

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

74. JAHRGANG
NR. 12 · SEITE 397–442
21. JUNI 1962

Dieses Heft und seine Beiträge sind

GEORG WITTIG

zum 65. Geburtstag am 16. Juni 1962 gewidmet

Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei [*]

von PROF. DR. ULRICH HOFMANN

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet

Die schwarz- und rotfigurigen Vasen waren in der klassischen Zeit ein wichtiger Exportartikel Griechenlands und insbesondere Athens zum Ausgleich für den Getreideimport. Das Pigment des Rot war stets Fe_2O_3 , das des Schwarz Fe_3O_4 . Für die Gefäße wurde ein sorgfältig ausgewählter eisenhaltiger Ton verwendet, der sich auf einer einfachen Drehscheibe von Hand formen ließ. Der gebrannte Scherben gab im Normalfall das Rot der Vasen. Für die Schwarzmalerei und für die gelegentlich angewendete Rotmalerei (Intentional Red) wurde ein Schlicker aus feinst geschlämmtem Ton aufgemalt. Gebrannt wurde zwischen 800 und 900 °C erst oxydierend, dann reduzierend und zuletzt noch einmal oxydierend. Aus den Reproduktionen von Adam Winter ist zu schließen, daß für die Schwarzmalerei ein illitischer Ton verwendet wurde, dessen Gehalt an K_2O die Malschicht beim reduzierenden Brand dicht sintern ließ, während für die Rotmalerei ein K_2O -armer kaolinitischer Ton diente, der bei der Reduktion porös blieb und wie der Scherben bei der Reoxydation wieder oxydiert wurde. Für die Terra sigillata der Römer wurde die gesamte Oberfläche der Gefäße mit einem Tonschlicker überzogen, der bei höherer Brenntemperatur oxydierend dicht gebrannt wurde, so daß die Gefäße brauchbare Eßgeschirre gaben.

Wirtschaftliche Bedeutung der griechischen Vasen

Als ich noch das humanistische Gymnasium besuchte, habe ich mich gewundert, warum die meisten Schlachten des dritten peloponnesischen Krieges, in dem Sparta Athen schließlich auf die Knie zwang, am Hellespont ausgefochten wurden (Abb. 1).

Bei Abydos gewannen die Athener 411 v. Chr. die Seeschlacht. Bei Kyzikos siegte 410 v. Chr. der großartige Alkibiades für Athen. Aber 405 vernichtete Lysander von Sparta die letzte athenische Flotte bei Aigospotamoi. Im Jahr darauf kapitulierte Athen. Warum?

Athen war durch seine gewaltigen Mauern auf der Landseite geschützt und mit seinem Hafen Piräus verbunden. Die Spartaner konnten wohl Attika verwüsten, aber niemals die Stadt Athen stürmen. Sie konnten auch die

starke athenische Schlachtflotte mit der Rückendeckung am Piräus nicht schlagen. Warum griffen sie aber oben am Hellespont an? Heute steht es in den Schulbüchern. Die große Stadt Athen war auf die Getreidezufuhr aus Südrussland angewiesen, aus der Ukraine und aus dem Kuban. Wenn es Lysander gelang, den Hellespont zu sperren, sperrte er die Getreidezufuhr nach Athen, und Athen mußte kapitulieren oder verhungern.

Vor dem Hellespont liegt Troja. Als Schliemann Troja ausgrub, erlebte er die Überraschung, daß nicht ein Troja existiert hatte, sondern viele Trojas. Vielleicht sind es neun gewesen. Troja wurde seit 2500 v. Chr. immer wieder zerstört und immer wieder aufgebaut. Warum? Auch die Griechen der damaligen Zeit trieben bereits

[*] Nach Vorträgen vor der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Köln am 2. Oktober 1961 und vor der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am 13. Januar 1962.

Handel mit den Ländern am Pontos. Die Argonautensage ist ja ein deutliches Beispiel dafür. Auch die Sage von Iphigenie weist darauf hin [1]. Auch zu der Zeit bezogen die Griechen schon Korn aus den Ländern des Pontos. Die ihnen damals zur Verfügung stehenden Handelsschiffe waren noch zu schwach mit Rudern armiert, um mit Sicherheit gegen die starke Strömung den Hellespont nach Nordosten zu durchfahren. Die Waren



Abb. 1. Hellas und der Pontos

mußten daher vor dem Hellespont umgeschlagen werden. Am Umschlagsort entstand immer wieder eine Stadt. Die Stadt wurde von den Umschlagsgebühren reich und mächtig und erhöhte ihren Anteil am Umschlag immer mehr, bis die Achäer sich schließlich überlegten, daß ein Krieg billiger wäre. So kam es auch zu dem von Homer in der Ilias besungenen Kampf um Troja. Er traf vielleicht das VII. Troja in den Jahren um 1200 v. Chr. Aber damals wie heute brauchten die Achäer einen populären Kriegsgrund und sie fanden ihn in *Helena*!

Mantel hinter die Schultern gegliitten und *Menelaos* sieht ihre Schönheit und vergibt ihr.

Das rotfigurige Vasenbild stammt von dem Kleophrades-Maler aus der Zeit der Perserkriege um 480 v. Chr. Um die Schönheit der Malerei zu würdigen, braucht man nur den Unterschied in dem starren Gesichtsausdruck des hölzernen Standbildes der Pallas und dem lebendigen, flehenden Gesichtsausdruck der *Helena* zu beachten.

Nun aber zurück zur Geschichte. Womit bezahlten die Athener die Korneinfuhren aus dem Pontos? Sie bezahlten mit Öl und Wein, mit Erzeugnissen des Handwerks, insbesondere aber mit ihren Vasen. Viele der schönsten attischen Vasen sind in Südrußland gefunden worden. Man kann sich denken, daß für eine solche Vase ein Skythenfürst nicht nur das ganze Schiff von etwa 200 Tonnen mit Korn füllte, sondern auch noch den Bestand an Ruderern ergänzte. Denn auch Sklaven waren ein wichtiger Exportartikel der Länder am Pontos.

Zu der Zeit der Perserkriege und des *Perikles* fand der Handel am Pontos allerdings nicht mehr unmittelbar zwischen dem Schiffsherrn und dem Skythenfürsten statt, sondern er lief über die Kaufleute der griechischen Städte, die als „Kolonien“ an den Ufern des Pontos entstanden waren. Ihre Existenz und ihre große Zahl bezeugen wieder, wie stark der Handelsverkehr durch den Hellespont damals war.

Zur Erläuterung seien hier einige wirtschaftliche Angaben eingefügt [3]:

In der Blütezeit Athens, in der klassischen Zeit, vor Beginn des Peloponnesischen Krieges um 431 v. Chr. hatte Attika etwa 315000 Bewohner. Davon waren 175000 freie Bürger, 110000 Sklaven und 30000 Metöken, Metöken waren orts-



Abb. 2. „Menelaos und Helena“. Rotfigurige Hydria des Kleophrades-Malers, Attika um 480 v. Chr., Neapel

Die Abb. 2 zeigt *Helena* [2], nachdem die Stadt Troja von den Achäern erstürmt worden war. *Helena* hat sich zum Palladion, dem hölzernen Standbild der Pallas Athene geflüchtet und umklammert es. *Menelaos* dringt mit gezücktem Schwert herein. Aber *Helena* ist der

[1] Vgl. dazu F. Grillparzer „Das goldene Vliess“ und G. Hauptmann „Atridentetralogie“.

[2] Leider muß der Autor hier gestehen, daß zwar die offizielle Beschriftung des Vasenbildes „Menelaos und Helena“ heißt, daß aber wahrscheinlich die Helena Kassandra und der Atrid Ajax der Lokrer, der Sohn des Oileus, sind.

ansässige freie Fremde, die keine politischen Rechte besaßen. Die Stadt Athen zählte etwa 100000 Einwohner. Nach Kriegsbeginn dürfte sich diese Zahl durch die flüchtende Landbevölkerung verdoppelt haben.

Zur Beurteilung der wirtschaftlichen Situation der damaligen Zeit ist es interessant, daß das steuerpflichtige Vermögen der Athener zu Beginn des Peloponnesischen Krieges 428 v. Chr.

[3] Die meisten Angaben stammen aus dem Buch von Rostovtzeff: Wirtschaftsgeschichte der Hellenistischen Welt. Deutsche Buch-Gesellschaft Darmstadt 1955, Bd. I, und aus Busolt in: Handbuch der klassischen Altertumswissenschaften. Verlag C. H. Beck, München 1926, Bd. IV/1, 1.

7000 bis 10000 Talente betrug. Bei Umrechnung nach dem Goldkurs [*] entspricht dies heute 70 bis 100 Millionen DM. Richtiger wäre die Umrechnung nach dem damaligen und heutigen Weizenpreis, denn Weizen wurde bevorzugt eingeführt. 100 kg Weizen kosteten 390 v. Chr. in Athen 7,7 Drachmen, heute auf der Mannheimer Produktenbörse 47,5 DM. Danach entsprechen die 7000 bis 10000 Talente heute 260 bis 370 Millionen DM.

Die Steuern wurden von Jahr zu Jahr je nach dem Bedarf der Polis festgelegt. Als ein Beispiel ist das Steueraufkommen Athens für die Zeit des *Demetrios von Phaleron* 310 v. Chr. bekannt. Es war ungewöhnlich hoch und betrug 1200 Talente im Jahr, entsprechend 12,5 Millionen DM nach dem Goldkurs oder 43 Millionen DM nach dem Weizenpreis. 431 v. Chr. war die Besteuerung niedriger. Das Aufkommen betrug nur etwa 500 Talente im Jahr. Dazu kamen erhebliche Einnahmen aus den Silbergruben bei Laurion und bis zum Peloponnesischen Krieg die Tributzahlungen der verbündeten Städte, die rund 450 Talente im Jahr betragen.

Die Nahrung des Athener in der klassischen Zeit bestand aus Brot, Bohnen, Öl und Fischen. Eingesalzene und getrocknete Fische wurden von weither, zum erheblichen Teil wieder aus den Ländern am Pontos, eingeführt. Fleisch war ein Luxus. Die Zeit der Rindskeulen und Schweinsbraten der homerischen Gastmäher war lange vorbei.

Man rechnete mit einem Verzehr von 0,8–1,5 kg Mehl pro Kopf und Tag. Das ergibt für Attika einen Jahresbedarf von 100000 bis 165000 t an Getreide, der zum größten Teil eingeführt werden mußte. Denn die Landwirtschaft Attikas hatte sich insbesondere auf die Erzeugung von Wein und Öl eingestellt, die wie schon erwähnt zum Teil exportiert wurden. Rechnet man mit einer Einfuhr von 100000 t Weizen im Jahr, so entspricht dem ein Gegenwert von 13 Millionen DM nach dem Goldkurs. Dazu kam die Einfuhr von Fischen, Eisen, Flachs, Fellen, Hanf und Sklaven, alles zum erheblichen Teil aus dem Pontos. Der Wert des gesamten Imports Attikas läßt sich somit auf mindestens 20 Millionen DM im Jahr nach dem Goldkurs oder mindestens 70 Millionen DM pro Jahr nach dem Weizenpreis schätzen.

Einen weiteren Anhaltspunkt für den Umfang des Außenhandels geben die bekannten Zolleinnahmen von Rhodos, das im 2. Jahrhundert v. Chr. der Rivale Athens wurde. Diese lagen bei 1 Million Drachmen im Jahr, entsprechend 1,7 Millionen DM nach dem Goldkurs oder 6 Millionen nach dem Weizenpreis. Sie ergeben also eine vernünftige Relation.

Der Umfang des Außenhandels Attikas dürfte also das Doppelte bis Vierfache des Steueraufkommens betragen haben.

Zum Vergleich sei angemerkt, daß die Steuereinnahmen der Bundesrepublik (ohne Länder und Gemeinden) von April bis Dezember 1960 28,3 Milliarden DM betragen. Die Ausfuhr der Bundesrepublik erreichte im gesamten Jahr 1960 einen Wert von 47,9 Milliarden DM, die Einfuhr betrug 42,6 Milliarden DM [**], also nicht viel mehr als die Steuereinnahmen.

Für den Überseetransport stand eine leistungsfähige Handelsflotte bereit. Man schätzt, daß sie sicher viele Hunderte, vielleicht fast tausend Schiffe betrug.

Die Kosten für die Einfuhren mußten durch die Ausfuhr gedeckt werden. Dafür standen neben Öl, Wein und Handwerkserzeugnissen insbesondere die Vasen zur Verfügung. Die Preise der Vasen sind nicht bekannt. Soweit es die schwarz- und rotfigurigen Vasen betraf, handelt es sich um Kunstwerke, die Phantasiepreise erzielen konnten. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die Vasen für Athen mehr als die Hälfte der Exporterlöse brachten.

[*] 1 Attisches Talent = 6000 Drachmen = 26,2 kg Silber. Damaliger Umrechnungskurs Gold : Silber = 11,5 : 1; heutiger Goldpreis 1 g = 4,5 DM.

[**] Nach: Der Fischer-Weltalmanach 1962. Fischer-Bücherei, Frankfurt/M.

Die attische Keramik beherrschte damals den Markt in Übersee. Der Umfang der keramischen Betriebe in Athen zeigt sich darin, daß sie einen ganzen Stadtteil in Anspruch nahmen, der danach Keramaikos genannt wurde. Die Produktionsstätten waren noch echte Handwerksbetriebe. Erst nach dem Peloponnesischen Krieg entwickelte sich eine Industrie in kapitalistischer Art, die in größerem Umfang Sklaven beschäftigte. Aber auch dann war die Sklavenarbeit vielfach teurer und in der Qualität schlechter als die des freien Arbeiters (siehe *Rostovtzeff* [3].) Daß die Sklavenarbeit in der klassischen Zeit Athens keine große Rolle spielte, zeigt die geringe Zahl der Sklaven. Sie waren überwiegend als Diener im Haushalt tätig.

Die individuelle Ausführung jeder schwarz- oder rotfigurigen Vase zeigt, daß es sich nicht um Produkte einer Manufaktur handelt, sondern um Einzelanfertigungen von Meistern des Handwerks.

Die Technik der griechischen Töpfer und Vasenmaler

Die Vasen der Griechen zählen zu den Töpferwaren. Der Scherben ist porös und hat eine geringe Festigkeit. Das Farbpigment des Rot in der Bemalung ist Fe_2O_3 (z. B. das Terrakott-Rot der rotfigurigen Schale auf der Farbtafel). Das Farbpigment des Schwarz ist Fe_3O_4 . Beide stammen aus dem für die Vase und ihre Malerei verwendeten eisenhaltigen Ton. Das manchmal (vgl. das Segel der Exekias-Schale auf der Farbtafel) aufgelegte Weiß ist weißbrennender Kaolin. Für das Purpurrot gelegentlicher Verzierungen wurde Terra di Siena verwendet, also wieder Fe_2O_3 , jedoch von anderem Farbton. Die Hauptfarben sind aber das Terrakott-Rot und das samtene Schwarz.

In den letzten Jahren hat der Heidelberger Archäologe *Roland Hampe* [4] besonders erfolgreich die Technik der griechischen Töpfer erforscht. Er suchte die Töpfer auf Kreta und Cypern auf, die heute noch mit der gleichen Technik die keramischen Vorratsgefäß, die Pithoi, herstellen wie ihre Vorfahren vor 2500 Jahren.

Die ersten grundlegenden Forschungen über die Technik der Vasenmaler verdanken wir *Th. Schumann* [5] und *A. J. Rijken* [6]. Weitere wertvolle Beiträge stammen von *Oberlies* und *Köppen* [7] und von amerikanischen Forschern [8]. Ein ganz besonderes Verdienst erwarb sich der Mainzer Bildhauer *Adam Winter* [9] um die Aufklärung der Zusammenhänge. Mit *Hampe* hat er in Griechenland die Tone gesucht, welche die alten Griechen verwendet haben können. Unter anderem fanden

[4] *R. Hampe*: Bei Töpfern und Töpferinnen in Kreta, Messenien und Cypern. Verlag R. Habelt, Bonn, 1962.

[5] *Th. Schumann*, Ber. dtsch. keram. Ges. 23, 408 (1942).

[6] *A. J. Rijken* u. *J. Ch. L. Favejee*, Chem. Weekbl. 38, 262 (1941); *A. J. Rijken*: Actes Congrès Ceram. Internat. 1948. Niederlande S. 268.

[7] *F. Oberlies* u. *N. Köppen*, Ber. dtsch. keram. Ges. 30, 102 (1953); 31, 287 (1954); 39, 19 (1962).

[8] *M. Farnsworth* u. *H. Wisely*, Amer. J. Archaeol. 62, 165 (1958); *J. V. Noble*, ibid. 64, 307 (1960).

[9] *Adam Winter*: Technische Beiträge zur Archäologie. Römisches-Germanisches Zentralmuseum, Mainz 1959.

die Forscher in Attika eine Lagerstätte bei Dionysos, die schon die Athener in der klassischen Zeit ausgebeutet hatten. Dann suchte und fand *Winter* gleichwertige Tone in Deutschland. Mit diesen Tonen arbeitete er als erfahrener Keramiker die Formgebung und die Malerei der Griechen unter Bedingungen nach, die im Bereich ihrer Möglichkeiten lagen. Dabei hat *Winter* mit dem Blick des Künstlers, seine Farben genau auf die Farben der alten Vasen abgestimmt.

Unsere eigenen von *Hampe* und *Winter* angeregten Arbeiten erstreckten sich auf die Untersuchung der von *Winter* empirisch ausgewählten Tone und Malschlicker und auf die elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von antiken Vasen und Scherben, sowie von Reproduktionen *Winters*. Bis jetzt haben wir 12 Tone und ihre Malschlicker sowie 40 Vasen und Scherben untersucht. Wir bringen davon hier eine Auswahl typischer Beispiele.

Die unmittelbare Untersuchung antiker Vasen und Scherben ist natürlich unerlässlich. Die Malschicht ist aber nur 20–40 μ dick. Es ist daher schwierig, sie zu untersuchen, ohne die Substanz des Scherbens mit zu erfassen. Weiter liegen Malschicht und Scherben im gebrannten Zustand vor und geben nur wenig Auskunft über den verwendeten Ton. Man darf auch nicht vergessen, was für eine Vergangenheit diese Vasen und Scherben haben. Ohne Schutz in der Erde gelagert, waren sie der Verwitterung ausgesetzt, so daß eine früher dichte Malschicht porös werden konnte, manchmal sogar abblätterte. Andererseits können die Vasen und Scherben einer Feuerbrunst zum Opfer gefallen sein, die bei den hohen Temperaturen eines brennenden Hauses oder einer brennenden Stadt nachträgliche Veränderungen der Struktur der Malschicht hervorrief. So war es eine unersetzliche Hilfe, daß uns die Reproduktionen *Winters* zugänglich waren, die wir im fertiggebrannten Zustand untersuchen konnten, bei denen wir aber auch die Tone und Malschlicker im ungebrannten Zustand zur Verfügung hatten.

Aus unseren und den früheren Untersuchungen ergibt sich für die Herstellung der Vasen und ihrer Malerei das folgende Bild:

Die Töpfer auf Kreta kennen und finden heute noch aus uralter Erfahrung die Lagerstätten des sehr plastischen und standfesten Tons, der es erst ermöglicht, die oft über mannshohen Gefäße mit einfachen Werkzeugen zu formen. Heute wie damals wird der aus der Lagerstätte gestochene Ton an der Luft getrocknet, zerkleinert, gefeuchtet, mit Füßen getreten und zuletzt mit der Hand gewalkt, bis die Masse genügend homogen ist. Dann zieht der Töpfer auf einer primitiven Drehscheibe das Gefäß mit der Hand hoch. Henkel werden soweit erforderlich dem feuchten Gefäß angarniert. Einfache Vorratsgefäß, wie die Pithoi und wie wir sie z. B. auch aus Pompeji kennen, erhalten keine Bemalung, sie werden nach der Formgebung an der Luft getrocknet und dann gebrannt.

Das Verfahren zur Herstellung der bemalten Vasen war raffinierter.

Der *erste Schritt* war nicht nur die sorgfältige Auswahl des Tons, sondern dazu kam seine *Schlämmung*. Abb. 3, die von *Winter* stammt, zeigt dies im Schema. Der grobe Bodensatz wurde weggeworfen. Das darüber sich ablagernde dichtere Sediment konnte als *Arbeitston* für die Vase verwendet werden, falls nicht, wie bei den Pithoi, ungeschlämmerter Ton benutzt wurde. Erst der feinste

oben schwebende Teil der Suspension lieferte den Malschlicker für die Bemalung. Der Malschlicker konnte auch das einzige Produkt der Schlämmung sein.

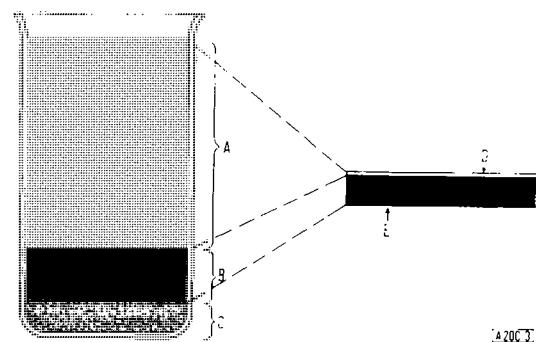


Abb. 3. Aufschlüsselung einer Schlämmung (nach A. Winter)

A = Malschlicker
B = Arbeitston
C = Bodensatz, unbrauchbar
D = Malschicht
E - Scherben

Um Schlämmen zu können, mußten die griechischen Töpfer den Ton peptisieren. Sie hatten dazu sowohl die Pottasche als Asche des Holzes zur Verfügung, als auch die Soda als Asche des aus dem Meer stammenden Tangs. Die peptisierende Wirkung des Kalium- oder Natriumcarbonats beruht auf einem Ionenaustausch [10]. Die Tone enthalten auf der Lagerstätte als austauschfähige Kationen meistens Calcium- und daneben Magnesium-Ionen. Diese zweiwertigen Kationen bewirken, daß der Ton beim Aufschütteln mit Wasser flockt. In dem geflockten, oft sehr voluminösen Sediment halten sie die Kristallplättchen der Tonminerale und die Körner des Quarzes in einer einem Kartenhaus ähnlichen Gerüststruktur zusammen und verhindern eine Trennung der feinen Anteile von den groben (Abb. 4 rechts). Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat tauschen die Calcium- und Magnesium-Ionen gegen Kalium- und Natrium-Ionen ein, weil die Erdalkali-Ionen schwerlösliche

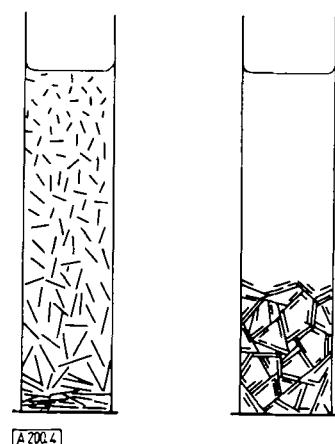


Abb. 4. Sedimentation und Flockung einer Tonsuspension. Links Sedimentationstrennung durch Alkali-Ionen, rechts Flockung durch Erdalkali-Ionen. Die Striche sollen die Plättchen der Tonminerale darstellen. Körnige Minerale wie Quarz sind in der Zeichnung nicht berücksichtigt.

[10] U. Hofmann, Kolloid-Z. 169, 58 (1960); III. Internationaler Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe. Universitätsdruckerei, Mainz 1960, Bd. II, S. 658; K. Fröhlauf, W. Burck u. U. Hofmann, Kolloid-Z. 180, 150 (1962).

Carbonate bilden. Die Alkali-Ionen bilden eine diffuse Ionenwolke um die Kristalle der Tonminerale, die diese voneinander und auch vom Quarz trennt. Jetzt sedimentieren nach dem Aufschütteln in Wasser die Quarzteilchen und die Tonmineralplättchen nach ihrem Gewicht und nach ihrer Feinheit entsprechend dem *Stockesschen Gesetz* (Abb. 4 links).

Die Griechen peptisierten aber noch raffinierter, indem sie Gerbstoffe zusetzen. Gerbstoffe sind bekanntlich Derivate der Gallussäure. Die Gallussäure ist über ihre Carboxylgruppe mit weiteren Molekülen Gallussäure oder mit Glucose verestert, z. B. im chinesischen Tannin.

Armin Weiss [11] hat die zuerst von Rosenheim hergestellten Esterkomplexe der Kieselsäure mit o-Diphenolen, wie Brenzcatechin, eingehend untersucht. In ihnen hat das Silicium die ungewöhnliche Koordinationszahl 6 gegenüber dem Sauerstoff (Abb. 5). Während die sonst

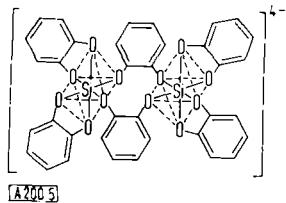


Abb. 5. Konstitution der Esterkomplexe von Kieselsäure mit o-Diphenolen (nach Armin Weiss)

bekannten Ester der Kieselsäure in Wasser hydrolysierten, sind die o-Diphenol-Esterkomplexe in wässriger Lösung beständig. Brenzcatechin wird so glatt an die Kieselsäure gebunden, daß man mit Brenzcatechin bei $pH \approx 8,2$ sogar Quarz auflösen kann. Analoge Esterkomplexe bilden auch die Gallussäure mit ihren orthoständigen Hydroxylgruppen und die Gerbstoffe.

Bei der Peptisation durch Gerbstoffe geht der Vorgang nicht so weit, daß die Silicate oder der Quarz des Tons aufgelöst werden. Wahrscheinlich werden die Hydroxylgruppen der Gallussäure durch Wasserstoffbrücken an die Sauerstoffatome oder durch Esterbindung an die OH-Gruppen in der Oberfläche der Tonminerale und des Quarzes gebunden (Abb. 6).

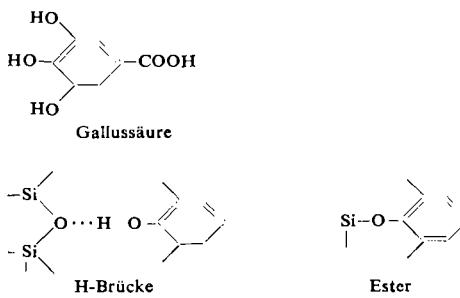


Abb. 6. Peptisation durch Gerbstoff

Da die Gerbstoffmoleküle wasserlöslich sind, ziehen sie die Tonmineralplättchen und die Quarzteilchen in das Wasser hinein. Das bedeutet eine Verstärkung der Peptisation.

[11] A. Rosenheim, B. Raibmann u. G. Schendel, Z. anorg. allg. Chem. 196, 160 (1941); Armin Weiss, G. Reiff u. Alarich Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 311, 151 (1961).

Der zweite Schritt bestand zunächst im Formen des Gefäßes wie wir es bereits beschrieben haben. Dann wurde das Gefäß getrocknet, bis es „lederhart“ war, wie es der Keramiker nennt. Darauf wurde die Oberfläche poliert. Nur auf eine glatte, polierte Oberfläche konnte man die Malschicht so auftragen, daß diese nach dem Brand ihren schönen samartigen Glanz bekam. Der Mal-schlicker für die schwarze Malerei wurde verhältnismäßig dünn aufgetragen, denn die schwarze Malschicht hat nach dem Brand eine Dicke von nur $20\text{--}40\text{ }\mu$. Das normale Terrakott-Rot der roten Malerei gab der unbemalte „Scherben“ des Gefäßes. Gelegentlich wurde auch der unbemalte Scherben mit einer ganz dünnen Lasur aus einem verdünnten Malschlicker überzogen.

Der dritte und interessanteste Schritt war das Brennen. Abb. 7 zeigt, wieder in einer Skizze von Winter, einen Ofen, wie ihn die griechischen Töpfer benutztten. Man muß sich den Ofen nicht zu klein vorstellen. Die Höhe konnte 3 Meter betragen. Unten lag die Feuerbüchse, die mit Holz befeuert wurde, darüber die Tenne, durch welche die Flammen und die heißen Flammengase schlüpfen, und darüber der Brennraum. In diesem wurden die Vasen dicht gepackt, wie es auch heute noch in einem keramischen Ofen geschieht. Durch ein Schau-loch konnte der Töpfer von außen den Brand verfolgen.

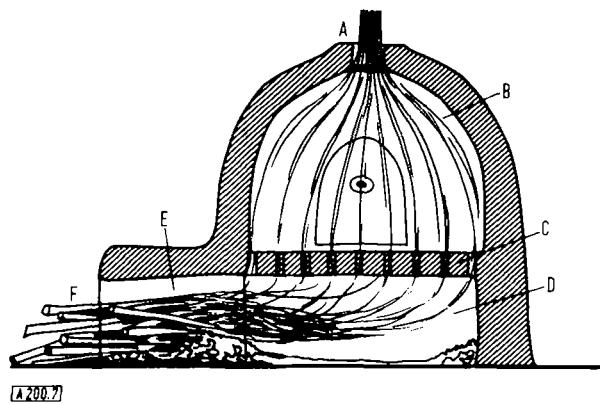


Abb. 7. Antiker Töpferofen (nach A. Winter)

- A = Abzug
- B = Brennraum mit Einsatztür
- C = Lochtinne
- D = Feuerkeller oder Hölle
- E = Schürhals
- F = Schüröffnung

Gebrannt wurde zwischen 800 und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diesen Temperaturbereich vermag das geübte Auge noch an der Farbe zu erkennen.

Der Brand verlief in drei Stufen. Zuerst wurde bei etwa $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxydierend, d. h. mit einem Überschuß an Luft, gebrannt. Danach war die gesamte Oberfläche, der Scherben und die Malschicht rot. Darauf verstopfte der Töpfer die Luftzufuhr durch kienreiche Hölzer und verschloß, wenn nötig, auch den Abzug. Jetzt wurde 5 bis 10 min bei etwa $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduzierend gebrannt. Die Verbrennung lieferte Kohlenoxyd, welches das Eisenoxyd im Scherben und in der Malschicht zu Fe_3O_4 reduzierte. Nach diesem reduzierenden Brand war die ganze Oberfläche der Vase schwarz. Dann öffnete der Töpfer die Luftzufuhr und den Abzug und brannte noch einmal bei

steigender Temperatur bis 860 °C oder höher oxydierend. In diesem Stadium der „Reoxydation“ wurde schwarz, was schwarz werden sollte und rot, was rot werden sollte.

Wie war dies möglich? Die Abb. 8 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Abdrücke [*] der Oberfläche des antiken Rot und des antiken Schwarz. Sie zeigt, daß die Oberfläche des Terrakott-Rot, also des



Abb. 8. Oberflächenabdruck von Attischem Terrakott-Rot (oben) und Schwarz (unten). Vergrößerung: 15000-fach. (Arch.-Nr. 1120/61, 1148/61).

Scherbens, eventuell mit einer dünnen Lasur, rauh ist, sie blieb beim Brand porös. Durch die Poren konnte bei der Reoxydation der Sauerstoff eindringen und das schwarze Fe_3O_4 wieder zum roten Fe_2O_3 oxydieren. Die Oberfläche der Schwarzschicht ist feinkörnig, sie ist dichter gesintert. Die Schwarzschicht widerstand daher der Reoxydation.

Daß die Lasur sich reoxydierte, liegt daran, daß sie sehr viel dünner aufgetragen war als die Schwarzschicht. Gelegentlich zeigt auch das Schwarz am Rande, wo der Malschlicker sehr dünn war, bereits wieder die rote Farbe, ist also reoxydiert worden.

Warum sinterte die Schwarzschicht dicht, während der Scherben porös blieb?

Zunächst steht als Ursache zur Debatte, daß der Ton für den Scherben größer und magerer war, für den Malschlicker feiner. Die feinere Beschaffenheit kann die Sinterung begünstigen. Aber genügt diese Erklärung?

Die Farbtafel zeigt die Dionysos-Schale des *Exekias* aus der Zeit des Tyrannen *Peisistratos* um 530 v. Chr. Das leuchtende Korallenrot dieser Schale bringt hier nicht der Scherben. Es ist vielmehr aufgemalt, wie das Schwarz.

[*] Abdrucke mit Triafol-Folie, 30° mit WO_3 , 90° mit C bedampft.

Man nennt dieses Rot „Intentional Red“. Es ist etwa ebenso dick aufgemalt wie die Schwarzschicht. Auch das rote Pigment des Intentional Red ist Fe_2O_3 .

Es gelang *Winter*, das Intentional Red zu rekonstruieren. Die Farbtafel zeigt eine Schale, die *Winter* nach dem Vorbild einer attischen Trinkschale hergestellt hat, und die mit Schwarz und Intentional Red bemalt ist. Der Farnton des Intentional Red ist bei *Winter* der gleiche wie beim antiken Vorbild, nur daß dort das Intentional Red zum Teil abgeblättert ist.

Für das Schwarz nahm *Winter* eine Mischung der Malschlicker aus den Tonen von Eisenberg und Wirbelau. Für das Intentional Red den Malschlicker aus dem Ton von Dehrn (Tabelle 1). Der Abdruck zeigt im Elektronenmikroskop (Abb. 9), daß zwar das Schwarz von *Winter* dicht gesintert war, daß aber nicht nur der terrakottrote Scherben am Fuß der Schale, sondern auch das Intentional Red von *Winter* porös geblieben waren. Das Intentional Red wurde also wie der Scherben bei der Reoxydation oxydiert.

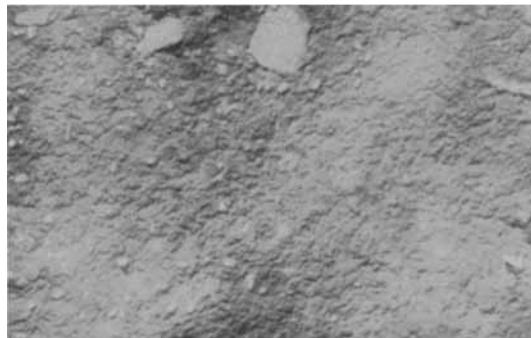
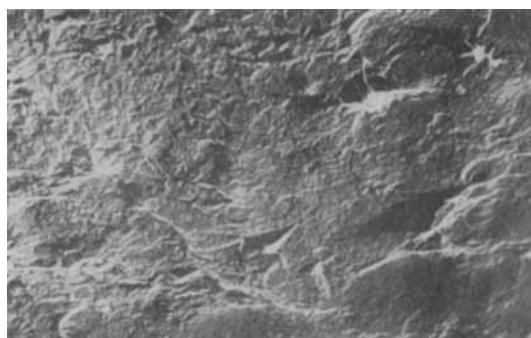


Abb. 9. Oberflächenabdruck von Reproduktionen *Winters*. Terrakott-Rot (oben), Schwarz (Mitte), Intentional Red (unten). Vergrößerung: 15000-fach. (Arch.-Nr. 1272/61, 1543/61, 1551/61).

Tabelle 1 zeigt, daß der Malschlicker von Eisenberg nicht feiner geschlämmt war als der Malschlicker von Dehrn für das Intentional Red. Der Malschlicker aus



Dionysos-Schale des Exekias, um 530 v. Chr., München.
Schwarzfigurige Malerei und Intentional-Red-Malerei
Das auf die Schwarzmalerei aufgemalte Weiß des Segels ist zum größeren Teil abgeblättert.



Attische Trinkschale, 500 v. Chr., Berlin,
mit teilweise abgeblätterter
Intentional-Red-Malerei.



Reproduktion der attischen Trinkschale
(Berlin) von A. Winter.
Die Henkel der Schale
sind weggelassen worden.



Römische Terra sigillata-Gefäße, Trier.



Rotfigurige Schale, um 470 v. Chr., München.

Wirbelau war sogar größer. Daß der Schwarzmal schlicker beim reduzierenden Brand bereits dicht sinterte, liegt also nicht an einer größeren Feinheit.

schied von fast 100 °C liegt daran, daß die Tone eisenhaltig sind. Das Eisen(II)-Ion wirkt durch die Bildung von Eisen(II)-silicaten als Flußmittel, während Fe_2O_3

Malschlicker	Tonmineral	K ₂ O-Gehalt	Korngröße, Äquivalentdurchmesser	Farbe n. d. Brand 820–840 °C reduz., 860 °C reoxydiert	Farbe entspricht dem
Wirbelau	Illit	5,9 %	<0,8 μ	schwarz	attischen Schwarz
Eisenberg	vorwiegend Illit	4,4 %	<0,5 μ	schwarz	
Dehrn	weitaus vorwiegend Kaolinit	0,8 %	<0,5 μ	rot	Intentional Red

Tabelle 1. Malschlicker für Schwarz und Intentional Red

Der Eisengehalt der drei Malschlicker lag zwischen 9,5 und 10,5 % Fe_2O_3 ; außer den Tonmineralen und Eisenoxiden enthielten die Malschlicker nur wenige Prozente Quarz.

Kaolinit	$Al_2(OH)_4 Si_2O_5$
Glimmerartige Tonminerale bzw. Illit	$\sim K^{+0,7} \cdot \{ (Al_2, Mg_3) (OH)_2 [Si_{3,3} Al_{0,7} O_{10}] \}^{-0,7}$

Tabelle 2. Formel der Tonminerale Kaolinit und Illit

Die Erklärung gibt vielmehr der Mineralbestand der Tone. Die Malschlicker von Eisenberg und Wirbelau enthalten vorzugsweise das Tonmineral Illit. Der Ton von Dehrn enthält vorzugsweise das Tonmineral Kaolinit.

Die Tabelle 2 bringt die Formeln dieser beiden häufigen und wichtigen Tonminerale. Während die Formel für Kaolinit mit befriedigender Zuverlässigkeit gilt, variiert die Zusammensetzung des Illits erheblich je nach der Lagerstätte, so daß die Formel „idealisiert“ ist. Es variieren der Gehalt an K-Ionen und der diadoche Ersatz des Si durch Al in der Tetraederschicht. Neben Al und Mg kann Fe in die Oktaederschicht eintreten. Der Ton von Eisenberg enthält z. B. das Eisen im Illit gebunden und nicht als Eisenoxyd beigegeben. Wichtig ist aber, daß der Illit einen erheblichen Gehalt an Kalium besitzt, der beim Kaolinit fehlt.

Dementsprechend haben die Tone von Wirbelau und Eisenberg einen hohen Gehalt an Kalium, während der Ton von Dehrn fast kein Kalium enthält. Das Kaliumoxyd als Flußmittel und damit das Tonmineral, ob Illit oder Kaolinit, ist entscheidend dafür, ob die aufgetragene Malschicht beim reduzierenden Brand bei etwa 840 °C während 5–10 Minuten bereits so dicht sintert, daß sie nachher bei der Reoxydation nicht mehr reoxydiert werden kann, oder ob sie noch porös bleibt.

Bei der Untersuchung zahlreicher aus der klassischen Zeit stammender Intentional-Red-Malschichten zeigte sich, daß das Intentional Red manchmal porös, manchmal aber auch dicht gebrannt war. Die Elektronenbilder der Abb. 10 zeigen dies für Intentional-Red-Proben von ein und derselben attischen Schale. Wie ist das zu verstehen?

Die Tabelle 3 bringt wieder Winters Ergebnisse. Wenn man einen illitischen Ton reduzierend brennt, dann sintert er bei etwa 830 °C dicht. Brennt man ihn oxydierend, so sintert er erst bei 920 °C dicht. Dieser Unter-

sich vom Silicat abtrennt und schlechtere Flußmittel-eigenschaften besitzt.

Die Tabelle 3 zeigt weiter, daß ein vorwiegend kaolinitischer Ton im reduzierenden Brand erst bei 920 °C dicht sintert, daß er aber auch im oxydierenden Brand, wenn auch erst bei erheblich höherer Temperatur, dicht brennt.

	Reduzierend	Oxydierend
Illitischer Ton	sintert dicht bei 830 °C	sintert dicht bei 920 °C
Kaolinitischer Ton	sintert dicht bei 920 °C	sintert dicht bei 990 °C

Tabelle 3. Sintern von eisenhaltigen Tonen beim Brand

Es konnte geschehen, daß der griechische Töpfer beim reduzierenden Brand soviel Kienspäne einschob, daß er nach Beendigung des reduzierenden Brandes sehr viel Holzkohle im Ofen hatte. Bei der Reoxydation verbrannte die Holzkohle und ließ die Temperatur steigen. Stieg die Temperatur sehr hoch, so brannte auch das

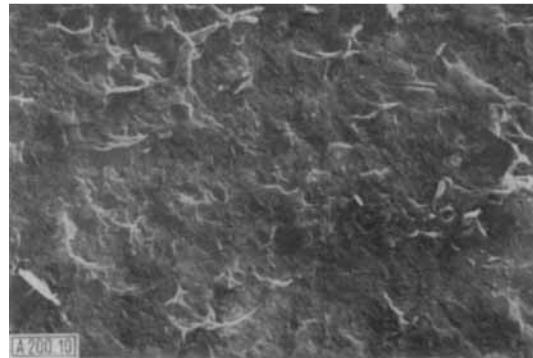
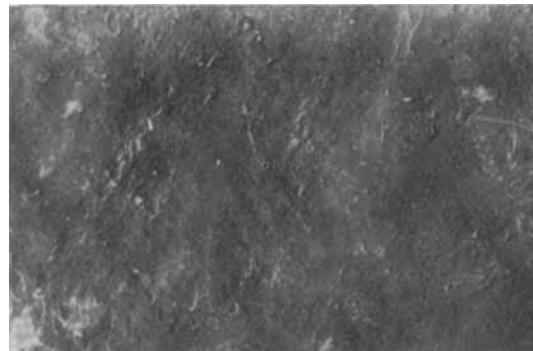


Abb. 10. Oberflächenabdruck von Attischem Intentional Red, Berlin, Schale CXVIII. Dicht (oben) und porös (unten). Vergrößerung: 15000-fach. (Arch.-Nr. 4/62, 2/62)

Intentional Red im oxydierenden Brand der Reoxydation dicht. Je nach Lage der Vase im Ofen konnte es geschehen, daß nur ein Teil ihrer Intentional-Red-Malschicht so heiß wurde, daß sie dicht brannte, während ein anderer Teil porös blieb. Die gleiche Wirkung konnte eine Feuersbrunst hervorrufen, wenn die Vase einer solchen zum Opfer fiel. Die Schwarzmalsschicht konnte durch ihre Sinterung in beiden Fällen der Reoxydation widerstehen.

Als andere Deutung steht zur Diskussion, daß das Intentional Red nach dem ersten Brand auf die fertig gebrannte Vase aufgetragen wurde und dann, je nachdem, ob ein illitischer oder ein kaolinitischer Ton verwendet wurde, in einem zweiten Brand oxydierend zu einem mehr oder weniger dichten Rot gebrannt wurde. Dabei überstand wieder die Schwarzmalsschicht infolge ihrer Sinterung den oxydierenden Brand.

Terra sigillata

Eine andere, mit einem dichtgesinterten oxydierend rotgebrannten Überzug verschene Keramik ist uns aus dem klassischen Altertum bekannt: es ist die Terra sigillata, welche die Römer seit dem 1. Jahrhundert v. Chr., von

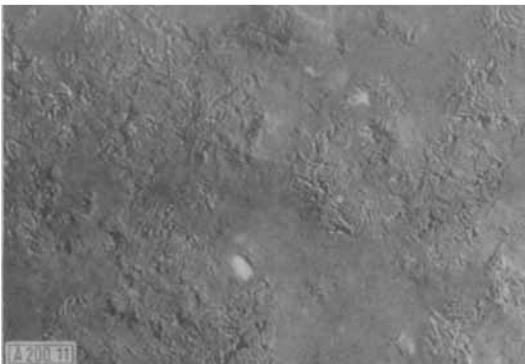
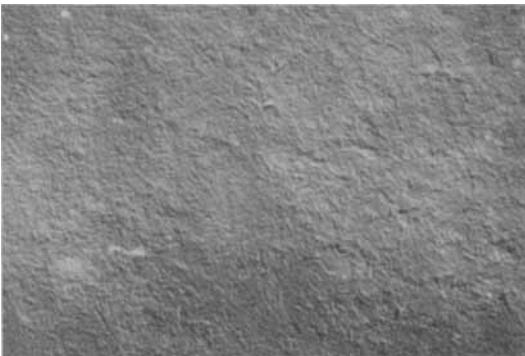


Abb. 11. Oberflächenabdruck von Terra sigillata. Römisch, Heidelberg (oben) und Reproduktion Winters (unten). Vergrößerung: 15000-fach

Arretium ausgehend, herstellten. (Abb. 11). Die Farbtafel zeigt einige Gefäße der Terra sigillata. Die Römer waren ein ungemein praktisches Volk. Die Terra-sigillata-Gefäße erreichen zwar nicht die Schönheit der griechischen Vasen, aber sie waren als Eßgeschirre brauchbar, denn sie hatten ja einen dichten Überzug. Sie wurden in Massen für den täglichen Gebrauch hergestellt, so daß an Funden kein Mangel ist, z. B. im Neuenheimer Feld bei Heidelberg vor den Toren der Chemischen Institute. Die Gefäße wurden nicht bemalt, sondern durch Tauchen oder Begießen mit einem Ton-schlicker überzogen, der beim Brand dicht sinterte. Man kann sich vorstellen, daß man aus den kleinen Schüsselchen Kompott essen konnte und aus dem Suppenteller die schwarze spartanische Suppe. Diese schwarze Suppe soll gar nicht so spartanisch geschmeckt haben, denn sie wurde von der feinen römischen Küche als Leckerbissen angeboten, so ähnlich wie heute die Bouillabaisse. Übrigens dichteten auch die Griechen ihre Kratere im Innern mit der Schwarzmalsschicht, damit sie sie zum Mischen des Weins verwenden konnten.

Die Farbnuancen des Rot vom Korallenrot des Intentional Red über das normale Terrakott-Rot bis zum Braunrot der Terra sigillata beruhen auf Unterschieden in der Feinheit und Reinheit des beim Brand gebildeten Eisenoxydes.

Die Terra sigillata, das Intentional Red und die Schwarzmalsschicht sind keine Glasuren, wie wir sie heute verwenden. Denn sie sind gebrannter Ton und kein Glas. Darum erweichen die Schwarzmalsschicht und die anderen griechischen Malschichten erst bei erheblich höherer Temperatur als die Glasuren des Porzellans und des Steinguts. Im praktischen Gebrauch erfüllt der dichtgesinterte Überzug der Terra sigillata aber den gleichen Zweck wie die Glasur des Steinguts.

Besonderen Dank schulde ich Prof. Hampe und Fräulein Dr. Gropengießer, Heidelberg, Dr. Greifenhagen und Fräulein Dr. Diehl, Berlin, Dr. Lullies, Dr. Ohly und Fräulein Vogelpohl sowie Dr. Sachtleben, München, für die Genehmigung zur Anfertigung von Farbbildern und Oberflächenabdrucken antiker Vasen in den Sammlungen von Heidelberg, Berlin und München; ferner Dr. Gose, Trier und Dr. Stadler, München für Farbbilder von Terra sigillata. Großen Dank schulde ich weiter Dozent Dr. Boehm für die Aufnahmen von Farbbildern, Fräulein Heideklang für die elektronenmikroskopische Untersuchung und Fräulein Lierow für die Hilfe bei den Mineralanalysen.

Eingegangen am 26. April 1962 [A 200]