

# Messingherstellung nach dem alten Galmeiverfahren

Die praktischen Versuche zur Herstellung von Messing nach dem Galmeiverfahren orientierten sich an der um das Jahr 1125 von THEOPHIL PRESBYTER mitgeteilten Arbeitsweise. Die Ergebnisse belegen, daß die vielfach vermutete „magische Grenze“ von 30 % Zn im Messing nicht existiert. In den Versuchen konnte Messing mit 60,8 % Cu und 38,2 % Zn, Rest Verunreinigungen, erschmolzen werden. Damit ist die bisher vertretene Meinung hinfällig, daß antike Objekte mit > 30 % Zn vor dem Auftreten metallischen Zinks in Europa am Beginn des 16. Jahrhunderts Fälschungen sein müßten. Beispiel für ein solches Objekt ist der berühmte Ring von Housestead mit 36 % Zn. Kulturhistoriker, Ethnologen und Kunsthändler gehen eines Argumentes zur Altersbestimmung verlustig. Restauratoren und Liebhaber historischer Blechblasinstrumente z.B. können nunmehr für ihre Arbeiten Messing erhalten, das von Anfang an handwerklich „nach Originalmethode“ hergestellt worden ist.

## Brass Manufacture According to the Ancient Calamine Process

THEOPHILUS PRESBYTER handed down a method of producing brass around the year 1125 in his book *Diversarum Artium Schedula*. It builds the basis for practical experiments that were undertaken nowadays. Results clearly show that the often assumed “magic limit” of 30 % Zn in brass does not exist. In the experiments brass was smelted with 60,8 % Cu, 38,2 % Zn and rest of contaminations. It was generally assumed that antique objects, produced before the appearing of metallic Zn during the 16<sup>th</sup> century and with more than 30 % Zn, must be fakes. This has been proven invalid. An example for such an object is the famous ring of Housestead with 36 % Zn. Historians, ethnologists and the art trade lose an argument for age determination. Restorers and enthusiasts for historical brass instruments can now get brass that from the beginning on is made according to the “original method”.

## Le fabrication du laiton selon le ancien procédé de calamine

## Producción de latón utilizando el viejo proceso de calamina

Im Abendland wurde wenigstens 2000 Jahre lang Messing nach dem sogenannten Galmeiverfahren hergestellt, ehe allmählich erkannt wurde, daß der zu seiner Herstellung verwandte Galmei ein Zinkmineral ist, weil das Zink wegen seines niedrigen Siedepunktes von 906 °C und seiner hohen Sauerstoffaffinität den Metallurgen seine metallische Gestalt viele Jahrhunderte verborgen hat.

Nur wenn es gelang, das dampfförmige Zink an Kupfer zu kondensieren, konnte die Wirkung des Metalls in der Gelbfärbung des Kupfers erkannt werden. Dieses Galmeiverfahren wurde erstmals durch THEOPHILUS PRESBYTER in seiner berühmten *Diversarum artium schedula* [1] ausführlicher beschrieben.

Die Tatsache, daß fast alle archäologischen Fundstücke des europäischen Kulturreises außer Verunreinigungen 10 % bis 30 % Zink enthalten, veranlaßte WERNER [2] anzunehmen, daß nach dem Galmeiverfahren maximal etwa 30 % Zink im Messing erreichbar seien, eine Meinung, die noch in der neuesten Fachliteratur vertreten wird [3]. Die so postulierte „magische Grenze“ von ca. 30 % Zink hat weitreichende Konsequenzen für die Beurteilung der Echtheit von Antiquitäten: europäische Gegenstände mit mehr als 30 % Zink können nicht älter als etwa 300 Jahre sein, und der berühmte bronzezeitliche Ring von Housestead mit 36 % Zink ist eine Fälschung.

Helmut Ullwer

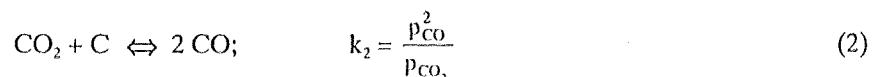
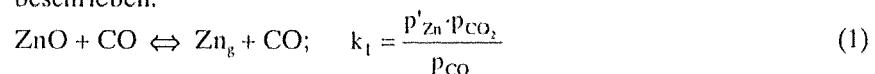


Nach einem Praktikum auf verschiedenen Hüttenwerken studierte der Autor von 1961 bis 1966 an der Bergakademie Freiberg Metallhüttenkunde. Beginn der beruflichen Tätigkeit in der Vakuumgießerei des VEB Walzwerk Hettstedt, danach in der Forschung dieses Betriebes, ab 1990 in der Gießerei der Mansfelder Kupfer und Messing GmbH. Seit Anfang 1999 im Vorruhestand.

## 1 Das Galmeiverfahren

Der bei THEOPHIL [1] beschriebene Ofen wurde gemäß Abbildung 1 zwar nicht aus Lehm, sondern aus handelsüblichen feuerfesten Baustoffen, aber unter Beachtung des einzigen „verbindlichen“ Maßes errichtet, daß dieser Hafenofen drei bis fünf Tiegel fassen soll, wobei die damalige Tiegelgröße recht gut den gegenwärtig standardisierten Tongraphittiegeln A5 entspricht. In diese Tiegel wird das Reaktionsgemisch aus gemahlener Holzkohle als Reduktionsmittel und Zinkoxid aus Flugstaub, aus Ofenbruch oder aus geröstetem Galmeierz oder direkt Galmeierz, alles gut gemischt, eingesetzt. Zu dieser Mischung kommen Kupferstücke, an denen das bei seiner Reduktion dampfförmig vorliegende Zink kondensieren soll, ehe es wieder oxidiert und aus dem Tiegel entweicht. Holzkohlestücke auf dem Tiegel sollen einer Oxydation vorbeugen. Die notwendige Reaktionstemperatur wird durch Holzkohle erzeugt, die um die Tiegel geschüttet wird. Die Verbrennungsluft tritt durch die Löcher im Ofenboden ein.

Die entscheidenden chemischen Vorgänge werden durch die Gleichungen beschrieben:



Wird statt des ZnO das Galmeierz eingesetzt, so kommt noch die Röstreaktion für das Zinkkarbonat hinzu:

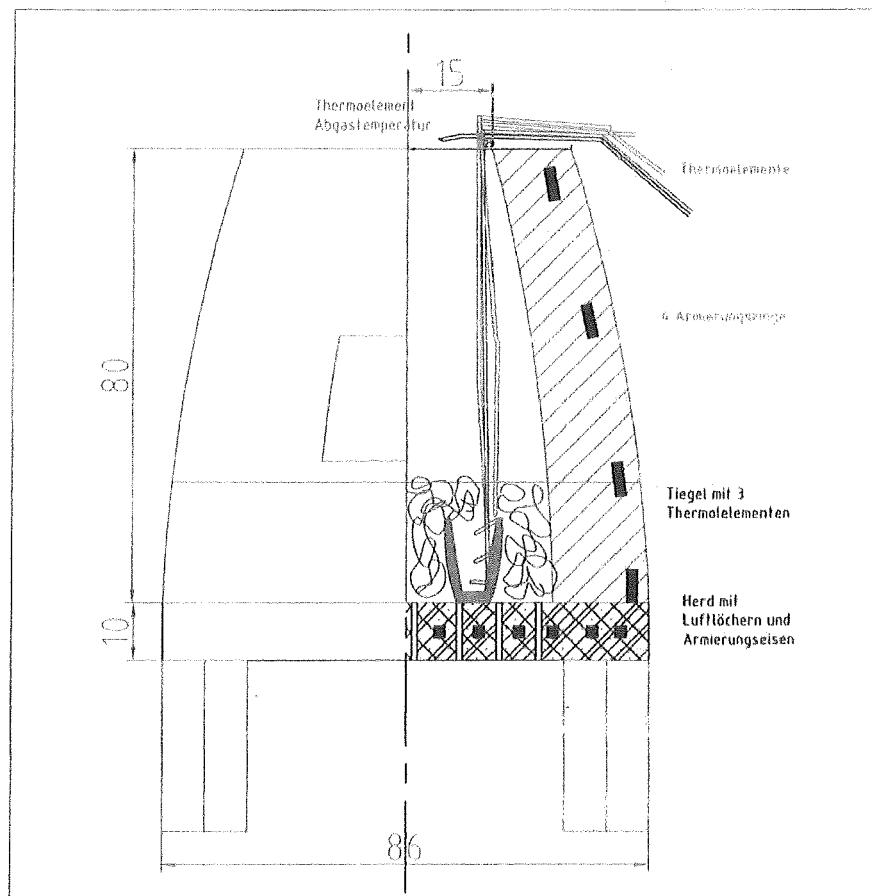


Abb. 1: Skizze des Schmelzofens



Da die Tiegel nicht abgedeckt sind, ist der Gesamtdruck der Gasphase  $P$  etwa gleich 1 bar:

$$P = P_{\text{Zn}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Die maximal mögliche Zinkkonzentration im Messing wird erreicht, wenn die Aktivität des Zinks in der Gasphase gleich der des Zinks in der Legierung ist. Die Aktivität ist definiert durch das Verhältnis des tatsächlichen Dampfdrucks  $p$  der betreffenden Komponente zum Dampfdrucks  $p_0$  der reinen Phase:

$$a = \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

Der Dampfdruck der reinen Phase Zink ist nach KUBASCHEWSKI [4]

$$\log p_{0\text{Zn}} = 9,46 - \frac{6620}{T} - 1,255 \log T \quad (6)$$

Die Aktivität des Zinks im binären System Cu-Zn lässt sich u.a. nach HULTGREN [5, 6] in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x$  gemäß Abbildung 2 darstellen.

Damit konzentriert sich die Frage nach der in der Legierung erreichbaren Zinkkonzentration auf die Aktivität des Zinks in der Gasphase.

Nach den Berechnungen und Laborversuchen von HÄDECKE [7] ergibt sich bei 910 °C ein Aktivitätsmaximum von  $a_{\text{Zn}} = 0,073$ , was nach Abbildung 2 einem Molenbruch von  $x = 0,3$  und damit dem maximalen Gehalt von etwa 31 % Zn im Messing entspricht. Dem widerspricht GROTHE [8], indem er den sogenannten Adsorptionsgrad  $\alpha$  einführt, der den vom Kupfer adsorbierten Bruchteil der Gesamtmenge des erzeugten Zinkdampfes darstellt. Für 950 °C wären beispielsweise bei einem  $\alpha = 0,3$ , das heißt mit 70 % Verlust des reduzierten Zinks im Abgas, damit 50,5 % Zn im Messing erreichbar.

## 2 Eigene Versuche

### 2.1 Einsatzzusammenstellung

Bei THEOPHILUS PRESBYTER [1] gibt es keine Mengenangaben zu den Einsatzstoffen. Für die beschriebenen Versuche 1 bis 7 wurde Flugstaub einer Messinggießerei verwendet. Die Versuche 8 und 9 wurden mit Galmei aus Stolberg/Aachen vorgenommen.

Die Tongraphittiegel A5 haben ein rechnerisches Fassungsvermögen von 0,53 dm<sup>3</sup>. Holzkohle und Galmeierz wurden vor dem Mischen jeweils gemahlen, der Flugstaub ist von der Herkunft her pulvelförmig. Das Kupfer wurde auf die in die Tiegel gefüllte Reaktionsmischung gelegt. Für die ersten Versuche wurden grobe Frässpäne, später auch Blechabfälle von handelsüblichem DHP- und E-Cu eingesetzt. Die Analysen des Flugstaubs und des Galmeis sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

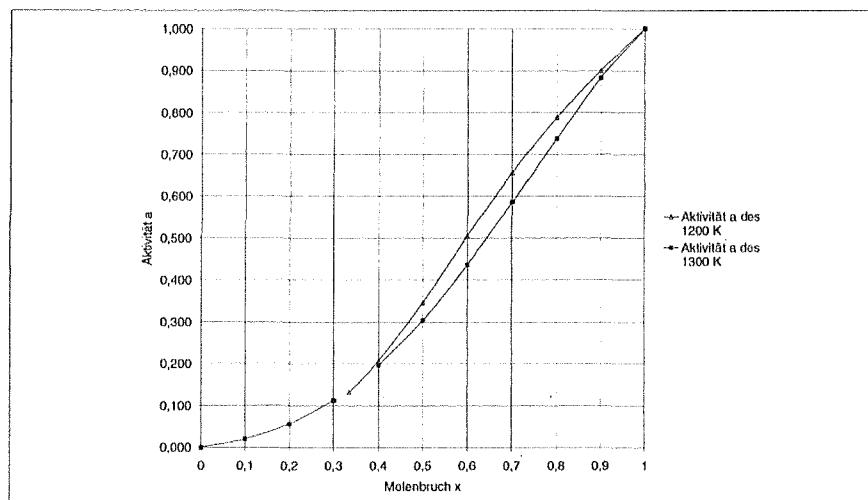


Abb. 2: Aktivität  $a$  des Zinks im System Cu-Zn nach HULTGREN [5, 6]

Tabelle 1: Analyse des verwendeten Flugstaubs in Masse-%

Zn	Cu	Pb	C	As	Cd	Fe	Ni
66,3	4,3	1,44	<0,05	<0,01	0,07	<0,05	<0,05

Tabelle 2: Analyse des Galmeierzes vom Breininger Berg in Stolberg/Aachen in Masse-%

Zn	Cu	Fe	As	Pb	Sn	Sb	Bi	Ni	Mn	Al	Cd	Mg	Ca	Rest
47,8	0,01	1,40	<0,01	0,71	<0,01	0,02	<0,01	0,02	0,42	0,29	0,15	0,02	0,42	0,44 ( $\text{SiO}_2$ )

In Tabelle 3 sind Einsatzmengen pro Tiegel und Ausbringen zusammengestellt.

Tabelle 3: Einsatzmengen und Ausbringen pro Tiegel

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>1. Reaktionsmischung</b>									
1.1 Holzkohle und Flugstaub (g)	300	300	300	300	300	300	300		
1.2 Holzkohle und Galmei davon:								550	840
1.2.1 Holzkohle (g)	171	171	171	171	171	120	171	150	200
1.2.2 Flugstaub (g)	129	129	129	129	129	180	129		
1.2.3 Galmei (g)								400	640
davon:									
ZnO (g)	105	105	105	105	105	148	105	233	372
Zn (g)	85	85	85	85	85	120	85	191	306
2. Kupfer (g)	92	100	100	100	100	80	100	100	100
3.1 Theoretischer Zn-Gehalt im Messing (%)	48,0	45,9	45,9	45,9	45,9	60,0	45,9	65,6	75,4
3.2 Zn : Cu	0,92	0,85	0,85	0,85	0,85	1,50	0,85	1,91	3,06
4. ZnO : C	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	1,23	0,60	1,55	1,86
5. Versuchszeit (h)	10	7,5	5	3	4	3	7	8	9,5
6. Zinkgehalt im Messing in (%)	28,26	30,11	26,93	30,47	33,78	30,31	33,15	37,97	38,27
7. Ausbringen Zn (Zeilen 6 : 3,1)	0,58	0,65	0,58	0,66	0,74	0,50	0,72	0,57	0,50

## 2.2 Versuchsablauf

Bei jedem Versuch wurden vier Tiegel in den Ofen eingesetzt, von denen einer mit drei Mantelthermoelementen bestückt war, deren Meßstellen am Tiegelboden, in der Mitte und 1 cm unter dem Tiegelrand lagen. An der oberen Öffnung des Ofens wurde durch ein viertes Thermoelement die Abgastemperatur gemessen.

Nach dem Entzünden der (Heizungs-)Holzkohle um die Tiegel und dem Schließen der Chargieröffnung steigt die Temperatur in den Tiegeln erstaun-

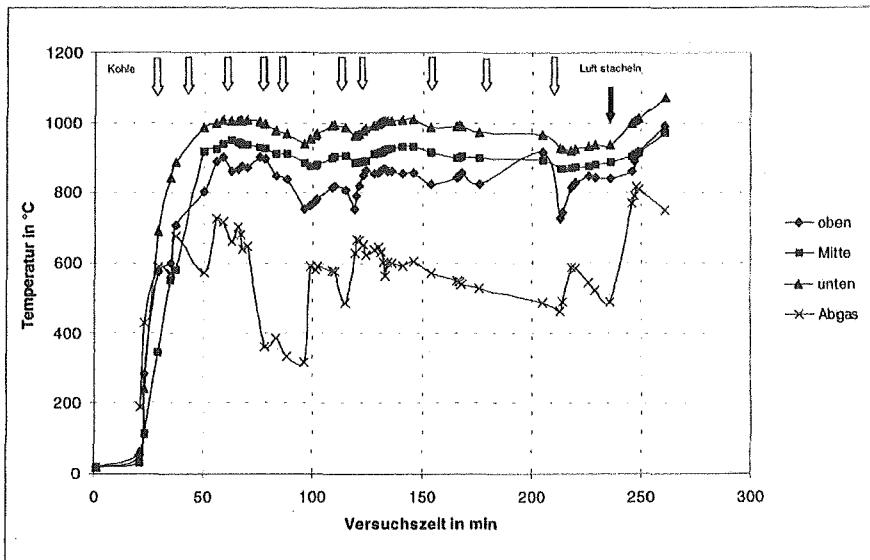


Abb. 3: Temperaturverlauf während des Versuchs 5 in Tabelle 3



lich schnell an. Nach ca. einer halben Stunde werden bereits 600 °C erreicht, wie für den Versuch 5 beispielhaft in Abbildung 3 zu sehen ist. Nach jeweils 20 bis 30 min. muß Holzkohle nachgelegt werden. Während des Versuchs 1 mit 10 Stunden Dauer wurden z.B. 60 kg Holzkohle verbraucht!

Trotz allmählicher Erfahrung in der Ofenführung sind Temperaturschwankungen unvermeidlich. Unterschiede in der Holzkohlequalität einzelner Hersteller machen sich enorm bemerkbar. Trotz allem ist erstaunlich, daß in diesem einfachen Ofen ohne jedes Gebläse über 1000 °C erreicht werden können.

Interessant ist die genaue Beobachtung der Temperaturlösung bei THEOPHILUS [1]. Er weist an, mit einem dünnen Stab die Luftlöcher im Ofenboden freizustochern, damit die Asche herausfällt und mehr Wind einströmt. Die Bedeutung dieses kleinen Satzes kann man an einem schlagartigen Temperaturanstieg ermessen (Markierung in Abbildung 3).

Typisch ist, daß die Temperatur im Tiegel fast durchgehend oben am geringsten und am Tiegelboden am höchsten ist. Innerhalb eines so kleinen Tiegels von 15 cm Höhe können Temperaturdifferenzen weit über 100 K gemessen werden.

Am Versuchsende wurde der Inhalt aller vier Tiegel in einem Tiegel vereinigt und die Gesamtmenge in eine Probenkokille vergossen. So stellt jede Analyse den Mittelwert von vier Tiegelinhälften dar.

## 2.3 Versuchsergebnisse

### 2.3.1 Zinkgehalt im Messing

Die erreichten Zinkgehalte sind in Zeile 6 der Tabelle 3 aufgeführt. Nach der hier angewandten Arbeitsweise stellen sich 26 bis 30 % Zn praktisch „von selbst“ ein, und zwar unabhängig von den Schmelzzeiten zwischen 3 bis 10 Stunden (Versuche 1 bis 5). Anhand von Abbildung 3 wurde bereits erläutert, daß die Temperatur verfahrensbedingt erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Beim Einsatz von Galmei anstelle von Flugstaub (Versuche 8 und 9) gelang es nicht, Temperaturen wesentlich über 960 °C zu erreichen. Außerdem lagen die Temperaturen innerhalb des Tiegels enger beisammen. Diese Erscheinung wird der endothermen Zersetzungreaktion des ZnCO<sub>3</sub> des Galmeis zugeschrieben. Die vollständigen Analysen dieser aus Galmei erschmolzenen Legierungen sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Messings der Schmelzversuche 8 und 9 (Masse-%)

Cu	Pb	Fe	Ni	Mn	Sn	Al	P	Sb	Si	As	Cd	Rest Zn
Versuch 8: 61,17	0,817	0,0051	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,0282	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	37,97
Versuch 9: 60,80	0,90	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,002	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	38,27

Bis auf den erhöhten Bleigehalt erfüllen diese Legierungen die Reinheitsansprüche moderner Messinge nach DIN 17660. Daraus folgt, daß die Reinheit des historischen Messings wesentlich durch die Reinheit des zur Messingherstellung verwendeten Kupfers bestimmt wird. Das Blei wird mit dem Zink reduziert und in das Messing überführt, alle anderen Verunreinigungen nicht. Darin dürfte auch die Anweisung bei THEOPHILUS PRESBYTER [1] begründet sein, zur Herstellung von vergoldungsfähigem Edelmessing das Kupfer mehrmals zu raffinieren.

Dazu JOHANN JAKOB MARX schon vor über 300 Jahren: „Calaminaris Lapis, seu Cadmia fossilis metallica, Galmey ist ein Ertz / wird gefunden als ein stein vielfältig in Teutschland / das Beste kommt von Achen, und führt keinen Bleiglanz...“ [9] oder JUSTI [10]: „Man hält davor, daß der aachische Galmey darin allen anderen vorzuziehen ist.“ Und bereits MATHESIUM [11] schreibt: „Den messing macht man auß kupffer / dem man galmey zusetzt / also das alle mal auß 4. centner kupffer 5. centner messing werden / zumal wenn man galmey hat, der bey Ach bricht.“

### 2.3.2 Kondensation des Zinks am Kupfer

Abbildung 4 zeigt den Querschliff durch ein nicht aufgeschmolzenes Kupferblech, an dessen Unterseite ein Messingtropfen hängt. Über den Querschliff von Tropfen und Blech wurde mit der Mikrosonde ein Konzentrationsprofil aufgenommen, Abbildung 5.

Man sieht die Dendritenstruktur des erstarrten Tropfens, die man auch im Konzentrationsprofil der Mikrosonde wiederfindet. Eingelagert sind ca. 10  $\mu\text{m}$  große Bleitröpfchen. Insgesamt wird eine mittlere Konzentration von etwa 30 % Zn bis zum Kupferblech eingehalten, wo sich die Zusammensetzung abrupt auf 100 % Kupfer ändert, ohne daß bei einem Meßpunktabstand von 10  $\mu\text{m}$  und einem Meßfleckdurchmesser von ca. 3  $\mu\text{m}$  weitere Phasen kenntlich würden. Daraus wird geschlossen, daß im wesentlichen nicht das kondensierende Zink in das Kupfer eindiffundiert, was nur unter Gitteraufweitung ablaufen kann und zur Ausbildung hochzinkhaltiger Phasen führen müßte, sondern daß die viel leichtere Diffusion von Kupfer in das flüssige Zink bzw. Messing erfolgt. Bei den höchsten erreichten Zinkgehalten in den Versuchen 8 und 9 mit etwa 38 % Zn und einer Arbeitstemperatur von 850 bis 900 °C spielen sich diese Vorgänge an der Phasengrenze der  $\alpha+\beta$ - und  $\beta$ -Mischkristallbereiche ab, ohne daß die Grenze zum reinen  $\beta$ -Bereich überschritten wird. Ganz am Anfang des Versuches kann es sicher bei noch kaltem Kupfer zu einer reinen Zinkkondensation kommen.

### 2.3.3 Auswertung durch das ChemSage-Programm

Die weit auseinanderliegenden Werte für den berechneten, thermodynamisch maximal möglichen Zinkgehalt für das Galmeiverfahren mit ca. 31 % bei WERNER [2] und HÄDECKE [5] einerseits und mit über 50 % bei GROTHE [9] andererseits waren Anlaß zu Rechnungen mittels des ChemSage-Computerprogramms, die durch GTT-Technologies Freiberg vorgenommen wurden. Die Rechnungen wurden für die Versuche 5, 8 und 9 unter Zugrundelegung der tatsächlichen Einsatzmengen pro Tiegel und über unterschiedliche Temperaturbereiche ausgeführt.

In Tabelle 5 sind als Beispiel auszugsweise die Gleichgewichtswerte für die berücksichtigten Komponenten der Gasphase und für den  $\alpha$ -Mischkristall im Versuch 9 bei der Temperatur von 900 °C zusammengestellt.

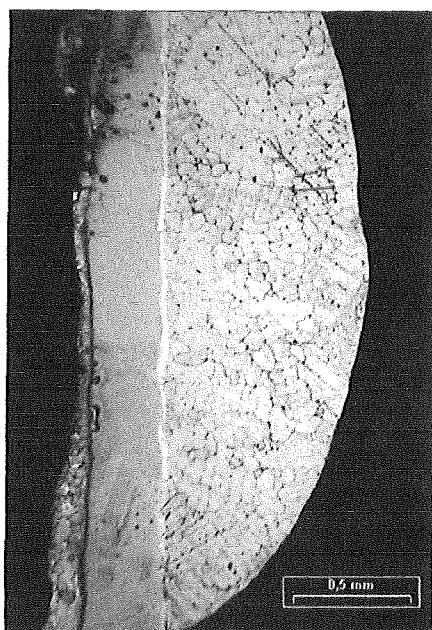


Abb. 4: Querschliff durch ein nicht aufgeschmolzenes Kupferblech mit einem anhängenden Messingtropfen

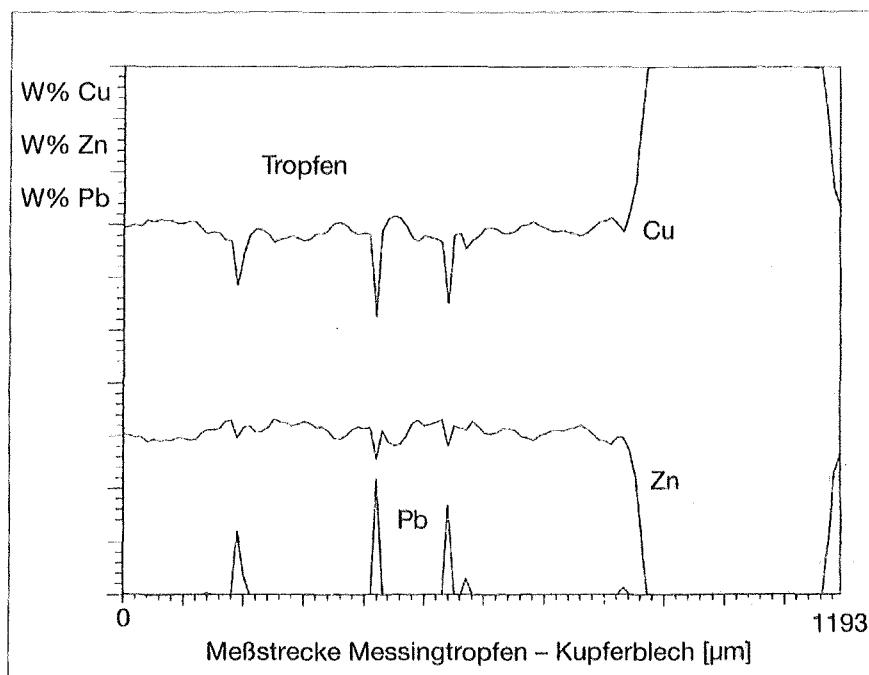


Abb. 5: Konzentrationsverlauf durch den Messingtropfen von Abbildung 4



Tabelle 5: Auszug aus der ChemSage-Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse:  
Komponenten in der Gasphase und im  $\alpha$ -Mischkristall für den Versuch 9 bei 900 °C

T=900,00 C

P=1,00000E+00 bar

V=1,83574E+03 dm<sup>3</sup>

Einsatzstoffe Masse/Gramm

C 2,0000E+02

ZnCO<sub>3</sub> 6,4000E+02

Cu 1,0000E+02

Phase: Gase	Gleichgewichtsmengen [mol]	Molfraktion	Dampfdruck [bar]
CO	1,4674E+01	7,7973E-01	7,7973E-01
Zn	3,8262E+00	2,0331E-01	2,0331E-01
CO <sub>2</sub>	3,1911E-01	1,6956E-02	1,6956E-02
Cu	3,9144E-08	2,0800E-09	2,0800E-09
ZnO	4,1589E-11	2,2099E-12	2,2099E-12
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,2338E-11	6,5561E-13	6,5561E-13
Cu <sub>2</sub>	5,6912E-13	3,0241E-14	3,0241E-14
C <sub>2</sub> O	1,0277E-15	5,4609E-17	5,4609E-17
O	5,2317E-17	2,7799E-18	2,7799E-18
CuO	1,5024E-18	7,9831E-20	7,9831E-20
O <sub>2</sub>	7,3994E-19	3,9318E-20	3,9318E-20
C	3,4323E-23	1,8238E-24	1,8238E-24
C <sub>3</sub>	2,8924E-25	1,5369E-26	1,5369E-26
C <sub>2</sub>	2,3543E-26	1,2510E-27	1,2510E-27
Total	1,8819E+01	1,0000E+00	1,0000E+0

Phase: Schmelze	Gramm	Massenanteil	Aktivität
C	2,8966E-05	1,5781E-07	1,1502E-04
Cu	1,0000E+02	5,4481E-01	3,0461E-01
Zn	8,3552E+01	4,5519E-01	2,1218E-01
Total:	1,8355E+02	1,0000E+00	1,0000E+00

Alle Ergebnisse für die Komponenten CO, CO<sub>2</sub> und Zn-Dampf in der Gasphase und für Cu und Zn in der Schmelze sind in Abbildung 6 zusammengefaßt.

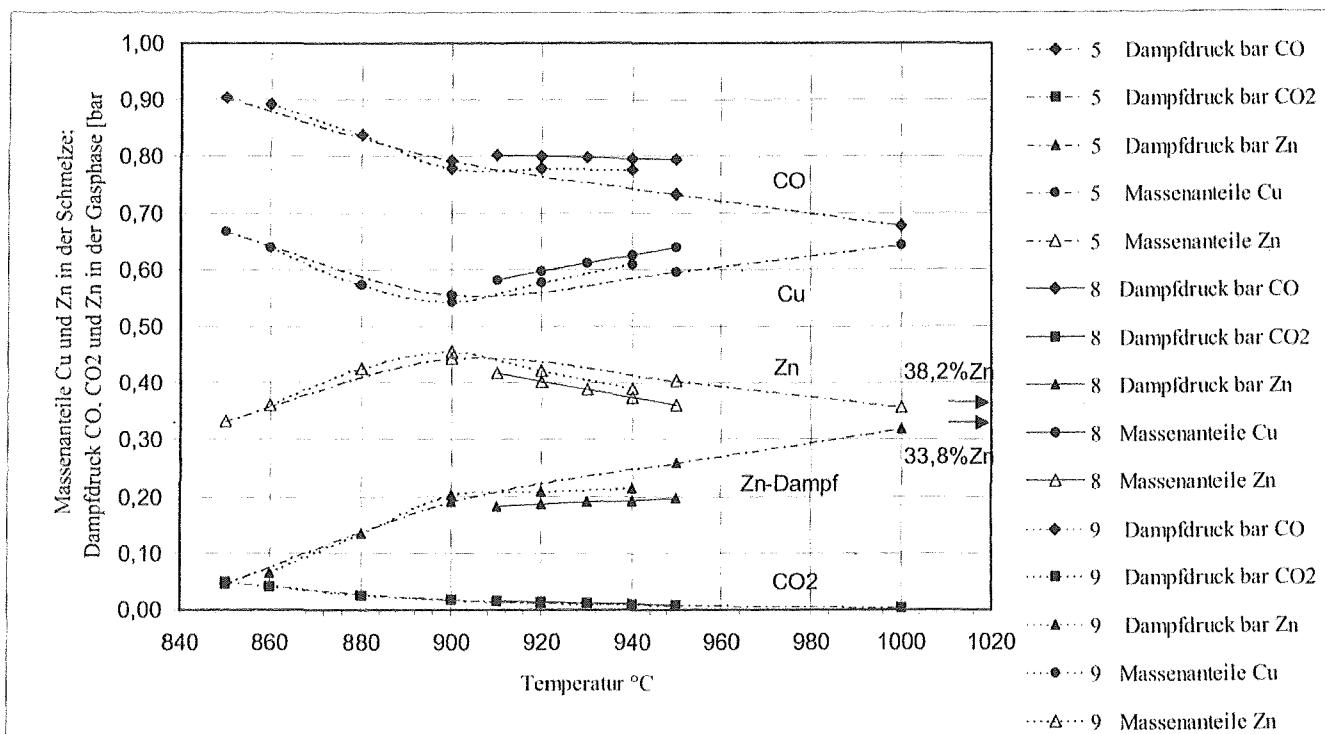


Abb. 6: Ergebnisse der ChemSage-Berechnungen: Massenanteile von Cu und Zn im Messing und CO-, CO<sub>2</sub>- und Zn-Partialdruck im Reaktionsgas im Gleichgewichtszustand für die Versuche 5, 8 und 9

## Schrifttum

- [1] STROMER, W. (Hrsg.): Technik des Kunsthandwerks im 12. Jahrhundert. Des Theophilus Presbyter Diversarum artium schedula. Übersetzt und erläutert von Wilhelm Theobald, Neuauflage der Ausgabe von 1933; (VDI-Verlag).
- [2] WERNER, O. (1970): Über das Vorkommen von Zink und Messing im Altertum und im Mittelalter. – ERZMETALL 23: 259-269.
- [3] PRIESNER, C. (2000): „Ein Compositum aus Natur und Kunst“. Zur Technologie der Messingfabrikation im 18. Jahrhundert. – Der Anschnitt 52: 130-141.
- [4] KUBASIEWSKI, O. & EVANS, E.I. (1956): Metallurgical Thermochemistry: 2. Aufl.; London (Pergamon Press).
- [5] HULTGREN, R. et al. (1963): Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys; London, New York (John Wiley & Sons).
- [6] HULTGREN, R. et al. (1973): Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys; Metals Park, Ohio (American Society for Metals).
- [7] HAEDCKE, K. (1973): Gleichgewichtsverhältnisse bei der Messingherstellung nach dem Galmeiverfahren. – ERZMETALL, 26: 229-233.
- [8] GROTHE, H. (1971): Über die Herstellung von Messing nach dem alten Galmeiverfahren. – ERZMETALL 24: 587-592.
- [9] MARX, J.J. (1687): Deutsche Material-Kammer; Nürnberg.
- [10] JUSTI, J.H.G. (1789): Vollständige Abhandlung von den Manufakturen und Fabriken: 2. Teil; Berlin.
- [11] MATHESIUM, J. (1571): Sarepta; Nürnberg.
- [12] LUCKHARDT, J. & NIEHOFF, F. (Hrsg.) (1995): Heinrich der Löwe und seine Zeit: Herrschaft und Repräsentation der Welfen 1125 bis 1235. Katalog der Ausstellung, Braunschweig 1995 (Herzog Anton Ulrich-Museum), Bd. 1; München (Hirmer Verlag).

Im Bereich um 900 °C zeichnet sich ein Maximum des erreichbaren Zinkgehaltes mit etwa 45 % Zn im Messing ab. Der Zinkdampfdruck in der Gasphase beträgt dann 0,203 bar.

Zusammen mit Gleichung (6) erhält man aus Gleichung (5) als Aktivität des Zn in der Gasphase  $a = 0,21$ . Eine Aktivität von 0,21 entspricht nach Abbildung 2 einem Zinkanteil von  $x = 0,41$  im flüssigen Messing, was gut mit den ChemSage-Ergebnissen in Abbildung 6 übereinstimmt.

In Abbildung 6 sind die in den Versuchen 5 und 9 erreichten Zinkgehalte als Pfeile eingetragen. Wie man sieht, liegen sie deutlich über der „magischen Grenze“ von 30 % Zn, aber immer noch so weit unterhalb des thermodynamischen möglichen Maximums, daß noch Raum für weitere Versuche bleibt.

## 3 Schlußbemerkung

Zu dem Versuch, die Messingherstellung nach einem Verfahren zu erproben, das ausgeführt worden ist, als man eine gewünschte Legierung nicht durch einfaches Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Zink und Kupfer herstellen konnte, kam nach ersten Erfolgen der Reiz, die umstrittene „magische Grenze“ von 30 % Zn zu brechen. Beides ist gelungen und konnte thermodynamisch unterlegt werden. Es ist zu hoffen, daß noch nicht zu viele Museen tatsächlich alte Fundstücke auf Grund bisheriger Fehleinschätzung als vermeintlich neuere Fälschungen ausgesondert haben.

Ganz offensichtlich hat THEOPHIL PRESBYTER die beschriebenen Arbeiten auch selbst ausgeführt oder geleitet, nicht nur beobachtet, da er scheinbar nebenstehliche Dinge erwähnt, deren Tragweite erst bei tätigem Probieren deutlich wird. Beim Einsatz von vier Tiegeln wurden bei den Versuchen pro Schmelze etwa 640 g Messing hergestellt. Das läßt auf den Aufwand für die Herstellung größerer Quantitäten schließen.

Seit die Identität des THEOPHIL PRESBYTER mit dem Benediktinermönch RÖGER VON HELMARSHAUSEN als gesichert gilt [12], weiß man, daß ein Metallurge zugleich auch ein frommer Mann und ein bedeutender Künstler sein kann.

## Dank an die Förderer

Diese Arbeit wurde durch die großzügige Unterstützung seitens der Mansfelder Kupfer und Messing GmbH, Hettstedt, und des Mansfeld Museums Hettstedt ermöglicht. Insbesondere dankt der Verfasser Frau Illmer und Herrn Gerner für die Mikrosondenuntersuchungen und Herrn Dr. Kammel für die chemischen Analysen. Ein herzlicher Dank auch an Herrn Dr. Korb, Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH, Freiberg, für die thermodynamischen Berechnungen mittels des ChemSage-Programms und Herrn Holtz, Stolberg, für die Überlassung des Galmeis.