**Zeitschrift:** Archäologie der Schweiz : Mitteilungsblatt der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte = Archéologie suisse : bulletin de la Société suisse de préhistoire et d'archéologie = Archeologia svizzera : bollettino della Società svizzera di preist

**Herausgeber:** Schweizerische Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte

**Band:** 15 (1992)

**Heft:** 3: Archäologie und Numismatik = Archéologie et numismatique

**Artikel:** Methoden der Analyse von Münzen : von Probierstein zur Protonenaktivierung

**Autor:** Schweizer, François

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-13363

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 31.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Methoden der Analyse von Münzen: Vom Probierstein zur Protonenaktivierung

*François Schweizer*

Die Bestimmung des Feingehaltes von Münzen hat eine lange Geschichte. Schon im Altertum interessierten sich die staatlichen Stellen für Methoden, um den Silber- und Goldgehalt von Edelmetallen zu bestimmen (Abb. 1-3). Die damals üblichen Verfahren beschränkten sich auf den Probierstein, das archimedische Prinzip des spezifischen Gewichtes und die Kupellation. Chemische Analysen setzen im 18. Jahrhundert ein, doch sind diese noch mit der teilweisen Zerstörung der Münze verbunden. Systematische Untersuchungen von grossen Münzserien sind erst seit der Entwicklung von zerstörungsfreien Materialanalysen in der Mitte dieses Jahrhunderts möglich.

Angesichts der verschiedenen Analysemethoden, die besonders in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden, mag für den Numismatiker die Frage auftauchen, welcher er den Vorzug geben soll. Ferner ist es für ihn von Interesse zu wissen, inwiefern die verschiedenen Techniken übereinstimmende Resultate ergeben.

Bei der Wahl der Analysenmethode spielen verschiedene Faktoren eine wichtige Rolle. Der erste und wichtigste Punkt ist eine genaue Formulierung der numismatischen Fragestellung. Daraus ergibt sich schon, wie die untenstehende Zusammenstellung zeigt, welche Elemente analytisch erfasst werden müssen und mit welcher Genauigkeit.

| Numismatische Fragestellung | Zu analysierende Elemente |
|---|---|
| 1. Feingehaltsbestimmung zur Abklärung der monetären Politik | Hauptelemente |
| 2. Herkunftsfragen der verwendeten Metalle | Neben- und Spurenelemente |
| 3. Metallurgische Prozesse | Haupt-, Neben- und Spurenelemente |
| 4. Metallurgisch-technische Fragen zur Münzprägung | Metallographische Untersuchungen |

Zusätzlich gilt es noch folgende Fragen abzuklären:

- Wie viele Münzen sind zu analysieren?
- Welche Genauigkeit und welche Reproduzierbarkeit[1] ist gefordert?
- Welche und wieviele Elemente sind von Interesse?
- Muss die Analyse vollständig zerstörungsfrei sein, ist ein geringer oder gar vollständiger Materialverlust zulässig?

Zu diesen Kriterien kommt noch die Frage, ob es sich bei der Untersuchung um eine Serie von Münzen handelt, die noch nicht oder nur wenig analysiert wurden. Ist dies der Fall, so kann die Analysenmethode frei gewählt werden. Handelt es sich hingegen um die Analyse einer sehr kleinen Anzahl von Münzen und beabsichtigt man, diese mit schon publizierten Münzanalysen zu vergleichen, so drängt sich die Verwendung der gleichen Untersuchungsmethode auf.

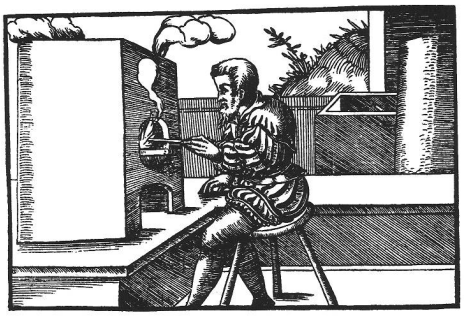

*Abb. 1*
*Feingehaltbestimmung von Gold und Silber mit dem Probierofen im 16. Jahrhundert (Agricola: De Re Metallica). Photo Musée d'art et d'histoire, Genève. Détermination au 16ème siècle de la teneur en or et en argent avec le fourneau d'essai. Determinazione della percentuale d'oro e d'argento con un forno di prova cinquecentesco.*

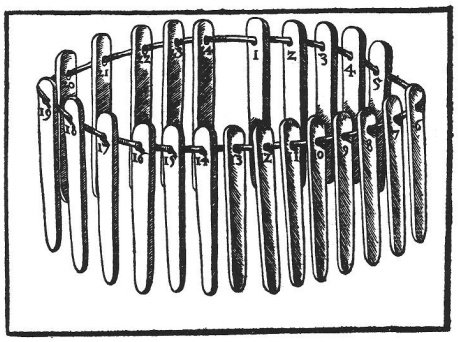

*Abb. 2*
*Probiernadeln für die Bestimmung des Feingehaltes von Edelmetalllegierungen werden schon im 16. Jahrhundert beschrieben. Photo Musée d'art et d'histoire, Genève. Les aiguilles d'essai pour l'analyse des alliages de métaux précieux étaient déjà connues au 16ème siècle. Dei bastoncini di riferimento, per la determinazione del titolo delle leghe preziose, sono state utiliziate già nel cinquecento.*

*Abb. 3*
*Das Probierbuch von 1595 gibt genaue Angaben zur Feingehaltsbestimmung von Goldlegierungen (Original in der Eisenbibliothek Schaffhausen). Photo Musée d'art et d'histoire, Genève. Le »livre des essais« datant de 1595 donne des indications précises pour l'analyse des alliages en or. Il libretto di controllo contiene delle indicazioni del 1595 per la determinazione del titolo della lega d'oro.*

*Inwiefern entsprechen die Münz-Analysen der ursprünglichen Zusammensetzung der Münze?*

Der Numismatiker ist an der ursprünglichen Zusammensetzung der Münze interessiert. Der Analytiker hingegen wird ihm, auch mit den aufwendigsten und modernsten Methoden, nur die heutige Zusammensetzung ermitteln können. Eine Kenntnis der Veränderungen, welche die Münzlegierungen im Laufe der Zeit erleiden, ist deshalb von Interesse. Hier seien nur kurz die wichtigsten Phänomene dargestellt.

Goldmünzen, die fast immer mit Silber und Kupfer legiert sind, weisen oft an ihrer Oberfläche eine dünne Schicht auf, in der der Goldgehalt bis zu 10 % über demjenigen der Grundlegierung liegt. Diese Oberflächenanreicherung entsteht, indem die unedleren Legierungsbestandteile Silber und Kupfer während der Lagerung im Boden teilweise herausgelöst werden. In einzelnen Fällen mag die Oberflächenanreicherung auch bewusst künstlich erzeugt worden sein. Bei Methoden, die nur die Oberfläche der Münze analysieren, muss also diesem Umstand Rechnung getragen werden[2].

Silbermünzen weisen oft erhebliche interne Korrosionserscheinungen auf, obschon sie äusserlich völlig intakt erscheinen. Durch die selektive Korrosion des Kupfers sowie durch dessen Diffusion erhöht sich der scheinbare Silbergehalt an der Oberfläche bis zu 30 %[3]. Zu diesem Problemkreis gehört auch die Schwierigkeit, geeignete Analysenmethoden für versilberte Kupfermünzen zu finden.

Kupferlegierungen (Bronze und Messing) sind noch korrosionsanfälliger. Hier mag die Patina eine Zusammensetzung aufweisen, die nur bedingt derjenigen des ursprünglichen Metalls entspricht. Oberflächenanalysen mögen zur Unterscheidung von Legierungstypen nützlich sein, feinere Differenzierungen werden jedoch durch die Korrosionsschichten maskiert[4].

## Analyseverfahren mit Materialverlust

*Der Probierstein*

Die wohl älteste Methode zur Ermittlung des Feingehaltes von Goldmünzen ist die Probe mit dem Probierstein. Seit vorchristlicher Zeit gebraucht, wird sie von Agricola in seinem Werk »De Re Metallica« genau beschrieben. Wir zitieren hier nur einen Teil der ausführlichen Beschreibung:

*»Zuletzt ist nun noch über den Probierstein zu sprechen, durch den schon von alters her Gold und Silber zu probieren gebräuchlich ist. Denn obwohl die Feuerprobe sicherer ist, greifen wir doch häufig, da es vielfach an einem Probierofen (Abb. 1) oder Muffel oder an Tiegeln fehlt und die Probe schnell gehen muss, zu einem Probierstein, den wir jederzeit in Bereitschaft halten können, um Gold und Silber darauf zu streichen. Es ist ja doch nicht immer ratsam, Goldmünzen im Feuer zu schmelzen. Als Probierstein muss man einen durchaus schwarzen und schwefelfreien Stein nehmen. Je schwärzer er ist und je weniger Schwefel er enthält, desto besser pflegt er zu sein. Über die Art des Steines habe ich anderswo geschrieben. Auf dem Probierstein wird zuerst Gold gestrichen, sei es silber- oder kupferhaltig, sei es Waschgold oder im Feuer erschmolzenes Gold, in gleicher Weise Silber; daneben eine Strichnadel von einer möglichst ähnlichen Farbe; erscheint diese zu hell, so streicht man mit einer Probiernadel von satterer Farbe. Erscheint diese zu dunkel, so nehmen wir eine dritte Nadel von wiederum etwas hellerer Farbe, und dies zeigt uns dann an, wieviel Silber oder Kupfer oder wieviel Silber und Kupfer zugleich im Gold enthalten ist oder wieviel das Silber an Kupfer enthält.*

*Man hat vier Arten von Probiernadeln (Abb. 2). Diejenigen der ersten Art bestehen aus Gold und Silber, die der zweiten aus Gold und Kupfer, die der dritten aus Gold, Silber und Kupfer und die der vierten aus Silber und Kupfer. Mit den ersten drei Arten von Nadeln prüfen wir auf Gold, mit der vierten auf Silber«*[5].

Bei dem Probierstein handelt es sich um einen durch Bitumen schwarz gefärbten Kieselschiefer. Die Bestimmung mit dem Probierstein kann noch verfeinert werden, indem ein Tropfen Königswasser (Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure) verschiedener Konzentration auf die Striche aufgebracht wird. Obwohl die Methode, verglichen mit modernen Analyseverfahren, veraltet erscheinen mag, hat sie bei den vergleichenden Untersuchungen (siehe Abb. 8) gut abgeschnitten. Sie vermag allerdings nicht Legierungen von sehr hohem Goldgehalt (über 90 % Gold) und sehr niedrigem (unterhalb 30%) zu bestimmen.

*Nasschemische Verfahren*

Für sehr genaue Analysen von Münzen greift man immer noch gerne auf die traditionelle nasschemische Analyse zurück. Ihre Genauigkeit ist von keiner anderen Methode übertroffen worden. Die frühesten uns bekannten Analysen von griechischen und römischen Münzen stammen von Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), dem Wegbereiter der analytischen Chemie[6]. Im 19. Jahrhundert führten verschiedene Chemiker Münzanalysen durch[7]. Die moderne, aber sogenannt »klassische« nasschemische Analyse von antiken Metallegierungen verdanken wir E.R. Caley[8]. Bei vergleichenden Untersuchungen von verschiedenen Analyseverfahren wird sie immer noch als die »genauste« Methode anerkannt[9]. Diese Methode ist jedoch nicht zerstörungsfrei. Die benötigte Probemenge ist recht gross (0,3-1,6 gr). Sie findet deshalb ihre Anwendung nur noch in Ausnahmefällen für Gold- und Silbermünzen und ist auf die Untersuchung von Bronze- oder Messingmünzen beschränkt[10].

*Emissionsspektralanalyse*

Bei dieser um die Jahrhundertmitte weit verbreiteten Methode wird eine sehr kleine Probe (ca. 2-5 mg) durch einen elektrischen Lichtbogen zur Aussendung einer Strahlung angeregt, die für die in der Probe enthaltenen Elemente charakteristisch ist. Das ausgesandte Licht wird mittels eines Prismas in seine Komponenten zerlegt, und auf einer Photoplatte werden die »Spektrallinien« registriert. Die Lage der Spektrallinien und die relative Schwärzung der Photoplatte erlauben eine qualitative und quantitative Analyse der Haupt-, Neben- und Spurenelemente. Für Münzanalysen ist diese Methode nur in beschränktem Masse eingesetzt worden. Hingegen liegen sehr viele Untersuchungen von frühzeitlichen Goldfunden vor[11].

*Atomabsorptions-Spektralanalyse*

Diese Methode hat für viele Anwendungen die eben besprochene Emissionsspektralanalyse verdrängt. Die sehr kleine Probenmenge (5-10 mg) wird in Lösung gebracht, in einem Brenngas zerstäubt und die Intensität der verschiedenen charakteristischen Strahlungen gemessen. Diese sind zur Konzentration der in der Probe enthaltenen Elemente proportional[12]. Die Atomabsorption weist eine bedeutend geringere Streuung als die Emissionsanalyse auf. Die benötigte Probenmenge kann dem Objekt mit einem sehr feinen Bohrer entnommen werden (bei einer Probenmenge von 5 mg entsteht bei einer Silber- oder Kupfermünze ein Loch von 0,2 mm Durchmesser und 5 mm Länge). Die Nachweisempfindlichkeit ist sehr hoch und die Methode ist für die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen geeignet (bis ca. 0,01 %). Bei oberflächlich stark korrodierten Münzen lässt sich unserer Ansicht nach oft nur durch eine solche Probeentnahme eine verlässliche Analyse erhalten.

# Zerstörungsfreie Analyseverfahren

*Die Bestimmung des Goldgehaltes von Münzen mittels des spezifischen Gewichtes*

Seit der Entdeckung des Auftriebs von Körpern in Flüssigkeiten durch Archimedes steht der Numismatik diese elegante Methode zur Bestimmung der Feinheit von Goldmünzen zur Verfügung. Sie beruht auf dem Prinzip, dass die Dichte von Gold-Silber-Legierungen direkt proportional zum Goldgehalt ist. Bei bekannter Goldgehalt-Dichte-Eichkurve kann also aus dem spezifischen Gewicht einer Goldmünze auf ihren Goldgehalt geschlossen werden. Obwohl diese Methode seit langem bekannt ist, hat sie erst in den letzten drei Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen, nachdem sie durch die Verwendung einer Flüssigkeit mit einem hohen spezifischen Gewicht verfeinert wurde. Seither sind hunderte von Goldanalysen publiziert worden[13]. Diese Methode erfüllt die Anforderung der Zerstörungsfreiheit im vollen Masse und erfasst die ganze Münze. Schwierigkeiten treten auf, wenn die Münze korrodiert oder schmutzig ist, wenn sie Gasblasen im Gefüge enthält oder wenn der Kupfergehalt über einigen Prozenten liegt. Allerdings kann ein Korrekturfaktor für den Kupfergehalt berücksichtigt werden, wenn dieser durch eine andere Methode ermittelt wurde (z.B. Röntgenfluoreszenz). In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Goldgehalte meist etwas tiefer als der tatsächliche Gehalt liegen[14]. Für Silber- oder Kupferlegierungen ist diese Methode nicht anwendbar.

*Röntgenfluoreszenz- und PIXE-Untersuchungen*

Bei diesen beiden Analyseverfahren handelt es sich um Methoden, welche nur die Oberfläche der Metallegierung erfassen (ca. 1/10 mm). Grundsätzlich beruhen sie auf dem gleichen Prinzip. Energiereiche Röntgen- oder Ionenstrahlen regen in der zu analysierenden Probe sekundäre, sogenannte fluoreszierende Röntgenstrahlen an. Die Energie oder Wellenlänge dieser Sekundärstrahlung ist für jedes chemische Element charakteristisch. Sie wird mit einem Detektor aufgefangen und mit einem geeigneten Kristall oder Festkörperdetektor auf ihre Wellenlänge oder Energie geprüft. Die Intensität der Strahlung ist der Menge der in der Probe enthaltenen Ele-

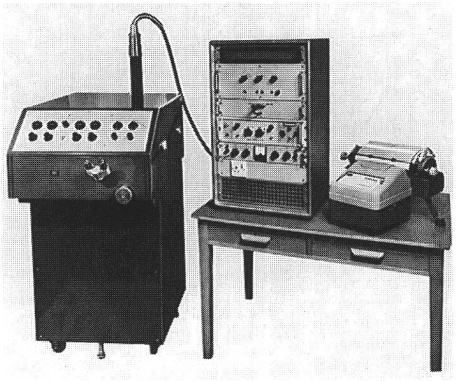

*Abb. 4*
*Die »Milliprobe«, der erste Röntgenfluoreszenz-Spektrometer des Research Laboratory der Universität Oxford, der die zerstörungsfreie Untersuchung von Münzen erlaubte.*
*Photo Musée d'art et d'histoire, Genève.*
*Le »Milliprobe«, le premier spectromètre de fluorescence X du Laboratoire de recherche de l'Université d'Oxford permettant l'analyse non-destructive de monnaies.*
*Il »Milliprobe« è il primo spettrometro di fluorescenza X sviluppato nel laboratorio di ricerca dell'Università di Oxford, che permette l'analisi non-distruttiva nelle monete.*

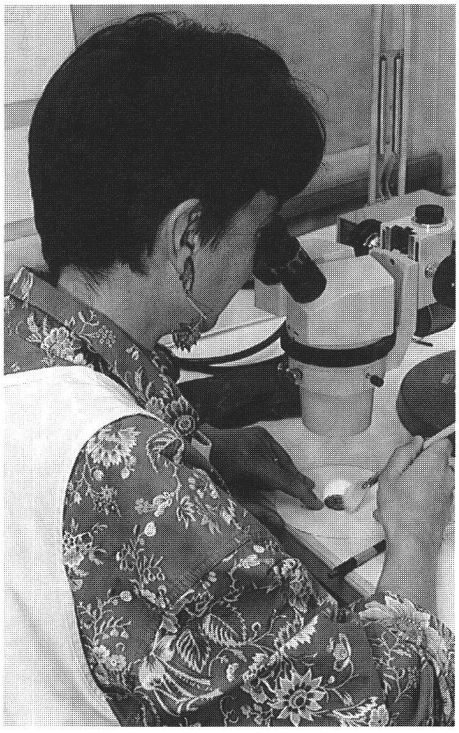

*Abb. 5*
*Die Konservierung und Restaurierung von Münzen sind wichtige Etappen für die genaue Analyse von archäologischen Münzen aus Grabungen.*
*Photo Musée d'art et d'histoire, Genève.*
*La conservation et la restauration des monnaies sont des étapes importantes pour l'analyse des objets provenant de fouilles archéologiques.*
*La conservazione e il restauro delle monete è una tappa importante che precede l'analisi delle monete di scavo.*

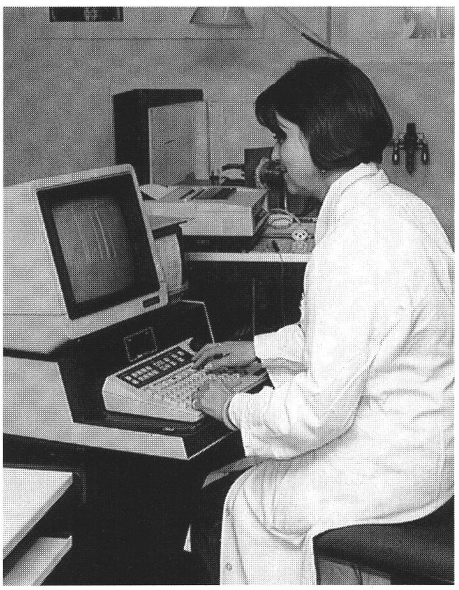

*Abb. 6*
*Moderne Röntgenfluoreszenz-Anlage für die Untersuchung und zerstörungsfreie Analyse von Museumsobjekten im Laboratorium des Musée d'art et d'histoire, Genf.*
*Photo Musée d'art et d'histoire, Genève.*
*Installation moderne pour l'analyse non-destructive par fluorescence rayons X au Laboratoire de recherche du Musée d'art et d'histoire à Genève.*
*Spettrometro di fluorescenza X del Laboratorio del Museo d'Arte e Storia di Ginevra per l'analisi non-distruttiva d'oggetti d'arte.*

mente proportional. Röntgenfluoreszenz- oder PIXE-Untersuchungen gestatten also eine zerstörungsfreie qualitative und (mit gewissen Vorsichtsmassnahmen) auch eine quantitative Analyse einer Münze.
Um verlässliche Analysen zu erhalten, sind verschiedene Punkte zu beachten. Die Hauptschwierigkeit für die quantitative Analyse besteht darin, dass es sich um eine Oberflächenanalyse handelt. Schon bei den ersten Untersuchungen an antiken Objekten konnte gezeigt werden, dass sich sogar bei Goldlegierungen im Laufe der Zeit eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche ausbildet, die reicher an Gold ist als die Grundlegierung[15]. Der Unterschied beträgt manchmal bis zu 10 %. Es ist also notwendig, eine Stelle der Münze von dieser angereicherten Schicht zu »reinigen«. Da die »Reinigung« das ganz leichte Schmirgeln mit einem feinen Sandpapier beinhaltet, wurden Röntgenfluoreszenz-Spektrometer entwickelt, die mit einer analysierten Oberfläche von 1-2 Quadratmillimetern auskommen[16]. An der Universität Oxford sind viele Münzanalysen mit der sogenannten »Milliprobe« durchgeführt worden (Abb. 4)[17]. Die Münze wird dabei nur auf der Kante an einem kleinen Fleck von der Oberflächenschicht befreit. Diese Methode eignet sich auch für Silbermünzen, sofern die Korrosion nicht zu stark ist. Röntgenspektrometer, die eine grössere Analysenoberfläche verlangen (manchmal sogar die ganze Münzoberfläche) sind unserer Ansicht nach weniger für Münzanalysen geeignet, da es kaum möglich sein wird, die ganze Oberfläche von den angereicherten Schichten oder der Korrosion zu befreien.
Die neu entwickelte PIXE-Methode (Particle induced X-ray emission) verwendet anstelle des primären Röntgenstrahls einen Ionenstrahl, der von einem Teilchenbeschleuniger erzeugt wird. Da dieser Strahl sehr fein gebündelt werden kann, lässt sich auch hier die Analyse an einer sehr kleinen Stelle durchführen. Die PIXE-Methode zeichnet sich durch eine höhere Konzentrations-Nachweisgrenze aus und wird für die Analyse von Kunstobjekten mit Erfolg verwendet (Abb. 7)[18].

*Aktivierungsanalysen*

Auf der Suche nach zerstörungsfreien Methoden, welche die Erfassung der Münze in ihrer Ganzheit gestatten, wurden schon in der Mitte dieses Jahrhunderts die ersten Versuche mit Aktivierungsanalysen durchgeführt[19]. Das Prinzip der Aktivierungsanalyse besteht darin, dass die chemischen Elemente, aus denen eine Münze aufgebaut ist, durch Bestrahlung mit Neutronen, Protonen oder hochenergetischen Photonen radioaktiv gemacht werden. Die in der Münze induzierte Aktivität wird nach der Bestrahlung gemessen. Da sie proportional der Menge eines bestrahlten Elementes ist, kann die Aktivität der Münze mit der Aktivität eines gleichzeitig bestrahlten Standards verglichen werden. Aus dem bekannten Gehalt des gesuchten Elementes im Standard kann dann auf den Gehalt des betreffenden Elementes in der Münze geschlossen werden. Die Art der Energie der hervorgerufenen Strahlung gestattet die Unterscheidung der verschiedenen Elemente in der Münze. Heute werden verschiedene Strahlungsquellen für die Aktivierung der Münzen verwendet: thermische Neutronen[20], schnelle Neutronen[21], hochenergetische Photonen[22] und Protonen[23].
Die verschiedenen Anregungsarten unterscheiden sich durch ihre Empfindlichkeit und ihre Eindringtiefe[24]. Die Protonenaktivierung hat gegenüber der Neutronenaktivierung den Vorteil, dass die induzierte Radioaktivität der Münze wieder schneller abklingt (nach ca. 1 Monat). Zudem wird das Element Blei auch erfasst. Eine Besonderheit stellt eine Variante der Neutronenaktivierung dar, bei der nicht die ganze Münze bestrahlt wird, sondern nur eine sehr kleine Probe, die mit einem aufgerauhten Quarz- oder Korundstab der Oberfläche entnommen wird (sogenannte »streak method«)[25].
Diese an und für sich elegante Methode erlaubt die Analyse von Objekten, die nicht aus dem Münzkabinett in ein Reaktorenzentrum gebracht werden können. Sie unterliegt allerdings den Einschränkungen anderer Oberflächenanalysen und wird durch Oberflächenanreicherungen und Korrosionserscheinungen stark beeinflusst[26].
Alle hier beschriebenen Verfahren bedingen einen sehr grossen apparativen Aufwand, den sich nur grosse Forschungszentren leisten können.

## Vergleich verschiedener Analysemethoden

Inwiefern lassen sich die Resultate von Münzanalysen, die durch verschiedene Methoden erhalten wurden, miteinander vergleichen? Diese Frage muss den Numismatiker beschäftigen, der seine Analysen mit denen einer anderen Arbeitsgruppe vergleichen möchte oder der sich für möglichst viele Analysen über einen Münztyp interessiert. In den Publikationen zu Münzanalysen wird oft nur die Reproduzierbarkeit der Methode beschrieben, seltener aber ihre Genauigkeit[27].
In den letzten zwei Jahrzehnten sind aber doch einige Arbeiten durchgeführt worden, bei denen eine Anzahl Münzen mit verschiedenen Methoden analysiert wurden. Diese Untersuchungen gestatten, die einzelnen Verfahren objektiv zu beurteilen. Die erste grössere Untersuchung betrifft eine Serie von sieben Goldmünzen[28]. Sie wurden mit folgenden Methoden analysiert: Probierstein, spezifisches Gewicht, Kupellation, nasschemische Analyse, Atomabsorption und Polarographie, Röntgenfluoreszenz an gereinigter Oberfläche (»Milliprobe«), Neutronenaktivierung der ganzen Münze und Neutronenaktivierung von Abreibungen auf Quarzstäbchen (»streak method«). Die Resultate zeigten im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, wobei für die Goldgehalte das gute Abschneiden des Probiersteins auffiel (Abb. 8). Einige Besonderheiten sind je-

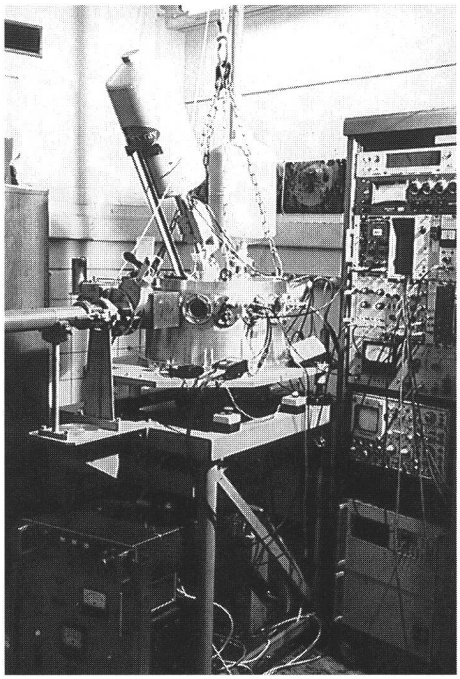

*Abb. 7*
*Die PIXE-Apparatur des Instituts für Strahlen und Kernphysik der Universität Bonn zur Analyse von Münzen.*
*L'installation pour l'analyse des monnaies par la méthode PIXE de l'Institut nucléaire de l'Université de Bonne (RFA).*
*Installazione PIXE per l'analisi delle monete; Istituto nucleario dell'Università di Bonn.*

doch bemerkenswert. So versagte die Methode des spezifischen Gewichtes für eine Münze, die 16 % Kupfer enthielt, während die Neutronenaktivierung mit der »streak method« eine vergoldete Silbermünze nicht als solche erkannte. Die Röntgenfluoreszenz-Analyse mit der »Milliprobe« ergab gute Resultate für die Messungen an »gereinigten« Oberflächen. Unbehandelte Oberflächen zeigten jedoch abweichende Resultate.

Eine zweite Testreihe betraf eine Serie von Silbermünzen[29]. Verglichen wurden diesmal nasschemische Bestimmungen des Silbergehaltes, Röntgenfluoreszenz-Analysen (»Milliprobe«) und Neutronenaktivierung. Die Resultate zeigten wiederum, dass die Röntgenfluoreszenz gute Resultate liefert, wenn die »gereinigte« Oberfläche gemessen wird. Zwischen »gereinigten« und »ungereinigten« Oberflächenmessungen wurden Unterschiede im scheinbaren Silbergehalt bis zu 35 % festgestellt. Interessanterweise wich die Neutronenaktivierung stärker vom nasschemischen ermittelten Silberwert ab als die Röntgenfluoreszenz.

Schliesslich liegt noch eine Veröffentlichung über eine Testserie mit acht römischen Messingmünzen vor[30]. Folgende Methoden gelangten zum Einsatz: Nasschemische Analyse, wellendispersive und energiedispersive Röntgenfluoreszenz, Neutronenaktivierung, Atomabsorption und Photonen-Aktivierung. Auch bei dieser Testreihe ist die Übereinstimmung für die Elemente Kupfer, Zink, Eisen Nickel, Silber, Zinn, Antimon und Blei recht gut. Wiederum empfehlen die Autoren für Röntgenfluoreszenz-Analysen eine Oberflächenschicht von mindestens 5/100 mm mechanisch zu entfernen.

Alle drei Testreihen zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Methoden bedeutend besser ist als ihre Genauigkeit, d.h. die Abweichung vom »wahren« Wert.

## Schlussbetrachtung

Kehren wir nun zu unserer ursprünglichen Problemstellung zurück, und stellen wir uns die Frage, welcher Methode den Vorzug gegeben werden soll, so sehen wir, dass dies nicht einfach zu beantworten ist. Die in der Einleitung erwähnten Kriterien mögen uns sicher einen ersten Anhaltspunkt geben. Wichtig scheint uns aber auch, die Methode der numismatischen Fragestellung anzupassen und nicht gleich mit aufwendigen Verfahren einfache Fragen beantworten zu wollen. Wie verschiedentlich erwähnt, spielt der Erhaltungszustand der Münze ebenfalls eine entscheidende Rolle. Vor der Analyse einer grösseren Serie von Münzen sollten die Veränderungen, die sich im Innern und an der Oberfläche derselben abgespielt haben, anhand einiger Beispiele genau untersucht werden. Die Resultate werden die verwendbaren Methoden schon stark einschränken. Es muss aber auch betont werden, dass der Numismatiker oder die

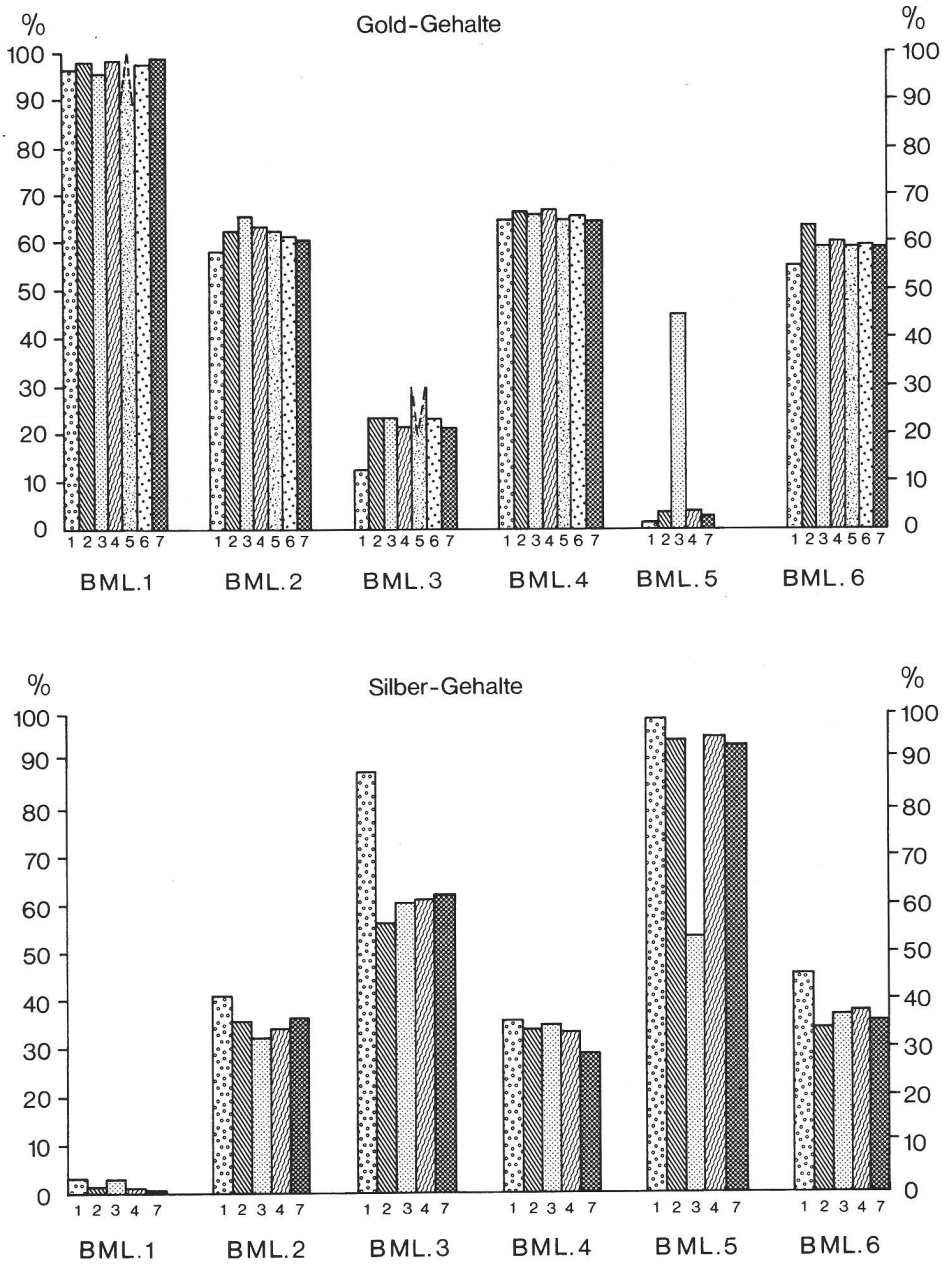


*Abb. 8*
*Resultate für den Gold- und Silbergehalt von Goldmünzen der vergleichenden Analysenserie von Oddy und Schweizer.*
*1: Spezifisches Gewicht; 2: Neutronenaktivierung der ganzen Münze; 3: Neutronenaktivierung von Metallabreibungen (streak method); 4: Röntgenfluoreszenz-Analyse (Milliprobe); 5: Probierstein; 6: Kupellation; 7: Nasschemische Analyse.*

*Résultats des analyses comparatives d'Oddy et de Schweizer de la teneur en argent et en or de monnaies en or.*
*1: Poids spécifique; 2: Activation neutronique de toute la monnaie; 3: Activation de prélèvement du métal (streak method); 4: Fluorescence de rayons X (Milliprobe); 5: Pierre de touche; 6: Cupellation; 7: Analyse chimique classique.*

*Risultato delle percentuali d'oro e d'argento nelle monete in oro analizate nell'ambito dello studio comparativo d'Oddy e Schweizer.*
*1: Peso specifico; 2: Analisi per attivazione neutronica di tutte le monete; 3: Analisi per attivazione neutronica di prelevamenti attenuti per sfregamento (streak method); 4: Fluorescenza raggi X; (Milliprobe); 5: Pietra di paragone; 6: Coppellazione; 7: Analisi chimica tradizionale.*

Numismatikerin in der Wahl der Analysenmethode oft nicht frei ist. Finanzielle Einschränkungen sowie der Zugang zu gut ausgerüsteten Forschungslaboratorien spielen eine eliminierende Rolle.
Abschliessend möchten wir betonen, dass unserer Ansicht nach die bemerkenswertesten Resultate der letzten dreissig Jahre von Arbeitsgruppen erzielt wurden, bei denen eine enge und langjährige Zusammenarbeit zwischen Numismatikern und Naturwissenschaftern bestand. Dies gilt sowohl für sehr einfache als auch für sehr aufwendige instrumentelle Methoden.

1 Die Reproduzierbarkeit ist ein Mass für die Übereinstimmung von Mehrfachmessungen an der gleichen Münze (ausgedrückt durch die Standardabweichung). Die Genauigkeit ist ein Mass für die Abweichung des Mittelwertes der Mehrfachmessungen vom »wahren« Wert oder demjenigen, der mit der besten Analysemethode erhalten wurde (meist die klassische nasschemische Analyse).
2 E.T. Hall, Surface enrichment of buried metals. Archaeometry 4, 1961, 62ff.
3 J. Condamin/M. Picon, Chances suffered by coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis. In: E.T. Hall/D.M. Metcalf (Hrsg.), Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage. Royal Numismatic Society Special Publication 8, London 1972, 49ff.
4 Im Rahmen unserer Untersuchungen an Bronze- und Messing-Objekten haben wir verschiedentlich erhebliche Unterschiede zwischen Oberflächenanalysen und Metallproben aus dem Innern festgestellt.
5 G. Agricola, Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen (Düsseldorf 1961) 218.
6 M.H. Klaproth, Beitrag zur numismatischen Docimanie. In: Sammlung der deutschen Abhandlungen, welche der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelesen worden in den Jahren 1792-1797. Experimental Philosophie, 1799, 3ff. Zitat aus Naster/Hackens (Anm 7).
7 P. Naster/T. Hackens, Bibliographie commentée des analyses de laboratoire appliquées aux monnaies grecques et romaines. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 327ff.
8 E.R. Caley, Analysis of ancient metals (New York 1964).
9 G.F. Carter/E.R. Caley/J.H. Carlson/G.W. Carriveau/M.J. Hughes/R. Rengan/C. Segebade, Comparison of analyses of eight roman orichalcum coin fragments by seven methods. Archaeometry 25, 1983, 201ff.
10 L.H. Cope, Surface-silvered ancient coins. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 261ff.
11 A. Hartmann, Prähistorische Goldfunde aus Europa. Studien zu den Anfängen der Metallurgie 3 und 5 (Berlin 1970 und 1982).
12 M.J. Hughes/P.T. Craddock/M.R. Cowell, Atomic absorption techniques in archaeology. Archaeometry 18, 1976, 19ff.
13 W.A. Oddy, The specific gravity method for the analysis of gold coins. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 75ff. – Ders., The analysis of four hoards of Merovingian gold coins. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 111ff.
14 W.A. Oddy/F. Schweizer, A comparative analysis of some gold coins. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 171ff.
15 S. Anm. 2.
16 F. Schweizer, Analysis of ancient coins using a point source linear spectrometer: a critical review. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 153ff.
17 D.M. Metcalf/F. Schweizer, Milliprobe analyses of some Visigothic, Suevic and other gold coins of the early Middle Ages. Archaeometry 12, 1970, 173ff. – D.M. Metcalf/F. Schweizer, The metal content of the silver pennies of William II and Henry I (1087-1135). Archaeometry 13, 1971, 177ff.
18 G.P. Ferreira/F.B. Gil, Elemental analysis of gold coins by particle induces X-ray emission (PIXE). Archaeometry 23, 1981, 189ff. – T. Schmittinger, Test analysis of ancient Au and Ag coins using high energy PIXE. Archaeometry 25, 1981, 71ff.
19 V.M. Emeleus, The technique of neutron activation as applied to trace element determination in pottery and coins. Archaeometry 1, 1958, 6ff.
20 Vgl. Anm 19.
21 F. Beauchesne/J.N. Barrandon, Analyse globale et non destructive des objets archéologiques cuivreux par activation avec des neutrons rapides de cyclotron. Revue d'Archéometrie 10, 1986, 75ff.
22 P. Reimers/G.J. Lutz/C. Segebade, The non destructive determination of gold, silver and copper by photon activation analysis of coins and art objects. Archaeometry 19, 1977, 167ff.
23 J.N. Barrandon, L'analyse protonique. In: C. Morrisson/C. Brenot/J.N. Barrandon/J.P. Callu/J. Poirier/R. Halleux, L'or monnayé I, purification et altération de Rome à Byzance. Cahiers Ernest Babelon 2 (Paris 1985) 20ff.
24 Wie Anm. 23. – P. Meyers, Activation analysis methods applied to coins: a review. In: Hall/Metcalf (Anm. 3) 183ff.
25 A.A. Cordus, Neutron activation analysis of coins and coin-streaks. In: Hall/Metcalf (Anm. 3)127ff.
26 Vgl. Anm. 7.
27 Vgl. Anm. 1.
28 Vgl. Anm. 14.
29 F. Schweizer/A.M. Friedman, Comparison of methods of analysis of silver and gold in silver coins. Archaeometry 14, 1972, 103ff.
30 Carter u.a. (Anm. 9) 201ff.

## Méthodes d'analyse en numismatique

Dans l'histoire de la numismatique, la détermination de la composition des monnaies a joué un rôle important depuis l'antiquité. Si pendant des siècles, les méthodes d'analyse n'ont que peu changé, le numismate dispose cependant – ceci depuis le développement de la chimie analytique au 19ème siècle et des techniques non-destructives après la 2ème guerre mondiale -, de plusieurs possiblités.
A l'aide d'exemples, les possibilités et limites des méthodes suivantes pour l'analyse de monnaies en or, argent, bronze ou laiton seront présentées:
- pierre de touche
- poid spécifique
- analyse classique
- spectrographie d'emission, absorption atomique, fluorescence de rayons X, PIXE, activation neutronique, activation photonique, activation par neutrons rapides et activation protonique.

*F. Schweizer*

## Metodi analitici nella numismatica

La determinazione della composizione delle monete ha avuto già dall'antichità una notevole importanza nella storia della numismatica. Per centinaia di anni i metodi d'analisi non sono praticamente cambiati, mentre lo sviluppo dell'analitica nel corso del XIX secolo e in particolare la messa a punto dell'analisi non distruttiva a partire dalla seconda guerra mondiale hanno messo a disposizione della numismatica una serie di nuovi procedimenti. Le possibilità e i limiti dei seguenti metodi d'analisi per le monete di oro/argento e bronzo/ottone sono presentati con l'aiuto di esempi appositamente scelti:
- pietra di paragone
- peso specifico
- analisi con una soluzione chimica
- analisi dello spettro di emissione, analisi dello spettro di assorbimento, analisi della fluorescenza indotta dai raggi Röntgen (X), PIXE, attivazione con neutroni, fotoni ad alta energia, attivazione con neutroni veloci e attivazione con protoni.

*S.B.S.*