

## Werkstoffkundliche Kriterien zur Klassifizierung musealer Eisenobjekte

### 1. EINFÜHRUNG

#### Problemstellung:

Die Alters- und Herkunftsbestimmung historischer Gebrauchs- und Kunstobjekte ist seit Beginn unseres Jahrhunderts zentraler Gegenstand technikhistorischer Forschung. Zu ihren wichtigsten Werkzeugen gehört die Materialanalyse, welche nicht nur eine Klassifizierung historischer Objekte erlaubt, sondern auch wertvolle Hinweise auf die Technik ihrer Herstellung liefert.

So können heute beispielsweise Herkunft und Alter von Keramiken sowie Metallen, wie Kupfer, Messing, Bronze, Gold und Silber anhand ihrer chemischen Charakteristik unter Verwendung detaillierter Analysenserien zuverlässig bestimmt werden [1]. Historiker und Archäologen vermissen jedoch seit vielen Jahren Methoden zur chemischen Klassifizierung historischer Eisengegenstände. So ist es beispielsweise bis heute nicht möglich, eine mittelalterliche, gußeiserne Votivfigur von einer Kopie des 19. Jahrhunderts zu unterscheiden.

#### Bisherige Erfahrungen und Ergebnisse:

Erst im Jahre 1992 wurde an der Technischen Universität Berlin mit der Erstellung detaillierter Analysenserien, zunächst für Eisengüsse, die zwischen dem 16. und 19. Jahrhundert im südwestlichen deutsch-französischen Grenzgebiet hergestellt wurden, begonnen [2]. Das Ziel der bisherigen Arbeiten war jedoch nicht nur die Bereitstellung eines umfassenden, chemischen Vergleichsmaterials, sondern auch die Erforschung chemischer und metallographischer Merkmale, die eine direkte - zumindest relative - Datierung alter Eisenobjekte erlauben und Hinweise auf die Technik ihrer Entstehung liefern.

So wies die Bestimmung der Gehalte von 18 Elementen in 80 historischen Eisengüssen und 20 Erproben unterschiedlicher geologischer Formation darauf hin, daß eine Lokalisierung und Datierung durch den Vergleich der chemischen Analyse der

Eisengüsse mit derjenigen der in früher Zeit verhütteten Erzvarianten möglich ist.

Denn die ältesten Schmelzen und späteren Hütten wurden bewußt dort angelegt, wo neben Holz und Wasserkraft vor allem Erze in nächster Nähe vorhanden waren. Die Hütten versorgten sich so bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts in den meisten Fällen aus den Erzfeldern in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft. Da diese sich schnell erschöpften, waren die Hüttenwerke - zur Sicherung ihrer Produktion - stets damit beschäftigt, neue Erzvorräte zu erschließen. Jede Hütte weist daher eine über die Jahrhunderte spezifische Erzversorgung auf. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Eisenerze aus verschiedenen Abbaugebieten konnte eine Vielzahl der untersuchten Eisengüsse nicht nur lokalisiert, sondern - in Verbindung mit der Geschichte der betrieblichen Erzversorgung - auch datiert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Datierung der Eisengüsse resultierte aus der stetigen Modernisierung der Hochöfen mit dem Ziel einer Produktivitätserhöhung. Die ersten Hochöfen im 15. Jahrhundert hatten eine Höhe von 3 bis 5 m. In den folgenden Jahrhunderten nahm die Ofenkapazität kontinuierlich zu. Im 18. Jahrhundert - der Blütezeit der europäischen Eisenindustrie - stieg die Ofenkapazität sprunghaft an, bis im 19. Jahrhundert die Öfen eine Höhe von über 15 m erreichten. Die Erhöhung der Ofenkapazität, die Einführung stärkerer Gebläse - z.B. der Einsatz englischer Kolbengebläse seit dem 18. Jahrhundert - sowie das Einblasen von Heißwind beginnend im Jahre 1828 und die Umstellung von Holzkohle auf Koks seit dem Jahre 1850 führte zu einem stetigen Anstieg der Ofentemperaturen.

Die steigenden Schachttemperaturen bewirkten, daß größere Mengen an schwerreduzierbaren oxidischen Verbindungen, z. B. Silizium-, Titan-, Vanadium-, Chrom- und Manganoxide, im Ofen reduziert und in das Roheisen überführt wurden. Anhand dieser Elemente schien - unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Erzanalyse - eine relative Datierung der Eisengüsse möglich.

## Zielsetzung:

In weiterführenden Untersuchungen sollten nun die erstellten Kriterien bestätigt und erweitert sowie zusätzliche Daten für die benötigten Analysenserien geliefert werden. Die chemischen Arbeiten hatten u.a. folgende Ziele:

*Erweiterung der Analysenserien durch die Untersuchung von Herdgußplatten der Hütte Quinte bei Trier (Südeifel) aus dem 17. und 18. Jahrhundert sowie chemische Analyse der dort zu dieser Zeit eingesetzten Eisenerzvarianten*

*Prüfung des Einsatzes der Schwefelanalyse zur Datierung alter Eisengüsse*

*Prüfung der Bedeutung schwerreduzierbarer Elemente - wie Silizium, Titan, Vanadium, Chrom und Mangan - für die Datierung von Eisengüssen, unter besonderer Berücksichtigung von Objekten aus dem 19. Jahrhundert*

## 2. UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Den Untersuchungen standen 25 ausgewählte lothringische, saarländische und pfälzische (Quinte/Trier), gußeiserne Kamin- und Ofenplatten aus dem 16.-19. Jahrhundert sowie 5 weitere gußeiserne Objekte, die zu Beginn unseres Jahrhunderts in lothringischen Hüttenwerken gefertigt wurden, zur Verfügung. Die Ofen- und Kaminplatten waren durch eingegossene Jahreszahlen datiert und meist mit dem Namen der erzeugenden Hütte signiert. Die übrigen gußeisernen Gegenstände wurden anhand überlieferter Inventarlisten der erzeugenden Werke klassifiziert.

Weiterhin wurden unterschiedliche Eisenerzvarianten aus der unmittelbaren Umgebung früher Eisenhütten sowie verschiedene Schlackenproben aus früher saarländischer Verhüttungstätigkeit chemisch untersucht.

Den Arbeiten standen zusätzlich chemische Analysen von Herdgußplatten aus der umfangreichen Sammlung des VDEh zur Verfügung.

Die Materialanalyse umfaßte die Bestimmung der Gehalte von 23 Elementen und wurde im wesentlichen mit ICP - einem modernen Verfahren der Emissions-Spektroskopie - durchgeführt.

Zur Sicherung der Originalität der Untersuchungsobjekte wurde die Tatsache genutzt, daß Roheisen während der Erstarrung im vom Holzmodell geformten Sandbett eine Schrumpfung erfährt, die im Bereich von etwa 2% liegt. Nach umfangreichen Dimensionsvergleichen mit musealen Dubletten wurden jeweils nur die Objekte als Originale angesehen, die die größten Abmessungen aufwiesen.

## 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1 Deutung der Materialanalyse

Für die metallurgische Deutung der chemischen Analyse historischer gußeiserner Objekte bedarf es zunächst einer Klärung der Frage, ob es sich um ein Gußeisen erster Schmelzung (Roheisen) handelt oder ob das Eisen - beispielsweise in einem nachfolgenden Legierungs- oder Frischprozeß - weiterbehandelt wurde. Denn nur in ersterem Falle kann aus der chemischen Analyse der Eisengüsse direkt auf die Verfahrensparameter der Erzeugung und die chemische Analyse der Einsatzstoffe geschlossen werden.

Die aus den Kohlenstoff-, Phosphor-, Mangan- und Silizium-Gehalten der untersuchten Eisengüsse ermittelten Sättigungsgrade (Sc) wiesen mit Werten im Bereich zwischen 0.95 und 1.01 die Untersuchungsobjekte als unmittelbare Produkte des Hochofenprozesses aus.

#### 3.1.1 Reduktion oxidischer Erzbestandteile

Die in den Hochofen eingebrachten Eisenerze enthalten eine Vielzahl von meist oxidischen Verbindungen, die anhand ihrer Reduzierbarkeit vereinfacht eingeteilt werden können in:

- *Oxidische Verbindungen, die bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des naheutektischen Roheisens reduziert werden, z.B.*

Kupfer-, Nickel-, Arsen-, Molybdän- und Cobaltoxid und in Anwesenheit von metallischem Eisen auch Phosphate. Diese wurden bereits in den frühesten Hochöfen vollständig reduziert und in das Roheisen überführt. Die Gehalte des Roheisens an diesen Elementen lassen somit direkt auf die chemische Beschaffenheit der eingesetzten Erzsorten schließen.

- Oxidische Verbindungen deren Reduktionstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des aufgekohlten Roheisens liegt, wie Silizium-, Titan-, Vanadium-, Chrom- und Manganoxid. D.h. neben der, zur Reduktion zur Verfügung stehenden Menge an reduzierbaren Bestandteilen wird die Roheisenanalyse zusätzlich von der Ofentemperatur beeinflusst.
- Oxidische Verbindungen, die im Hochofen zwar reduziert werden, sich jedoch bei den herrschenden Temperaturen verflüchtigen, z.B. Zinn- und Zinkoxid, oder infolge ihres hohen spezifischen Gewichtes auf die Herdsohle absinken, z.B. Blei
- Oxidische Verbindungen, die im Hochofen nicht reduziert werden können, z.B. Aluminium-, Barium- und Magnesiumoxide.

Die chemische Zusammensetzung des Roheisens wird jedoch nicht nur durch die chemische Analyse der Einsatzstoffe und durch die herrschenden Ofentemperaturen beeinflusst, sondern sie kann auch wesentlich durch die Schlackenführung bestimmt werden. Ein Charakteristikum der Roheisenerzeugung im frühen Holzkohlehochofen ist jedoch eine extrem saure Schlackenführung ( $\text{SiO}_2$ : 45-65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-15%, Summe der Basen: 25-40%), welche eine niedrighschmelzende Schlacke ( $T_s$ : 1170° C) im kaltblasenden Holzkohlehochofen lieferte. Die Schlackenführung war somit bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts prozeßgebunden und im Holzkohlehochofen nur in engen Grenzen variabel, so daß wesentliche Einflüsse derselben auf die Roheisenanalyse nicht zu erwarten sind.

**Tabelle 1** zeigt die chemische Analyse eines Schlackenfundes aus der unmittelbaren Umgebung einer saarländischen Eisenhütte des 18. Jahrhunderts und die Zusammensetzung der zugehörigen

Erzvariante (Toneisenstein aus dem Perm) sowie die chemische Analyse einer Erzprobe (Limonit aus dem Buntsandstein), die von einem benachbarten Hüttenwerk eingesetzt wurde.

Der hohe Gehalt an  $\text{SiO}_2$  kann in einer Überschlagsrechnung, die sich an der chemischen Analyse der untersuchten Einzelerzprobe, einem Kalkzuschlag von 6% und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von etwa 23.5% orientiert, auf den Einsatz des untersuchten Toneisensteins aus dem Perm zurückgeführt werden. Der hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schlacke kann aus der Tonmineralkomponente des permischen Erzes bezogen werden. MgO resultiert aus dem Siderit, der deutliche Anteile an Magnesium enthält ist. Auch der Kalium-Gehalt der Schlacke kann in dieser Höhe aus der Erzanalyse bezogen werden.

	Schlacke	Permerz	Sanderz
[%]			
Fe	4,75	32,30	34,20
$\text{SiO}_2$	50,91	16,10	39,70
CaO	9,70	0,00	0,06
MgO	10,00	5,26	0,17
$\text{Na}_2\text{O}$	0,00	0,05	0,04
$\text{K}_2\text{O}$	4,07	1,33	1,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21,73	15,95	2,61
[ppm]			
P	145	1000	500
Mn	8422	5400	5900
S	703	830	200
Ti	5020	3180	720
Cr	311	125	150
V	475	310	25
Cu	<10	20	30
Ni	<10	121	310
Co	<10	30	<10
Mo	<10	70	<10
As	<10	<10	<10
Sn	<10	<10	<10
Zn	<10	<10	<10
Pb	<10	<10	<10
Zr	<10	<10	<10
Sb	<10	<10	<10
Glühverlust [%]	0	23,46	4,67

**Tabelle 1:** Chemische Analyse saarländischer Erz- und Schlackenfunde

Im allgemeinen besteht die Möglichkeit den Kalium-Gehalt der Schlacke mit dem Anteil der Holzkohle zu korrigieren. Bei einer Schlackenmenge von etwa 250 kg/100 kg Erz und einem Holzkohleneinsatz von 150 kg/100 kg Erz resultiert bei einem Kalium-Gehalt der Holzkohle von ca. 1% ein zusätzlicher Kalium-Anteil der Schlacke von 0.6%.

Weiterhin zeigt die Analyse, daß die im Hochofen schwerreduzierbaren Elemente Silizium, Titan, Vanadium, Chrom und Mangan zu einem großen Teil in der Schlacke zu finden sind, während die im Erz enthaltenen leichtreduzierbaren Elemente, wie z.B. Phosphor, Kupfer, Nickel, Cobalt, Molybdän und Arsen, vollständig in das Roheisen überführt wurden.

### 3.2 Lokalisierung alter Eisengüsse

Eine Lokalisierung alter Eisengüsse unmittelbar aus der Analyse der Einsatzstoffe ist - wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt wurde - nur durch die Bestimmung der im Hochofen leichtreduzierbaren Spurenelemente möglich.

Die Bilder 3 und 4 zeigen am Beispiel der Elemente Arsen, Cobalt, Phosphor und Kupfer die Ergebnisse der chemischen Untersuchung von Herdgußplatten aus der Produktion der Hütte in Quinte im Vergleich mit der chemischen Analyse von Eisengüssen aus dem Saarland und dem angrenzenden Lothringen (Frankreich).

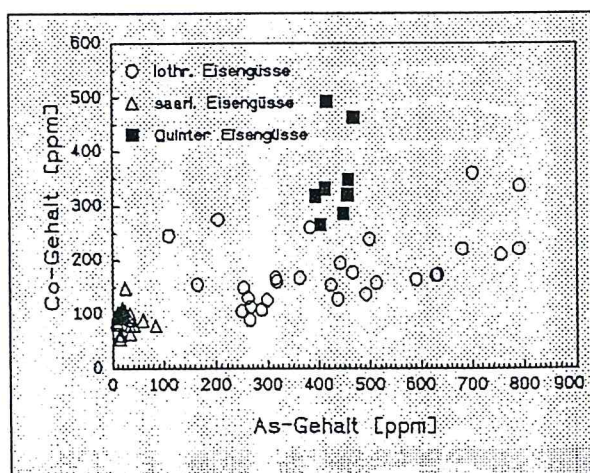


Bild 3: Arsen- und Cobalt-Gehalt alter Eisengüsse

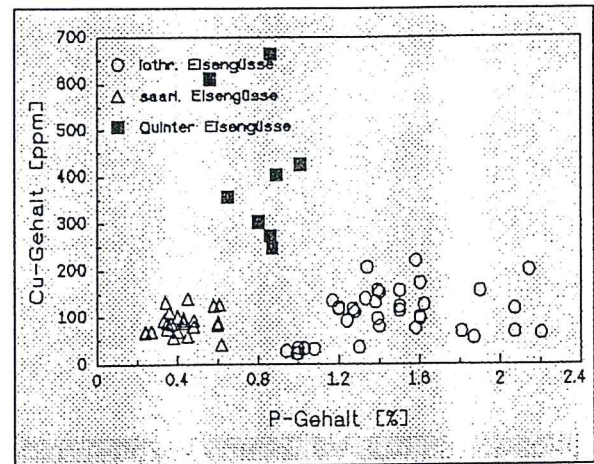


Bild 4: Phosphor- und Kupfer-Gehalt alter Eisengüsse

	Lothringen		Eifel
	Minette	Bohnerz	Bohnerz
	[%]		
Fe	35,80	44,80	31,20
SiO <sub>2</sub>	15,33	18,10	40,39
CaO	6,54	0,30	0,03
MgO	2,15	0,40	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,08	0,08
K <sub>2</sub> O	0,67	0,40	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,99	3,67	5,76
	[ppm]		
P	8500	700	1370
Mn	1800	700	470
S	1140	47	80
Ti	2338	320	3950
Cr	170	73	182
V	550	219	212
Cu	20	<10	150
Ni	200	43	359
Co	70	26	100
Mo	290	26	<10
As	210	278	150
Sn	<10	<10	<10
Zn	<10	<10	<10
Pb	<10	<10	<10
Zr	<10	<10	<10
Sb	<10	<10	<10
Glühverlust [%]	14,36	2,34	3,15

Tabelle 2: Chemische Analyse von Erzproben aus Lothringen und der Eifel

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die chemische Analyse saarländischer bzw. lothringischer Eisenerze. Bei Überschlagsrechnungen ist zu erkennen, daß die oben dargestellten, unterschiedlichen Gehalte der lothringischen, saarländischen und Quinter Eisengüsse an Arsen, Kupfer, Phosphor und Cobalt aus der chemischen Charakteristik der eingesetzten Eisenerze resultieren. Üblicherweise nimmt man bei derartigen Überschlagsrechnungen einen Eisen-Gehalt der Erze von 30% und einen Fe-Anteil der Schlacke von 5% an, d.h ein Gesamtausbringen von 25% an.

So ist z.B. der Cu-Gehalt der Quinter Gußplatten von 300-450 ppm lediglich aus dem Cu-Gehalt des Quinter Eisenerzes von 150 ppm, keinesfalls aus den Cu-Gehalten der saarländischen und lothringischen Eisenerzen mit maximal 30 ppm, abzuleiten.

### 3.3 Datierung alter Eisengüsse mittels Schwefel-Analyse

Bild 5 zeigt die Schwefel-Gehalte lothringischer Eisengüsse in Abhängigkeit von ihrer Datierung. Während sich die Schwefel-Anteile der ältesten Eisengüsse im Bereich von 0.02 bis 0.06% bewegen, ist in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein sprunghafter Anstieg der Gehalte zu erkennen. Der deutliche Anstieg der Schwefel-Anteile deutet auf die Umstellung der lothringischen Hochöfen von Holzkohle auf Koks in der Mitte des 19. Jahrhunderts hin.

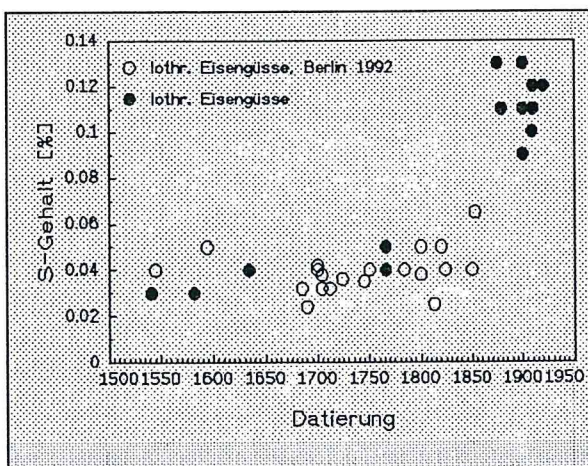


Bild 5: Schwefel-Gehalt lothringischer Eisengüsse

Schwefel ist zwar sowohl in der Holzkohle als auch in den Schmelzstoffen vorhanden. Die Schwefel-Anteile der Holzkohle sind jedoch sehr gering und im wesentlichen als Sulfat der Alkalimetalle gebunden. Die Eisenerze enthalten ebenfalls sehr geringe Mengen an Schwefel, der entweder als  $\text{FeS}_2$  oder  $\text{CaSO}_4$  im Gips der Gangart gebunden ist. Die Reduktion des  $\text{CaSO}_4$  erfolgt bei Temperaturen von über  $700^\circ\text{C}$  zu Sulfiden, die von der Schlacke aufgenommen werden und somit nur zu einem geringen Teil in das reduzierte Eisen übergehen. Anders ist dies beim Vorhandensein von Schwermetallsulfiden ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$  etc.). Diese Sulfide erfahren zunächst eine Oxidation. Als Zwischenprodukte entstehen z.B. Fe-, Cu-, Pb- und Zn-Sulfate. Die beiden ersteren zerfallen bei höherer Temperatur bereits bei der Röstung.  $\text{PbS}$  läßt sich dagegen im Hochofen überhaupt nicht,  $\text{ZnS}$  nur zu einem kleinen Teil zersetzen. In Anwesenheit von Kohlenstoff und reduziertem Eisen entsteht hier  $\text{FeS}$ . Koks enthält dagegen etwa 0.1% Schwefel in Form von Sulfaten, 1 bis 1.75% organisch gebundenen Schwefel und 0.3 bis 0.5% Schwefel - meist  $\text{FeS}$ . Bei Zugabe von Kalk ( $\text{CaO}$ ) - in den frühen Koks-hochöfen war eine interne Entschwefelung üblich - wird  $\text{FeS}$  zu metallischem Eisen reduziert; es entsteht  $\text{CaS}$ , welches in metallischem Eisen nicht löslich ist und in die Schlacke übergeht. So ist ein niedriger Schwefel-Gehalt des Roheisens lediglich eine hinreichende jedoch keine notwendige Bedingung für eine Produktion im Holzkohlehochofen.

### 3.4 Datierung alter Eisengüsse durch die Si-, Mn-, Ti-, V- und Cr-Analyse

Bild 6 zeigt die Ergebnisse der Silizium-Analyse von Gußeisen aus Lothringen und der Eifel (Hütte Quinte). Man erkennt zunächst, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Analysen gut mit den Daten aus früheren Untersuchungen korrelieren. Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts bleiben die Silizium-Anteile weitgehend konstant. Dieselben steigen dann jedoch zunächst allmählich - im Laufe des 19. Jahrhunderts stärker - an.

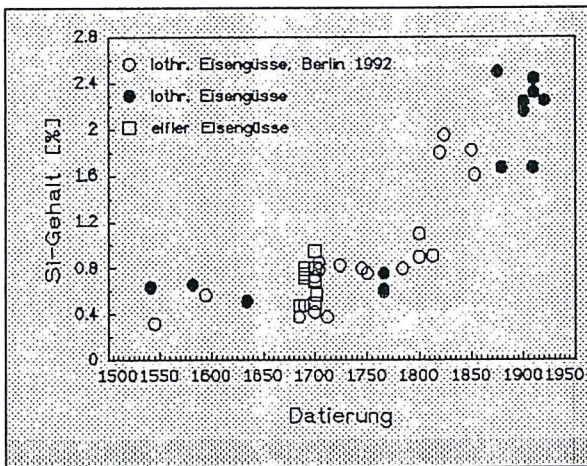


Bild 6: Silizium-Gehalt alter Eisengüsse

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß auch im weiteren Verlauf des 19. Jahrhunderts bis über die Jahrhundertwende hinaus, die Gehalte des Roheisens an Silizium - trotz erhöhter Basizität der Schlacken im frühen Kokshochofen (Kalk- bzw. Basengehalt: 45-60%) - weiter ansteigen.

In ähnlicher Weise verhalten sich beispielsweise die Anteile der Eisengüsse an Vanadium, Titan, Chrom und Mangan. In Bild 7 wird deutlich, daß eine steigende Ofentemperatur - sichtbar an zunehmenden Silizium-Anteilen des Roheisens - auch die Reduktion der im Erz enthaltenen Vanadiumoxide verstärkt.

Es muß jedoch - besonders bei Originalitätsnachweisen - berücksichtigt werden, daß mit der Einführung der Windvorwärmung und dem Einsatz von Koks höhere Schachttemperaturen erreicht wurden. Durch geschickte Möllierzusammenstellung (z.B. Variation des Tonerde-Gehaltes der Schlacke) und Schmelzföhrung (Variation des Brennstoffeinsatzes

und der Windtemperatur) war es nun möglich, die Roheisenanalyse - z.B. hinsichtlich des Silizium-Anteils - gezielt zu steuern.

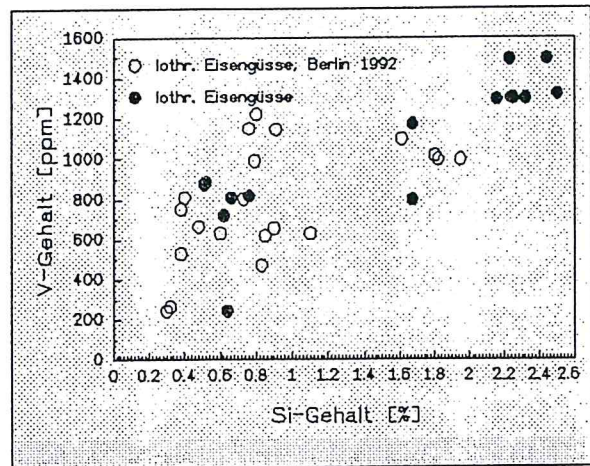


Bild 7: Vanadium- und Silizium-Gehalt alter Eisengüsse

Tabelle 3 zeigt die chemische Zusammensetzung von Thomas-Roheisen, welches im Jahre 1950 in einem saarländischen Hüttenwerk hergestellt wurde.

	Frisch-	Gießerei-
	Roheisen	
C	3,50	3,76
Si	0,45	2,48
Mn	1,60	0,67
P	1,80	0,63
S	0,05	0,03
Sc	0,92	1,11

Tabelle 3: Betriebsanalyse von saarl. Frisch- und rhein. Gießereiroheisen

Die Schmelze wurde allein auf Minetteerz geföhrt und intern durch die Zugabe von Kalk (0.9%) entschwefelt. Durch eine geeignete Schmelz- und Schlackenführung (32.9% SiO<sub>2</sub>, 17.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41.7% CaO, 4.0% MgO, 1.7% MnO, 1.7% FeO, 1.8% S) wurde ein Si-armes Frischroheisen produziert.

Dieses ist aufgrund des ebenfalls niedrigen Schwefel-Gehaltes zunächst nicht von Roheisen aus einem Holzkohlenhochofen zu unterscheiden. Das saarländische Roheisen enthält jedoch einen auffallend hohen Mangan-Gehalt, der einerseits den Zuschlag

von Manganerz (1.4%) bestätigt, andererseits aber auch auf die deutlich höheren Temperaturen im Kokshochofen und auf die nahezu vollständige Reduktion des Manganoxides aus der Schlacke hinweist.

Eine deutlich andere chemische Zusammensetzung wie ein zur gleichen Zeit auf einer rheinischen Hütte produziertes phosphorarmes Gießereirohisen auf (Tabelle 3). Dieses wurde aus spanischen, afrikanischen und deutschen Erzen - ohne Manganzusatz - erschmolzen und ebenfalls durch die Zugabe von Kalk intern entschwefelt. Schmelz- und Schlackenführung lieferten nun ein für die damalige Zeit typisches Gießereirohisen mit einem charakteristisch hohen Silizium-Anteil, der im alten Holzkohlehochofen jedoch nicht erreicht werden konnte.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

Die im Jahre 1992 an der TU Berlin begonnenen archäometallurgischen Arbeiten - die Erstellung werkstoffkundlicher Kriterien zur Klassifizierung alter Eisengüsse - wurden durch die gezielte Untersuchung weiterer musealer Objekte fortgeführt.

Neben der Bereitstellung von weiteren wertvollen Vergleichsanalysen konnte gezeigt werden, daß sich nicht nur saarländische und lothringische Eisengüsse in ihrer Zusammensetzung deutlich voneinander unterscheiden, sondern auch Eisengüsse der Südeifel anhand ihrer chemischen Analyse - die aus der Analyse der örtlichen Erzvorkommen abgeleitet werden konnte - zu lokalisieren sind.

Die Bedeutung der Gehalte des Gußeisens an den im Hochofen schwerreduzierbaren Elementen als Indikatoren für den Entwicklungsstand der erzeugenden Öfen konnte bekräftigt, die Rolle dieser Elemente für die werkstoffkundliche Datierung verdeutlicht werden.

Die Umstellung der mit Holzkohle betriebenen Hochöfen auf Koks - seit der Mitte des 19. Jahrhunderts - konnte in einer sprunghaften Erhöhung des Gehaltes an Schwefel im Gußeisen verfolgt werden. Es wurde somit gezeigt, daß auch die Schwefel-

Analyse einen Beitrag zur Datierung alter Eisengüsse liefern kann.

#### Schrifttum:

- [1] Riederer, J.: "Archäologie und Chemie - Einblicke in die Vergangenheit", Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz, Rathgen-Forschungslabor Berlin, Berlin 1987
- [2] Kremer, M.: "Alte Herdgußplatten - Objekte technikhistorischer Forschungen", In: "Stahl und Eisen" 114 (1994) Nr. 2

*Die untersuchten antiken Eisengüsse wurden von privaten und öffentlichen Sammlern zur Verfügung gestellt. Die chemischen Analysen wurden in der Metallurgischen Abteilung der Dillinger Hüttenwerke - mit freundlicher Unterstützung von Herrn Dr. G. Staats - durchgeführt. Die geologische Auswertung und Diskussion erfolgte mit Unterstützung von Herrn Dr. G. Müller, Saarbrücken-Scheidt.*

*cand.-ing. Tahereh Charehgani, Dipl.-Ing. Matthias Kremer, Prof. Dr.-Ing. Winfried Reif, Institut für Metallforschung - Metallkunde -, Technische Universität Berlin*