

**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg  
**Herausgeber:** Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles  
**Band:** 105 (2016)  
  
**Artikel:** Technologische Analyse der Scharfffeuerfarben dreier Kachelöfen von der Reichengasse 59 in Freiburg/Schweiz  
**Autor:** Maggetti, Marino  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-696916>

### **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:** 29.01.2026

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

# Technologische Analyse der Scharfffeuerfarben dreier Kachelöfen von der Reichengasse 59 in Freiburg/Schweiz

MARINO MAGGETTI

Departement für Erdwissenschaften, Universität, CH-1700 Freiburg/Schweiz

## Abstract

*Bright- and dark-field optical microscopy as well as scanning electron microscopy with energy-dispersive system were used in order to obtain mineralogical and chemical compositions of three polychrome painted tiles belonging to three tiled stoves from the 18th century. The colorants used for the ceramic colours are cobalt with nickel and arsenic for blue, copper for green, lead antimonate ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) for yellow, braunite ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$ ) for brownish black, and manganese and iron in various proportions for all shades between purple, mauve and brown. Cassiterite ( $\text{SnO}_2$ )-rich glassy particles are present in many of them. Cerulean blue and blue-green (turquoise) colour was produced by  $\text{Cu}^{2+}$  ions dissolved in a glassy matrix, opacified with cassiterites. The high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration suggest the use of Na-K-feldspar in its recipe. Following the traditional inglaze technique, the ceramic colours were applied on the unfired glaze or ceramic colours. Maturing occurred during the second firing.*

Im Patrizierhaus der Reichengasse 59 (Grand-Rue 59) in der Stadt Freiburg i. Ue. befinden sich drei Kachelöfen des 18. Jahrhunderts (MAGGETTI ET AL. 2015). Sie sind mit Scharfffeuerfarben - zur Definition fayencetechnologischer Begriffe s. MAGGETTI & SERNEELS (2016) - dekoriert und zeigen jeweils ein zentrales Motiv, das von monochromen Rocaillekartuschen umrahmt wird. Für den Ofen 1 (entstanden 1747-1755) sind monochrom gemalte Landschaften, für den Ofen 2 (1770-1790) polychrome Blumenbuketts und für den Ofen 3 (1770-1790) polychrome Landschaften charakteristisch. Die chemische Untersuchung acht repräsentativer Kacheln der drei Öfen kam zum Schlusse, dass sie mit grosser Wahrscheinlichkeit in einer freiburgischen Hafnerwerkstatt hergestellt worden sind (MAGGETTI ET AL. 2015). Im Folgenden sollen nun die Analysenresultate der Scharfffeuerfarben vorgelegt und diskutiert werden. Für diese Untersuchungen wurde von jedem Ofen je eine der schon untersuchten Kacheln ausgewählt. Es handelt sich um die Ofenkacheln FR 193 (Ofen 1), FR 191 (Ofen 2) und FR 187 (Ofen 3) (Abb. 1).



**Abb. 1:** Die analysierten Kacheln. In Rot die Spur der Schnitte. Masstäbe s. MAGGETTI ET AL. (2015). Fotos SAEF, G. BOURGAREL.

## 1. Untersuchungsmethodik

### 1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) des Departementes für Geowissenschaften der Universität Freiburg (Schweiz) wurde eingesetzt, um die chemischen und morphologischen Analysen durchzuführen. Zu diesem Behufe wurde ein kleines Stück Probenmaterial in Epoxyharz eingebettet, angeschliffen, mit einer Diamantpaste (Korngrösse  $0.5\ \mu\text{m}$ ) glänzend poliert und anschliessend mit einer ca.  $30\ \mu\text{m}$  dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Rückstreuелеktronen (RSE)-Bilder wurden mit einem Szintillatordetektor eines Philips® FEI XL30 Sirion FEG REM gewonnen. Die chemischen Analysen wurden mittels Energiedispersiver Röntgenspektrometrie (ERS) durchgeführt (25 kV, 6.5 nA, standardfreie Quantifikation mittels EDAX-ZAF Korrekturprogramm). Die Nachweisgrenze lag für die meisten Elemente bei 0.1 Gew. %. Die Resultate wurden mit gut bekannten Glass-Standards (DLH2, Corning A-D)

abgesichert. Der relative Fehler liegt bei 2 % für Gehalte im Bereiche von 20-100 Gew. %, bei 4 % für 5-20 Gew. %, bei 10-20 % für 1-5 Gew. %, und über 50 % für unter 1 Gew. %.

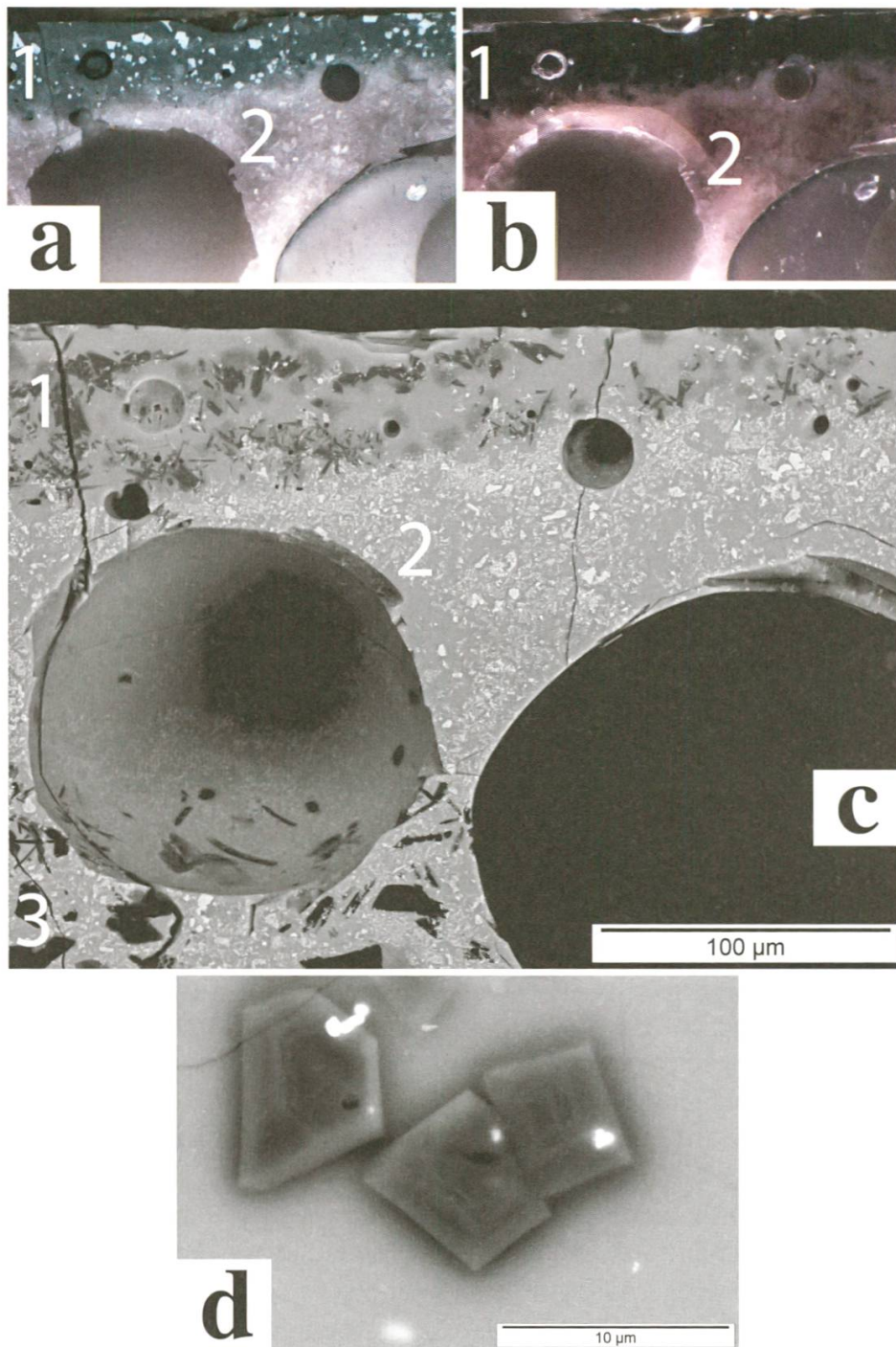
## **1.2 Polarisationsmikroskopie**

Ein Olympus GX 51 Reflexionsmikroskop (RM) mit Hell- und Dunkelfeld-Modus diente für die Analyse der REM-Präparate.

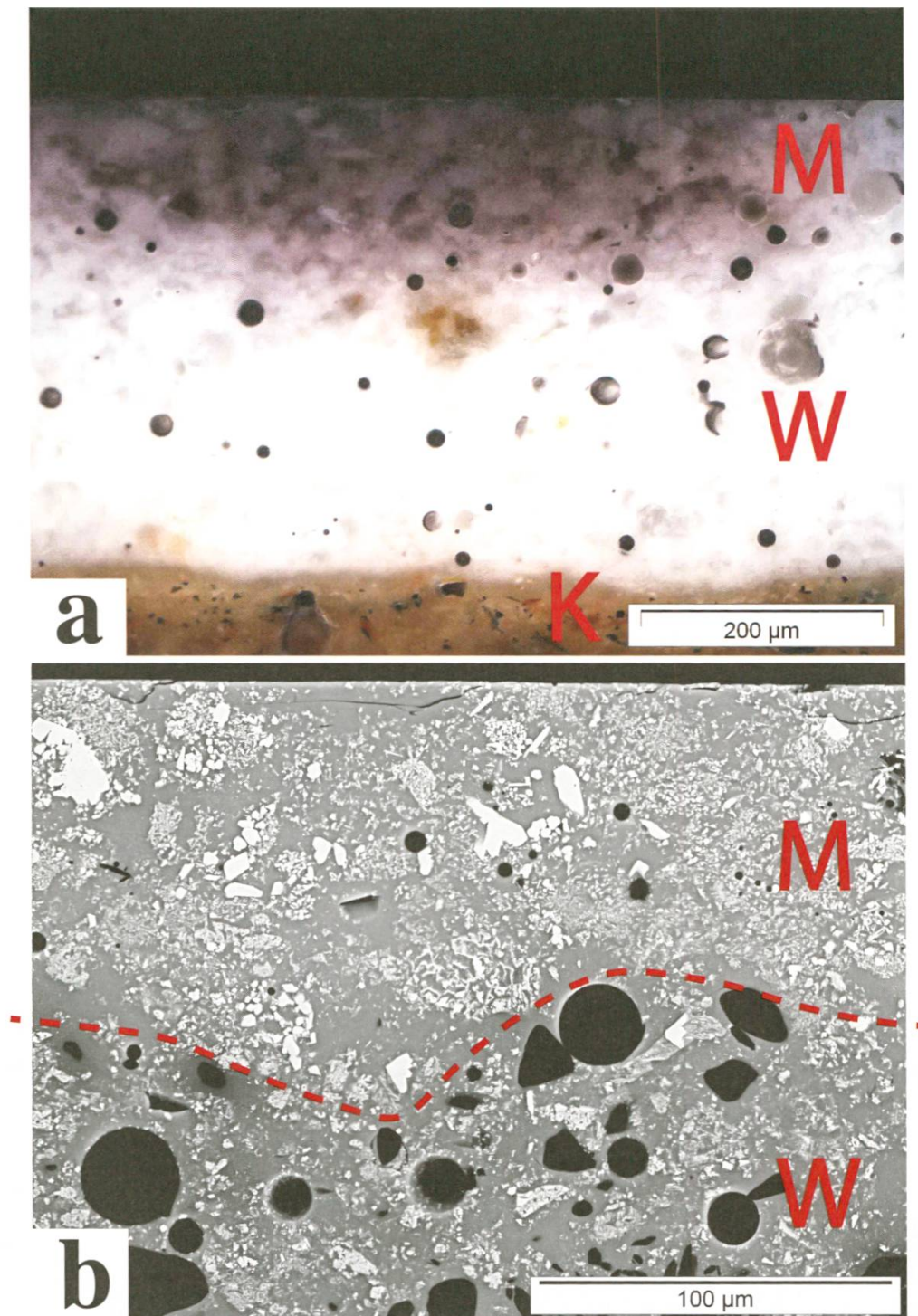
## **2. Die braunschwarzen bis malvenfarbigen Rocaillekartuschen**

### **2.1 Die oberste, braunschwarze Lage**

Ein braunschwarzer Pinselstrich wurde im Schnitt der Kachel FR 193 des Ofens 1 beprobt. Der Querschnitt zeigt den komplexen Aufbau der gesamten Umrandung (Abb. 2). Unter dem Reflexionsmikroskop lassen sich zwei Zonen erkennen. In der ersten erscheinen im Hellfeldmodus stark reflektierende, in einer dunkelgrauen Glasmatrix eingebettete Kristalle. Im Dunkelfeldmodus ist sie fast gänzlich schwarz, was dem makroskopischen Eindruck des braunschwarzen Pinselstrichs entspricht. Die zweite Zone erscheint im Hellfeldmodus dank vieler eingelagerter kleinster Kristalle milchig getrübt, während sie im Dunkelfeldmodus eine braunviolette bzw. malvenfarbige Tönung zeigt. Im REM-RSE Bild der Abbildung 2c sind diese zwei Zonen noch besser zu erkennen: (1) die äusserste Zone 1 mit einer hellgrauen Glasmatrix und darin eingelagerten isometrischen dunkelgrauen Körnern, stengeligen, schwarzen  $\text{SiO}_2$ -Kristallen (wohl Cristobalite auf Grund der Form), nebst vereinzelt weissen Cassiteriten ( $\text{SnO}_2$ ). Sie weist eine scharfe, unregelmässig-wellige Grenze zur Zone 2 auf und ist max. 60  $\mu\text{m}$  dick. Aus der heterogenen Verteilung der Cassiterite lässt sich ableiten, dass sie während des Farbauftrages durch mechanische Prozesse aus der darunterliegenden, ungebrannten pulverigen Zone 2 in die Zone 1 gelangten; (2) die Zone 2, reich an Cassiteritkristallen (weiss), ohne die isometrischen Körner und die  $\text{SiO}_2$ -Kristalle, und mit scharfer, aber unregelmässig-welliger Grenze zur Zone 3. Das Gefüge zeigt deutlich, dass die Cassiterite dieser Farbe schon primäre Bestandteile waren und nicht erst während der Bemalung mechanisch aus der rohen Fayenceglasur in den Farbstrich eingebracht wurden. Er wird max. ca. 100  $\mu\text{m}$  dick; (3) die Zone 3 (= Weissglasur) mit hellen Cassiteriten und zusätzlichen schwarzen  $\text{SiO}_2$ -Phasen (reliktische rundliche Quarze sowie neugebildete stengelige Cristobalite). Zu den Weissglasuren der Kacheln der drei Öfen siehe MAGGETTI ET AL. (2015). Die grauen Kristalle der Zone 1 zeigen fast idiomorphe Umrisse, sind zonar gebaut und erreichen Durchmesser von ca. 8  $\mu\text{m}$  (Abb. 2d). Eine präzise chemische Analyse ist wegen der sehr geringen Korngrösse nicht möglich. Zwei Punktanalysen (Tab. 1) legen jedoch nahe, dass es sich um Fe-haltige Mangansilikate, d. h. Braunite ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$ ), handeln könnte, wobei die restlichen Oxyde in der Analyse wohl aus der vom Probenstrom mitangeregten Umgebung stammen (Tab. 1). In der Zone 1 liegen die Mangan-Gehalte zwischen ca. 7 (ohne Mn-Kristalle) und ca. 16 Gew. % MnO (mit Mn-Kristallen).



**Abb. 2:** Querschnitte durch die braunschwarze bis malvenfarbige Umrandung der Ofenkachel FR 193 (Ofen 1). (a) RM Hellfeldbild, (b) RM Dunkelfeldbild; gleicher Ausschnitt. Gasblasen sind rund. Ganze Breite je 27 µm; (c) REM-RSE Bild; (d) REM-RSE Bild der Braunit-Kristalle aus der Zone 1 in starker Vergrößerung. 1 = oberste braunschwarze Farbschicht; 2 = malvenfarbige Farbschicht, 3 = Weissglasur. Fotos M. MAGGETTI.



**Abb. 3:** Querschnitte durch die malvenfarbige Umrandung der Ofenkachel FR 187 (Ofen 3). (a) RM Dunkelfeldbild, (b) REM-RSE Bild. K = keramischer Körper, M = Mauve, W = Weissglasur. Fotos M. MAGGETTI.

## 2.2 Die malvenfarbigen Rocaillekartuschen

Der Pinselstrich der malvenfarbigen (mauven) Umrandungen der Proben FR 187 und FR 191 entpuppt sich unter dem Reflexionsmikroskop als ein inhomogenes Gemisch weisser Partikel in einer violetten Glasmatrix (Abb. 3a). Die Gefüge gleichen völlig denjenigen der Zone 2 von FR 193. Die sehr variable Dicke erreicht Maximalwerte von ca. 210 µm. Ihre Grenze zur darunterliegenden Weissglasur ist wellig und unscharf. Im REM Bild erweisen sich die weissen Partikel als Glasfragmente, die eine Vielzahl Cassiterite unterschiedlichster Formen enthalten. Die Partikel sind in einer kristallfreien Glasmatrix eingebettet. Die Malvenfarben und die Weissglasuren der drei Kacheln sind sich gefügemässig sehr ähnlich, was die Korngrösse der Cassiterite und deren Verteilung angeht. Im Mauve fehlen aber die grossen Quarze. Aus diesem Grunde ist die Grenze im REM Bild einfach zu ziehen. Die vielen SiO<sub>2</sub>-Partikel der Weissglasur schlagen sich in der chemischen Analyse durch höhere SiO<sub>2</sub>-Werte nieder. Würden diese Partikel rechnerisch eliminiert und Mangan hinzugefügt, so käme ungefähr die Zusammensetzung der Malvenfarbe heraus. Da Letztere keine Mn-Kristalle enthält, muss der hohe MnO-Anteil von dem in der Glasmatrix gelösten Mn<sup>2+</sup> stammen. Die Gehalte sind unterschiedlich: in der Probe FR 187 konnten ca. 4, in FR 191 für das dunkelste Mauve 5.6, fürs hellste 3.3 und in FR 193 ein Mittel von ca. 6 Gew. % MnO gemessen werden (Tab. 1).

## 3. Die Farben des Blumenofens 2

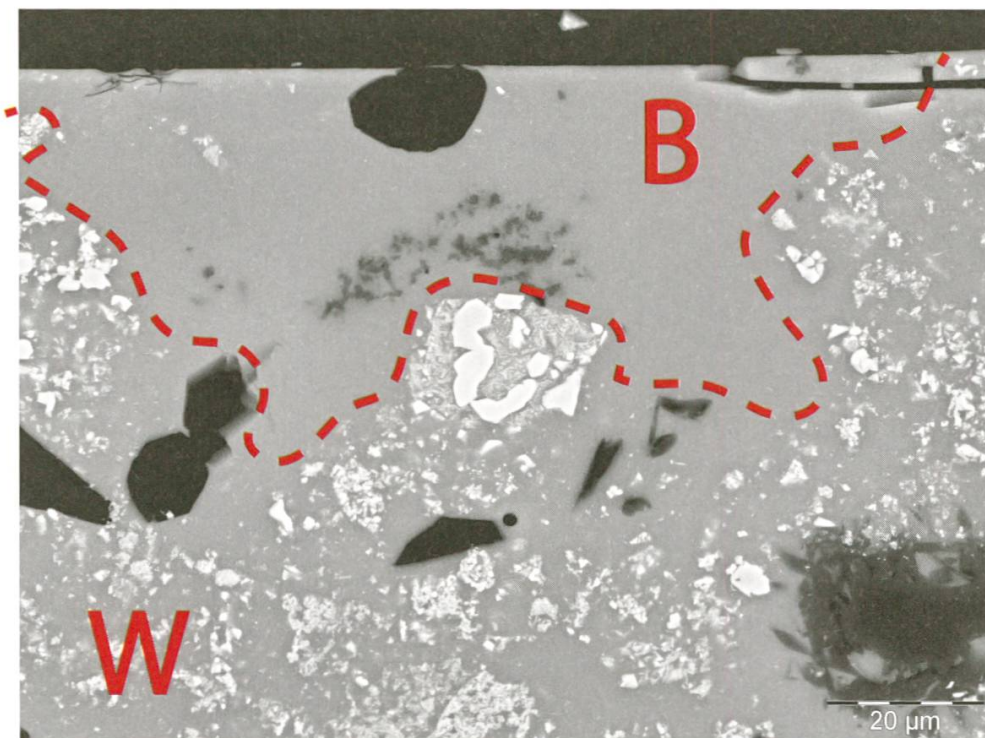
Vom Blumendekor der Kachel FR 191 wurden an acht Stellen (Abb. 4) kleine Proben entnommen, um die verschiedenen Schattierungen der Farben Blau, Gelb, Türkis und Violett sowie die Kontrustriche mikrostrukturell und mikrochemisch zu erfassen.



**Abb. 4:** Lage der analysierten Schnitte durch die Farben (weisse Linien) der Ofenkachel FR 191 (Ofen 2). (a), (i): Stengelblätter des Ehrenpreis (*Veronica* sp.); (b), (c), (d): Blütenblätter der Pfingstrose (Päonie); (e), (f): Blütenblätter der Lilie. Bildbreite 11.8 cm. Foto M. MAGGETTI.

### 3.1 Blau

Im REM Bild hebt sich der blaue Malstrich mit welliger und scharfer Grenze deutlich von der Weissglasur ab und dringt bis max. 50  $\mu\text{m}$  in sie ein (Abb. 5). In der sonst einschlussfreien Farbe sind kleinere, graue Kristall-Ansammlungen sowie wenige Cassiterite, die wohl mechanisch eingeschuppt wurden, zu erkennen. Die Gehalte des farbgebenden Kobalts und diejenigen des vergesellschafteten Arsen, Nickel und Zink liegen jeweils unter 1 Gew. %. Die grauen Kristalle sind wegen der geringen Korngrösse schwierig zu messen. Gemäss qualitativen Punktanalysen wird es sich um komplexe Si-Ni-Ca-Fe-Co-Verbindungen handeln.



**Abb. 5:** REM-RSE Bild der blauen Scharfffeuerfarbe der Lilie. Probe FR 191e. Foto M. MAGGETTI.

### 3.2 Gelb

Laut der Abbildung 6a sind die inneren gelben Blütenblätter der Päonie auf das Violett der äusseren Blütenblätter gemalt worden. Dieses Gelb entpuppt sich als ein Gemenge kleinster, opaker und gelber Glasfragmente, mit grösseren einschlussfreien, dunklen, glasigen Bereichen. Die Grenze zum darunterliegenden Violett ist scharf. Die Dicke des gelben Pinselstriches ist grossen Schwankungen unterlegen, übersteigt aber nicht 95  $\mu\text{m}$ . Im REM-RSE Bild können die einzelnen Gelbkörner gut erkannt werden (Abb. 6b). Sie enthalten viele, meist sehr kleine, plattig-tafelige Kristalle (im Bild weiss) mit Kantenlängen bis zu 15  $\mu\text{m}$  (Abb. 6d). Auf die chemische Analyse

des Untergrundes wurde verzichtet, da sonst die Kristalle mitgemessen worden wären, was die Ergebnisse massiv verfälscht hätte. Die kristallinen Pigmente erwiesen sich als Fe-haltige PbSb-Kristalle vom Typ *Neapelgelb* ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) (Tab. 2a). Zwischen den Glaskörnern liegen die schon im Dunkelfeldbild beobachteten homogenen, grösseren, einschlussfreien Bereiche, d. h. die Glasmatrix (im Bild grau). Der  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Gesamt-Gelb ist mit 14.1 Gew. % (Mittelwert) recht hoch, während in der Glasmatrix kein Antimon nachgewiesen werden konnte (Tab. 2a). Beide enthalten Mangan.

Nach Farbintensität, Gefüge, Anzahl und Form der Pb-Antimonate sowie der chemischen Zusammensetzung kann neben dem satten Gelb ein zweites, helles Gelb im Stengelblatt des Ehrenpreis erkannt werden (FR 191a). Die eingelagerten Kristalle sind im Gegensatz zum satten Gelb des Typs 1 sehr klein (max. 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser), weisen rechteckige Kornformen auf, besitzen röhrenförmige, glasige Kerne (Abb. 6d) und sind gemäss den qualitativen REM-ERS Analysen auch Bleiantimonate. Dieses Mn-freie Gelb besitzt maximale  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gehalte von ca. 3 Gew. % (Tab. 2a). Die geringe CuO-Konzentration zeigt eine Kontamination durch Kupferdiffusion aus dem angrenzenden Türkis an. Der  $\text{SnO}_2$ -Gehalt von 5 Gew. % ist mit mechanisch eingebrachten Cassiteriten während des Malvorganges zu erklären.

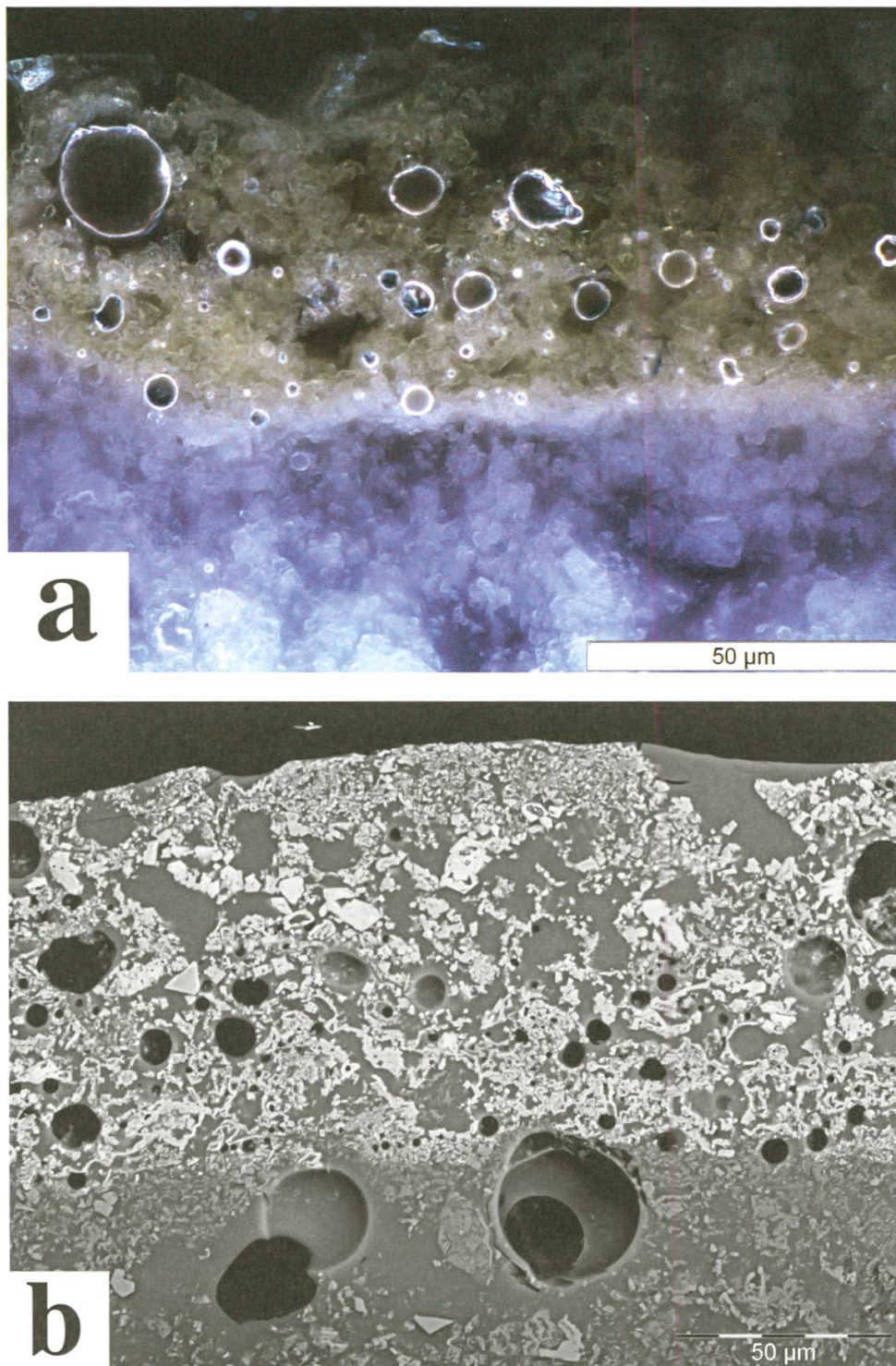
In Abbildung 6c ist das dünnlagige satte Gelb noch von einem braunen Konturstrich überlagert, der wenige kleinste PbSb-Kristalle besitzt (Abb. 6d). Sie ähneln in Form und Grösse den Bleiantimonaten des Gelbtyps 2, haben aber keine runden bzw. röhrenförmigen Glaskerne.

### 3.3 Türkis

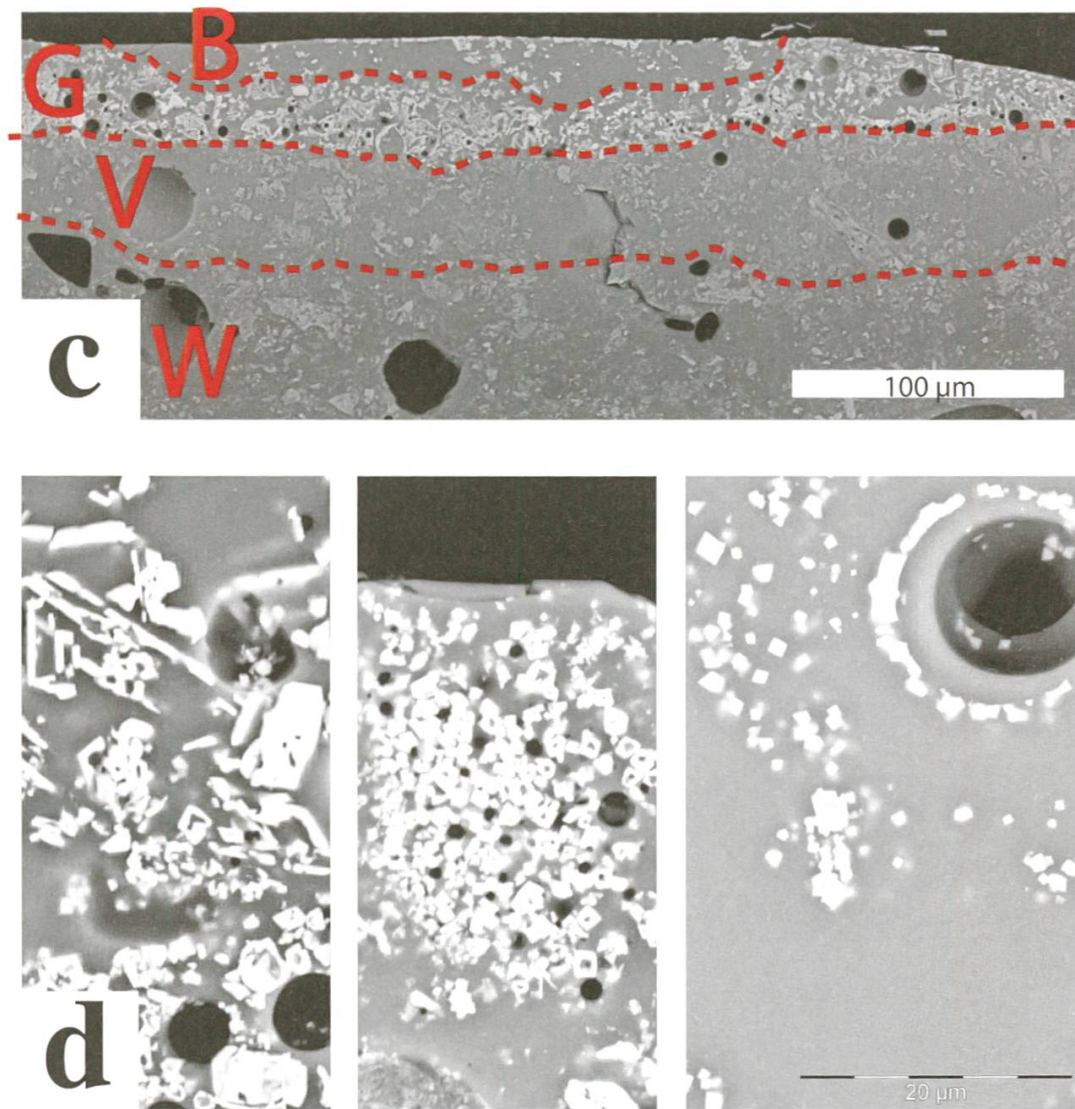
Die Dicke dieses blaugrünen Farbauftrages erreicht Maximalwerte von 115  $\mu\text{m}$  und grenzt wellig, aber scharf an die darunter befindliche Weissglasur (Abb. 7). Im REM Bild sind relativ homogen verteilte kleine Cassiterite neben wenigen Cassiterithaufen zu erkennen. Die Gesamtanalysen zeigen höhere  $\text{Na}_2\text{O}$ - (Mittelwerte ca. 4 Gew.%) als  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalte (Mittelwerte 1.6 und 2.3 Gew.%).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  variieren stark in ihren Konzentrationen. Die zwei CuO-Mittelwerte liegen bei 0.6 bzw. 1.3 Gew. % (Tab. 2b). FR 191i hat noch ein wenig Mangan, das in FR 191a nicht nachzuweisen war, und das wahrscheinlich aus dem Konturstrich in die Farbe hinein diffundierte.

### 3.4 Violett

Diese Farbe besteht, wie die Abbildung 6a zeigt, aus einem Gemisch weisser Glaskörner in einer dunkelvioletten Glasmatrix. Sind die weissen Körner geringmächtig, scheint die dunkelviolette Glasmatrix hindurch und erzeugt so eine hellviolette Färbung. Im REM-Bild gleichen sich Violett und die weisse opake Fayenceglasur in ihrem Cassiterit-Reichtum, wobei aber die grossen kanten-gerundeten Quarze, ein charakteristisches Attribut der Weissglasur, im Violett fehlen (Abb. 6b, c). Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist demzufolge im Violett niedriger als in der Weiss-

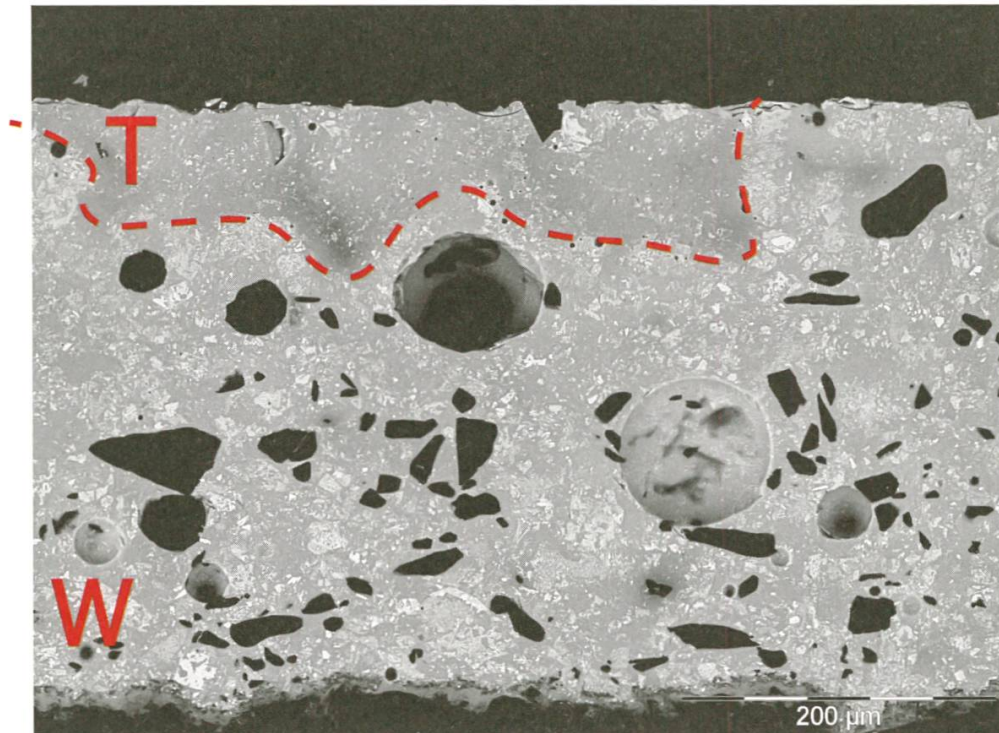


**Abb. 6:** Querschnitte durch die Pfingstrose: (a) unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop im Dunkelfeld. Der gelbe Pinselstrich vom Typ 1 besteht aus einem Gemenge gelber, opaker Glaskörner und liegt über dem Violett der äusseren Blumenblätter; (b) unter dem REM (b; RSE-Bild). Probe FR 191c. Fotos M. MAGGETTI.



**Abb. 6 (Fortsetzung):** REM-RSE Bilder der gelben Scharfffeuerfarben. (c) Querschnitt eines Bereichs mit brauner Konturierung. Von unten nach oben: Weissglasur (W) mit Cassiteriten (graue Kristalle), Violett (V) der äusseren Päonien-Blütenblätter mit Cassiteriten, Gelb (G) vom Typ 1 der inneren Päonien-Blütenblätter mit eingelagerten PbSb-Kristallen (hell) und Brauner Konturierstrich (B) der inneren Blütenblätter mit wenigen PbSb-Kristallen. Probe FR 191c; (d) Links Gelb Typ 1, PbSb-Pigmente (weiss) in grauer Glasmatrix, FR 191c; Mitte Gelb Typ 2, PbSb-Pigmenthaufen, FR 191a; Rechts brauner Konturstrich FR 191f mit isolierten PbSb-Kristalliten. Gleicher Ausschnitt bei den drei Bildern. Fotos M. MAGGETTI.

glasur (Tab. 2b, c). Im Übrigen ist das Violett, abgesehen vom färbenden Mangan (ca. 1 Gew. %  $\text{MnO}$ ), der Weissglasur chemisch ähnlich, wie auch die gla-sigen Grundmassen Beider. Falls die Weissglasur und das Violett mit der gleichen Weissfritte hergestellt wurden (zu dieser Problematik s. weiter unten), kann theoretisch aus der  $\text{SiO}_2$ -Differenz der dem Weiss zugefügte Quarzanteil auf ca. 5-6 Gew. % errechnet werden.



**Abb. 7:** *Querschnitt durch das Türkis eines Stengelblattes des Ehrenpreis unter dem REM (RSE Bild). Der türkisfarbene Pinselstrich (T) enthält in fast homogener Verteilung einzelne Cassiterite (weiss) und liegt über der opaken Weissglasur (W), die sich durch ihren Quarz (schwarze, eckige, kantengerundete Körner)- und Cassiterit (weiss)- Reichtum auszeichnet. Probe FR 191i. Foto M. MAGGETTI.*

### 3.5 Malvenfarbige bis braune Konturfarben

Die Maler der Ofenkacheln umrandeten die Stengel und die Blüten-, Staub- und Stengelblätter mit dunklen Strichen bzw. Konturen. Diese sind nur selten lagenförmig wie in der Abbildung 6c, sondern in den meisten Fällen mit unregelmässiger Grenze deutlich in die darunter liegende Farbe oder die Weissglasur eingetieft. Abbildung 8 bringt als Beispiel einen max. 65 µm dicken und 210 µm breiten braungelben Konturstrich, der offensichtlich das dünnlagige (Dicke ca. 35 µm) Gelb der Lilien-Staubblätter durchbrochen hat. In ihm lassen sich zwei morphologisch gut unterscheidbare PbSb-Kristalltypen erkennen, zum Einen die von der gelben Lage

des Typ 2 stammenden, mechanisch inkorporierten grossen plattigen „Fremd“-Kristalle, zum Andern die kleinen isometrischen Kristalle der Konturfarbe. In Abbildung 6c hingegen liegt das Braun der gelben Blütenblätter-Umrandung als dünne Lage über dem Gelb – ein Hinweis, dass die Malerin oder der Maler die Umrandung nach dem gelben Farbauftrag anbrachte. Dieser Konturstrich ist 250 µm breit und maximal 25 µm dick.

Laut mikromorphologischer Analyse sind demnach zwei Konturtypen auszuhalten. Der erste Typ (Probe FR 191a) gleicht mikrostrukturell und chemisch dem Violett bzw. der Weissglasur s. l. ohne Quarze, der ein wenig Mangan zugefügt wurde. Die glasige Grundmasse des zweiten Typs (Probe FR 191f) enthält viele sehr kleine (max. 2 µm Durchmesser), rechteckige und einschlussfreie Bleiantimonat-Kristalle (Abb. 8). Die  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - und die  $\text{MnO}$ -Gehalte liegen bei 4.5 bzw. 1.5 Gew. %, mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um 1.5 Gew. % (Tab. 2c). Die wenigen Gew. %  $\text{SnO}_2$  widerspiegeln die mechanisch eingebrachten Cassiterite, welche laut mikrostruktureller Evidenzen aus dem darunterliegenden, ungebrannten Weissglasurpulver stammen.

## **4. Diskussion**

### **4.1 Die braunschwarze Farbe und die Malvenfarben der Rocaillekartuschen**

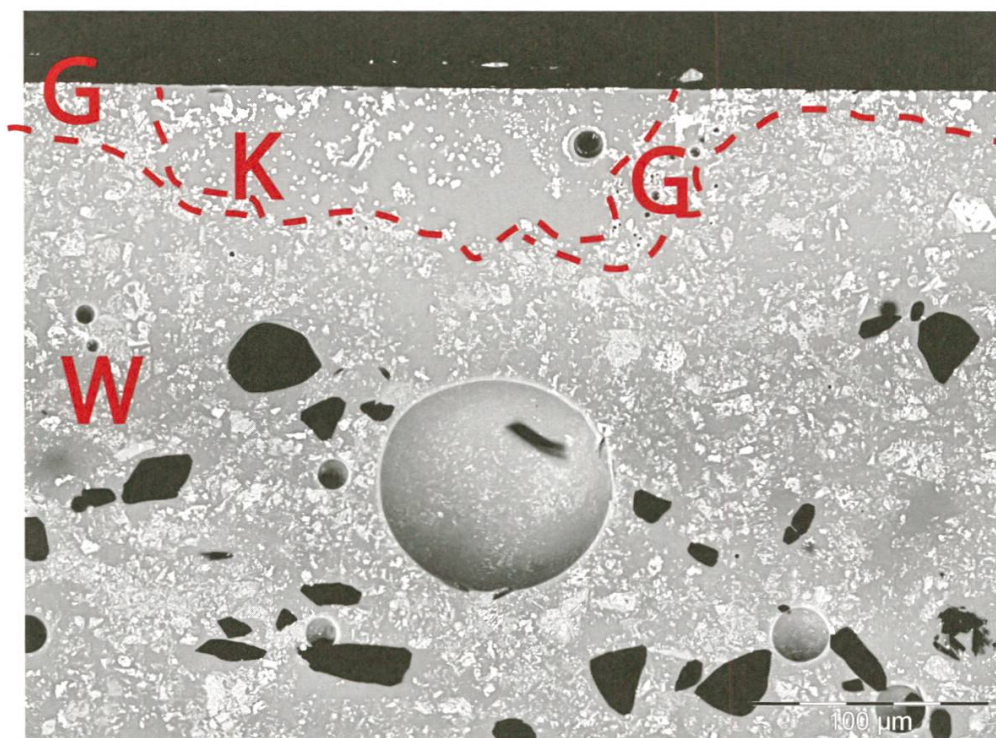
Mittels mikroskopischer Analyse konnte ein fundamentaler morphologischer Unterschied zwischen dem Braunschwarz und dem Mauve aufgezeigt werden. Bei Beiden beruht die Färbung auf der Präsenz von Mangan. Dieses Element ist im ersten Falle ionar in der Glasphase gelöst und zusätzlich noch in Form heterogen verteilter kleinkörniger Mangan-Silikat-Kristalle vorhanden, während es im zweiten Falle nur in der Glasphase gelöst vorkommt.

#### **4.1.1 Das Braunschwarz**

FR 193 ist ein schönes Beispiel zweier übereinanderliegender Scharfffeuererfarben. Das Braunschwarz wurde über dem Mauve aufgetragen, wohl um bestimmte Stellen des Dekors auch optisch zu unterstreichen, und enthält deutlich mehr  $\text{MnO}$  als das Mauve (Abb. 9a). Inwieweit dies auch für die dunkleren Pinselstriche der Proben FR 187 und FR 191, die teilweise auch über dem Mauve liegen (Abb. 1), zutrifft, kann nicht entschieden werden, da die Schnitte aus verständlichen konservatorischen Motiven nicht in diesen Bereichen durchgeführt werden konnten.

BAJNÓCI ET AL. (2014) haben Kristalle mit ähnlichen Formen, chemischer Zusammensetzung und Zonarbau wie im hier analysierten Braunschwarz mittels Raman-Mikrospektroskopie als tetragonale Braunite identifiziert. Demnach können die Partikel der Abbildung 2d als rechteckige Querschnitte von tetragonalen Bipyramiden, einer Hauptform der Braunite, interpretiert werden. Braunite wurden bisher in mehreren Mn-Schwarzfarben europäischer Fayencen nachgewiesen (COENTRO ET AL. 2012, 2014; MOLERA ET AL. 2013, PRADELL ET AL. 2013, MAGGETTI

2015). Das Manganschwarz kann zudem noch mit weiteren färbenden Elementen wie Kobalt, Kupfer, Nickel usw. vertieft werden (PADELLETTI ET AL. 2006, ZUCCHIATTI & BOUQUILLON 2011, MAGGETTI 2015). Solche Elemente fehlen aber in der analysierten Farbe. Die gemessenen MnO-Gehalte von 13-16 Gew. % stimmen mit dem Höchst-Wert des Mn-Schwarz der ungarischen Hutterit-Fayencen überein (12 Gew. % MnO, BAJNÓCI ET AL. 2014), liegen aber deutlich unter dem Höchstwert der Fuldaer Fayencen (28 Gew. % MnO, MAGGETTI 2015). Die fast idiomorphen Kornformen der Braunite sind ein Argument dafür, dass die Kristalle während der Synthese der braunschwarzen Farbe in situ aus der Schmelze entstanden und mit ihr im Gleichgewicht waren. Für die freiburgische Braunschwarz-Fritte wurde offensichtlich zuerst Braunstein mit einem Glasfluss gemischt, aufgeschmolzen und abgekühlt. Als Mn-Rohstoff kommt eher ein fast eisenfreier Pyrolusit ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$ ) als ein Psilomelan ( $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ ) in Frage, da kein Barium nachgewiesen wurde (s. Diskussion weiter unten. Abb. 9d). Eisenhaltiger Pyrolusit zerfällt bei steigender Temperatur unter oxydierenden Bedingungen um 550-600°C zuerst zu Bixbyit ( $\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ , und ab ca. 870-900°C zu Hausmannit ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ ), siehe MUAN (1959), MUAN & SOMIYA (1962), DENT GLASSER & SMITH (1968) und ROY



**Abb. 8:** Querschnitt durch einen braungelben Konturstrich (K) der Lilie unter dem REM (RSE Bild). G = Gelbe Farblage vom Typ 2, W = Weissglasur. Probe FR 191f. Foto M. MAGGETTI.

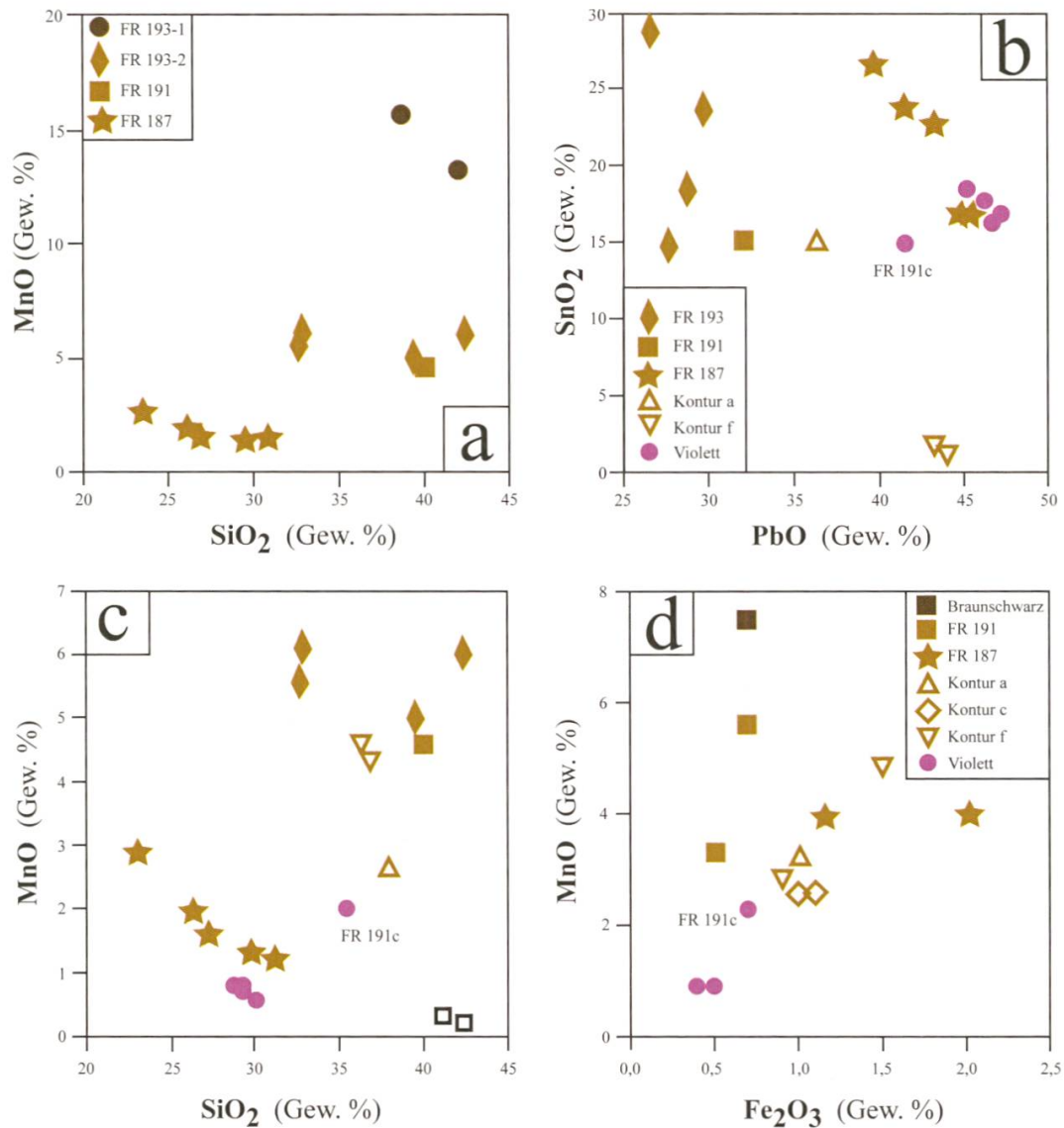
(1968). Ist im System noch zusätzlich Silizium vorhanden, entsteht um 850°C Braunit, der bis über 1000°C stabil bleibt, wie dies experimentelle Befunde belegen (LETSCH 1982, LETSCH & NOLL 1983, NOLL & HEIMANN 2016, Fig. 4.5). Über weitere, komplexe Mischungen mit den Mn-Silikaten Bustamit und Kentrolit orientieren MOLERA ET AL. (2013) sowie PRADELL ET AL. (2013). Für die Farbe Schwarz werden in zeitgenössischen schweizerischen handschriftlichen Rezepturen des 18. Jh. als farbgebende Ingredienzen in den Hafnereien von Steckborn Kupferasche und Braunstein (FREI 1932, FRÜH 2005) und in derjenigen von Bern Hammerschlag mit weiteren Bestandteilen wie Kupferasche, Braunstein usw. (MATTHES 2015) angegeben. Wären die Freiburger Hafner des Ofens 1 nach diesen Rezepten verfahren, müsste ihre braunschwarze Farbe signifikant höhere Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (= Rohstoff Bolus),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Bolus, Hammerschlag) und  $\text{CuO}$  (Kupferasche) aufweisen als in der Tabelle 1 ersichtlich, und es wäre wahrscheinlich ein tieferes Schwarz anstelle des Braunschwarz herausgekommen. Von der Berner Manufaktur wurde bislang noch kein Braun-Rezept publiziert. FREI (1932) transkribierte vom 1748 datierten Steckborner Rezeptbüchlein des Hafners DANIEL MEYER JÜNGER (= DANIEL V MEYER, 1711-1759, FRÜH 2005, S. 543) ein einziges *Kaffe Braun*, das aber nur Hammerschlag und keinen Braunstein als farbgebendes Pigment enthält. Im älteren, undatierten Rezeptbüchlein des Hafners DANIEL IV MEYER (1688-1759, FRÜH 2005, S. 541) ist auch nur ein Braun-Rezept zu finden (Früh 2005). Eine analoge Mischung könnte für den Ofen 1 verwendet worden sein:

***Brun an zu machen und soll der scharbe gesprengt werden***  
*8 Mäßlj Goldgleste + 2 Mäßlj brunstein + 1 Mäßlj Stein*  
*wird von der goldgleste gleste sambt Stein Zusatz solle glaßiert werden*

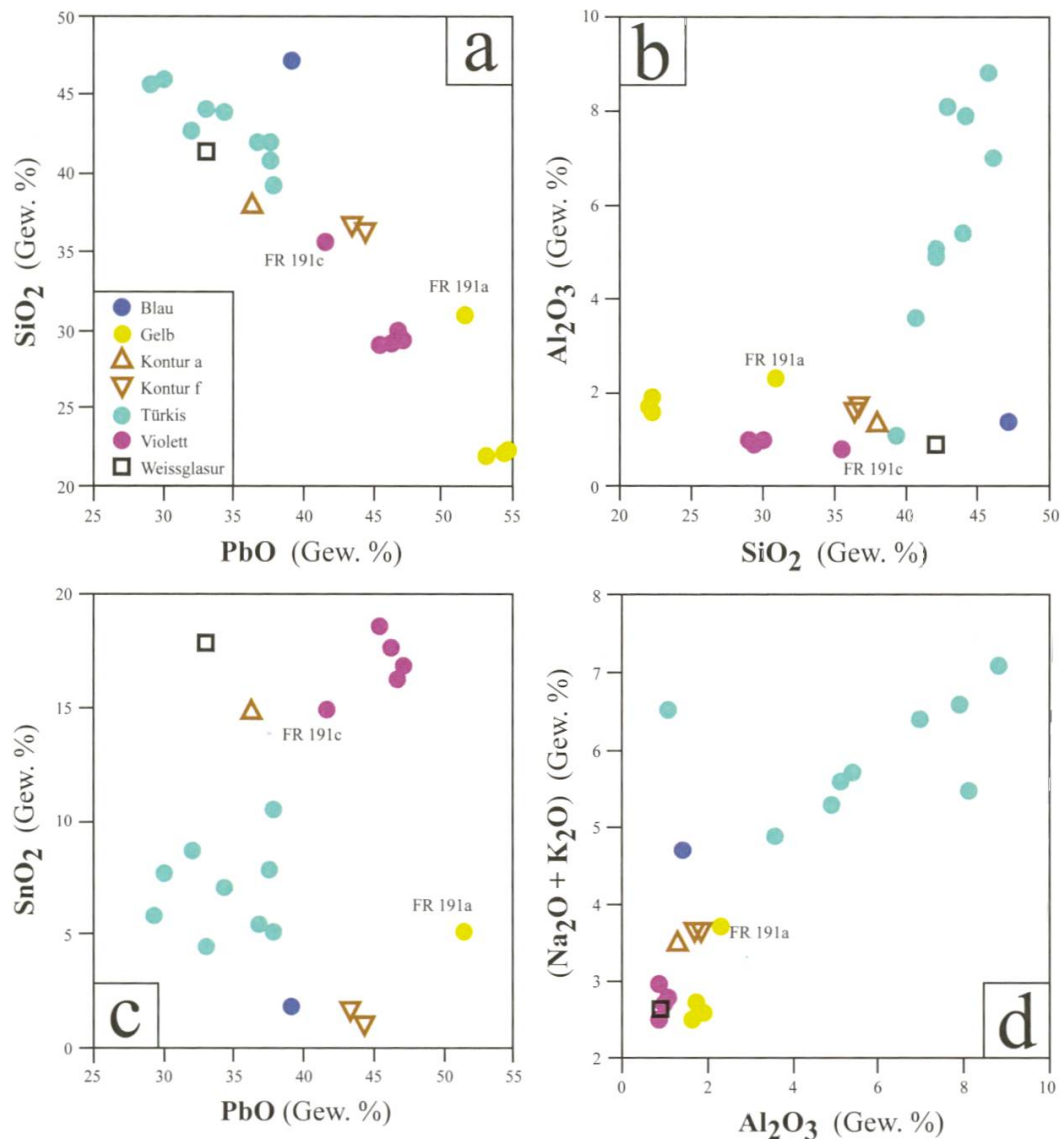
Mit *Goldgleste* ist die Bleiglätte, d. h. das gelbe Bleioxyd  $\text{PbO}$  (MATTHES 2015), mit *Brunstein* der Braunstein und mit *Stein* entweder Quarz, Quarzsand oder Kiesel gemeint.

#### 4.1.2 Die Malvenfarben

Im mikroskopischen Bild erweist sich das opake Scharfffeuermauve als eine Mischung zweier glasiger Domänen. Die erste herrscht mengenmässig vor und besteht aus opak-weissen Glaskörnern mit vielen Cassiterit-Einschlüssen. Sie entspricht einer gepulverten Weissfritte. Die zweite umhüllt diese Glaskörner als einschlussfreies, transparentes und braunviolett gefärbtes, Manganhaltiges Bleiglas, in Tabelle 1 als Glasmatrix bezeichnet. Analoge Mikrostrukturen fanden sich in entsprechenden Scharfffeuerfarben von Fayencen der Manufaktur von Granges-le-Bourg (MAGGETTI 2013), eines freiburgischen Kachelofens von 1780-85 (MAGGETTI & SERNEELS 2016) und der Fayencen von Fulda (MAGGETTI 2015). Die  $\text{MnO}$ -Gehalte der Gesamtanalysen (in Gew. %) liegen für das Mauve des Ofens 1 bei 5.7 (Mittelwert), des Ofens 2 bei 4.6 und des Ofens 3 bei 1.8 (Tab. 1). Offensichtlich verwendete jede Hafnerei ihr spezifisches Mauve.



**Abb. 9:** Oxydgehalte der Mn-haltigen Farben. (a) MnO-SiO<sub>2</sub> Diagramm fürs Braunschwarz und die Malvenfarben der Umrandungen. Gesamtanalysen (Glasmatrix und Kristalle) gemäss Tab. 1; (b) & (c) Gesamtanalysen (Glasmatrix und Kristalle) der Malvenfarben, der Konturfarben, des Violetts und der Weissglasur in den SnO<sub>2</sub>-PbO und MnO-SiO<sub>2</sub> Diagrammen. Analysen gemäss Tab. 1, 2; (d) Analysen der diversen Glasmatrizen (Tab. 1, 2) im MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Diagramm.



**Abb. 10:** Darstellung der Blumenofenfarben in vier ausgewählten binären Diagrammen. (a) SiO<sub>2</sub>-PbO; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; (c) SnO<sub>2</sub>-PbO; (d) (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Im Vergleich dazu publizierte MAGGETTI (2013) MnO-Gehalte von 0.7-2.2 Gew. % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.8-1.1 Gew. %), MAGGETTI (2015) solche von 2-2.5 Gew. % MnO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6 Gew. %) und MAGGETTI & SERNEELS (2016) deutlich niedrigere MnO-Gehalte von 1.4 Gew. % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.7 Gew. %).

Aus dem mikroskopischen Bilde ist nicht ersichtlich, ob beide Domänen separat synthetisiert, gemahlen und hierauf als zwei unterschiedliche Glaspulver miteinander vermischt, oder ob eine gepulverte Weissfritte mit den Ingredienzen für das Malvenglas vermischt, gefrittet, gemahlen und erst dann als Malfarbe verwendet wurde. Die Bestandteile des Malvenglas-Rezeptes können aus der chemischen

Analyse der Glasmatrix erschlossen werden, unter Berücksichtigung, dass gewisse Oxyd-Anteile, speziell diejenigen mit niedrigen Konzentrationen, während des Glattbrandes von der Weissglasur in die Fritte diffundiert sein können. Zu den Rezeptur-Bestandteilen gehörten die Flussmittel Bleioxyd, Salz und evtl. Pottasche, der „gerüstbildende“ Quarzsand, der farbgebende Braunstein und die Verunreinigungen wie Kalk-, Ton- und Eisenpartikel. Die in der Glasmatrix nachgewiesenen, zwar niedrigen  $\text{SnO}_2$ -Gehalte könnten aus mitangeregten und -gemessenen Weissfrittekörner stammen, was übrigens auch für die anderen Oxyde gilt und die Aussagen nunaciert. Die drei Malvenfarben sind zwar chemisch und mikrostrukturell ähnlich, doch zeigen die verschiedenen  $\text{MnO}$ -Gehalte (s. oben) und subtile Unterschiede in den  $\text{MgO}$ - und  $\text{CuO}$ -Konzentrationen, dass für jeden Ofen eine eigenständige Farbe zum Einsatz kam, in anderen Worten, dass jede Manufaktur ihre Farbe selber herstellte oder einkaufte. Dies ist auch in den Abbildungen 9a - c zu erkennen, wo die malvenfarbigen Dekore der drei Öfen unterschiedliche Bereiche der Diagramme belegen. Aus der Abbildung 9c lässt sich zudem, ausgehend von den Weissglasuren über die darstellenden Punkte der Malvenfarben bis zu einem, ausserhalb des Diagramms liegenden hypothetischen Mangan-Rohstoff, nur schwerlich eine lineare Verbindung erkennen. Das kann zweierlei bedeuten: entweder waren die für die Malvenfarbe verwendeten Weissfrittegläser chemisch anders zusammengesetzt als diejenige der Weissglasuren und/oder es wurden unterschiedliche Mangangläser bzw. Rohstoffe verwendet. Die zwei Violett-Rezepte von KUNCKEL (1679) entfallen als Analoga zu den freiburgischen Rezepten, da sie hohe Anteile kobalthaltiger Zaffera enthalten. Die Rezeptbüchlein der Steckborner Hafnereien (FREI 1932, FRÜH 2005) vermerken mehrere Mischungen für die *Leberfarb* oder *Läberfarb*, womit wohl ein malvenfarbiges Glas (MATTHES 2013) gemeint ist. Erwartungsgemäss ist der Anteil an Braunstein hier aber deutlich niedriger als im Rezept für die braune Farbe. Ein Beispiel aus FREI (1932):

### ***Leberfarb***

*12 Meßli glete + 8 Mäßli Saltz + 6 Mäßli Stein + 1 Mäßli Brunstein*

Mit *Glete* ist Bleiglätte gemeint (FRÜH 2005). Das resultierende Glas ist zwar malvenfarbig, aber transparent und nicht opak, dank reichlichem Cassiteritgehalt, wie in den untersuchten Malvenfarben. Wie gelangten die Cassiterite in Letztere? Darüber schweigen sich die Leberfarb-Rezepte aus. Einen Hinweis könnte folgendes Rezept aus den Steckborner Rezeptbüchlein liefern (FRÜH 2005):

### ***Braune Glassierung***

*10 Mäßly Silber glety + 5 Mäßly weiss gestein + 1 Mäßly braun Stein + 1 Mäßly Kupferäschen + 2 Mäßli Gut weiss  
aber es muss die waar zuerst überbrennt sein.*

*Silber glety* entspricht der *Silberglätte*, einer lichtgelben, silberfarbenen Bleiglätte (Krünitz 1775), d. h.  $\text{PbO}$ . Mit *weiss Gestein* ist ein Quarz-Rohstoff und mit *Gut weiss* eine Weissfritte gemeint.

Ausgehend von diesem Steckborner Rezept scheint die Annahme plausibel, dass auch die Freiburger Hafner ihre Malvenfarbe nicht durch Mischen eines gepulverten Weissfritteglases mit einem gepulverten Malvenfarbglas herstellten, sondern ein gepulvertes Weissfritteglas mit den Ingredienzen für das Mn-Glas vermischten, die Mischung dann brannten (*es muss die waar zuerst überbrennt sein*) und schlussendlich zur Malfarbe mahlten. Die Malvenfarben sind nicht nur bezüglich MnO, sondern auch für andere Oxyde, wie beispielsweise SiO<sub>2</sub> und PbO, unterschiedlich zusammengesetzt (Abb. 9). Dies zeugt, dass unterschiedliche Farbrezepte bzw. -Dosierungen für die drei analysierten Ofenkacheln benutzt wurden.

Die chemische Zusammensetzung der malvenfarbigen Glasmatrix kann Auskunft über den Manganrohstoff und die Farbe geben. So zeigen die Oxydpaare MnO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 9d) für das Braunschwarz von FR 193 und die malvenfarbige Umrandung der Kachel FR 191 nur eine schwache positive Korrelation. Daraus ist zu folgern, dass im Rezept ein reiner, fast eisenfreier Pyrolusit verwendet wurde. Dahingegen zeigen die zwei Glasmatrixanalysen der Kachel FR 187 eine deutlichere positive Korrelation, was mit der Verwendung eines eisenreicheren Pyrolusits im Einklang stünde. Ist als farbgebendes Ion, wie im oxydierend geführten Fayence-Garbrand zu erwarten, nur Mn<sup>3+</sup> im Bleiglas vorhanden, resultiert bekanntlich ein schönes Violett, bei reduzierenden Brennbedingungen erzeugt das Mn<sup>2+</sup>-Ion hingegen eine gelbbraune Färbung. Enthält das Glas zusätzlich noch Eisen, so ergeben sich im oxydativ geführten Brand je nach den Mn- und Fe-Konzentrationen alle Übergänge zwischen Violett, Mauve, Braun und Schwarz. Die Eisengehalte der Matrixgläser sind viel zu niedrig, um ein Schwarz zu erzeugen (Tab. 1, Abb. 9d). Mit MnO-Gehalten über 3 Gew. % und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werten zwischen 0.5 und 2 Gew. % resultiert hingegen ein Mauve oder sogar ein Braunschwarz für hohe MnO-Konzentrationen.

## 4.2 Die Farben des Blumenofens 2

### 4.2.1 Blau

Mit einem vergleichbaren transparenten Scharfffeuer-Blau wurde ein 1776 datierter Kachelofen des freiburgischen Hafners RUDOLF STERN bemalt (FR 4; MAGGETTI ET AL. 2014). Beide Blau unterscheiden sich mikrostrukturell und chemisch deutlich von den opaken, Bariumhaltigen und quarzreichen Scharfffeuerblaus, die in den Manufakturen des RUDOLF STERN und ANDREAS NUOFFER (FR 5, FR 6; MAGGETTI ET AL. 2014) sowie des JOHANN BAPTIST NUOFFER (MAGGETTI & SERNEELS 2016) verwendet wurden. Im hier untersuchten Blumenofen-Blau ist ein geringer Gehalt an Zinkoxyd charakteristisch (Tab. 2a), der in FR 4 fehlt. Die heterogenen Ansammlungen kleinster Si-Ni-Ca-Fe-Co-Verbindungen in Abbildung 5 sind als Rohstoffrelikte vom Herstellungsprozess für das Scharfffeuer-Blau zu deuten. Die Verwendung eines Ni-haltigen Rohstoffs erklärt, warum die Nickelkonzentrationen, im Gegensatz zu denjenigen der Blaufarben anderer freiburgischer Ofenkacheln, viel höher sind und mit den Kobaltkonzentrationen gleichziehen (Tab. 2a). Laut

STEFANOV & BATSCHWAROW (1988, S. 377) können Pb-B-Glasuren, die auch Zinkoxyd enthalten, durch Nickeloxyd blau gefärbt werden. Bor ist mit dem REM leider nicht nachzuweisen. Das Blau des Ofens 2 scheint aber ein ganz spezielles Blau zu sein, dessen Farbe nicht nur von im Glas gelösten Kobalt-, sondern zusätzlich noch auf gelösten Zink- und Nickelionen beruht. In den Korrelationsdiagrammen der Abbildung 10 liegt das Blau des Blumenofens immer neben dem allgemeinen Trend oder den übrigen Farbgruppierungen, was die Vermutung stützt, dass es sich hier um ein ganz spezielles Farbrezept handelt und die Farbe eventuell eingekauft wurde. Die mikrostrukturelle und chemische Ähnlichkeit des FR 191-Blaus mit dem FR 4-Blau könnte für eine Herkunft des Blumenofens aus der R. STERN'schen Hafnerei sprechen, doch müssen weitere Analysen diese Hypothese erhärten oder verwerfen. Weitere technologische Interpretationen von Scharffeuerblau-Analysen und die Vergleiche mit zeitgenössischen Rezepturen können bei MAGGETTI & SERNEELS (2016) eingesehen werden.

#### 4.2.2 Gelb

Für die Bemalung des Blumenofens kamen zwei unterschiedliche Gelb zum Einsatz: ein sattes Gelb für die inneren Blumenblätter der Päonie (FR 191c) und ein helles Gelb für die Stengelblätter des Ehrenpreis (FR 191a). Der erste Typ hat deutlich mehr  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als der zweite (Tab. 2a). In der Abbildung 10 können weitere chemische Unterschiede beider Gelbtypen erkannt werden.

Wie im Querschnitt ersichtlich, wurde zuerst die ganze Päonienblume mit violetter Farbe auf die pulverige, ungebrannte Weissglasur gemalt, darüber folgte das Gelb Typ 1 der inneren Blütenblätter und ganz zuoberst eine braune Konturierung der einzelnen Blütenblätter. Der überaus reiche Gehalt an Blei-Antimonaten bewirkt die Opazität und die Intensität des satten Gelbs. Das in der Glasmatrix gelöste Mangan verschiebt den Farbton zu dunkleren Tönen. Die färbenden Kristalle gehören zum Typ *Neapelgelb* (mineralogisch Bindheimit  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ). Sie liegen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung (58 Gew. %  $\text{PbO}$ , 42 Gew. %  $\text{SiO}_2$ ), wobei ein gewisser Eisengehalt bei der Synthese bewusst im Kristallgitter eingelagert wurde, um das Gelb zu nuancieren. Über die Herstellung dieser Scharffeuerfarbe existiert eine reiche Literatur (MAGGETTI ET AL. 2009, MAGGETTI & SERNEELS 2016). Das Gefüge und die chemische Zusammensetzung der Glasmatrix sprechen dafür, dass ein Gelbglaspulver entweder mit einem Mn-haltigen Bleiglaspulver vermischt und als Farbe eingesetzt oder mit den Ingredienzen zur Erzeugung einer Manganhaltigen Glasmatrix vermischt, gebrannt und dann verwendet wurde.

Die kleine Menge von Blei-Antimonaten ergibt ein helles Gelb Typ 1, das durch die Präsenz von Cassiteriten noch akzentuiert wird. Diese zusätzliche Aufhellung war wohl nicht beabsichtigt, da laut mikrostruktureller Analyse die Cassiterite aus dem noch ungebrannten Weissglasur-Untergrund stammen. Auf Grund der kantigen und idiomorphen Umrisse der kleinen PbSb-Kristalle kann gefolgert werden, dass sie während der Gelb-Synthese im Gleichgewicht mit der umgebenden Schmelze waren.

Die röhrenförmigen Glaseinschlüsse zeigen ferner, dass es sich um hohle Kristalle handelt, wie sie sich typischerweise bei schneller Kristallisation in einer rapide abgeschreckten Flüssigkeit bilden und dabei in den Kanälen Portionen der umgebenden Schmelze einschliessen. Dieses Gelb wurde daher nach einem anderen Verfahren erzeugt als dasjenige vom Typ 1, und zwar direkt als gepulverte Gelbfritte, ohne Mischung mit einem anderen Glaspulver oder dessen Rohstoffen.

#### 4.2.3 Türkis

Die CuO-Gehalte liegen mit mittleren Werten von 0.6 und 1.3 Gew. % in den üblichen Bereichen (Tab. 2b), aber die Aluminiumoxyd- und Alkalioxyd-Gehalte übersteigen diejenigen der anderen Farben ganz wesentlich (Abb. 10b). Es ist allgemein bekannt, dass Alkaliglasuren durch Kupfer hell türkis bis intensiv blau gefärbt werden können (RHODES 1973, S. 208), während in borhaltigen Glasuren türkisähnliche, grünbläuliche Farbtöne entstehen (RHODES 1973, S. 209). Zudem werden alle zinnoxydhaltigen Glasuren durch Kupfer in Richtung Türkis getönt (LEHNHÄUSER & LEHNHÄUSER 2000, S. 186). Dies wurde von MAGGETTI (2016a) bestätigt, wonach die sog. *Meergrün*-Glasur einer Steckborner Füllkachel von ca. 1740 aus einem grün gefärbten Glas (2 Gew. % CuO) mit vielen kleinsten Cassiteriten (gesamte Glasur 7.1 Gew. % SnO<sub>2</sub>) besteht. Ob die in vorliegender Arbeit untersuchte Farbe Bor enthält, kann mittels REM nicht entschieden werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der untersuchte Farbton durch die Kombination mehrerer Faktoren erzeugt wird, nämlich: (1) Bor, in der Bleiglasur gelöst; (2) Alkalioxyde (Na<sub>2</sub>O überwiegt K<sub>2</sub>O), in der Bleiglasur gelöst; und (3) Cassiteriteinschlüsse im Glas. Die nachgewiesenen hohen Alkaligehalte bestätigen somit die Aussage von MATTHES (1990, S. 67): „je mehr Alkalioxide, desto mehr türkis bis grünblau“. Der Chlorgehalt bezeugt den Einsatz von NaCl in der Farbsynthese, während die hohen Aluminiumoxydwerte an eine Beimischung von Kaolinit denken lässt, wäre da nicht die positive Korrelation mit den Alkalien (Abb. 10d), auch für Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O allein, die viel besser mit einer Zugabe von Na-K-Feldspäten in Einklang steht. Das Steckborner *Meergrün* (MAGGETTI 2016) besitzt deutlich geringere Gehalte an Alkalioxyden (2.2 Gew. %) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 Gew. %). Im Grün eines der Hafnerei des JOHANN BAPTIS NUOFFER zugeschriebenen Ofens wurden zwar vergleichbare SnO<sub>2</sub>-Konzentrationen von ca. 8-15 Gew. % gefunden. Auf Grund der deutlich höheren CuO-Konzentrationen von ca. 5-9 Gew.% resultiert aber ein typisches Kupfergrün (MAGGETTI & SERNEELS 2016). Das Mikrogefüge des hier untersuchten Türkis unterscheidet sich fundamental von demjenigen des Mauve und der Weissglasur, da es nicht aus zwei glasigen Domänen, d. h. opaken Weissfrittekörnern und einer glasigen Matrix, sondern aus einem einzigen, opaken, homogenen und Cassiteritreichem Glas besteht. Das Türkis ist demnach etwas ganz Spezielles und so ist zu fragen, ob es in der Blumenofen-Manufaktur synthetisiert oder zugekauft wurde. Es wurde sicher nicht nach dem Verfahren des Mauve und des Violetts hergestellt, sondern entstand in einem einmaligen Brennvorgang eines Rohstoffgemisches aus Äscher + Flussmittel + Sand + färbendes Kupfer. Die zeitgenössischen

Rezepturen (FREI 1932, FRÜH 2005, MATTHES 2011, 2013, 2015) schweigen sich über diese Farbe aus.

#### 4.2.4 Violett

Laut den chemischen Analysen können zwei Violett-Typen unterschieden werden, zum Einen das Violett unter dem satten Blumengelb (Probe 191c), zum Andern die violette Farbe der Proben FR 191b und FR 191d (Tab. 2b). Der Typ 1 ist beispielsweise  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{PbO}$ -ärmer und  $\text{MnO}$ - und  $\text{SiO}_2$ -reicher als der Typ 2 (Abb. 9b, c, Abb. 10a-c). Gesamthaft betrachtet heben sich beide Violetttypen von den anderen Farben ab (Abb. 10). Dies gilt auch für die malvenfarbigen Umrandungen des Ofens 2 (Blumenkachel FR 191) und des Ofens 1 (FR 193). Interessanterweise kommen die darstellenden Punkte beider Violetttypen in die Nähe des stark streuenden Mauve des Ofens 3 (FR 187) zu liegen. Es ist davon auszugehen, dass das Versatzgemenge des Violetts, in Analogie zu den Malvenfarben (s. vorhergehende Diskussion), aus gepulvertem Weissfritteglas und den Bestandteilen des Manganglas-Anteils zusammengesetzt war, die zu einem farbigen Glas gefrittet wurden. Dass ein violettes und kein braunviolettes (malvenfarbiges) Glas entstand, ist auf die Mn- und Fe-Gehalte, die niedrigsten aller analysierten Mn-Farben (Tab. 2b, Abb. 9d), und die im Vergleich zum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doppelt so hohen MnO-Konzentrationen zurückzuführen.

#### 4.2.5 Malvenfarbige bis braune Konturfarben

Die chemischen Differenzen zwischen beiden Typen sind in den Abbildungen 9b, c und 10a, c gut zu erkennen. Ihre darstellenden Punkte nehmen intermediäre Positionen zwischen den zwei Blumenviolett, den drei Malvenfarben der Umrandungen und dem Braunschwarz ein. Der relativ hohe MnO-Gehalt (Mittelwert 4.5 Gew. %) der Probe FR 191f erzeugt ein Braun, das durch die Bleiantimonat-Kristalle aufgehellt, ins Gelbliche verschoben und opak wird. Die Gefüge und die chemischen Zusammensetzungen legen nahe, dass zwei unterschiedliche Rezepturen verwendet wurden. Aus dem  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$  Vergleich kann abgeleitet werden, dass das Flussmittel aller Konturfarben vor Allem aus NaCl bestand. Für den malvenfarbigen Konturstrich der Probe FR 191a ist eine Herstellung analog der anderen Malvenfarben anzunehmen (s. vorhergehende Diskussion), während der braune Konturstrich ohne Weissfrittezuschlag auskommt. Die braune Farbe könnte aus einer Mischung zweier Glaspulver (Gelbglas & Braunglas) oder eines Gelbglasspulvers mit den Ingredienzen für ein Braunglas, die hierauf gebrannt und vermahlen wurde, entstanden sein. Weitergehende Schlüsse können nicht gezogen werden, da keine Antimonhaltigen Braunrezepte aus zeitgenössischen Hafnermanuskripten der Schweiz bekannt sind.

### 5. Schluss

Die Farbanalysen ergaben eine erstaunlich grosse Variation der Farb-Palette, derer sich die freiburgischen Ofenkachelmalerinnen und -maler bedienten. Der Vergleich der drei Öfen untereinander, mit den bisher untersuchten (MAGGETTI ET AL. 2014,

2015) und mit dem Ofen vom Thunersee (MAGGETTI & SERNEELS 2016) erweist, dass jeder Kachelofen und damit auch jede Hafnerei seine bzw. ihre eigene farbspezifische „Handschrift“ besitzt. Damit eröffnen sich interessante Fragestellungen für zukünftige Studien: welche Farben wurden in den einzelnen Hafnerwerkstätten hergestellt, welche zugekauft? Welche Rezepte und welche Verfahren kamen zum Einsatz? Kann eine zeitliche Entwicklung der Farbpalette bzw. der Farbrezepturen gefasst werden? Die Untersuchungen haben zudem gezeigt, wie wichtig Gefügeanalysen sind, um Kontaminationen eines keramischen Inglasur-Farbauftrages durch mechanische Inkorporierung fremder Bestandteile zu erkennen. Beim Bemalen eines keramischen Objektes gemäss der Inglasurtechnik ist die Möglichkeit gross, dass Partikel aus dem nicht gebrannten, pulverförmigen Substrat - die weisse Fayence- oder eine Farb-Rohglasur - in den Malstrich gelangen, wie es in vorliegendem Beitrag mehrmals dokumentiert wurde. Zerstörungsfreie, meist oberflächenbasierte Untersuchungsmethoden können derartige Kontaminationen nicht erkennen, was deren Analysenergebnisse verfälscht.

## **Dank**

Ein grosser Dank geht an folgende Personen: GILLES BOURGAREL für die Bewilligung und Begleitung der Probennahme sowie die rege Förderung der archäometrischen Untersuchungen, NICOLE BRUEGGER für die Reinzeichnung der Abbildungen 9 und 10, PATRICK DIETSCH für die Herstellung der REM-Präparate und CHRISTOPH NEURURER für die Ratschläge bei den REM-Messungen.

## **Bibliographie**

- BAJNÓCZI, B. NAGY, G., TÓTH, M., RINGER, I. & RIDOVICS, A. (2014): Archaeometric characterization of 17th-century tin-glazed Anabaptist (Hutterite) faience artefacts from North-East-Hungary. *Journal of Archaeological Science*, 45, 1-14.
- COENTRO, S., MIMOSO, J. M., LIMA, A. M., SILVA, A. S., PAIS, A. N. & MURALHA, V. S. F. (2012) : Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 37-48.
- COENTRO, S., TRINDADE R. A. A., MIRÃO, J., CANDEIAS, A., ALVES, L. C., SILVA, R. M. C. & MURALHA, V. S. F. (2014): Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal). *Journal of Archaeological Science*, 41, 21-28.
- DENT GLASSER, L. S. & SMITH, I. B. (1968) : Oriented transformations in the system MnO-O-H<sub>2</sub>O. *Mineral. Mag.* 36, 976-987.
- FREI, K. (1932): Bemalte Steckborner Keramik des 18. Jahrhunderts. *Mitteilungen der antiquarischen Gesellschaft in Zürich*, 31.
- FRÜH, M. (2005): Steckborner Kachelöfen des 18. Jahrhunderts. Orell Füssli, Zürich.

- KRÜNITZ, J. G. (1775): *Bley=Glätte*, In: KRÜNITZ, J. G. (Hsg.) *Oeconomische Encyclopädie, oder allgemeines System der Staats-Stadt-Haus- u. Landwirthschaft, in alphabetischer Ordnung. Fünfter Theil*, Joachim Pauli, Berlin.
- KUNCKEL, J. (1679): *Ars Vitrarya Experimentalis, oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Franckfurt und Leipzig.
- LEHNHÄUSER, W. & LEHNHÄUSER, K. (2000): *Keramische Glasuren und ihre Farben. Für Studium-Handwerk-Industrie*. Ritterbach Verlag GmbH, 50208 Frechen, 4. Auflage.
- LETSCH, J. (1982): *Neolithische und chalkolithische Keramik Thessaliens: Material, Rohstoffe und Herstellungstechnik*. Unpubl. Dissertation Universität Köln.
- LETSCH, J. & NOLL, W. (1983): Phasenbildung in einigen keramischen Teilsystemen bei 600°C-1000°C in Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität. *Cfi/Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft DKG*, 60, 259-267.
- MAGGETTI, M. (2013): *Glaçures et pigments da la faïencerie Granges-le-Bourg (Haute Saône, France). Analyse et reconstitution technique*. In: JANOT, F., GIULIATO, G. & MORIN, D. (éds). *Indices et traces: la mémoire des gestes. Actes du colloque international 16, 17 et 18 juin 2011, U. F. R. d'Odontologie de l'Université de Lorraine*. Presses Universitaires de Nancy, Editions Universitaires de Lorraine, 319-360.
- MAGGETTI, M. (2015): *Naturwissenschaftliche Charakterisierung von Fayencen aus Fulda*. - In: STASCH, G., *Made in FD, Spitzentechnologie aus der Fuldaer Fayence-Manufaktur (1741-1760)*. *Ausstellungs-Katalog 13. März – 31. Mai 2015, Vonderaumuseum Fulda*, 125-154.
- MAGGETTI, M. (2016): *Technologische Analyse zweier Steckborner Ofenkacheln von ca. 1740*. *Bulletin der Keramik-Freunde der Schweiz*, 88, 13-24.
- MAGGETTI, M., NEURURER, CH., & ROSEN, J. (2009): *Antimonate opaque glaze colours from the faience manufacture of Le Bois d'Epense (19th century, Northeastern France)*. *Archaeometry*, 51, 5, 791-807.
- MAGGETTI, M., GALETTI, G. & TORCHE-JULMY, M.-T. (2014): *Analyses scientifiques de quelques catelles de poêles fribourgeois du XVIII<sup>e</sup> s*. *Bull. Soc. Frib. Sc. Nat.*, 103, 59-82.
- MAGGETTI, M., BOURGAREL, G., SERNEELS, V. & KOZLOWSKI, G. (2015): *Les catelles de trois poêles du XVIII<sup>e</sup> siècle de la maison Grand-Rue 59 à Fribourg*. *Bull. Soc. Frib. Sc. Nat.*, 104, 74-113.
- MAGGETTI, M. & SERNEELS, V. (2016): *Chemische und technologische Analyse einiger Fayencekacheln eines Johann Baptist Nuoffer zugeschriebenen Kachelofens von ca. 1780-85*. *Bull. Soc. Frib. Sc. Nat.*, 105, dieses Heft.
- MATTHES, W. (1990): *Keramische Glasuren. Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendung*. August Augsburg, 2. Auflage.
- Matthes, W. (2011): *Farbrezepturen für Hafnerware und Fayencen in der Handschrift von Johan Kizberger in Wels*. In: Felgenhauer-Schmiedt, S., Hofer, N., Kühtreiber, K., Scharrer-Liska, G. (Hsg.) *Keramik und Technik. Internationale Fachtagung der Österreichischen Gesellschaft für*

- Mittelalterarchäologie, 43. Int. Symposium Keramikforschung, Mautern a.d. Donau/Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich 27, Wien, 18-192.
- MATTHES, W. E. (2013): Glasuren für Ofenkacheln – Historische Beispiel von Rezepten des 17. bis 19. Jahrhunderts. In: SIEBENMORGEN, H. (Hsg.) Blick nach Westen: Keramik in Baden und im Elsass. 45. Internationales Symposium Keramikforschung, Badisches Landesmuseum Karlsruhe, 24.-28.9.2012. Badisches Landesmuseum, 233-241.
- MATTHES, W. E. (2015): Das Rezeptbüchlein des Daniel Herrmann im Bernischen Historischen Museum. Ein Beitrag zur Technik historischer Fayenceglasuren und –farben des 18. Jahrhunderts. In: GLASER, S. (Hsg.) Keramik im Spannungsfeld zwischen Handwerk und Kunst. Beiträge des 44. Internationalen Symposiums Keramikforschung im Germanischen Nationalmuseum, Nürnberg, 19. - 23. September 2011, Germanisches Nationalmuseum, Nürnberg, 203-212.
- MOLERA, J., COLL, J., LABRADOR, A. & PRADELL, T. (2013): Manganese brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics. *Applied Clay Science*, 82, 86-90.
- MUAN, A. (1959) : Phase equilibria in the system manganese oxide in air. *Am. J. Sci.*, 257, 297-315.
- MUAN, A. & SOMIYA, S. (1962): The system iron oxide-manganese oxide in air. *Am. J. Sci.* 260, 230-240.
- NOLL, W. & HEIMANN, R. B. (2016): Ancient Old World Pottery. Materials, Technology and Decoration. Schweizerbart, Stuttgart.
- PADELETTI, G., INGO, G. M., BOUQUILLON, A., PAGES-CAMAGNA, S., AUCOUTURIER, M., ROEHRS, S. AND FERMO, P. (2006): First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques. *Applied Physics A* 83, 475-483.
- PRADELL, T., MOLINA, G., MOLERA, J., PLA, J., LABRADOR, A. (2013): The use of micro-XRD for the study of glaze colour decorations. *Appl. Phys. A*, **111**, 121-127.
- RHODES, D. (1973) : Clay and glazes for the potter. 2d, revised edition, Chilton, Radnor, Pennsylvania, USA.
- ROY, S. (1968): Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits. *Econ. Geol.* 63, 760-786.
- STEFANOV, S. & BATCHWAROV, S. (1988): Keramik-Glasuren. Ceramic Glazes. Bauverlag GmbH, Wiesbaden & Berlin.
- ZUCCHIATTI, A. & BOUQUILLON, A. (2011): Les glaçures: atout maître des Della Robbia. In: BOUQUILLON, A., BORMAND, M. & ZUCCHIATTI, A. (Hsg.), Della Robbia: dieci anni di studi – dix ans d'études. Sagep Editori, 32-43.

**Tab. 1:** Resultate der chemischen Analysen der Scharfffeuerfarben Braunschwarz und Mauve der Rocaillekartuschen mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in  $\mu\text{m}$  bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl) angegeben. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100% normiert. Mittelwerte kursiv. Weissglasuren laut MAGGETTI ET AL. (2015).

Farbe, An. Nr.	$\mu\text{m}/\text{Punkt}$	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO
<b>FR 193 (Ofen 1)</b>													
<i>Braunschwarze Zone 1 (mit Mn-Kristallen)</i>													
FR193-8	100x20	3,3		1,9	42,0	0,5	1,1	5,8	2,4	13,2	0,6		29,2
FR193-13	100x10	2,6		1,7	38,7		0,7	12,7	5,2	15,6	0,6		22,2
		3,0		1,8	40,4	0,3	0,9	9,3	3,8	14,4	0,6		25,7
<i>Braunschwarze Zone 1 (ohne Mn-Kristalle)</i>													
FR193-12	100x10	3,8		1,8	38,7		1,0	6,6	2,0	7,4	0,7		38,0
<i>Mn-Kristalle</i>													
FR193-6	1	0,1		1,4	17,3	0,3		8,4	1,0	66,3	1,7		3,5
FR193-7	1	0,4		1,6	14,4	0,2		7,3	1,0	71,0	1,6		2,5
		0,3		1,5	15,9	0,3		7,9	1,0	68,7	1,7		3,0
<i>Malvenfarbige Zone 2 (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR193-2	120x40	3,7		1,5	42,4	0,3	1,0	14,8	2,2	6,0	0,6		27,5
FR193-9	120x30	2,8		0,8	32,6	0,5	0,2	28,5	2,1	5,6	0,5		26,4
FR193-11	50x50	3,3		1,2	32,8	0,3	0,7	23,5	2,0	6,1	0,5		29,6
FR193-14	250x50	3,6		1,4	39,4		0,8	18,3	2,1	5,0	0,7		28,7
		3,4		1,2	36,8	0,3	0,7	21,3	2,1	5,7	0,6		28,1
<i>Zone 3 bzw. Weissglasur (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR193-3	600x400	2,4		1,0	42,4	0,9	0,3	19,1	1,9	0,2	0,5		31,3
<b>FR 191 (Ofen 2)</b>													
<i>Malvenfarbe (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR191-h3	60x100	3,0		1,7	40,0		1,0	15,1	1,8	4,6	0,5	0,2	32,1
<i>Malvenfarbe (Glasmatrix)</i>													
FR191-h1	1	1,5		2,3	49,2		1,8	2,2	1,8	5,6	0,7	0,2	34,7
FR191-h2	1	1,7		1,7	50,4		1,8	2,7	1,6	3,3	0,5	0,2	36,1
		1,6		2,0	49,8		1,8	2,5	1,7	4,5	0,6	0,2	35,4
<i>Weissglasur (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR191	800x200	2,4	0,2	0,9	42,2	0,2	0,4	18,1	1,8		0,4		33,4
<b>FR 187 (Ofen 3)</b>													
<i>Malvenfarbe (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR187-12	400x60	2,0	0,3	0,9	23,7		0,3	25,5	2,3	3,1	0,6		41,3
FR187-13	400x60	2,1	0,4	1,2	30,5		0,5	16,8	2,1	1,1	0,5		44,8
FR187-14	400x60	2,1	0,4	1,3	29,3		0,5	17,0	2,1	1,2	0,6		45,5
FR187-15	550x60	2,1	0,4	1,1	26,8		0,4	20,9	2,2	1,6	0,5		44,0
FR187-16	550x60	2,1	0,4	1,3	26,1		0,5	22,4	2,2	2,0	0,6		42,4
		2,1	0,4	1,2	27,3		0,4	20,5	2,2	1,8	0,6		43,6
<i>Malvenfarbe (Glasmatrix)</i>													
FR187-3	1	1,9		1,1	43,1	0,5	0,9	3,3	1,9	4,0	2,0		41,3
FR187-4	1	2,1		1,1	41,3	0,3	0,8	5,2	2,1	4,1	1,2		41,8
		2,0		1,1	42,2	0,4	0,9	4,3	2,0	4,1	1,6		41,6
<i>Weissglasur (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
FR187	1000x300	2,5		1,3	41,1	0,3	0,3	17,8	2,0	0,3	0,4		34,0

**Tab. 2a:** Resultate der chemischen Analysen der Scharfffeuerfarben Blau und Gelb der Blumenkachel FR 191 mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in  $\mu\text{m}$  bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl) angegeben. Mittelwerte kursiv. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100% normiert.

Farbe, An. Nr.	$\mu\text{m}/\text{Punkt}$	Na <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	ZnO	CuO	PbO
<b>Blau</b>																		
<i>Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>																		
e-3	100x20	3,2	0,3		1,4	47,1	0,4	1,5	1,9		1,8		1,0	0,9	1,0	0,4		39,1
<i>Glasmatrix</i>																		
e-1	1	1,3	0,8		1,4	46,3	0,3	1,4	2,0		1,7		1,4	0,8	0,7	0,3		41,6
e-4	20x10	3,4	0,2		1,6	49,3	0,4	1,7	2,2		1,3		0,8	0,6	0,5	0,3		37,7
e-5	20x10	3,3	0,3		1,9	48,5	0,3	1,5	2,8		1,5		0,8	0,6	0,6	0,4		37,5
e-8	25x15	2,6	1,0		1,4	37,0	0,1	1,3	1,7		1,4		0,8	0,8	0,7	0,5		50,7
		2,7	0,6		1,6	45,3	0,3	1,5	2,2		1,5		1,0	0,7	0,6	0,4		41,9
<b>Gelb</b>																		
<i>Typ 1: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>																		
c-1	70x50	1,6			1,6	22,2	0,2	0,9		14,0	2,6	1,2	0,9					54,8
c-4	400x20	1,4			1,9	22,0	0,4	1,2		13,7	2,9	1,0	1,1					54,4
c-6	120x80	1,7			1,7	21,9		1,0		14,7	2,8	1,9	1,2					53,1
		1,6			1,7	22,0	0,2	1,0		14,1	2,8	1,4	1,1					54,1
<i>Typ 2: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>																		
a-13	60x40	2,5		0,4	2,3	30,8	0,1	1,2	5,1	2,8	1,9		0,7				0,7	51,5
<i>Typ 1: Glasmatrix</i>																		
c-2	1	1,8		0,1	3,7	39,6		2,0			1,0	1,0	0,5					50,3
c-3	1	1,5		0,1	3,8	40,9	0,2	2,1			1,0	0,9	0,4					49,1
c-5	1	1,3		0,1	2,7	36,9	0,1	1,6			1,1	1,8	0,7					53,7
		1,5		0,1	3,4	39,1	0,1	1,9			1,0	1,2	0,5					51,0
<i>PbSb-Kristalle</i>																		
c-10	1									39,2			1,4					59,5
c-11	1									38,8			5,5					55,7
c-13	1									39,4			1,7					58,9
										39,1			2,9					58,0

**Tab. 2b:** Resultate der chemischen Analysen der Scharfffeuerfarben Türkis und Violett der Blumenkachel FR 191 mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in  $\mu\text{m}$  bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl) angegeben. Mittelwerte kursiv. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100% normiert.

Farbe, An. Nr.	$\mu\text{m}/\text{Punkt}$	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO
<b>Türkis</b>													
<i>Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
a-4	20x30	4,9		8,8	45,7	0,3	2,2	5,8	2,2		0,4	0,5	29,2
a-5	20x15	4,0		5,4	43,9	0,4	1,7	7,1	2,2		0,5	0,6	34,2
a-7	100x50	3,8		8,1	42,8	0,2	1,7	8,7	2,0		0,4	0,4	31,9
a-8	30x30	4,1		7,0	46,0	0,3	2,3	7,7	1,7		0,4	0,5	30,0
a-10	10x30	2,9		1,1	39,2	0,2	3,6	10,5	3,5		0,4	0,8	37,8
		3,9		6,1	43,5	0,3	2,3	8,0	2,3		0,4	0,6	32,6
i-1	5x5	4,4		7,9	44,1	0,1	2,2	4,5	1,6	0,5	0,7	0,9	33,1
i-2	60x40	4,0		5,1	42,0	0,4	1,6	5,4	1,8	0,7	0,6	1,6	36,8
i-3	50x50	3,8		4,9	42,0	0,4	1,5	5,1	1,8	0,9	0,6	1,3	37,7
i-4	60x40	3,7		3,6	40,8	0,4	1,2	7,9	1,8	1,0	0,6	1,5	37,5
		4,0		5,4	42,2	0,3	1,6	5,7	1,8	0,8	0,6	1,3	36,3
<b>Violett</b>													
<i>Typ 1: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
c-7	100x20	2,4		0,8	35,5		0,6	14,9	1,5	2,0	0,7		41,6
<i>Typ 2: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>													
b-1	300x80	2,0	0,4	0,9	29,2	0,1	0,5	17,6	1,9	0,8	0,4		46,2
d-2	150x50	2,0	0,4	0,9	29,3		0,6	16,8	1,8	0,7	0,4		47,1
d-6	180x50	2,0	0,4	1,0	29,0	0,1	0,7	18,5	1,8	0,8	0,4		45,3
d-10	200x60	2,1	0,4	1,0	30,0	0,1	0,7	16,2	1,8	0,6	0,4		46,7
		2,0	0,4	1,0	29,4	0,1	0,7	17,2	1,8	0,7	0,4		46,4
<i>Typ 1: Glasmatrix</i>													
c-8	Punkt	1,3		0,6	42,0	0,3	1,2	3,2	1,6	2,3	0,7		46,8
<i>Typ 2: Glasmatrix</i>													
d-1	Punkt	1,4	0,5	1,3	37,0		1,0	2,2	1,5	0,9	0,5		53,7
d-4	Punkt	1,7	0,4	1,2	35,7		0,9	3,2	1,5	0,9	0,4		54,1
d-5	Punkt	1,6	0,5	1,0	36,4	0,1	1,2	4,1	1,7	0,9	0,5		52,0
		1,6	0,5	1,2	36,4	0,0	1,0	3,2	1,6	0,9	0,5		53,3

**Tab. 2c:** Resultate der chemischen Analysen der Scharfffeuer-Konturfarben und der Weissglasur der Blumenkachel FR 191 mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in  $\mu\text{m}$  bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl) angegeben. Mittelwerte kursiv. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100% normiert.

Farbe, An. Nr.	$\mu\text{m}/\text{Punkt}$	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO
<b>Konturfarben</b>														
<i>Typ 1: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>														
a-12	80x60	3,0		1,3	37,9	0,3	0,5	14,8		2,1	2,6	0,8	0,4	36,3
<i>Typ 2: Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)</i>														
f-1	130x10	2,9		1,7	36,3	0,3	0,8	1,2	3,9	2,4	4,6	1,6		44,3
f-3	60x40	2,9		1,8	36,7	0,2	0,8	1,8	4,0	2,6	4,4	1,5		43,3
<i>Typ 1: Glasmatrix</i>														
a-11	1	2,6		1,2	44,2	0,5	1,0	2,5		2,1	3,2	1,0	0,3	41,4
c-9	1	1,4	0,1	2,4	41,0	0,2	1,5			1,6	2,6	1,1		48,1
c-10	1	1,5	0,2	2,1	40,7	0,2	1,4			1,9	2,6	1,0		48,4
<i>Typ 2: Glasmatrix</i>														
f-2	1	3,1		1,8	41,3	0,4	1,4			2,4	4,9	1,5		43,2
f-4	1	2,0		1,4	43,6	0,3	1,3	1,8		2,0	2,9	0,9		43,8
<b>Weissglasur</b>														
<i>Glasmatrix</i>														
d-7	1	1,6	0,4	1,6	36,7	0,1	1,2	5,3		1,4	0,3	0,4		51,0
d-8	1	1,5	0,5	1,0	36,6	0,3	1,1	2,2		1,5	0,2	0,4		54,7
d-9	1	1,5	0,4	0,9	36,5	0,1	0,9	2,0		1,5	0,1	0,3		55,8
		<i>1,5</i>	<i>0,4</i>	<i>1,2</i>	<i>36,6</i>	<i>0,2</i>	<i>1,1</i>	<i>3,2</i>		<i>1,5</i>	<i>0,2</i>	<i>0,4</i>		<i>53,8</i>

**Tab. 3:** Zusammenfassung der Farb- und Glasuranalysen.

Farbe/Glasur	Aspekt	Färbung durch	Gefüge
Blau	Transparent	$\text{Co}^{2+}$ gelöst in der Glasmatrix	Reliktische Si-Ni-Ca-Fe-Co-Verbindungen und Fremd-Cassiterite in einer blauen Glasmatrix
Dunkelbraun	Opak	Braunit-Kristalle sowie $\text{Mn}^{2+}$ & $\text{Fe}^{3+}$ gelöst in der Glasmatrix	Braunit-Kristalle und Fremd-Cassiterite in einer braunschwarzen Glasmatrix
Gelb 1	Opak	PbSb-Kristalle	Gelbe PbSb-Frittesplitter und Fremd-Cassiterite in einer farblosen Glasmatrix
Gelb 2	Opak	PbSb-Kristalle	Gelbe PbSb-Frittesplitter in einer farblosen Glasmatrix
Mauve	Opak	$\text{Mn}^{2+}$ & $\text{Fe}^{3+}$ gelöst in der Glasmatrix	Weissfrittesplitter ( $\text{SnO}_2$ -Weiss) in einer braunvioletten Glasmatrix
Türkis	Opak	$\text{Cu}^{2+}$ gelöst in der Glasmatrix	Cassiterite in einer türkisfarbigen Glasmatrix
Violett	Opak	$\text{Mn}^{2+}$ & $\text{Fe}^{3+}$ gelöst in der Glasmatrix	Weissfrittesplitter ( $\text{SnO}_2$ -Weiss) in einer violettbraunen Glasmatrix
Kontur 1	Opak	PbSb-Kristalle sowie $\text{Mn}^{2+}$ & $\text{Fe}^{3+}$ gelöst in der Glasmatrix	PbSb-Gelb in einer braunen Glasmatrix
Kontur 2	Opak	$\text{Mn}^{2+}$ & $\text{Fe}^{3+}$ gelöst in der Glasmatrix	Weissfrittesplitter ( $\text{SnO}_2$ -Weiss) in einer braunvioletten Glasmatrix
Weissglasur	Opak	Cassiterite	Weissfrittesplitter ( $\text{SnO}_2$ -Weiss) mit Quarzzuschlag