

Praxis der Naturwissenschaften
Chemie in der Schule

6/61

Heft Nr. 6/61. Jahrgang
September 2012

**Innovative und
experimentelle
Unterrichts-
einheiten**



talase-Konzentration letztendlich mittels linearer Regression ermittelt, was fächerübergreifendes Arbeiten mit der Mathematik ermöglicht. Die Schülerinnen und Schüler lernen, sorgfältig zu arbeiten und werden gleichzeitig mit einem Verfahren vertraut gemacht, welches in der Analytik von großem Nutzen ist.

Zusammenfassung

Insgesamt ist festzustellen, dass Kontaktlinsenreinigungssysteme auf Peroxidbasis eine experimentelle Einbindung in verschiedenen Jahrgangsstufen ermöglichen [11], um einen alltagsbezogenen Zugang zum Begriff *Katalyse* zu erzielen. Darüber hinaus beschränkt sich das Thema nicht auf das Fach Chemie: Das Arbeiten mit dem Enzym Katalase und das Erstellen von Regressionsgeraden eröffnet die Möglichkeit, fachübergreifend oder projektorientiert zu arbeiten. ■

Literatur

- [1] C. Janiak, *Proteinfremder von Kontaktlinsen*. *ChiuZ* 35, 6, S. 348–354 (2001)
- [2] K. Hiti, J. Walochnik, E. M. Haller-Schoberl, C. Faschinger, H. Aspöck, *Variability of Acanthamoeba after exposure to a multipurpose disinfecting contact lens solution and two hydrogen peroxide systems*. *British Journal of Ophthalmology* 86, 2, S. 144–146 (2002)
- [3] A. Y. Hammoudeh, S. Sa'ada, S. S. Mahmoud, *Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Salt-Promoted Pd-Based Catalysts*. *Jordan Journal of Chemistry* 2, 1, S. 53–67 (2007)
- [4] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum, Heidelberg 2000
- [5] F. Basile, G. Fornasari, A. Grimandi, M. Livi, A. Vaccari, *Effect of Mg, Ca and Ba on the Pt-catalyst for NOx storage reduction*. *Applied Catalysis* 69, 1–2, S. 58–64 (2006)
- [6] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*.

- 16., überarbeitete Auflage. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 2006
- [7] B. Stellmach, *Bestimmungsmethoden Enzyme*. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1988
- [8] H. Wenck, K. Höner, *Katalyse-Biokatalyse*. Aulis Verlag, Köln 2001
- [9] K. Hauffe (Hrsg.), *Katalyse*. Walter de Gruyter, Berlin 1976
- [10] J. Hagen, *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim 1996
- [11] L. Bentlage, *Untersuchung von Katalysatoren in Kontaktlinsenreinigungssystemen*. Unveröffentlichte BA-Arbeit, Ruhr-Universität Bochum 2010

Anschrift der Verfasserinnen

Lea Bentlage, Helma Kleinhorst und Prof. Dr. Katrin Sommer, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie, Didaktik der Chemie, 44780 Bochum, E-Mail: lea.bentlage@rub.de, helma.kleinhorst@rub.de, katrin.sommer@rub.de

Wer den Pfennig nicht ehrt ist die Mark nicht wert?

Archäometallurgie des mittelalterlichen Geldes im Kontext von Geschichte und Naturwissenschaften

R. Lehmann und C. Vogt

Stichwörter: Metallurgie, Chemie des Geldes, Analytische Chemie

1 Einleitung

Geld spielt heute mehr denn je eine herausragende Rolle im Leben der Menschen, es gilt als Motor der Wirtschaft und Grundlage unserer Existenz. Geld fasziniert, macht abhängig und verführt. Die Macht, die dem Geld innewohnt, fasziniert die menschliche Natur seit Jahrtausenden, trotz oder gerade wegen der Fähigkeit seinen Besitzer in seinen Sklaven zu verwandeln. Im Laufe der Geschichte hat sich Geld von einem materiellen Wert zu etwas Abstraktem gewandelt, einem imaginären Gut oftmals ohne bestimmte Form. Als ein Zahlungsverprechen auf einem Stück Papier oder aus unedlem Metall lässt sich Geld leicht in großen Mengen generieren. Als eine rein elektronisch existierende Zahl auf einem Konto erleichtert es uns das Rechnen, erlaubt blitzschnelle Transaktionen und versorgt

die gewaltigen Wirtschaftsmärkte unserer Welt mit ausreichend Kapital. Doch seinen ursprünglichen, Wert bewahrenden Charakter hat Geld damit eingebüßt. Elektronische Daten können manipuliert oder gelöscht werden. Die erste Wirtschaftskrise des neuen Jahrtausends ließ deshalb vielerorts das Vertrauen in unser Geld schwinden, welches zunehmend durch Spekulationen bedroht wird. So wenden sich sowohl Kleinanleger als auch Spekulanten immer mehr einer nach Allgemeinverständnis sicheren Anlage zu, den Edelmetallen, die heute mehr denn je eine historisch gewachsene, stark emotional geprägte Vorstellung von unvergänglichem Wert vermitteln. Vorzugsweise werden die Edelmetalle in Form von Münzen (meist sogenannten Anlagemünzen im Gewicht einer Troy-Unze = 31,1035 g) und für den größeren Geldbeutel in Form von Barren gehortet (Abb. 1). Durch den Hunger der Anleger nach immer mehr Gold bedingt, stieg der Preis für den Kilobarren

Gold in den letzten Jahren um mehr als das 3-fache auf über 30 000 Euro. Auch bei Silber sagen die Wirtschaftsexperten eine ähnliche Preissteigerung voraus. Zeitgleich zu der Euphorie um das wertbeständige Anlageobjekt Edelmetall, welches im Gegensatz zum üblichen Geld durch keinen Wertverfall (Inflation) gefährdet ist, kursiert auch die Angst vor Betrug. Es tauchen immer mehr gefälschte Edelmetallbarren und Münzen auf, vorzugsweise bei den teuersten Metallen. So werden Goldbarren gerne mit einem preiswerteren Wolframkern versehen oder Edelmetallmünzen mit einem Bleikern produziert. Besonders die mit Goldblech überzogenen Wolframbarren sind schwer zu erkennen, weil Wolfram eine Dichte aufweist, welche mit der von Gold fast identisch ist (19,3 g/cm³). Eine Prüfung nach dem Archimedischen Prinzip, welches der berühmte Gelehrte im 3. Jh. v. Chr. bei der Prüfung der Krone des Königs Hieron II. auf ihren Goldgehalt entdeckte und dabei den be-



Abb. 1: Silberbarren unterschiedlicher Epochen. Links: römischer Silberbarren (327,63 g, 7 x 10 cm), Mitte: mittelalterlicher deutscher Barren (Eine Silbermark zu 233,856 g, 6–7 cm), rechts: moderner Silberbarren (1 kg). Während man für 7 römische Barren noch einen Sklaven erwerben konnte und für den mittelalterlichen Barren immerhin ein ansehnliches Stück Land, kosten heute 300 g Feinsilber nur noch knapp über 100 Euro.

rühmten Ausspruch „Heureka“ (altgriechisch für „ich hab's gefunden“) von sich gegeben haben soll, ist also in diesem Fall nicht mehr möglich. So müssen andere, modernere Analysenmethoden zum Einsatz kommen, um die Wertobjekte zuverlässig auf Echtheit zu prüfen. Diese Analysenmethoden eignen sich aber auch gleichzeitig dazu, um historische Edelmetallobjekte zu untersuchen. Woher kommt eigentlich unser Geld und wie wird es sich in Zukunft entwickeln? Wie lange gibt es Geld und wird es irgendwann nur noch elektronisch, also rein imaginär vorliegen (wie z. B. zurzeit in Schweden geplant)? Schon Konfuzius meinte „Wer die Zukunft meistern möchte, muss die Vergangenheit verstehen.“

Wir möchten daher in diesem Artikel vorstellen, wie mit Hilfe moderner materialanalytischer Methoden die Geschichte des Geldes, insbesondere aus der Zeit des „finsternen Mittelalters“ beleuchtet werden kann und welche Rückschlüsse über die interessante, aber oft noch wenig erforschte Geschichte dieser Zeit daraus gezogen werden können. Die Zusammenarbeit mit Archäologen und Numismatikern ist zur Beantwortung der gestellten Fragen unabdingbar. Der für diese Symbiose zwischen Geistes- und Naturwissenschaften verwendete Begriff der Archäometrie wurde von *arche* (griechisch für Anfang) und *metron* (griechisch für Maß) abgeleitet.

2 Historie

Seit mehr als 2600 Jahren kennzeichnet der Begriff Geld in Europa geprägtes Metall, besonders in Form von Münzen. Doch wenn der Begriff Geld, hervorgegangen aus dem mittelhochdeutschen *gelt* (Ersatz, Vergütung, Wert, Preis, Vergeltung) auf seine Grundbedeutungen reduziert wird, bleibt nur ein allgemein anerkannter, aus dem Tauschverkehr

hervorgegangener Rechnungs-, Wertaufbewahrungs- und Preismaßstab, der an keine bestimmte Form gebunden ist. Dieser Maßstab richtet sich meist an einer bestimmten Menge eines begehrten und möglichst haltbaren Stoffes aus, oft eines Metalls. So ist es nicht verwunderlich, dass als ursprünglichste und natürlichste Form des Geldes seit über 4000 Jahren Metallbarren Verwendung finden. Sie wurden in vielerlei Formen und Gewichten seit der frühen Bronzezeit (ab ca. 2700 v. Chr.) als Zahlungs- und Wertaufbewahrungsmittel benutzt und bilden auch heute bei vielen internationalen Transaktionen (z. B. bei der Tilgung von Staatsschulden als Transfer von Goldbarren) das Mittel der Wahl.

Die Spur des Barrengeldes zieht sich durch die gesamte Menschheitsgeschichte. Die alten Ägypter nutzten Barrengeld in Form von Edelmetallringen und -bruchstücken, Kelten und Germanen verwendeten Bronzeringe und hochwertige Eisenbarren zu Handelszwecken. Auch die Römer, die zusammen mit den Griechen als Vorreiter der europäischen Zivilisation gelten, nutzten in ihrer Frühzeit bis etwa 200 v. Chr. Bronzebarren als Geld. Die Münze selbst wurde vom Menschen erst im 7. Jh. v. Chr. erfunden, wahrscheinlich durch den lydischen König Alyattes, den Vater des berühmten Krösus, dessen Reichtum bis heute sprichwörtlich ist. Die Münze als solche ist aus kleinen Elektronbarren (Elektron ist eine natürliche Legierung aus Gold und Silber) hervorgegangen. Um die Herkunft dieser kleinen Barren zu markieren und deren Wert zu garantieren, wurde ein Siegel in Form eines Löwenkopfes eingeschlagen. Dies war die Geburtsstunde der ersten Münze.

Trotz des hoch entwickelten römischen Münzsystems waren in Rom bis zum Untergang des Weströmischen Reiches (476 n. Chr.) Gold- und Silberbarren als Geldergänzung in Gebrauch. So bestand eine traditionelle Fünf-Jahres-Schenkung des römischen Kaisers an Legionäre seit etwa 300 n. Chr. aus fünf Goldmünzen (Aurei bzw. Solidi) und einem Silberbarren im Gewicht eines römischen Pfundes (327,63 g, siehe Abb. 1) [1]. Der Wert eines solchen Barrens entsprach umgerechnet etwa 200 Litern Wein, zwei Jahresrationen an Brot oder etwa einem Siebtel des durchschnittlichen Preises für einen Sklaven [2]. Abbildung 1 zeigt, dass Silberbarren der Antike und des Mittelalters eine gänzlich andere Form und Gestalt als heutiges Barrensilber besaßen. So sind die hier dargestellten römischen Silberbarren einer Doppelaxt- oder Fellform nach-

empfunden, die Stücke des deutschen Mittelalters ähneln meistens der Form einer Halbkugel oder Kalotte. Während die römischen Silberbarren reine Soldzahlungen und Geschenke des Kaiserhauses darstellten, waren Barren im Mittelalter ein beliebtes Zahlungsmittel für Großgeschäfte und den Fernhandel. Sie nahmen den Stellenwert von gewogenem Geld ein, welches für größere Transaktionen sowie für den überregionalen Handel bestimmt war, da das kursierende Kleingeld (Pfenninge aus dünnem Silberblech von meist unter 1 g Gewicht, abhängig von Zeitperiode und Region) diese Funktion nicht erfüllen konnte. Silberbarren wurden im Ersten Deutschen Reich schon seit dem 10. Jh. für die Zahlung größerer Summen, meist im Gewicht einer Mark, verwendet. Die Mark war eine alte Gewichts- und Rechnungseinheit, die anfangs etwa einem halben römischen Pfund entsprach (163,8 g), im Spätmittelalter sogar bis zu 234 g Silber wog [3]. Bis zur Euroeinführung kannte der Bundesbürger die Mark hauptsächlich als kleine Münze aus einer Kupfer-Nickel-Legierung. Das Beispiel der Mark zeigt hervorragend wie der Wertverfall einer Währung voranschreitet, wenn sie vom Edelmetall entkoppelt wird und stattdessen preiswertere Metalle für Münzen mit eher symbolischem Wert eingesetzt werden. Um 1300 waren fünf Barren im Gewicht von je einer Mark (Kölner Mark, ca. 233,8 g) umgerechnet ein Stadthaus in bester Lage wert und um 1450 konnte man für etwa eine Mark ein kleines Bauernhaus mit Stall kaufen. Aus der Mark konnten über 400 Pfenninge aus Silber gemünzt werden, wobei man für einen Silberpfennig (0,4 g) um 1315 in Braunschweig ein Pfund Weizenbrot oder zwei Kilo Roggenbrot kaufen konnte [2], genug um den Tag zu überleben.

Das gesamte Mittelalter war eine Blütezeit des Barrengeldes. So war Barrensilber in Nordeuropa, Russland und Asien weit verbreitet. In Ostasien und Afrika wurde Barrengeld teilweise bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts benutzt und sogar heute noch werden in Indien und manchen Ländern des nahen Ostens kleine Goldbarren als inoffizielles Zahlungsmittel eingesetzt.

3 Herausforderung für die Materialanalytik

Obwohl Barrengeld seit der Frühzeit des zivilisierten Menschen (Bronzezeit, etwa 2200 bis 1200 v. Chr.) eine wichtige Funktion im Wirtschaftssystem einnahm, ist nur wenig über dessen Gebrauch und den

Bezug zu anderen Währungsformen bekannt [4]. Eine von vielen bisher unbeantworteten Fragen ist dabei die nach der Herkunft der Edelmetalle für die im Mittelalter produzierten Barren. Die Identifizierung der Rohstoffquellen würde es zusammen mit den Fundorten der Barren erlauben die historischen Handelswege dieser Zeit zu rekonstruieren (Abb. 2) und die Wirtschaftsbeziehungen der antiken bzw. mittelalterlichen Staaten besser aufzuklären. Die Geldhistoriker interessiert dabei besonders, wie die Barren im mittelalterlichen Europa mit den damals vorhandenen Münzen umliefen und welche Zusammenhänge sich zwischen diesen monetären Formen durch die Materialanalyse aufklären lassen. Interessant ist auch die Frage nach den Herstellungsmethoden für die Barren und die Entwicklung der Herstellungstechnik bis in die heutige Zeit. Die Beantwortung dieser Fragen kann nur durch Kombination von traditionellen und modernsten materialanalytischen Verfahren in Angriff genommen werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurden unter anderem der wichtige Fund von römischen Silberbarren aus Dierstorf (bei Nienburg), der Schatzfund aus der Marienburg (bei Hannover) und mit 97 Barren der größte und bedeutendste Schatzfund an mittelalterlichen deutschen Silberbarren, der Schatzfund von Peine, untersucht [5].

Besondere Schwierigkeiten bei der Untersuchung ergeben sich durch die starken Schwankungen von Form, Gewicht und Zusammensetzung der Barren und Münzen, ihrem sehr unterschiedlichen Erhaltungsgrad, der Notwendigkeit, hunderte Objekte in vertretbarer Zeit zu analysieren und dies alles noch möglichst zerstörungsfrei durchzuführen, um die historischen Wertobjekte in originaler Form und ihrem Wert zu erhalten. In solchen Fällen werden daher zumeist zerstörungsfreie oder zerstörungsarme festkörperanalytische Methoden eingesetzt, die UV-, IR- oder Röntgen-Strahlung nutzen, um Informationen über die Proben zu erhalten.

4 Untersuchungen mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird mittels primär erzeugten Röntgenphotonen eine Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt (Abb. 3). Die Besonderheit einer Mikro-RFA besteht in der zwischen Röntgenröhre und Probe befindlichen Kapillare, in der die Photonen der Röhre nach dem Prinzip der Totalreflektion transpor-

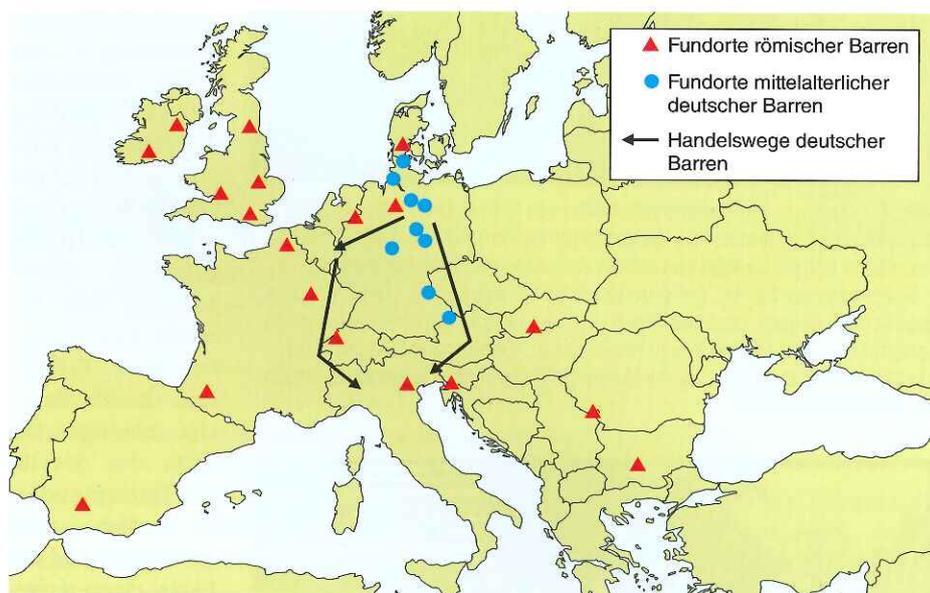


Abb. 2: Urkundlich belegte Verbreitung römischer Silberbarren der Antike und deutscher Silberbarren des Mittelalters. Die Klärung der Herkunft des Rohsilbers erlaubt es zusammen mit den Fundplätzen und historischen Urkunden die historischen Handelswege besser zu rekonstruieren. So dienen die römischen Barren europaweit als Hortgeld der über ganz Europa verteilten römischen Legionäre. Deutsche Silberbarren wurden dagegen als Großwährung vorwiegend für den Regionalhandel eingesetzt, aber ebenfalls in den großen Handelszentren in Frankreich und Italien [4] gehandelt.

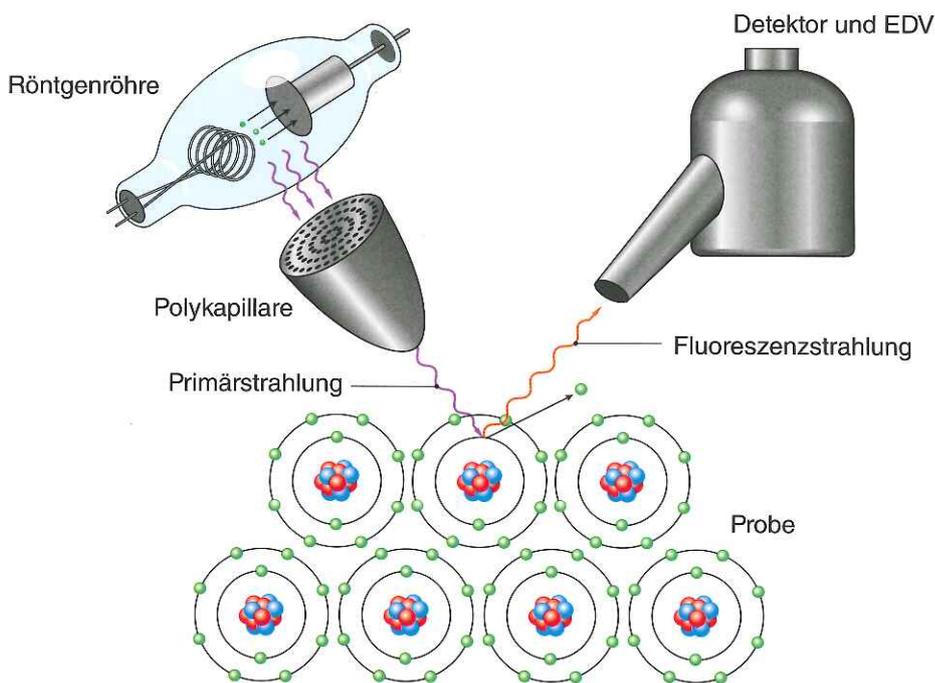


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines μ -Röntgenfluoreszenzanalysators (μ -RFA) mit Verdeutlichung des Fluoreszenzprozesses.

tiert werden. Beim Austritt aus der Kapillare werden sie dann auf eine Fläche von einigen μm Durchmesser (hier $50\ \mu\text{m}$) fokussiert und auf die zu analysierende Probe geleitet, wo Fluoreszenzstrahlung der Probe erzeugt wird. Da über Energie und Intensität dieser Strahlung Informationen zur Zusammensetzung der Probe erhalten werden, ermöglicht diese Technik die Untersuchung von Materialien mit hoher Ortsauflösung, was von besonde-

rem Vorteil bei kleinen, strukturiert aufgebauten oder eben historischen, nicht homogen zusammengesetzten Proben ist. Zudem kann die Messposition auf den Proben in $1\text{-}\mu\text{m}$ -Schritten variiert werden, so dass auch Verteilungskarten für Elementkonzentrationen aufgenommen und damit inhomogene Zusammensetzung sichtbar gemacht werden kann (Abb. 4).

An den zur Untersuchung verfügbaren weit über 100 Silberbarren wurden mit-

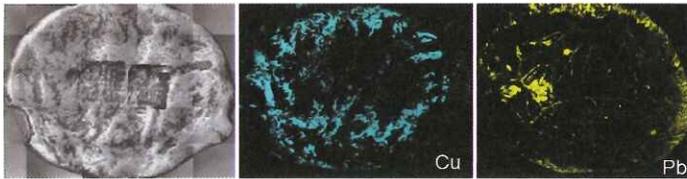
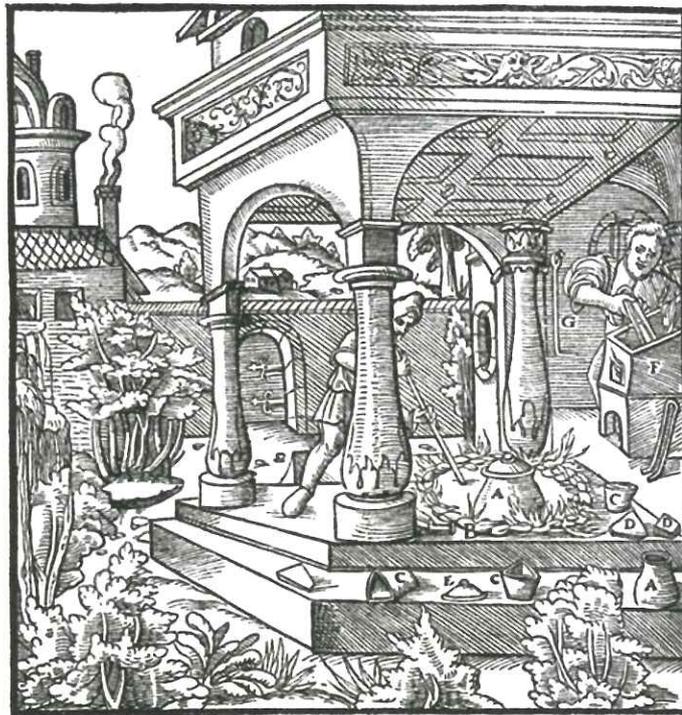


Abb. 4: Foto eines mittelalterlichen deutschen Silberbarrens (links) und dazugehörige Elementverteilungskarten für Kupfer und Blei. Helle Bereiche stellen höhere Gehalte und dunkle Bereiche niedrigere Gehalte des jeweiligen Elementes dar. Die oberflächliche Verteilung von Kupfer und Blei lässt schlussfolgern, dass das Silber mit dem damals üblichen technischen Verfahren der Kupellation erschmolzen wurde. Dabei scheiden sich beim Abkühlen der Silberschmelze die Verunreinigungen bzw. Nebenbestandteile auf der Oberfläche ab.



Der Topf A, von glühenden Kohlen B umgeben. Der Tiegel C. Sein Deckel D. Der Deckel E des Topfes. Der Windofen F. Der Eisenstab G.

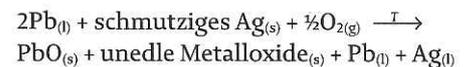
Abb. 5: Silberproduktion im Mittelalter mittels Treibarbeit durch Bleizusatz (Kupellation), aus Agricola, Zehntes Buch, um 1550 AD. Das verunreinigte Metall wird mit flüssigem Blei gelöst, wobei das Blei die Verunreinigungen in sich aufnimmt. Das durch Luftoxidation entstehende Bleioxid wird mitsamt den sich darin anreichernden unedleren Metalloxiden von einem porösen Tiegeln, der Kupelle, aufgesaugt. Nach dem Aufreißen der Bleioxidhaut kommt das aufgereinigte Silber zum Vorschein, welches je nach Dauer des Verfahrens noch Reste von Blei enthält.

tels μ -RFA der Feingehalt (Edelmetallanteil) sowie die Nebenbestandteile ermittelt. Bei Kenntnis der Konzentrationen an Ag, Pb, Cu und weiteren Nebenbestandteilen lassen sich die Barren gruppieren und ihre Wertrelationen zu den umlaufenden Münzen in den jeweiligen Epochen bestimmen. Da zu bestimmten Zeiten in bestimmten Orten ein ganz bestimmter Feingehalt der Barren vorgeschrieben war, lässt sich zudem eine gewisse chronologische und lokale Ordnung herausfinden. Weiterhin wurden Elementverteilungskarten erstellt, mit deren Hilfe der Herstellungsprozess noch eindeutiger rekonstru-

iert werden konnte. Abbildung 4 zeigt farbige unterschieden die Verteilung der Elemente Kupfer und Blei auf der Oberfläche eines mittelalterlichen deutschen Silberbarrens. Helle Bereiche stellen hierbei hohe Gehalte und dunkle Bereiche niedrige Gehalte des jeweiligen Elementes dar.

Deutlich sind im rechten Bild die Reste einer aufgerissenen Bleihaut erkennbar. Diese erkennt man an den die gesamte Oberfläche durchziehenden dünnen gelben Risslinien. Auch das Kupfer konzentriert sich auf bestimmte Bereiche der Barrenoberfläche nahe am Rand und weg von der heißen Mitte. Diese Verteilungsmuster geben eindeutige Hinweise auf die Herstellungstechnologie der Barren. Die Anreicherung von Blei an der Oberfläche, die zu Konzentrationen an Blei an der Oberfläche im oberen einstelligen Prozentbereich führt, lässt sich

durch die Herstellungsart und eine nachträgliche Kontamination erklären. Die Gewinnung des Silbers erfolgte oft mittels Bleizusatz zu den Erzen, um das Silber bei erhöhten Temperaturen mit dem flüssigen Blei aus dem Gestein herauszulösen. Anschließend wurde über die Schmelze Luft geblasen, das Blei auf diese Weise oxidiert und das entstandene Bleioxid bis zum sogenannten *Silberblick* abgeschöpft. Unter dem *Silberblick* wurde das Aufreißen der letzten Bleihaut bezeichnet, unter der das reine Silber zum Vorschein kam. Die Reaktionsgleichung der Kupellation lautet vereinfacht:



Reste der Bleihaut sind beim Abkühlen der Schmelze am Silber verblieben. Diese mittelalterliche Herstellungstechnologie wird als Kupellation bezeichnet. Da die Untersuchung der Oberflächen und des Materials im Inneren der Silberbarren eine Anreicherung von Blei in der Oberfläche ergeben hat, ist eine Erklärung dieses Phänomens mit den Bedingungen der Kupellation nahe liegend (Abb. 5).

Die Bestimmung der Feingehalte sowie der Nebenbestandteile von über 150 Barren ergab deutliche Unterschiede zwischen den Barren aus den unterschiedlichen Hauptfunden in Nord- und Mitteldeutschland. Der Feingehalt schwankt bei den norddeutschen Stücken um 87 ± 5 Gew-%, wobei Barren mit einem bisher unbekanntem Feingehaltsstandard um 19 ± 11 Gew-% gefunden wurden. Bei den Mitteldeutschen Stücken ist dagegen ein Feingehalt um 96 ± 1 Gew-% zu verzeichnen. Die römischen Stücke zeigen einen Feingehalt von 93 ± 6 Gew-%. Die Unterschiede liegen wohl hauptsächlich im Verwendungszweck begründet. Da römische Barren nicht als Währung fungierten, waren sie vom Silbergehalt der umlaufenden Münzen entkoppelt und zeigten durchwegs für damalige Verhältnisse sehr hohen Silberfeingehalt (solch reines Silber wie heute konnte in der Antike nicht hergestellt werden). Die Norddeutschen Barren liefen dagegen als eine Art Parallelwährung zu den Münzen um, weshalb ihr Silbergehalt je nach herrschender währungspolitischer Situation angepasst wurde. Die Mitteldeutschen Barren weisen dagegen einen sehr hohen Silbergehalt auf, weshalb sie wohl lediglich zur Hortung oder als Transportform für den Fernhandel dienten, jedoch nicht als Ergänzung zur Münzwährung.

5 Tomographie am Linearbeschleuniger

Die Tomographie erlaubt es, Röntgenaufnahmen von Proben zu erstellen und so die innere Struktur von Objekten zwei- oder dreidimensional aufzuklären. Bei massiven Edelmetallartefakten mit Dicken von mehreren Zentimetern reicht hierbei eine einfache Röntgenröhre nicht aus, um die Probe zu durchstrahlen, weshalb ein Linearbeschleuniger zum Einsatz kommt (Abb. 6). In diesem wird ein Elektronenstrom durch mehrere sogenannte Driftkammern und ständig höher werdende positive Spannungen im Bereich

von mehreren tausend Volt immer stärker beschleunigt und dann in einem Magnetfeld stark abgebremst. Durch die Beschleunigung auf nahezu Lichtgeschwindigkeit (knapp 300 000 000 m/s) erhalten die Elektronen eine Energie von mehreren Millionen Elektronenvolt (MeV). Werden die Elektronen nun in einem starken Magnetfeld schlagartig abgebremst, geben Sie die zuvor durch die Beschleunigung aufgenommene Energie in Form von Strahlung ab. Die emittierten Photonen haben eine Energie von mehreren MeV und liegen damit im Energiebereich von harter Röntgenstrahlung. Diese hohe Energie ermöglicht selbst die Durchstrahlung von massiven Blöcken aus viele Zentimeter dickem Stahl. Dabei gehen in den Bereichen hoher Dichte/Masseansammlung des Materials durch Streuung und Kollision mit Atomen Röntgenphotonen verloren. In Bereichen niedriger Dichte können dagegen mehr Photonen das Material passieren. Die Photonen, die das Material passiert haben, werden durch spezielle Fotoplatten hinter der Probe detektiert. In einer Fotoplatte treffen die Photonen auf instabile Silberbromidverbindungen, welche durch die eingestrahelte Energie zu Silber und Brom zerfallen. Wie auf einem normalen Fotofilm entsteht ein Negativbild. In den Bereichen, in denen viele Photonen eintreffen, wird viel Silberbromid zersetzt. Diese Bereiche erscheinen wegen des elementaren Silbers schwarz. Das nicht zersetzte Silberbromid wird nach der Messung mit einer speziellen Waschlösung ausgewaschen, diese Stellen erscheinen auf dem Negativ deshalb hell. Auf diese Weise lassen sich Gegenstände – ähnlich wie bei normalen Röntgenaufnahmen beim Arzt – durchleuchten und feststellen, wo Luft einschüsse oder besonders dichte Bereiche lokalisiert sind. Diese Technik funktioniert auch in 3D, wenn die Probe in verschiedenen Winkelpositionen geröntgt und die Aufnahmen anschließend am PC zusammengesetzt werden. Da Edelmetalle allgemein eine sehr hohe Dichte haben, können dicke Edelmetallobjekte, wie die Silberbarren, nur mit derartig leistungsstarken Linearbeschleunigern hoher Photonendichte oder mit Ringbeschleunigern (hierbei werden Elektronen auf einer Kreisbahn beschleunigt, ähnlich wie beim CERN) geröntgt werden, da diese Materialien wegen ihrer Dichte (mehr abschirmende Elektronen auf kleiner Fläche) viele Photonen absorbieren.

An einer Vielzahl Barren wurden zur Einschätzung des Materialgefüges im In-

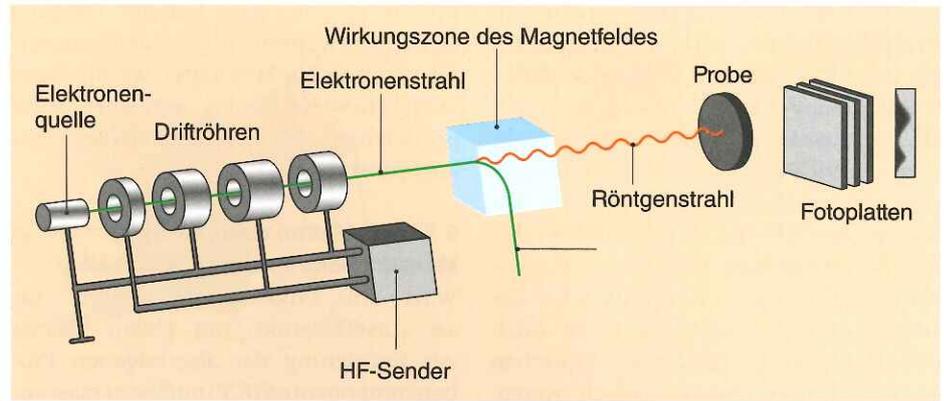


Abb. 6: Schematischer Aufbau von Linearbeschleuniger und Tomographieeinheit

neren und zur Rekonstruktion der Herstellungstechnik nach Beschreibung der Materialdefekte (Lunker) Tomographieaufnahmen angefertigt. In Abbildung 7 sind stellvertretend die Röntgenaufnahmen von zwei Silberbarren des Mittelalters aus verschiedenen Fundorten dargestellt. Die Silberbarren aus Norddeutschland besitzen eine sehr dichte Struktur, in der kaum Risse oder Hohlräume auftreten. Die Barren aus Mitteldeutschland weisen dagegen zahlreiche

Luft einschüsse und andere Fehlstellen auf. Diese Unterschiede wurden durch unterschiedliche Herstellungsmethoden ausgeprägt. Während die norddeutschen Barren in trockene Sandmulden gegossen wurden, wo sie erstarrten, wurden die mitteldeutschen Barren offenbar in feuchten Sand gegossen. Das Silber hatte beim Gussvorgang eine Temperatur von etwa 1000°C. Daher verdampfte das im Sand enthaltene Wasser beim Kontakt mit dem Silber explosionsartig und stieg in Form

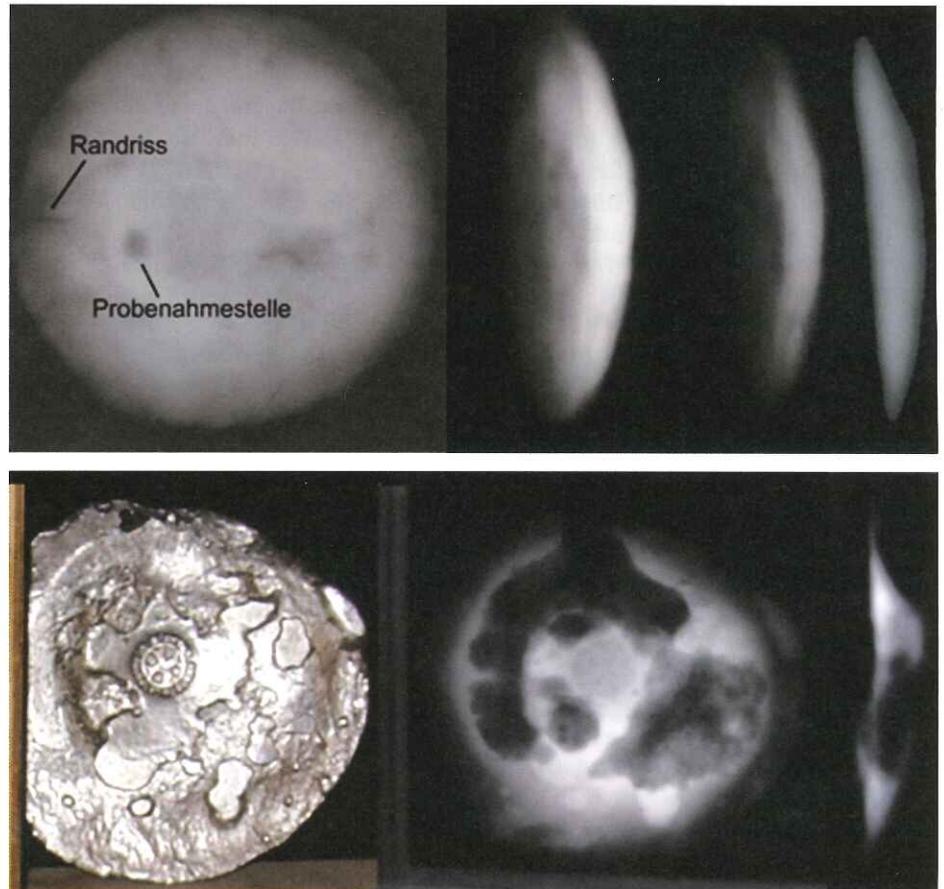


Abb. 7: Tomographische Aufnahmen bei unterschiedlichen Winkeln. Oben: Silberbarren aus Norddeutschland, unten: Silberbarren aus Mitteldeutschland. Die großen Fehlstellen im unteren Bild lassen deutlich erkennen, dass der Barren mit weniger Sorgfalt hergestellt wurde. Eine Erklärung könnte sein, dass der hochwertig hergestellte norddeutsche Barren für den Umlauf als Geld und der mitteldeutsche Barren lediglich zu Hortungszwecken hergestellt wurde. Alle Aufnahmen wurden an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde (ZfP, Prof. Reimche, Hartmut Andert), angefertigt.

von Luftblasen in der Silberschmelze auf. Und da die Barren auch von oben recht zügig erstarren, wurden zahlreiche dieser Wasserdampf- bzw. Gasblasen im Silber eingeschlossen, was die Röntgenaufnahmen deutlich belegen. Durch systematische Untersuchung der Mitteldeutschen Barren des Erfurter Schatzfundes und der Norddeutschen Barren aus Hannover konnte gezeigt werden, dass für alle Objekte eines Fundes die gleichen durch die Herstellung erzeugten typischen Materialdichten charakteristisch waren. So weisen alle Silberbarren des Erfurter Fundes große Hohlräume und Lunker im Materialinneren auf, die Barren aus dem hannoverschen Bestand sind dagegen durchweg sehr viel dichter und homogener. Offenbar unterschied sich die Herstellungstechnologie der Barren lokal stark genug voneinander, um heute eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Barren treffen zu können. Diese Information kann beispielsweise auch genutzt werden, um Barren unbekannter Herkunft besser bestimmten Herstellungsorten bzw. -zeiten zuordnen zu können.

Im Kontrast zu den mittelalterlichen Barren wurden die antiken römischen Barren durchweg am sorgfältigsten gefertigt. Da beim Guss des Barrens das Gewicht nicht genau kontrolliert werden konnte, wurden die römischen Barren im Gegensatz zu den im Mittelalter gefertigten sogar durch Silberanlotungen im Gewicht auf genau ein römisches Pfund justiert (um 327 g). Zudem wurde die Form zu einer Doppelaxt bzw. Fellform ausgehäm-

ert, was einen ganz anderen Umgang mit diesen wertvollen Silberobjekten verdeutlicht als im Mittelalter, wo die Form vergleichsweise lieblos und eher unter praktischen Aspekten dem Gießprozess angepasst war.

6 Laserablation gekoppelt mit Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)

Wird ein Probenabtrag mittels Laser (Laserablation) mit einem Plasma zur Ionisierung der abgetragenen Probenkomponenten (ICP) und einer massenspektrometrischen Detektion (MS) kombiniert (Abb. 8), lassen sich zerstörungswarm sowohl die Spurenelementzusammensetzung (Spurenelementfingerabdruck) als auch die Bleiisotopenverhältnisse ermitteln. Der durch den Laser an der Probe vorgenommene Eingriff des Probenabtrags ist dabei mit dem bloßen Auge kaum oder gar nicht sichtbar, da das menschliche Auge $20\ \mu\text{m}$ nicht mehr auflösen kann, die erzeugten Krater in der Probe aber oft nur wenige μm Durchmesser aufweisen. Der Punktabstand, welchen die Düsen eines gewöhnlichen Tintenstrahldruckers setzen, beträgt z. B. aus genau diesem Grund ebenfalls etwa $20\ \mu\text{m}$.

Beim Ablationsprozess trifft das hochenergetische gebündelte Licht des Lasers auf die Probe. Die von der Probe dabei absorbierte Energie führt zur sehr schnellen Erhitzung des Materials auf mehrere Tausend Grad innerhalb weniger Millisekunden. Da bei diesen Temperaturen alle Elemente nur noch gasförmig vorliegen können, kommt es zu einer auf den

mikroskaligen Bereich der Energieeinstrahlung beschränkten mikroskopischen Explosion. Es entsteht ein Krater wie bei einem Meteoriteneinschlag, jedoch im Maßstab einiger Mikrometer. Das durch die Verdampfung freigesetzte Material hat in den ersten Millisekunden nach dem Ablationsprozess eine Temperatur von über 4000°C und liegt als Plasma vor, das sich allerdings sehr schnell abkühlt, wobei die einzelnen Atome zu Atomhaufen und Partikeln von einigen Nanometern (10^{-9}m) bis Mikrometern (10^{-6}m) kondensieren. Diese werden durch einen Helium- oder Argongasstrom, welcher über die Probe geleitet wird, erfasst und in Richtung Ionisierungsquelle des Massenspektrometers transportiert. Diese besteht aus einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP), das sich aus Argonionen und Elektronen zusammensetzt und eine Temperatur von über 6000°C besitzt. In diesem Plasma wird auch das ablatierte Material komplett verdampft und zu Kationen und freien Elektronen ionisiert. Die positiv geladenen Ionen werden anschließend durch ein elektrisches Feld in Form eines wenige μm breiten Ionenstrahls in das Massenspektrometer extrahiert, in welchem ein Hochvakuum (etwa 10^{-8}mbar) herrscht. Hier werden die Ionen elektrostatisch durch einen Quadrupol, elektromagnetisch durch ein Sektorfeld oder nach zusätzlicher Beschleunigung in einem feldfreien Raum (Flugzeit-Massenspektrometer) nach ihrer Flugzeit getrennt. Die elektrischen und magnetischen Felder im MS können dabei so variiert werden, dass das gesamte Periodensystem, genauer die Ionen der jeweiligen Isotope, entweder nacheinander oder simultan gemessen werden können. So können neben einem Spurenelementmuster auch Isotopenverhältnisse ermittelt werden. Da diese Technik sehr nachweisstark arbeitet (Nachweisgrenzen im ppb- bzw. $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich für Feststoffe, bis ppq bzw. fg/L für Flüssigproben) und im Grunde einzelne Ionen gemessen werden, ist das Arbeiten unter Reinraumbedingungen sinnvoll, wenn sehr niedrige Konzentrationen gemessen werden sollen.

Exkurs Reinraum

Unter einem Reinraum versteht man einen gesonderten Raum, in welchem durch genau definierte Belüftung und Klimatechnik der Staubanteil der Luft sehr niedrig gehalten wird. Dafür wird die Luft beispielsweise nur von oben nach unten geblasen (laminarer Luftstrom), sodass Staub vom Boden nicht hoch gewirbelt

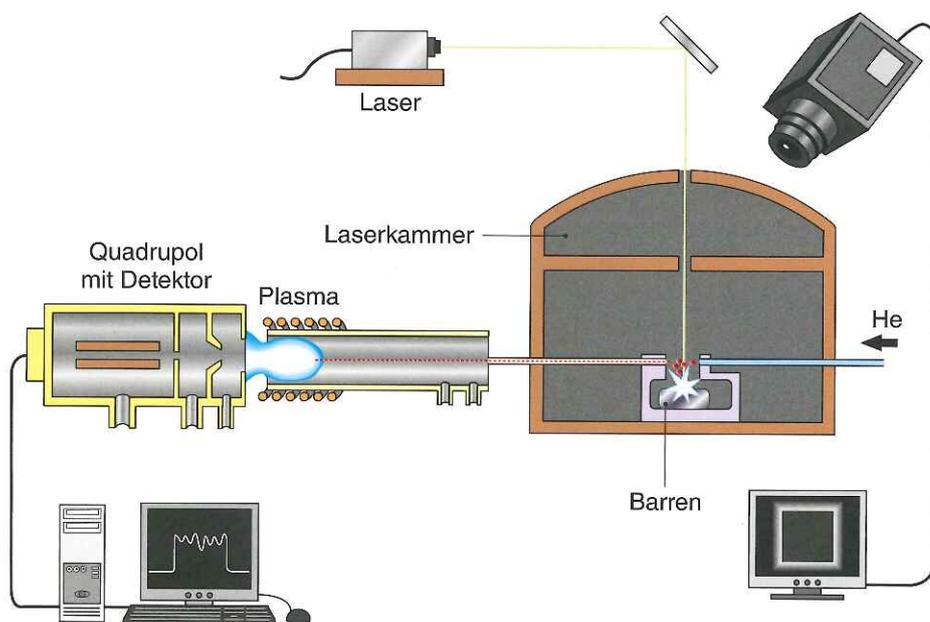


Abb. 8: Aufbau der Laserablation mit Plasma und Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) zur Bestimmung von Spurenelementgehalten historischer Silberobjekte. Da der Laserstrahl in der Probe nur ein Loch von wenigen Mikrometern erzeugt, ist der Eingriff kaum sichtbar, was besonders bei kostbaren musealen Proben von Relevanz ist.

werden kann. Gleichzeitig ist der Boden oft leicht klebrig, um den Staub zu binden. Zudem herrscht in einem Reinraum ein Überdruck. Dieser führt dazu, dass keine Umgebungsluft von außen in den Reinraum gelangen kann. Die in den Raum gelangende Luft wird vorher über Spezialfilter überdurchschnittlich gut von Partikeln gereinigt. Während man in einem normalen Raum für Partikel $< 0,5 \mu\text{m}$ typischerweise eine Belastung von weit über 10 000 000 Partikel pro Kubikmeter Luft registriert, beträgt diese Belastung beispielsweise für den in unseren Arbeiten eingesetzten Reinraum der Klasse 3 (ISO-Norm) weniger als 1000 Partikel pro m^3 . Unter solchen kontaminationsarmen Bedingungen sind besonders präzise Messungen kleinster Probenmengen bzw. geringster Konzentrationen möglich, da die im Staub enthaltenen Elemente die Messungen nicht mehr stören können. Zum Vergleich: In einem solchen Reinraum kann für ein Element noch eine Konzentration von 1 ppq (fg/kg oder fg/L) nachgewiesen werden, was umgerechnet einem Tropfen einer Chemikalie im Bodensee entspricht (1 ppq = 1 Teil (Atom) pro eine Billion Teile (Atome), $1:10^{15}$).

Der mengenmäßige Anteil der verschiedenen stabilen Bleiisotope (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) unterscheidet sich in den Proben verschiedener Edelmetalllagerstätten auf Grund ihres geologischen Alters und den Bildungsbedingungen in der Erdkruste, die zu Fraktionierungseffekten führen (schwerere Isotope reagieren und verdampfen langsamer). Dadurch ist es möglich, anhand von Bleiisotopenverhältnissen einer Probe eine Herkunftszuordnung der Rohmaterialien, welche zur Herstellung des untersuchten Artefakts eingesetzt worden sind, vorzunehmen. Strenggenommen ermöglicht die Bleiisotopie allerdings lediglich eine negative Zuordnung. Weist ein Artefakt eine Bleiisotopie auf, welche nicht der eines bestimmten Gebirges entspricht, so kann geschlossen werden, dass die Rohmaterialien für das Artefakt nicht aus diesem Gebirge stammen können. Weist das Artefakt jedoch eine Bleiisotopie auf, welche mit der eines erzführenden Berges übereinstimmt, so kann das Artefakt aus Rohstoffen dieses Berges stammen. Es muss jedoch nicht daher stammen, weil durch Mischung von bleihaltigen Rohstoffquellen unterschiedlicher Herkunft sich eine Bleiisotopie ergeben kann, welche rein zufällig exakt der eines bestimmten Berges entspricht. Zudem muss die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass Blei aus einer bestimmten

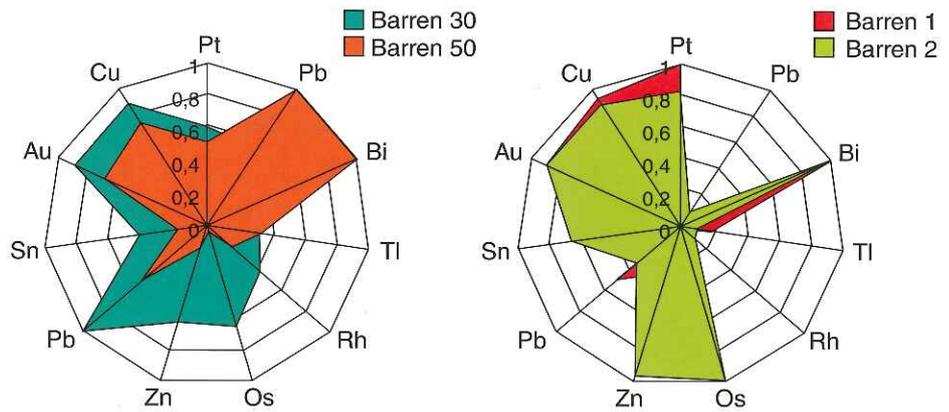


Abb. 9: Mittels Laserablation-ICP-MS ermittelte Spurenelementfingerabdrücke für 4 Barren mit identischen Stempelzeichen, dargestellt als Stern-Diagramme

Gegend verwendet wurde, um Silber aus einer anderen Gegend aufzureinigen (mittels der im Mittelalter angewendeten Kupellation). Dies konnte beispielsweise bei den Mitteldeutschen Barren nachgewiesen werden. Bei diesen Exemplaren wurde zwar Silber aus dem Erzgebirge verwendet, jedoch Blei aus dem Rammelsberg im Harz, weshalb die Bleiisotopie eine Herkunft des Silbers scheinbar aus dem Harz ausweist. Das Spurenelementmuster belegt jedoch, dass das Silber nicht aus dem Harz stammt, sondern lediglich das Blei zur Aufreinigung des Silbers. Aus diesem Grund sollte zur Verifizierung der Ergebnisse stets zusätzlich das Spurenelementmuster herangezogen werden.

Die Bestimmung des Spurenelementfingerabdrucks, d.h. der Konzentration möglichst vieler Spurenelemente in der Probe, erlaubt in Kombination mit den urkundlichen Überlieferungen (zeitlich und örtlich festgeschriebener Soll-Silbergehalt) eine chronologische Abfolge der jeweiligen Barren aufzustellen, d.h. wann und wo sie hergestellt wurden. Dies ist möglich, da sich dieser Fingerabdruck der Elemente je nach benutzten Rohstoffquellen und Herstellungstechnologie ändert. So ist es im Optimalfall möglich, einzelnen Werkstätten zu bestimmten Zeiten ein bestimmtes, nur für diese Werkstätte typisches Elementmuster zuzuweisen. Bisher nicht einordenbare Artefakte können so unter Umständen einzelnen Ortschaften oder Produktionsstätten bzw. einer bestimmten Zeit zugeordnet werden. Dies ist besonders hilfreich für Archäologen, die Ausgrabungsgegenstände zuordnen müssen sowie im Kunsthandel bei der Bestimmung der Echtheit eines Kunstgegenstandes. Abbildung 9 zeigt einen solchen Spurenelementfingerabdruck für vier mittelalterliche Silberbarren. Über den Grad der Überlagerung der einzelnen

Bereiche lässt sich mittels sogenannter multivalenter Datenanalyse (Principal compound analysis, PCA) berechnen, wie ähnlich oder unterschiedlich sich die Proben sind. In diesem Fall ist ein Beispiel mit hoher und niedriger Korrelation dargestellt, wobei beide Fälle wichtige Hinweise zur Rekonstruktion des Prägeortes und der Herstellungszeit liefern. Die geringe Korrelation/Überlagerung der Sternflächen im linken Sternendiagramm legt nahe, dass für die Herstellung dieser beiden Barren Silber unterschiedlicher Herkunft verwendet wurde. Die große Überlagerung der Flächen im rechten Sternendiagramm zeigt eher das Gegenteil, hier bestehen große Ähnlichkeiten bei Materialherkunft bzw. Verarbeitung. Da die eingestempelten Marken (Braunschweiger Löwe und ein Männerkopf) auf den in jedem der Diagramme verglichenen Barren identisch sind, erlauben diese Ergebnisse unter Berücksichtigung der urkundlich überlieferten Feingehalte die Aufstellung einer lokalen Chronologie der Herstellung.

Die an den Barren aller drei großen Funde ermittelten Bleiisotopieverhältnisse legen nahe, die Herkunft der meisten Silberbarren dem Harzgebirge zuzuordnen (Abb. 10), welches im Mittelalter eine der wichtigsten Silberbergbauregionen war. Hierbei konnte in einzelnen Fällen sogar eine Zuordnung zu einzelnen Bergregionen im Harz (z.B. dem Rammelsberg) oder sogar einzelnen Minen des ausgedehnten Harz-Gebirges erfolgen. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Untersuchungen war, dass die Barrenwährung im deutschen Mittelalter metallurgisch gesehen als eine eigenständige Währung galt und bei der Herstellung nur selten mit Münzmetall vermischt wurde. Dies hebt noch einmal die Bedeutung des Barrengeldes als wichtigen Bestandteil der Währung des Mittelalters hervor.

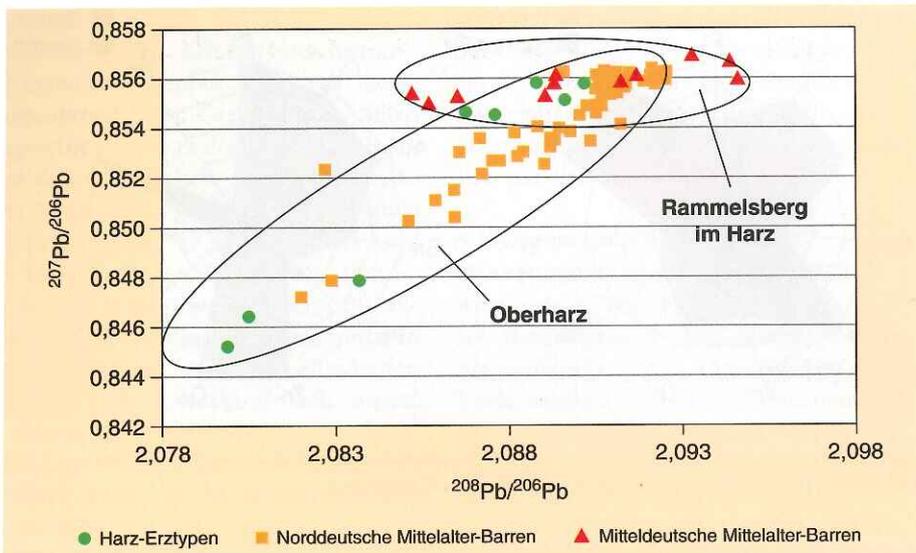


Abb. 10: Bleisotopie des Harzes und der Barren. Die Ellipsen begrenzen Isotopiebereiche, welche typisch für Silber/Blei aus dem zugewiesenen Gebiet/Berg sind. Der Oberharz überschneidet sich hierbei stark mit dem Rammelsberg, einem isotopisch speziellen Bergbaurevier im Oberharz. Es ist ersichtlich, dass fast alle untersuchten spätmittelalterlichen Silberbarren aus Norddeutschland aus dem Harz stammen und der Großteil sogar einem Gebiet im Oberharz zugeordnet werden kann, wo der Silber- und Bleibergbau im Spätmittelalter offenbar besonders intensiv betrieben wurde. Die Ergebnisse passen auch zu den bisherigen archäologischen Befunden. Auf diese Weise hilft die Archäometrie das Bild des historischen Bergbaus im Harz zu präzisieren.

7 Zusammenfassung

Die Archäometallurgie von historischen Objekten kann wertvolle Hilfestellung bei der Beantwortung von wichtigen Fragen der Archäologie und Geschichte leisten. Im Falle der Analyse von historischen Zahlungsmitteln konnten spannende Fragen hinsichtlich Herkunft des Edelmetalls und Zirkulation im mittelalterlichen Europa beantwortet werden. Weiterhin erlaubte der Einsatz moderner Analysetechniken eine Rekonstruktion der Herstellungstechnologie und der Verwendungszwecke der Wertobjekte.

Die Tomographie am Linearbeschleuniger ermöglichte die Charakterisierung des Herstellungsprozesses der diversen Barren aus den verschiedenen Epochen. Dabei zeigte sich, dass das finstere Mittelalter sich auch im Verfall der Sorgfalt selbst bei der Edelmetallherstellung widerspiegelt. Die antiken römischen Barren sind dagegen deutlich sorgfältiger gefertigt. Trotz des hohen Wertes der Silberbarren wurden diese im Mittelalter mit primitiven Techniken hergestellt. Erst zur Neuzeit hin (ab 1500 AD) wird die Qualität der Herstellungstechnik verbessert. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass das Wissen unserer Vorgänger (hier antikes Rom) verloren gegangen ist und erst nach langer Zeit (in der Renaissance) quasi wieder neu entdeckt wurde. Dies äußerte sich besonders in der Qualität der Silberbarrenwahrung, ist aber auch auf andere Bereiche des mittelalterlichen Lebens übertragbar.

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubte die Gehalte der Haupt- und Nebenbestandteile (≥ 10 bzw. ≥ 1 Gewichtsprozent) zu ermitteln, was Rückschlüsse über den Wert der Barren und die Aufstellung einer chronologischen Entwicklung des Wertes erlaubte. Gleichzeitig wurde die Homogenität der Barren und zeitgleich kursierender Silbermünzen charakterisiert, woraus wiederum wichtige Rückschlüsse auf die Herstellungstechnik gezogen werden konnten.

Die mittels Laserablation-Massenspektrometrie bestimmten Spurenelementfingerabdrücke und Bleisotopenverhältnisse erlaubten es, die Herkunft des Edelmetalls im Mittelalter aufzuklären. Durch Vergleich des Ursprungsortes des Silbers und dem Fundplatz der Edelmetallobjekte ist es möglich, Handelswege zu rekonstruieren und so die innerstaatlichen Beziehungen im mittelalterlichen Europa besser zu verstehen. Es konnte gezeigt werden, dass Silber aus Norddeutschland (besonders dem Harzgebiet) europaweit umlief und über wichtige Handelsplätze in Frankreich und Österreich bis nach Italien (Venedig, Genua) und darüber hinaus gelangte. Gleichzeitig stellten die Silberquellen in Norddeutschland einen wichtigen wirtschaftspolitischen Faktor dar, denn erst die reichen Silbervorkommen aus dem Harz und dem Erzgebirge erlaubten es oft Kriege zu finanzieren und die Wirtschaft des damaligen Ersten Deutschen Reiches anzukur-

beln. Nicht umsonst stritten schon um 1160 n. Chr. der deutsche Kaiser Friedrich I. Barbarossa und Herzog Heinrich der Löwe um die Vorherrschaft über diese Silberminen. Heute sind diese Minen längst versiegt, doch in Form der Barren und Münzen haben die Zeugnisse von damals überlebt und geben uns einen interessanten Einblick in das Wirtschaftsleben vergangener Jahrhunderte.

Die erfolgreiche Zusammenarbeit bei diesem Projekt, dessen wichtigste Ergebnisse [5, 6] hier nur kurz skizziert werden konnten, macht deutlich, dass die interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Archäologen und Historikern wertvolle Impulse zur Beantwortung von Fragestellungen geben kann, welche von den jeweiligen einzelnen Disziplinen alleine nicht ausreichend gelöst werden können. Die Archäometrie stellt einen jungen Zweig der Wissenschaft dar, in welcher noch zahlreiche spannende Fragen auf ihre Beantwortung warten. Das Verständnis unserer Geschichte hilft die Gegenwart besser zu begreifen und die Zukunft durch Vermeidung von wiederkehrenden Fehlern besser zu meistern. Die Frage „woher wir kommen und wohin wir gehen“ bleibt stets aktuell. ■

Literatur

- [1] R. Wiegels, *Silberbarren der römischen Kaiserzeit, Katalog und Versuch einer Deutung*. Rahden, *Freiberger Beiträge zur Archäologie und Geschichte des ersten Jahrtausends*, 2004
- [2] www.imperiumromanum.com, zitiert W. Szaivert, *Löhne, Preise, Werte. Quellen zur römischen Geldwirtschaft*, Wien, 2005
- [3] A. Von Loehr, *Probleme der Silberbarren*. *Numismatische Zeitschrift, Neue Folge* 24, S. 101–109 (1931)
- [4] P. Spufford, *Money and its use in medieval Europe*. Cambridge University Press, London, 1988
- [5] R. Lehmann, *Charakterisierung inhomogener Materialien am Beispiel mittelalterlicher Silberbarren*. Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2007
- [6] R. Lehmann, *Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen*. Promotionsarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2011

Anschrift der Verfasser:

Dr. R. Lehmann und Prof. Dr. C. Vogt, Leibniz-Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Callinstr. 9, 30167 Hannover, E-Mail: c.vogt@acc.uni-hannover.de, www.analytik.uni-hannover.de