup>1)</sup> auf Grund seiner chemischen Untersuchungen. Auch in der späteren Literatur<sup>2)</sup> finden sich gelegentlich Hinweise auf das Vorkommen solcher in Zinnsäure umgewandelter Bronzen und ihrer Analysen, in denen freilich nur die Hauptbestandteile berücksichtigt sind.

Durch das Entgegenkommen einer Reihe von Museen<sup>3)</sup> wurde es möglich, ein ausreichendes Untersuchungsmaterial zu erhalten, sodaß nicht nur die genaue Zusammensetzung ermittelt, sondern auch am gleichen Fundstück der Fortschritt der Zersetzung vom Metall bis zur reinen Zinnsäure analytisch verfolgt werden konnte.

### A. Untersuchung völlig umgewandelter Bronzen

<sup>1)</sup> Absatzbeil von Bookholt<sup>4)</sup>: Ein nordisches Absatzbeil aus der Zeit von 1400–1300 v. Chr., das sehr stark patiniert und an der Schneide in Zinnsäure übergegangen ist. Untersucht wurde ein Bruchstück der Schneide, das mitten fast rein weiß ist, nach dem Rande zu bräunliche Flecke und Bänder mit zonarer

<sup>2)</sup> G. A. Rosenberg: Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation. Kopenhagen 1917. F. Rathgen: Die Konservierung v. Altertumsfunden. II. und III. Teil, Metalle u. Metalllegierungen. Handb. d. Staatl. Museen Berlin, Walter de Gruyter, Berlin 1924.

<sup>3)</sup> Für die Überlassung des Materials sei allen beteiligten Museen, vor allem dem niedersächsischen Landesmuseum, besonders gedankt.

<sup>4)</sup> O. Unze, Neue Grabungen in d. Grafschaft Bentheim, Kunde 4, 164 [1936].

Schichtung zeigt, während außen eine schmale, grünliche Zone auftritt. Bild 1 zeigt einen Anschliff bei rund 10facher Vergrößerung.

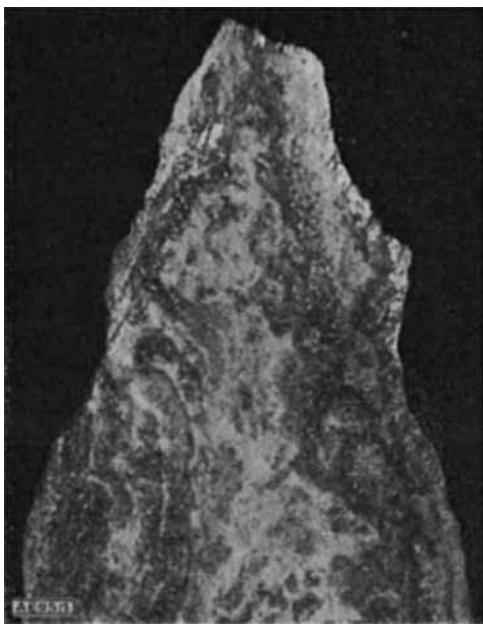


Bild 1

Schneide des Beiles von Bookholt. Gelblich weiße Zinnsäure mit zonar eingelagertem Humus und Eisensalzen. Vergr. ca. 8fach

2.) Spangenfibel aus Bremervörde: Der in Bruchstücken geborgene Fund kam bei Barchel, Krs. Bremervörde, zu Tage und gehört dem mittleren Abschnitt der nordischen Bronzezeit (1200 v. Chr.) an.

Wie Bild 2 zeigt, ist die äußere Form so vorzüglich erhalten, daß nicht nur die Verzierungen, sondern auch die beim Gebrauch entstandenen Risse und Kratzer noch deutlich erkennbar sind.



Bild 2. Spangenfibel von Bremervörde. Bronze, restlos in Zinnsäure umgewandelt. Etwa nat. Größe

Flecken, so daß sie (zunächst 1853) als weißer Ton angesprochen ist. Die Randzone ist bräunlich verfärbt und zeigt einzelne bläuliche Flecke.

5-8. Die Stücke von Reessum: Sie gehören ebenfalls der mittleren Bronzezeit an und wurden mit einem kleinen gelbbraunen eiförmigen Tongefäß aus einem Hügelgrab bei Reessum Krs. Rotenburg geborgen.

Probe 5 ist eine in Stücke gebrochene, aber sonst vorzüglich erhaltene Radnadel von 22,2 cm Länge, mit einem Nadelkopf von 5,0 cm Durchmesser, der in Bild 3 wiedergegeben ist. Die Masse ist völlig glatt, weiß und schwach glänzend, mit gelegentlichen bräunlichen Flecken.

Probe 6, ein Armreif von elliptischem Querschnitt (6,5-7,5 mm), erinnert im Aussehen an leicht braunen, gebrannten Ton mit schwach glasierter Oberfläche. Die Bruchfläche zeigt eine etwa 1 mm breite, scharf begrenzte Randzone.

Probe 7 ist ein kreisrunder Armreif von 6,8 mm Stärke, von olivgrüner Färbung, bedingt durch die in eine braune Schicht eingelagerten Patinaflecke. Die Bruchfläche ist, abgesehen von einer schmalen braunen Randzone gelblich-weiß.

Probe 8. Ein Armreif von dreieckigem Querschnitt, außerlich olivgrün, innen weiß mit braunschwarzen und grünlichen, orientiert abgeschiedenen Ablagerungen. Die Oberfläche zeigt streifenartige schwarzbraune Auflagen, die nach mikrochemischer Untersuchung aus einem Gemisch von Humus und Eisen(III)-oxyhydrat bestehen, auf einer schwach blau-grünen Grundmasse (Bild 4a). Im Innern sind, wie Bild 4b erkennen läßt, Eisen(III)-salze und Humus orientiert in Lagen ausgeschieden worden, die jeweils von einem nahezu weißen Rand umgeben sind.



Bild 3. Radnadel von Reessum. Zu Zinnsäure verwitterte Bronze, etwa 2/3 der natürl. Größe



Bild 4a  
Armreif von Reessum. Ansicht der Oberfläche mit streifig abgelagertem Humus. Vergr. ca. 10fach

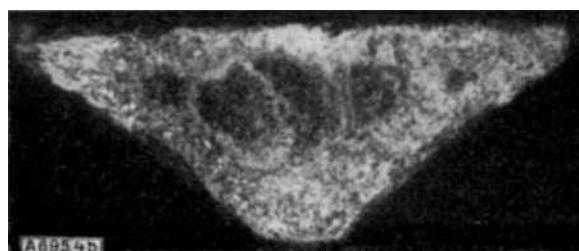


Bild 4b  
Armreif von Reessum. Querschnitt. In der weißen Zinnsäure Einlagerungen von Humus und Eisen. Vergr. ca. 8fach

Probe 9 und 10. Zwei Armreifen: Geborgen aus einem Hügelgrab der mittleren Bronzezeit bei Ahlten, Krs. Burgdorf. Beide Ringe sind von quadratischem Querschnitt und etwa 4 bzw. 5 mm stark. Probe 9 ist fast völlig in Zinnsäure umgewandelt; sie enthält weder Metall noch größere Patina-reste. Sie ist auf dem Querschnitt gleichmäßig schwach grünlich gefärbt, mit Ausnahme einer etwa 1 mm breiten, scharf begrenzten braunschwarzen Zone, die durch ein 1-2 mm breites, gelbweißes Band vom Rande abgesetzt ist.

Die Probe 10 dagegen ist nur etwa zur Hälfte völlig zersetzt, während der restliche Teil durch viel Patina dunkelgrün gefärbt ist und zentral noch Metallreste aufweist, freilich nicht mehr in zusammenhängenden Stücken, sondern in Form von einzelnen

Körnern und drahtförmigen Teilen, die bereits starken Lochfraß aufweisen. In den gelbweißen, völlig zersetzenen Teil des Ringes sind Eisen- und Humus-Verbindungen eingewandert und in scharf begrenzten Bändern oder auch in *Liesegangischen Ringen* ausgeschieden worden, wie auf der bei 10facher Vergrößerung hergestellten Aufnahme (Bild 5) mit aller Deutlichkeit zu erkennen ist.



Bild 5

Ring von Reesum (Ausschnitt). In *Liesegangischen Ringen* und Zonen eingewanderte Humusstoffe und Eisen. Vergr. ca. 10fach

Der Grund für den völlig unterschiedlichen Zersetzunggrad des Ringes dürfte darin zu suchen sein, daß er im Grabe durch eine überlagernde Gefäßscherbe zur Hälfte bedeckt war. Hierdurch wurde die Wasserbewegung beschränkt, so daß der bedeckte Teil wesentlich langsamer korrodierte als der freiliegende Teil.

11.) Reste einer kleinen Dolehklinge: Der Fundort ist nicht bekannt. Wahrscheinlich dürften die Reste aber einem Hügelgrab der Ulzener Gegend entstammen und der Zeit um 1200 v. Chr. angehören. Die Klinge war 2–3 cm breit, in der Mitte 3–4 mm stark, die Reste sind von bräunlicher Farbe und oberflächlich völlig glatt wie das ursprüngliche Metall, so daß sogar parallele Schleifrisse hervortreten.

12.) Blechreste: Sie stammen aus einem Hügelgrab bei Goeckenholz. Es sind einzelne 1–3 cm<sup>2</sup> große und 1 mm dicke unregelmäßige Bruchstücke eines bei der Ausgrabung zerstörten Bronzegerätes unbekannter Form. Sie sind gleichmäßig blau-grün gefärbt und enthalten weder Oxyd noch Metallreste. Zeit 1200 v. Chr.

Das Ergebnis der Untersuchung dieser Proben ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Massen auf 0,7% absinken, während Blei nur in noch geringeren Mengen, wenn überhaupt zu beobachten ist.

Verhältnismäßig hoch sind die Gehalte an Antimon- und Arsenoxyd, die sicher in der 5wertigen Form zugegen sind.

Die relativ hohen Gehalte an Eisen- und Aluminiumoxyd, die bis auf über 4% ansteigen, können nur durch Zufuhr aus den Bodenlösungen erklärt werden. Das Gleiche gilt für die Phosphorsäure, deren Gehalt zwischen 1,0 und 3,5% schwankt.

Sulfat tritt durchweg in geringer Menge auf oder fehlt sogar ganz. Die verhältnismäßig hohen Gehalte in den Proben 4 und 5 sind wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt an Sulfid bedingt gewesen, das beim Lagern zum Sulfat oxydiert ist.

Die besonders ermittelten CO<sub>2</sub>-Gehalte zeigen ebenfalls starke Schwankungen. Sie laufen etwa parallel den Kupferoxyd-Gehalten und bestätigen die Anwesenheit von Kupfercarbonat, durch das die Färbung hervorgerufen wird. Wie eine Umrechnung der Kohlendioxyd-Werte aber ergibt, reichen sie zur vollen Absättigung des Kupfers nicht aus, so daß ein Teil des Kupfers als Hydrat adsorptiv an der Zinnsäure gebunden sein müßte.

Der Gehalt an SiO<sub>2</sub> ist durch feinsten Sand bedingt, der oberflächlich den Proben anhaftet.

Wenig Bedeutung ist dem Glühverlust beizulegen. Die angegebenen Zahlen sind durch Subtraktion der Summe der Werte von CO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> von dem experimentell ermittelten Glühverlust errechnet. Der Hauptteil der flüchtigen Masse ist Wasser, eingeschlossen ist aber auch Humus und die organische Masse der zur Konservierung und Festigung im Museum aufgetragenen Lacke, demzufolge sind die Zahlen unkontrollierbar und für eine weitere Berechnung ungeeignet.

Die für den Humus angegebenen Zahlen geben die wirklich vorhandene Menge nur bedingt wieder, obwohl die Werte untereinander streng vergleichbar sind. Infolge des Lackgehaltes der Proben konnte der Humusgehalt durch Verbrennung selbst dann nicht bestimmt werden, als die Hauptmenge des Lackes durch Lösungsmittel beseitigt war. Daher wurde in den entlackten Proben der Gehalt

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	0,83	0,15	0,25	—	0,11	2,20	2,39	2,16	3,63	4,81	0,32	0,77
CuO	12,59	0,69	4,29	5,92	2,14	2,89	3,08	3,94	5,93	4,28	0,45	14,64
PbO	0,08	—	0,16	0,34	—	0,08	0,07	—	0,04	—	—	0,29
SnO <sub>2</sub>	59,67	77,85	68,71	65,20	69,52	70,27	69,76	67,88	54,56	59,80	76,31	49,37
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	0,79	0,82	0,52	0,52	1,03	1,33	1,20	0,53	0,60	1,34	1,54
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,08	0,75	1,07	Spur	0,80	1,21	1,13	0,08	0,25	0,09	0,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	3,02	1,38	1,92	4,62	0,56	1,41	1,23	0,73	1,65	3,21	1,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,98	0,18	0,20	0,20	0,10	0,25	0,18	1,59	3,87	0,80	0,85
MnO <sub>2</sub>	0,03	Spur	0,02	0,05	0,08	0,03	0,03	0,03	0,05	0,10	0,10	0,01
NiO	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	0,52
CaO	0,02	0,05	0,08	0,04	—	Spur	Spur	0,05	0,08	0,31	—	Spur
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,26	1,86	3,41	3,52	2,14	2,78	3,16	4,07	2,21	1,98	2,31	1,09
SO <sub>3</sub>	0,11	—	0,06	0,14	0,20	Spur	Spur	0,02	Spur	Spur	—	0,05
CO <sub>2</sub>	4,58	0,05	0,08	0,85	—	0,10	0,18	0,23	2,23	1,65	0,53	5,04
Glühverl.	16,32	15,13	19,78	20,25	20,62	19,59	17,48	18,08	28,19	20,92	14,65	24,04
Summe	99,82	99,95	99,17	100,02	100,15	100,43	100,35	100,20	99,85	100,22	100,11	100,01
Humus	0,15	Spur	0,07	0,08	0,10	0,28	0,12	0,18	0,45	0,32	0,36	0,22
NH <sub>4</sub>	Spur	—	Spur	0,03	—	0,03	0,02	0,05	0,05	0,04	—	Spur
H <sub>2</sub> O	16,17	15,10	19,71	19,29	20,32	19,18	17,34	17,90	25,46	20,56	14,29	23,82

Tabelle 1. Prozentische Zusammensetzung der Verwitterungsreste von Bronzen

Der wesentliche Bestandteil der bei der Verwitterung der Zinnbronzen hinterbleibenden Massen ist Zinndioxyd, wahrscheinlich in Form eines Hydrates, dessen Menge auf rund 78% ansteigt.

Der Kupfer-Gehalt schwankt je nach der Vollständigkeit der Zersetzung und kann in den nahezu rein weißen

durch Extraktion mit Lauge und kolorimetrischen Vergleich der entstandenen braunen Lösung gegen eine aus reiner Humussäure hergestellten Vergleichslösung ermittelt.

Die in der Zinnsäure vorhandenen Humusstoffe sind von außen eingewandert. Im Innern der Stücke sind sie orientiert

abgeschieden worden, wie aus den Bildern 1, 4 und 5 einwandfrei zu erkennen ist. Gleichzeitig mit und zwischen dem Humusschicht sich das ebenfalls einwandernde und heute dreiwertige vorliegende Eisen ab. Befeuchtet man nämlich die Bruchfläche einer Probe mit einem Gemisch von stärkerer Salzsäure und Kaliumrhodanid-Lösung, so tritt bevorzugt die Rotfärbung innerhalb der braunen Humusbänder und Zonen auf, während die anderen Stellen kaum gerötet werden.

### B. Proben mit fortschreitendem Zersetzunggrad

Bei günstiger Lagerung eines Stückes kann das Metall so verschieden weit zersetzt sein, daß sich alle Übergänge vom Metall bis zur reinen Zinnsäure vorfinden, die systematische Untersuchung einer solchen Probe daher einen weitgehenden Einblick in den Ablauf des Zersetzungsvorganges bieten muß. Als besonders geeignet erwiesen sich eine Schwertklinge und ein Bronzegefäß.

Die nahezu vollständig, wenn auch in Bruchstücken vorhandene Schwertklinge gehört der mittleren Bronzezeit, also der Zeitspanne um 1000 v. Chr. an. Sie ist vorzüglich erhalten, so daß alle Einzelheiten der äußeren Form, einschließlich feiner Kratzer und Dellen des ursprünglichen Metalles wiedergegeben werden, selbst dort, wo nur Zinnsäure vorhanden ist. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung an den Nieten der Griffschale, die ganz wie am frischen Metall, die einzelnen Schlagmarken und scharfen Kanten zeigen, obwohl sie restlos verwittert sind.

Nach der Klingenspitze zu schreitet die Zersetzung fort. Im mittleren Teil findet sich kein Oxyd und Metall mehr, jedoch ist noch eine einheitliche bläulich-grüne Färbung vorhanden, die durch eine 2–3 mm breite bräunliche Randzone begrenzt ist. Unmittelbar am Rande ist die Braunkärbung besonders ausgeprägt, sie nimmt nach innen zu schnell ab. Nahe der Klingenspitze ist die Masse gelblich-weiß und die braune Färbung der Randzone wird verstärkt und verbreitert.

Zur Untersuchung wurden verwandt: Teile der Klingenspitze, Teile aus dem mittleren Klingabschnitt und vom Griff. Aus letzterem wurde nach sorgfältiger Trennung für sich untersucht der Metallkern, die diesen umgebende Oxyd-Schicht sowie gemeinsam die anschließende Patina- und Zinnsäure-Schicht, da hier eine scharfe Trennung unmöglich war.

Das als Urne verwandte Bronzegefäß entstammt einem Grabe bei Helzendorf, Krs. Syke<sup>5</sup>), 2. bis 3. Jhrd. n. Chr. Auch hier ist der Übergang vom reinen Metall bis zur Zinnsäure vorhanden. Am Boden des Gefäßes ist das 0,6–0,65 mm starke Metallblech unverändert erhalten und nur mit einer dünnen, tief grünen Patinaschicht bedeckt, die leicht abhebbar ist. Nach der Öffnung des Gefäßes hin findet sich eine blau-grüne, sehr feste und glatte Patinamasse, in der Metall- und Oxyd-reste nicht mehr vorhanden sind. Noch weiter zum oberen Rand zu verschwindet die grüne Patina und an ihrer Stelle tritt eine fast weiße, nur schwach grünlich gefärbte aber feste Zinnsäure auf, die die Form des Metalles und die Dicke völlig beibehalten hat.

Untersucht wurden das Metall des Bodenteiles, die Patina und die Zinnsäurezone in zwei Abschnitten.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Schwertklinge							Bronzegefäß				
Metall			Oxyd	Patina	Klingen-Mitte   Spitze		Metall			Patina	Zinnsäure
Cu	%	CuO	72,02	22,55	8,72   5,60		Cu	83,70	CuO	54,84	9,30   0,78
Sn	8,70	SnO <sub>2</sub>	28,53	55,07	68,59   68,15		Sn	11,85	SnO <sub>2</sub>	28,31	56,07   63,20
Sb	0,20	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	1,34	1,46   1,74		Sb	0,53	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	2,35   2,80
As	0,05	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	1,09	0,93   0,91		As	0,14	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,78   0,90
Pb	0,18	PbO	0,01	0,05	0,05   0,05		Pb	2,98	PbO	0,27	0,20   0,01
Fe	0,15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,72	0,91   1,64		Fe	0,96	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	2,42   2,67
Ni	0,24	NiO	0,07	0,15	—   —		NiO	—	—	—   —	
Co	0,10	CoO	0,06	0,09	—   —		100,16	CoO	—	—   —	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,15	0,25   0,52		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	2,24	2,75	
	99,88	MnO <sub>2</sub>	—	—	0,05   0,12		MnO <sub>2</sub>	—	0,09	0,15	
		CaO	—	0,05	0,10   0,09		CaO	0,05	0,10	0,03	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	1,01	1,07   1,05		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,76	2,39	2,69	
		SO <sub>3</sub>	—	—	0,12   0,05		SO <sub>3</sub>	0,10	0,05	0,02	
		SiO <sub>2</sub>	0,02	0,06	0,08   0,05		SiO <sub>2</sub>	0,37	3,17	3,20	
		CO <sub>2</sub>	0,22	2,40	0,64   0,42		CO <sub>2</sub>	6,45	1,58	0,05	
		Glühverl.	—	15,41	17,28   19,83		Glühverl.	6,32	19,31	21,30	
			102,35	100,14	100,20   100,19						
Humus	—	—	0,16	0,15	0,49		Humus	99,83	100,05	100,25	
NH <sub>4</sub>	—	—	0,03	0,06	0,08		NH <sub>4</sub>	Spur	Spur	0,08	
							Cl	—	—	—	
								0,05	0,08	0,03	

Tabelle 2. Untersuchung zweier Bronzen mit fortschreitender Zersetzung

Am wenigsten zersetzt ist der Griffteil der Schwerter. Hier findet sich noch ein, wenn auch etwas oxydierter Kern des ursprünglichen Metalles. Er ist umgeben von einer rötlichen, dann ins schwarze übergehenden Kruste von Kupferoxyden mit wenig eingesprengtem Carbonat. An diese Oxyd-Schicht schließt sich eine nur schmale, blaugrüne Carbonat-Zone, die nach außen zu heller wird und in eine rein weiße Masse übergeht, die am äußeren Rande eine recht schmale, hellbraune humushaltige Zone zeigt (s. Bild 6).



Bild 6

Schematischer Schnitt durch die Schwertklinge von Wölpe.  
Vergr. etwa 2,5fach

Die gegenseitige Verschiebung der einzelnen Bestandteile, das Fortlösen und Einwandern einer Reihe von Stoffen geht aus den angeführten Zahlen einwandfrei hervor. Überraschend scheint zunächst die Zunahme des Arsen- und Antimon-Gehaltes, die in Wirklichkeit nicht eintreten kann, sondern bedingt ist durch das Fortlösen der Hauptmenge des Kupfers. Daher sind die prozentischen Angaben der Zusammensetzung der einzelnen Proben weniger geeignet, um die abgelaufenen Vorgänge zu verfolgen, da sie nicht auf einen unveränderlichen Bezugswert berechnet sind.

Wie später noch gezeigt wird, ändert sich im Laufe der Verwitterung die absolute Zinn-Menge nicht oder nur sehr unwesentlich, obgleich das Metall völlig in wasserhaltige Zinnsäure verwandelt wird. Demnach konnte Zinn als Bezugselement verwandt werden.

<sup>5)</sup> W. D. Asmus, Germania 23, 168 [1939].

Dazu wurden zunächst die dem Material entstammenden und als Oxyde angegebenen Bestandteile auf das Element berechnet. Diese Werte wurden durch den zugehörigen Zinnwert geteilt und mit 100 multipliziert, um nicht zu kleine Zahlen zu erhalten. Bei den in die Patina eingewanderten Stoffen unterblieb die Umrechnung auf das Element, während sonst in gleicher Weise verfahren ist.

Demnach geben die in der Tabelle 3 zusammengestellten Verhältniszahlen an, wieviel Teile Metall bzw. Oxyd, jeweils auf 100 Teile Zinn bezogen, vorhanden sind.

	Schwertklinge					Bronzegefäß			
	Metall	Oxyde	Patina	Mitte	Klingen-Spitze	Metall	Patina	Zinnsäure a	Zinnsäure b
Cu	1037,50	256,05	241,53	12,90	8,33	706,20	196,40	16,81	1,25
Sb	2,30	2,64	2,45	2,14	2,57	4,47	4,46	4,44	4,24
As	0,58	1,22	1,64	1,12	1,11	1,18	1,17	1,15	1,21
Pb	2,07	0,04	0,11	0,008	0,008	25,31	1,12	0,42	0,02
Fe	1,72	0,47	1,16	1,18	2,14	8,10	3,14	3,83	3,75
Ni	2,76	0,24	0,27	0,00	0,00	—	—	—	—
Co	1,14	0,21	0,16	0,00	0,00	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,04	0,35	0,46	0,97	—	0,22	5,07	4,92
MnO <sub>2</sub>	—	0,00	0,00	0,09	0,22	—	—	0,20	0,30
CaO	—	0,00	0,15	0,18	0,17	—	0,22	0,22	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,53	2,33	1,98	1,96	—	3,41	5,41	5,40
SO <sub>3</sub>	—	—	—	0,22	0,09	—	0,45	0,11	0,04
SiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,14	0,15	0,10	—	1,66	7,18	6,43
CO <sub>2</sub>	—	0,98	3,23	1,18	0,78	—	29,40	3,58	0,10
Glühverl.	—	—	37,83	34,04	36,94	—	28,34	43,73	42,79
Humus	—	—	0,37	0,89	0,91	—	—	—	0,16

Tabelle 3. Verhältniszahlen der Metalle bzw. Oxyde, bezogen auf 100 Teile Zinn

Wenn man die Analysenergebnisse so darstellt, sieht man sofort, wie schnell das Kupfer bei der Verwitterung abzuwandern beginnt. Bereits beim Übergang des Metalles in das Oxyd wird eine erhebliche Menge fortgeführt. Die Umwandlung der Oxyde in das Carbonat ist erneut mit einem Kupfer-Verlust verknüpft. Mit fortschreitender Zersetzung der Patina in Zinnsäure nimmt der Kupfer-Gehalt weiter ab, bis schließlich eine geringe Menge hinterbleibt, die aber anscheinend nie vollständig entfernt werden kann, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Genau das Gleiche gilt für Blei, Nickel und Kobalt. Infolge der von vornherein geringen Menge ist das Auswaschen wesentlich schneller beendet, ist jedoch ebenfalls nicht vollständig. Nach spektrographischen Prüfungen verbleiben einige  $1/100-1/1000\%$  in der Zinnsäure. Die Menge an Arsen und Antimon bleibt konstant, es wird also nichts ausgewaschen.

Ein Sonderfall ergibt sich beim Eisen. Seine Menge vermindert sich erheblich bei der Umwandlung des Metalles in das Oxyd-Gemisch, um später wieder anzusteigen. Dieses Verhalten ist klar, sobald bedacht wird, daß das Eisen in Berührung mit dem Metall in zweiwertiger Form vorliegen muß, und so, ähnlich den anderen 2wertigen Metallen, leicht löslich ist und fortgeführt wird. Bei Sauerstoff-Zutritt folgt Oxydation und Abscheidung als Eisen(III)-hydroxyd. Diese tritt bereits in der Patinaschicht ein, so daß hier der Eisen-Gehalt wieder ansteigen muß. Da abgeschiedenes  $Fe(OH)_3$  unter den Bedingungen der Verwitterung nicht beständig ist, bleibt sein Gehalt konstant und kann durch Einwanderung aus dem Boden sogar noch erhöht werden.

Auch die Einwanderung der Stoffe aus dem Boden tritt wesentlich deutlicher hervor, als aus den prozentischen Analysenwerten.

### C. Patina-Untersuchungen

Die Anfänge einer Entkupferung lassen sich in fast allen den Fällen beobachten, wo Bronzen mit einer stärkeren Patinaschicht bedeckt sind, sonst aber im wesentlichen metallisch vorliegen.

Zwischen Patina und intaktem Metall tritt eine dünne, meistens nur einige Zehntel mm starke Oxydschicht auf, die nach dem Metall zu gezackt ist. Wie die mikroskopische Prüfung eines Anschliffes zeigt, besteht sie im wesentlichen aus rotem, oft kristallinem  $Cu_2O$ , in das unregelmäßig schwarzes  $Cu_2O$  und blaugrüne Patina eingesprengt sind.

1.) Bronzebeil von nordischem Typ. Gefunden in der Umgebung von Soltau, Niedersachsen (1500–1100 v. Chr.). Lockere, hellgrüne Patina umgibt in 5–7 mm starker Schicht den unregel-

mäßig und lochartig angefressenen Metallkern. Wie dessen mikroskopische Betrachtung zeigt, ist besonders am Rande reichlich  $Cu_2O$  im Metall gebildet.

2.) Bronzering, unbekannter Herkunft, von elliptischem Querschnitt (5,6 mm). Im Innern befindet sich ein 3–4 mm starker Metallkern, der von einer  $1/2$  mm starken Oxydschicht bedeckt ist. Das Metall zeigt keine Oxyd-Einschlüsse und ist noch biegsam und hämmerbar. Die Patina ist oberflächlich glatt und glänzend. Sie ist sehr fest und springt beim Aufschlagen in größeren, schalenförmigen Stücken ab, wobei die rote Oxydkruste am Metall verbleibt.

3.) Bronzemesser, gefunden in Urbach, Krs. Ilfeld (1000 v. Chr.). Das Metall des recht gut erhaltenen Stückes ist mit einer  $1/2$  mm starken, dunkelgrünen und fest haftenden Patinaschicht bedeckt, die stellenweise warzenförmige Ausblühungen zeigt. Zwischen Patina und Metall liegt eine etwa 0,2–0,3 mm starke rote  $Cu_2O$ -Schicht, die am Metall fest haftet.

4.) Armreif. Aus einem Körpergrab der Bronzezeit aus Vwohlde. Der spiralförmige Armreif von dreieckigem Profil umschließt noch die Unterarmknochen der Bestatteten. Die Patina ist bräunlichgrün und festhaftend und bedeckt in 1–2 mm Stärke den Metallkern, der bereits stark mit  $CuO$  durchsetzt und brüchig ist.

Die Ergebnisse der sich auf das Metall und die Patina erstreckenden Analysen sind in Tabelle 4 (s. S. 206) zusammengestellt.

Wie die Verhältniszahlen Cu/Sn erweisen, kann ein erheblicher Verlust an Kupfer bereits dann eintreten, sobald die Färbung der Patina noch weitgehend unverändert und tief grün ist. In übrigem zeigen sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie bereits bei völlig verwitterten Proben beobachtet wurden, eine Anreicherung an Zinn mit dem Fortschritt der Zersetzung.

Bei einer größeren Zahl von Patinaproben wird auch das Gegenteil, eine erhebliche Anreicherung an Kupfer beobachtet, wie Tabelle 5 zeigt. Die untersuchten Bronzen entstammen Gräbern des gleichen Gebietes, so daß sie unter nahezu gleichen klimatischen Bedingungen in ähnlichen Böden lagen. Die Patina der Proben 6–11 saß recht fest der  $Cu_2O$ -Zone auf und enthielt stark wechselnde Einschlüsse von Sand (bis zu 10–15%), so daß zum Vergleich der Analysenzahlen eine Umrechnung auf „sandfreie Masse“ erforderlich war. Dieser „Sandgehalt“ ist zum

	Metall					Patina			
	1	2	3	4		1	2	3	4
Cu	90,80	87,12	89,58	85,40	CuO	30,35	23,05	38,85	48,70
Sn	7,63	11,82	9,52	10,92	SnO <sub>2</sub>	44,14	55,41	22,25	18,61
Sb	0,45	0,23	0,22	0,21	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,87	1,08	0,48	0,42
As	0,27	0,09	0,12	n. b.	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,47	0,48	0,31	n. b.
Pb	0,47	0,01	0,05	Spur	PbO	0,17	—	Spur	—
Fe	0,17	0,26	0,38	0,87	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41	0,62	0,94	1,85
Ni	0,16	0,48	0,14	Spur	NiO	—	0,03	Spur	—
Co	0,01	0,04	0,02	—	CoO	—	—	—	—
	99,96	100,05	100,03	97,40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,21	0,34	0,59
Cu/Sn	Spur Ag, Zn, Bi 9,41:1				CaO	0,05	0,05	0,07	—
	11,9:1	7,37:1	9,41:1	7,82:1	SiO <sub>2</sub>	0,17	0,22	14,94	6,53
					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Spur	3,67	3,57	1,36
					Cl	0,18	0,10	1,11	—
					SO <sub>3</sub>	0,94	0,14	0,25	0,15
					CO <sub>2</sub>	6,95	5,83	10,53	22,08
					H <sub>2</sub> O	11,90	9,23	6,40	—
					Humus	0,02	Spur	fehlt	0,08
					Summe	100,77	100,13	100,04	100,37
					Cu/Sn	0,70:1	0,43:1	1,77:1	2,65:1

Tabelle 4. Metall und Patina

	Absatzbeil Ricklingen		Beil Leveste		Dolch Klinge Westerwanna		Lanzenspitze Neeze		Schwertklinge Bostelwiebeck		Schwertklinge Bergen	Schwertgriff Bramstedt	Lanzenspitze Westergellersen (Lüneburg)	Lanzenspitze Oldendorf	Lanzenspitze Beverbeck	Armreif unbekannt
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
		%	%	%	%	%	%	%	%	%						
CuO	24,89	39,94	50,84	57,20	63,09	45,76	69,26	73,07	67,85	89,23	75,78	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	57,12	24,09	14,75	6,78	6,20	3,65	4,30	0,78	0,65	0,92	0,42	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,10	0,15	0,05	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	Spur	—	0,37	—	Spur	0,05	—	—	0,15	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71	1,03	0,75	3,86	0,95	1,55	0,10	0,78	0,29	0,96	0,25	—	—	—	—	—
CaO	—	—	1,75	0,11	—	0,34	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,15	2,93	Spur	1,25	1,92	1,77	0,24	0,63	0,18	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—
Cl	Spur	Spur	Spur	0,05	0,15	0,08	Spur	0,02	—	0,28	Spur	—	—	—	—	—
Ni	Spur	—	—	—	—	Spur	—	0,01	0,05	—	0,05	—	—	—	—	—
Glühverlust	14,35	32,52	29,55	32,20	27,14	46,72	24,44	26,08	31,07	7,39	23,07	—	—	—	—	—
Summe	98,07	99,48	98,93	100,19	100,16	100,07	100,00	101,03	99,97	99,41	99,95	—	—	—	—	—
Verhältnis Cu/Sn	0,44:1	1,68:1	3,50:1	8,28:1	10,08:1	12,72:1	16,24:1	94,74:1	98,31:1	98,40:1	183,7:1	—	—	—	—	—

Tabelle 5. Patina-Analysen

Teil auch verantwortlich für die hohen Gehalte an Eisen- und Aluminiumoxyd, die hier gemeinsam gefällt und ausgewogen sind.

Beim Abschaben der Patina war trotz aller Sorgfalt eine Verunreinigung mit Cu<sub>2</sub>O nicht zu vermeiden, die sowohl den Kupfer-Gehalt als auch den Glühverlust fälscht. In den untersuchten Bronzen liegt das Verhältnis Cu/Sn zwischen 8 bis 11:1. In der Patina werden diese Zahlen nur in den Proben 4–6 erreicht, während sie bei 1–3 zu Gunsten des Zinns und in den übrigen Beispielen nach dem Kupfer zu verschoben sind.

Es tritt also nicht immer eine unmittelbare Umwandlung der Bronze in Patina ein. Der Kupferverlust (Proben 1–3) ist durch unvollständige Ausfällung des Kupfers als Carbonat oder – wahrscheinlicher – durch das bereits begonnene Fortlösen des Kupfers aus der zunächst gebildeten Patinaschicht zu erklären. Kupferüberschuss (Proben 7–11) ist durch die Abscheidung des Kupfercarbonates aus Lösungen zu deuten, die in tieferen Metallschichten entstanden, zur Oberfläche wanderten und dort, das eigentliche Metall überlagernd, zur Abscheidung kamen.

Wahrscheinlich entsteht so in allen Fällen zunächst eine Zinn-freie, mindestens aber Zinn-arme Patina, aus der mit

fortschreitender Zersetzung des Metalles Kupfer gelöst wird, was eine Anreicherung an Zinn zur Folge hat, so daß auch die in den Patina-Analysen beobachteten verschiedenen Zinn-Gehalte auf Lösungsvorgängen beruhen und damit zufälliger Art sind.

Damit dürfte erwiesen sein, daß eine Umrechnung einer Patinaanalyse auf die Zusammensetzung des Metalles nicht zu verantworten ist, wie bereits vor 75 Jahren erkannt wurde<sup>6</sup>).

Abgesehen von mechanisch in den oberen Patinaschichten eingelagerten Boden- und Sandteilchen können auch Bestandteile der Bodenlösungen einwandern und gebunden werden. Das gilt für Eisen und Aluminium und für Phosphat- und Chlor-Ionen (s. Tabelle 6).

Besonders kann die Einlagerung von Phosphat in der Patina hervortreten. Die Phosphorsäure entstammt den im Grabe zersetzen organischen Phosphat-haltigen Massen und den Knochen oder den Bronzen unmittelbar auflagern dem und zur Verzierung angebrachtem Knochen, Elfenbein oder Hirschhorn.

Diese starken Phosphat-Anreicherungen finden sich vielfach bevorzugt an den Griffpartien von Waffen und sie

<sup>6)</sup> J. Schuler, Dingl. Polytechn. J. 232, 333 [1879].

	Phosphat-haltig				Chlorid-haltig					
	Spiralarmreif Vorwohlde		Dolch Benefeld	Dolch Wellendorf	Dolch Lüneburg	Schwert- klinge Neetze	Lanze Gielau	Dolch Anderlingen		
	oben	unten	1	2	3	4	5	6	7	8
CuO .....	52,10	51,04	35,91	40,86	35,04	62,34	51,15	80,87		
SnO <sub>2</sub> .....	19,91	14,76	6,09	0,52	3,63	12,09	9,45		9,43	
PbO .....	—	—	—	Spur	—	—	1,79		—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,18	1,72	1,07	2,70	4,75	0,45	2,88	0,71		
CaO .....	Spur	Spur	0,53	5,58	5,97	0,61	—	—		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	1,46	5,86	21,37	22,62	25,85	3,96	1,35	0,16		
SO <sub>3</sub> .....	Spur	Spur	Spur	—	—	—	Spur	—		
Cl .....	Spur	Spur	—	—	0,05	1,65	3,58	3,85		
Glühverl. .....	24,86	27,00	35,03	27,29	24,07	18,88	26,67	5,01		
Summe .....	100,43	100,38	100,00	99,57	99,35	100,00	96,87	100,03		
Verhältnis Cu/Sn	2,64:1	3,49:1	5,98:1	81,56:1	9,79:1	5,23:1	5,49:1	8,69:1		

Tabelle 6. Phosphat- und Chlorid-haltige Patina

\*) Enthält Spuren Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (bis zu 1/10 %).

können für die Bestätigung heute völlig vergangener Bestandteile des Griffes herangezogen werden<sup>7)</sup>.

Dafür, daß auch aus Knochen Phosphorsäure gelöst und von der in einiger Entfernung lagernden Patina gebunden wird, bietet der Spiralarm reif von Vorwohlde ein treffendes Beispiel. Der heute den Armknochen noch umschließende Reif zeigt in dem oberhalb des Knochens liegenden Teil der Patina 1,46% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, während in dem unterhalb liegenden und vor direkter Berührung mit dem Knochen durch eine etwa 2 cm starke Bodenschicht geschützten Teil 5,85% gefunden sind. Sie können nur durch absinkende Bodenlösungen übertragen sein, die aus dem Armknochen Phosphate lösten.

Die Phosphorsäure wird nicht, bzw. nur zum geringen Teil durch Adsorption an Zinnsäure festgelegt, sie wird als basisches Kupferphosphat, als Libethenit Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(OH)<sub>2</sub> in der Patina gebunden, wie röntgenographisch an Phosphat-reichen Patinaproben erwiesen werden konnte<sup>8)</sup>.

Auch Chlorid kann aus der Bodenlösung in die Patina gelangen und als Atacamit, als basisches Chlorid CuCl<sub>2</sub>·3 Cu(OH)<sub>2</sub> festgelegt werden. Die normalerweise aufgenommene Menge ist durchweg gering und nur in Ausnahmefällen finden sich Gehalte von mehr als einigen Prozenten, wie aus Analysen in der Literatur hervorgeht, wo mehr als 15% Cl gefunden sind<sup>2)</sup>. Die Gegenwart von Chlorid bedingt gewisse Sonderheiten in dem Ablauf der Bronzezersetzung, vor allem aber Vorsichtsmaßnahmen bei der Aufbewahrung und der Konservierung von Fundstücken.

#### D. Lösung des Kupfers aus der Patina

Wie aus dem Analysenmaterial hervorgeht, tritt bereits bei der Patinabildung und ihrer weiteren Zersetzung zu reiner Zinnsäure ein fortschreitendes Auswaschen des Kupfers und anderer zweiwertiger Metalle ein, bis schließlich reine wasserhaltige Zinnsäure hinterbleibt, die gegen die im Boden wirksamen Lösungsmittel beständig ist.

Zunächst wollte man für die Fortlösung des Kupfers die bei der Verwesung der Leiche entstehenden Ammoniumsalze oder sogar freies Ammoniak verantwortlich machen<sup>6, 9)</sup>, eine Ansicht, der bald widersprochen wurde<sup>1)</sup> und die unmöglich den Tatsachen entsprechen kann. Die Entkupferung der Patina tritt auch in Brandgräbern auf, in denen eine Ammoniak-Bildung durch Verwesung kaum zu erwarten ist. Weiter ist die Fäulnis ein anaerober Vorgang, bei

dem es auch zur Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefel-Verbindungen kommt, die das Metall oberflächlich in Sulfid überführen, das in den möglichen Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumsalzen unlöslich ist.

Die Löslichkeit des Metalles der Bronze in Ammoniak und Ammoniumcarbonat setzt die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und eine so hohe Konzentration des lösenden Agens voraus, wie sie in den durchlässigen Sanden nicht zu erwarten ist. Freilich enthalten die in ihnen zirkulierenden Lösungen häufig Spuren an Ammonium-Salzen, aber diese sind für die Entkupferung bedeutungslos, wie sich leicht experimentell zeigen läßt.

Die Patinabildung der im Boden lagernden Bronze wird durch die Gegenwart von Sauerstoff und Kohlendioxyd in dem im Boden zirkulierenden Wasser bedingt, eine Erkenntnis, die bereits sehr frühzeitig gewonnen<sup>6, 10)</sup> und heute wohl allgemein anerkannt ist<sup>2)</sup>. Die in den Bodenlösungen vorhandenen Salze können die Patinabildung und ihre Zersetzung beeinflussen, aber ihre Wirkung ist durchweg von untergeordneter Bedeutung. Auch die Fortlösung des Kupfers und der anderen 2wertigen Metalle wird allein durch die freie Kohlensäure im Wasser verursacht und der Fortschritt dieses Vorganges ist nur abhängig von der Konzentration des Kohlendioxyds in der Bodenlösung. Ist sie entsprechend hoch, wie es in humosen und luftdurchlässigen Sandböden der Fall ist, so erfolgt eine schnelle Patinabildung und weitgehende Fortlösung des Kupfers, so daß schließlich reine Zinnsäure als Endprodukt der Bronzezersetzung hinterbleiben kann, während gleichaltrige, in anderen Böden lagernde Bronzen erhalten und nur mit einer dünnen Patinaschicht überzogen sind.

Einen Anhaltspunkt für die in Wässern, also auch in den Bodenlösungen, aus Gebieten mit humosen Sandböden auftretenden Mengen an „aggressiver Kohlensäure“ und ihrer Schwankung auf enger begrenztem Gebiet ergibt Tabelle 7. Eingetragen sind die bei der Untersuchung einer Anzahl von Wasserproben gefundenen Mengen an „aggressiver Kohlensäure“ und der Wasserstoff-Exponent des frisch entnommenen Wassers.

Der Wasserstoff-Exponent aller angeführten Wasserproben — ihre Zahl ließe sich beliebig erweitern — liegt unterhalb von 7 und geht zurück bis zu 4,5. Der Gehalt an „aggressiver Kohlensäure“ wechselt in weiten Grenzen, aber vorhanden ist sie ausnahmslos.

Sowohl Wasserstoff-Exponent wie auch Kohlendioxyd-Gehalt schwanken auf regional eng begrenzten Gebieten

<sup>7)</sup> W. Geilmann, Chemische Unters. an Bronzewaffen Niedersachsens, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Altertumswiss. N. F. 2, Nr. 3 [1937].

<sup>8)</sup> W. Geilmann u. K. Meisel, Nachrichtenbl. Dtsch. Vorgeschichtse 18, 208 [1942].

<sup>9)</sup> A. Kröhnke, Dissertat. Kiel.

<sup>10)</sup> E. von Bibra: Bronzen und Kupferlegierungen der alten u. älteren Völker. Erlangen 1869. L. R. von Fellenberg, Mitt. Naturforschend. Ges. Bern 1865, S. 12.

Probe	CO <sub>2</sub> in mg/l	pH
Münsterlager .....	41,8	4,5
Münsterlager .....	25,0	4,8
Münsterlager .....	38,4	6,0
Loccum .....	36,0	4,6
Celle .....	14,9	6,0
Oebisfelde .....	79,4	6,0
Oebisfelde .....	23,0	7,0
Neustadt .....	34,1	6,3
Nordhafen Hannover ..	96,0	6,0
Brink Hannover .....	58,5	6,3
Poggenhagen .....	55,2	5,8
Walsrode .....	25,8	6,4
Bergen .....	4,4	6,0
Lutterloh .....	8,8	6,0

Tabelle 7  
„Aggressive“ Kohlensäure und pH-Werte einiger Heidewässer

oft erheblich und sind zudem vielfach im gleichen Gebiet jahreszeitlich verschieden, der tiefere Grund für die unterschiedliche Zersetzung der aus dem gleichen Fundgebiet gehobenen Bronzen.

Versuche über die Löslichkeit des basischen Kupfercarbonates, also der Patina, in Kohlendioxyl-haltigem Wasser sind häufiger beschrieben. Für die Beurteilung der im Boden zu erwartenden Vorgänge geeignet erschienen die Versuchsergebnisse von E. E. Free<sup>11</sup>). Sie zeigen, daß die Löslichkeit von der Konzentration der freien Kohlensäure im Wasser abhängig ist (Tabelle 8) und daß sie durch geringe Neutralsalz-Gehalte wie an Natriumchlorid, Natriumsulfat oder Calciumsulfat nicht beeinflußt wird. Erst Gehalte von mehr als 2 g/l, die im Boden nicht zu erwarten sind, erhöhen die Löslichkeit merklich.

Freie CO <sub>2</sub> mg	gelöstes Cu mg/l	Freie CO <sub>2</sub> mg/l	gelöstes Cu mg/l
0	1,5	743	25,7
157	8,3	859	28,0
277	13,7	961	31,0
348	17,0	1158	33,7

Tabelle 8  
Löslichkeit von Patina in CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser

Dagegen bedingt die Gegenwart geringer Konzentrationen von Calciumbicarbonat eine erhebliche Erniedrigung der gelösten Kupfermengen, wie die in der Tabelle 9 aufgeführten Zahlen dar tun.

Freie CO <sub>2</sub> 1200 mg/l			
CaCO <sub>3</sub> mg/l	gelöstes Cu mg/l	CaCO <sub>3</sub> mg/l	gelöstes Cu mg/l
0	35	100	7
10	25	1125	1,4

Tabelle 9  
Beeinflussung der gelösten Cu-Menge durch Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In humosen Sanden mit ihrem geringen Kalk-Gehalt macht sich diese hemmende Wirkung auf die Zersetzung der Patina nicht bemerkbar, im Gegensatz zum kalkhaltigen Boden, wo die Bodenlösungen mehr oder weniger reich an Calciumbicarbonat sein dürfen.

Ein weiterer Faktor für die Entfernung des Kupfers aus der Patina ist Schwefelwasserstoff, der gelegentlich durch Fäulnisvorgänge in den an organischen Stoffen reichen Böden entsteht und der zur Sulfidbildung in der Patina führt. Bei späterem Zutritt von Sauerstoff wird durch

<sup>11</sup>) E. E. Free, The Solubility of precipitated Basic Copper-Carbonate in Solutions of Carbon Dioxide. J. Amer. chem. Soc. 30, 1366 [1908].

Oxydation wasserlösliches Sulfat gebildet. So kann Kupfer fortgelöst werden, während oxydiertes Zinnsulfid durch sofortige Hydrolyse wieder abgeschieden wird.

Derartige Vorgänge sind in den stark humosen Böden möglich und im wesentlichen durch das Auftreten stagnierender Wässer infolge Ansteigen des Grundwasserstandes nach Regenperioden verursacht.

Experimentell läßt sich dieses Fortlösen des Kupfers an einem Gemisch von Zinnsäure und basischem Kupfercarbonat<sup>12</sup>) leicht erweisen.

Schüttelt man dieses mit Schwefelwasserstoff-Wasser, so tritt unter Sulfid-Bildung sofort Schwarzfärbung ein. Wird anschließend Luft durch die Lösung geblasen, so erscheint die ursprüngliche bläulich-grüne Färbung des Gemisches wieder und in der Lösung ist reichlich Kupfer, aber kein Zinn nachweisbar. Nach mehrfacher Wiederholung des Vorganges tritt eine erhebliche Anreicherung der Zinnsäure in der hinterbliebenen Masse ein, deren Färbung wesentlich heller geworden ist.

An der Anreicherung der Zinnsäure können auch die in den Bodenlösungen auftretenden Salze der dreiwertigen Elemente Eisen und Aluminium beteiligt sein. Treffen diese auf Patina, so wird Kupfercarbonat gelöst und das Äquivalent an Eisen- bzw. Aluminiumhydroxyd ausgefällt, so daß gleichzeitig mit der Zunahme des Zinn-Gehaltes in der Patina die des Eisens bzw. Aluminiums verknüpft ist, wie aus den angeführten Analysen einwandfrei hervorgeht.

Schüttelt man das vorstehend erwähnte Gemisch von Kupfercarbonat und Zinnsäure mit einer verd. Lösung von Eisenammoniumsulfat oder Kalium-aluminiumsulfat, so sind in wenigen Minuten Eisen- und Aluminiumhydroxyd gefällt und die entspr. Mengen an Kupfer in die Lösung übergetreten, die sich aber als frei von Zinn erweist. Diese Umsetzung tritt auch mit Lösungen von 1 mg und weniger pro 1 l Wasser ein und ist in wenigen Minuten beendet.

Andere neutrale Metallsalzlösungen, wie die von Blei-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Calcium- und Magnesium-Salzen zeigen weder eine lösende Wirkung auf Kupfercarbonat, noch werden sie durch die künstliche Patina ausgefällt, selbst dann nicht, wenn sie in so hohen Konzentrationen verwendet werden, wie sie in der Natur niemals auftreten können.

Diese Erscheinung ist auf Grund der unterschiedlichen Wasserstoffionen-Konzentration zu erwarten, bei denen eine Fällung als Hydroxyd bzw. Carbonat bei den verschiedenen Metallsalzen eintritt, sie ist auch leicht experimentell zu bestätigen.

Besonders betont sei, daß durch Einwirkung von Eisen(III)-salzen auf Bronze selbst Kupfer unter gleichzeitiger Bildung von zweiwertigem Eisen in Lösung geht. So konnten durch 15 min langes Schütteln von 1 g Bronzespänen mit einer Lösung von Eisenammoniumsulfat (entspr. 15 mg Eisen) rund 20 mg Kupfer in Lösung gebracht werden, während Zinn nicht nachweisbar gelöst wurde. Die Menge des gelösten Kupfers steigt mit der Konzentration der Eisen(III)-salz-Lösung; sie ist aber auch bei Gehalten von 1 mg/l merklich, vor allem bei gleichzeitigem Luftzutritt.

## E. Festlegung der aus Bronze bzw. Patina gelösten Metalle

Die aus Bronze und Patina gelösten Metalle werden im Boden festgelegt, wie durch Analyse der das Fundstück in einigen Zentimeter Stärke umgebenden Schichten festgestellt werden kann. Das Ergebnis einiger Bodenuntersuchungen zeigt Tabelle 10.

<sup>12</sup>) Für die Lösungsversuche wurden jeweils 0,5 g eines Gemisches von basischem Kupfercarbonat und Zinnsäure verwendet, das durch Fällung einer auf 2 l verd. Auflösung von 9 g Kupfer und 1 g Zinn in wenig Königswasser mit der hinreichenden Menge an Natriumcarbonat bereitet und Chlorid-frei gewaschen war.

	in mg pro 10 g			
	Bookholt	Gockenholz		Vorwohlde
		I	II	
CuO ....	144,0	300,0	257,0	422,0
PbO ....	0,9	0,5	0,5	—
NiO ....	0,1	0,3	0,3	1,2
SnO <sub>2</sub> ....	0,1	0,8	0,3	—
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ....	Spur	Spur	Spur	Spur
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ....	Spur	Spur	Spur	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	22,4	51,7	58,3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	20,6	24,4	46,3	
MnO ....	0,8	1,3	1,0	
CaO ....	2,2	5,6	5,3	
MgO ....	2,4	2,2	2,2	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ....	5,8	96,4	90,2	
SO <sub>3</sub> ....	0,5	3,8	3,8	
Cl ....	0,5	1,0	0,8	
Humus ..	250,0	175,0	175,0	

Tabelle 10. Metallgehalt in Bodenproben

Alle Proben sind humose Sande. Die Probe Bookholt umgab das nordische Absatzbeil (s. Seite 201). Der Boden von Gockenholz umschloß die Blechreste (s. Seite 203) und die Probe von Vorwohlde lag zwischen dem oberen Teil des Spiralreifens (s. Seite 205) und den Armknochen.

Bei den ersten drei Proben besteht die Möglichkeit, daß trotz aller Vorsicht Spuren der bei der Verwitterung gebildeten Zinksäure mechanisch in den Boden gelangt sind.

Die Metalle wurden in der üblichen Weise in den durch 3-4 maliges Abrauchen mit Königswasser aufgeschlossenen Bodenproben bestimmt, während Chlorid und Humus in besonderen Einwaagen erfaßt wurden. Es zeigt sich, daß die aus Bronze und Patina gelösten Metalle sich im Boden finden, während Zinn, Antimon und Arsen nur in untergeordneter Menge bzw. überhaupt nicht auftreten.

Die übrigen Zahlen geben einen Anhalt für die Menge anderer, leichter löslicher Bodenbestandteile, die in die hinterbleibende Zinksäure einwandern können (vgl. Tab. 1).

In welcher Form die Metalle im Boden festgelegt sind, steht offen. Wahrscheinlich darf neben der Bildung schwerlöslicher Salze auch eine Adsorption an Humus bzw. andere Bodenmineralien angenommen werden.

Daß Humus und Tonböden aus verdünnten Metallsalzlösungen das Metall durch Adsorption oder Basenaustausch binden, ist bekannt. Daß auch humose Heidesandböden zu einer starken Aufnahme von Metallsalzen befähigt sind, zeigt Tabelle 11.

Angewandt mg Cu/100 ml H <sub>2</sub> O	Sandboden I gebunden mg Cu pro 10 g	Sandboden II gebunden mg Cu pro 10 g
1,184	1,184	1,184
2,36	2,24	2,36
5,96	5,45	5,84
11,84	8,89	10,21
23,68	11,74	17,76
29,60	11,84	17,83
35,40	11,80	18,00

Tabelle 11. Bindung von Kupfer durch Sandböden

Man adsorbierte an jeweils 10 g des lufttrocknen Bodens, der mit 100 ml Kupfersulfat-Lösung vom angegebenen Cu-Gehalt 2 h geschüttelt wurde. Das adsorbierte Kupfer ergab sich aus dem in Lösung verbliebenen Rest. Kleine Kupfer-Mengen werden nahezu restlos aufgenommen. Bei größeren Mengen ist die Aufnahmefähigkeit begrenzt und zwar ist sie bei Boden I etwas geringer als bei II.

Die hier gefundenen Werte liegen wesentlich tiefer als die der beiden anderen Proben (Tab. 10), so daß neben der schneller verlaufenden Adsorption eine langsam eintretende chemische Bindung des Kupfers wahrscheinlich ist.

Chemische Bindung der aus der Bronze abwandernden Metallsalze ist durch die in Gräbern vorhandenen Knochenreste oder die aus ihnen gelösten Phosphate möglich. Gelegentlich findet man Knochenreste, die erhebliche Mengen Kupfer aufgenommen und teilweise als Libethenit<sup>8)</sup> gebunden haben (s. Tabelle 12).

Probe	mg Oxyd auf 10 g Probe berechnet			
	CuO	PbO	NiO	ZnO
1. Leichenbrand	122,0	1,1	—	8,0
2. Leichenbrand	255,5	20,3	—	—
3. Knochenrest .	3916,0	Spur	0,53	—
4. Knochenrest .	255,0	Spur	Spur	—
5. Rez. Knochen	427,0	—	—	—

Tabelle 12. Metallgehalt von Knochenresten

1.) Leichenbrand aus einem Eimer von Hannover. Das als Urne verwandte Gefäß entstammt dem 2.-3. Jahrhundert n. Chr. und besteht aus zinkhaltiger Bronze. Die Knochenreste sind, soweit sie unmittelbar mit dem Metall in Berührung standen, schwach bräunlich-grün gefärbt.

2.) Leichenbrand aus der Bronze-Urne von Helzendorf (s. Seite 204). An der Metallwand entnommen, wo die Umwandlung in Zinksäure bereits sehr weit fortgeschritten war. Der Knochenrest ist braun-grün verfärbt.

3.) Knochenrest aus dem Spiralarmband von Vorwohlde. Der in der Spirale liegende Armknochen ist bräunlich-grün gefärbt. Die obere Hälfte zeigt eine wesentlich stärkere Verfärbung als die untere, infolge der absinkenden Bodenlösungen. Das eingewanderte Kupfer, hat mit dem Phosphat in reichlichem Maße Libethenit gebildet, dessen Röntgendiagramm an manchen Stellen fast rein hervortritt.

4.) Knochenrest aus einem Körpergrabe der Bronzezeit, unmittelbar neben einem Bronzedolch gelegen.

5. Rezenter Knochen. Er ist oberflächlich braun-grün verfärbt und fand sich in etwa 2-3 cm Abstand unterhalb eines als Blitzableiter-Elektrode in 50 cm Tiefe verlegten, 3 cm breiten Kupferbandes. Das Kupferband (99,85 % Cu) lag rund 32 Jahre im Boden und war bereits stark patiniert.

Selbst bei hohen Kupfer-Aufnahmen ist Arsen, Antimon und Zinn nicht, oder nur in geringsten Spuren vorhanden.

Dies darf nicht so erklärt werden, daß diese Elemente durch Knochen nicht ausgefällt werden, sondern daß Lösungen dieser Elemente überhaupt nicht auftreten. Sie bleiben praktisch vollständig bei der Zersetzung der Bronze zurück, denn Lösungen von Zinn- und Antimonsalzen werden beim Schütteln mit Knochenasche oder dem Pulver alter Knochen, schnell und vollständig gefällt.

Kupfer-Salze können auch in organischen Stoffen festgelegt werden, wie in dem in den Tüllen von Speerspitzen abgebrochenen Schaftholz oder in Geweben, die Bronzestücke unmittelbar anliegen. Die aufgenommenen Metallmengen können recht groß sein, wie die Untersuchung des in der Tülle einer Lanzenspitze (mittlere Bronzezeit) vorhandenen Restes aus Eschenholz ergab.

In 10 g des bräunlich-grün verfärbten Holzes waren vorhanden: 2,904 mg CuO; 0,15 mg PbO und 0,62 mg NiO, während Antimon und Zinn fehlten. In einem Holzstück aus einer römischen Bronze (2.-3. Jahrh. n. Chr.) fanden sich, berechnet auf 10 g 285 mg CuO und 30,0 mg ZnO sowie Spuren von PbO und NiO.

Beide Hölzer waren soweit erhalten, wie die Kupfersalzkonzentration genügt hatte, eine Entwicklung von Bakterien oder Pilzen zu unterdrücken. Die mikroskopische Untersuchung läßt alle Einzelheiten des Baues der Holzart erkennen, so daß die einwandfreie Bestimmung des verwandten Holzes möglich ist.

#### F. Der Ablauf der Zersetzung von Bronzen ohne Mitwirkung von Chlorid

Die analytischen Untersuchungen, ergänzt durch das Ergebnis der mikroskopischen Prüfung geeigneter Anschlüsse von Bronzen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung, ermöglichen bindende Aussagen über den Ab-

lauf der Zerstörung des Metall im Boden, die im wesentlichen bedingt ist durch die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und  $\text{CO}_2$  im Bodenwasser<sup>2</sup>).

Die Korrosion beginnt zunächst gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche und beginnt mit einer dünnen Schicht von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . In Rissen, Poren oder Gußlöchern wird das Metall bevorzugt zersetzt, wie der Längsschnitt eines Beiles der frühen Bronzeperiode zeigt. Hier ist vor allem der mittlere Teil um einige Gußblasen zersetzt, während im dünnen Teil der Klinge das Metall noch unverändert und nur von einer dünnen Patinaschicht überzogen ist.

Das Eindringen von Sauerstoff und die Umwandlung des Metall in  $\text{Cu}_2\text{O}$  erfolgt längs der Korngrenzen der Gefügebestandteile (vgl. Bild 7 und Bild 8).

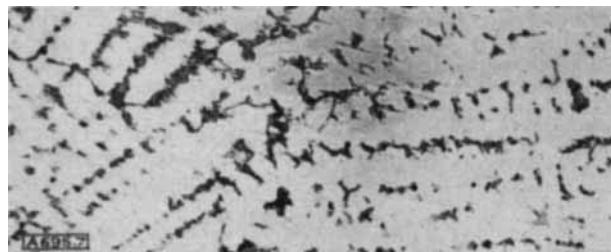


Bild 7

Beginnende Oxydation einer Bronze. Orientiert gebildetes  $\text{SnO}_2$ . Vergr. ca. 60fach

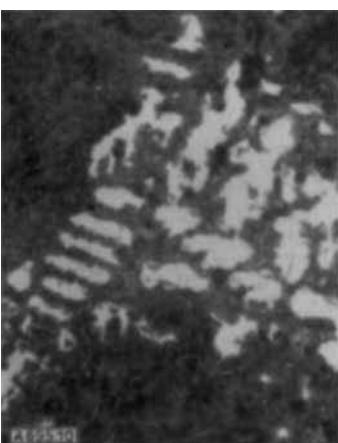


Bild 10

Metallreste im Oxydgemisch. Auftreten von Carbonat. Vergr. ca. 60fach

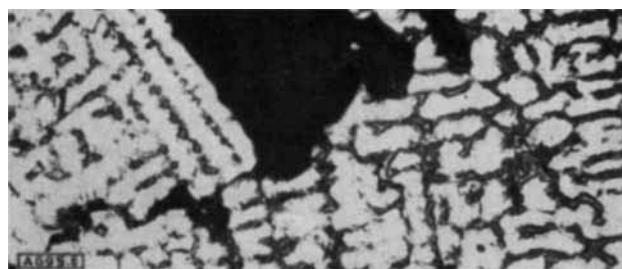


Bild 8

Beginnende Oxydation einer Bronze. Fortschritt in der Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; das tiefschwarze Feld ist bereits  $\text{CuO}$ . Vergr. ca. 60fach

Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird dann zum  $\text{CuO}$  oxydiert, das sich in Form schwarzer Schichten zwischen dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  ablagert und dieses völlig verdrängt (Bild 9). Bei fortschreitender Oxydation verschwindet das Metall mehr und mehr,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  sind hauptsächlich vorhanden und zwischen diesen

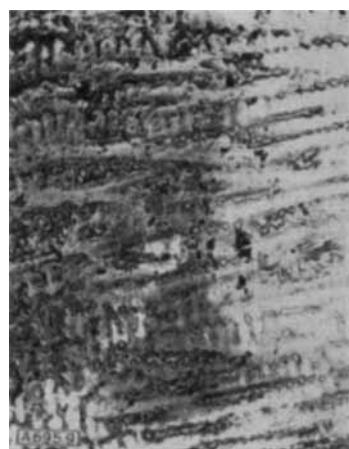


Bild 9

Fortschritt der Oxydation einer Bronze. Neben orientiert eingelagertem  $\text{CuO}_2$  tritt reichlich Bildung von schwarzem  $\text{CuO}$  ein (linke Hälfte der Bilder). Vergr. ca. 40fach

liegen einzelne Metallreste (Bild 10). Eine Abscheidung von Carbonat, leicht an seiner grünen Farbe erkennbar, ist innerhalb der Oxydmasse nicht vorhanden. Ebensowenig ist auch das Auftreten von Zinnoxyden sichtbar.

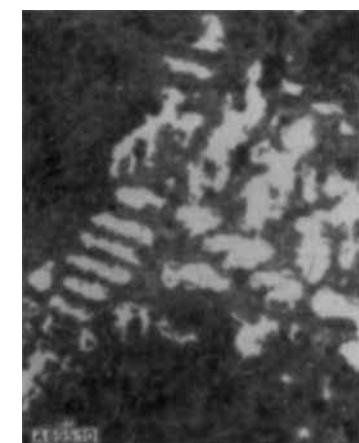


Bild 11

Abdruck der Spongiosa einer Hirschstange in der Patina. Seitl. Beleuchtung, Vergr. ca. 10fach

Diese Umwandlung von Metall in Oxyd ist mit einem Kupfer-Verlust verbunden, wie aus dem aus den Analysenzahlen zu errechnenden Verhältnis von Cu/Sn einwandfrei hervorgeht. Das in der Oxydationszone gelöste Cu erscheint zunächst in der Patina, die auf der Oberfläche zur Abscheidung kommt und wesentlich reicher an Kupfer im Vergleich zum Zinn ist. Bei der weiteren Zersetzung wird durch das zutretende Kohlendioxyd-haltige Wasser das Kupfer fortgelöst, so daß schließlich eine nahezu reine Zinnsäure hinterbleibt, die aus der Bodenlösung eine Reihe von Verbindungen aufnehmen kann.

Die vorstehenden Ausführungen werden durch die Analysen vollauf bestätigt (s. Tabelle 13). Die Untersuchung des Bronzebeiles zeigt, wie sich die Metallgehalte beim Übergang zum Oxyd verschieben und die Zinnsäure sich in der Patina anreichert.



Bild 11

Abdruck der Spongiosa einer Hirschstange in der Patina. Seitl. Beleuchtung, Vergr. ca. 10fach

Beim Griffzungenschwert tritt ebenfalls die Abwanderung der Metalle bei der Oxyd-Bildung hervor, aber hier werden sie in der Patina als Phosphate festgelegt, in den dem Metall aufliegenden Griffschalen aus Hirschhorn oder Knochen, deren Gegenwart in diesem Falle durch die mikroskopische Struktur der Patinaschicht belegt werden konnte<sup>5</sup>) (Bild 11) und für die außerdem der restliche Kalk-Gehalt spricht.

Das Maß der Verwitterung einer Bronze im Boden ist bedingt durch das Verhältnis von Sauerstoff und „aggressiver“ Kohlensäure im Bodenwasser.

Fehlt es an Sauerstoff, so ist die Zersetzung selbst bei Anwesenheit von viel Kohlendioxyd gering. So sind Bron-

	Bronzebeil				Griffzungenschwert				
	Metall	Oxyd	Patina		Metall	Oxyd	Patina*)		
Cu	99,81	CuO	88,05	53,83	Cu	88,66	CuO	68,00	30,68
Sn	7,91	SnO <sub>2</sub>	10,20	30,20	Sn	10,41	SnO <sub>2</sub>	15,20	1,43
Sb	0,44	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,54	1,60	Sb	0,12	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	Spur
As	0,15	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,51	As	Spur	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Spur	—
Pb	—	PbO	—	—	Pb	0,11	PbO	0,17	0,10
Fe	Spur	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	1,28***)	Fe	Spur	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	7,35***)
Ni	0,34	NiO	0,05	0,00	Ni	0,27	NiO	0,15	0,05
Co	Spur	CoO	—	—	Co	Spur	CoO	Spur	—
Ag	0,05	Ag <sub>2</sub> O	0,03	—	Ag	—	Ag <sub>2</sub> O	—	—
Mn	—	MnO <sub>2</sub>	0,01	0,08	Mn	—	MnO <sub>2</sub>	—	0,13
	99,70	CO <sub>2</sub>	0,45	5,53	99,57	CO <sub>2</sub>	0,23	4,30	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,83		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	10,75	
		Cl	—	Spur		Cl	0,05	0,15	
		SO <sub>4</sub>	—	0,04		SO <sub>4</sub>	Spur	0,10	
		H <sub>2</sub> O	0,34	6,10		H <sub>2</sub> O	15,65*)	42,00**)	
		Humus	—	0,08		Humus	—	0,05	
		CaO	—	—		CaO	—	3,00	
			99,94	100,08			100,00	100,00	
Cu/Sn	11,5:1		8,8:1	1,8:1		8,51:1		4,54:1	21,71:1

Tabelle 13. Veränderung der Zusammensetzung beim Übergang vom Metall in die Patina

\*) Berechnet auf sandfreie Substanz. \*\*) Differenz. Hierin Wasser und Konservierungsmittel. \*\*\*\*) Stark Al-haltig.

zen, die im Moor oder der Schlammsschicht von Gewässern lagerten, trotz des oft hohen Kohlendioxyd-Gehaltes kaum korrodiert. Unter einer sehr dünnen braunen Patinaschicht, der „Moorpatina“, liegt das völlig intakte Metall.

Ist im Wasser reichlich Sauerstoff, aber nur wenig CO<sub>2</sub> gelöst, so kann unter einer festhaftenden, verhältnismäßig dünnen Carbonatpatina das Metall weitgehend, oft völlig oxydiert sein, wie aus Anschliffbildern hervorgeht.

Völlige Zersetzung ist nur zu erwarten, sobald die Bodenlösung hinreichend Sauerstoff und aggressive Kohlensäure führt und eine genügende Wasserzirkulation möglich ist.

Die Erklärung für die in verschiedenen Böden und die an verschiedenen Stellen des gleichen Bodentyps auftretenden Unterschiede in der Patina-Bildung und im Fortschritt der Zersetzung, dürfte in den vorstehend aufgeführten Ursachen zu suchen sein. Eingegangen am 2. November 1954 [A 695]

## Zuschriften

### Isolierung einer niedermolekularen, durch Influenza-Virus spaltbaren Substanz aus Milch

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und Dr. R. BROSSMER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung  
Heidelberg, Institut für Chemie

Dialysiert man (nach Entrahmung) Kuhmilch, Frauenmilch, Frauencolostrum, Colostrum der Kuh, des Schafes, der Ziege oder des Schweines, so findet man in der Außenlösung eine Ehrlich-, Bial- und Anilin-hydrogenphthalat-positive Substanz vom R<sub>Lactose</sub>-Wert 0,46 (Pyridin: Essigester: Eisessig: Wasser = 5:5:1:3). Es gelang von dieser gegen verd. Säuren und verd. Alkalien überaus empfindlichen Substanz unter besonders schonenden Bedingungen über 10 g in chromatographisch einheitlicher Form aus Kuhcolostrum zu gewinnen. Es handelt sich um eine N-haltige einbasische Säure (Gef.: C 42,91; H 6,07; N 2,30; CH<sub>3</sub>CO 11,99; (C)CH<sub>3</sub> 4,19; Äquivalentgew. nach Willstätter-Schulz 705), die frei von S und P ist. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 20° (Wasser).

Oxydation mit CrO<sub>3</sub> und Destillation liefert 2,0 Mole krist. Natriumacetat. Von den beiden Acetyl-Gruppen haftet die eine an N, die andere an O (IR-Spektrum). Durch n/50 Natronlauge bzw. Bariumhydroxyd wird schon in der Kälte die Mono-(N)-acetyl-Verbindung (Gef. C 43,25; H 6,54; N 2,3; (C)CH<sub>3</sub> 3,04; CH<sub>3</sub>CO 7,32; Äquivalentgew. 588) erhalten. Kalte n/100 Salzsäure, auch schon die „Eigenacidität“ konzentrierter wässriger Lösungen, spaltet in 1 Mol Lactose (Fp 198–199 °C; Gef. C 40,05; H 6,75 für das Monohydrat), 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Lactaminsäure (Gef. C 42,27; H 6,07; N 4,25; CH<sub>3</sub>CO 14,47), die in farblosen feinen Prismen vom Fp 178–179 °C (Zers.) kristallisiert. Die Leichtigkeit der Säurehydrolyse erinnert an das Verhalten von Furanosiden.

Die von uns aus Mucoproteinen des Kuhcolostrums erhaltenen Methoxy-Verbindung der Lactaminsäure<sup>1)</sup> hat sich als leicht verseifbarer Methylester erwiesen. Ihr in farblosen feinen Prismen kristallisierendes Verseifungsprodukt vom Fp 178–179 °C (Zers.) stimmt auch im R<sub>f</sub>-Wert, IR-Spektrum und den Debye-Scherrer-Linien mit der aus der niedermolekularen Substanz der

Milch erhaltenen N-haltigen Spaltssäure (Bild 1) überein; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = -31° bis -32° (Wasser), R<sub>Lactose</sub> = 0,75. Die von uns isolierte niedermolekulare Ehrlich-positive Substanz der Milch ist somit

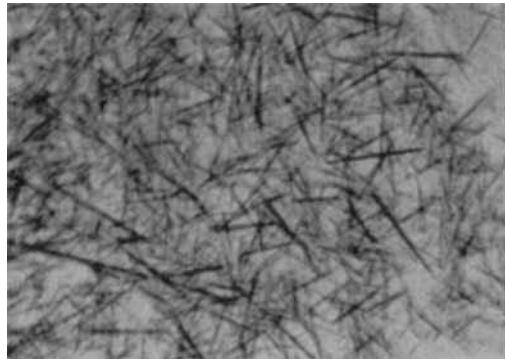


Bild 1  
Lactaminsäure aus O-Acetyl-lactaminsäure-lactose (2× vergr.)

O-Acetyl-lactamsäure-lactose. Auf ihre Beziehungen zu den von G. Blix<sup>2)</sup> entdeckten Sialinsäuren, der N-Acetyl-neuraminsäure von E. Klenk<sup>3)</sup> und zur Neuramin-lactose von R. E. Trucco und R. Caputto<sup>4)</sup> wird in der im Druck befindlichen ausführlichen Mitteilung eingegangen.

Die Abspaltbarkeit von Ehrlich-positiven prosthetischen Gruppen aus hochmolekularen Mucoproteinen bzw. Mucopolysacchariden durch Influenza-Virus ist bekannt<sup>5, 6)</sup>. Wie wir ge-

<sup>2)</sup> Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 240, 43 [1936]; G. Blix, L. Svennerholm u. I. Werner, Acta chem. Scand. 6, 358 [1952]; G. Blix, E. Lindberg, L. Odin u. I. Werner, Nature [London] 175, 340 [1955].

<sup>3)</sup> Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 268, 50 [1941]; E. Klenk u. H. Faillard, ebenda 298, 230 [1954].

<sup>4)</sup> J. biol. Chemistry 206, 901 [1954].

<sup>5)</sup> A. Gottschalk, Nature [London] 167, 845 [1951].

<sup>6)</sup> E. Klenk, H. Faillard u. H. Lempfried, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 301, 235 [1955].