Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 105 (2016)

Artikel: Chemische und technologische Analyse einiger Fayencekacheln eines Johann Baptist Nuoffer zugeschriebenen Kachelofens von ca. 1780-85

Autor: Maggetti, Marino / Serneels, Vincent

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-696915

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: 10.07.2025

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

Chemische und technologische Analyse einiger Fayencekacheln eines JOHANN BAPTIST NUOFFER zugeschriebenen Kachelofens von ca. 1780-85

MARINO MAGGETTI und VINCENT SERNEELS
Departement für Erdwissenschaften, Universität, CH-1700 Freiburg/Schweiz

Zusammenfassung

Vier Ofenkacheln und ein Füll-Lehm eines neu im Handel aufgetauchten Kachelofens wurden archäometrisch untersucht. Die Kacheln sind mit Scharffeuer-Dekoren (Militär- und Musik-Trophäen, Wasser- und architektonischen Landschaften) bemalt. Die Trophäenkacheln stimmen stilistisch mit denjenigen aus der freiburgischen Hafnerei NUOFFER der Jahre 1780-85 überein, diejenigen mit den Wasserlandschaften hingegen nicht. Drei Kacheln passen in der chemischen Zusammensetzung gut zu den bisher untersuchten freiburgischen Ofenkachel. Eine mit Wasser- und architektonischen Landschaften bemalte Kachel unterscheidet sich aber stilistisch und chemisch von den drei anderen und den bisher analysierten freiburgischen Ofenkacheln. Sie stammt demnach aus einer unbekannten schweizerischen Hafnerei. Der Füll-Lehm enthält fast kein CaO, im Gegensatz zu den Kacheln mit ca. 11-13 Gew. % CaO, und entfällt daher als Rohstoff. Laut technologischer Analyse wurden die mergeligen Grundstofee des keramischen Körpers ohne grosse Aufbereitung verwendet. Die scharfe Grenze zwischen Glasur und Scherbenkörper deutet, mit Ausnahme einer Stabkachel, die wohl nur einmal gebrannt wurde, auf einen zweimaligen Brand. Der letzte, sog. Garbrand, erfolgte gemäss mikroskopi-scher Analyse bei Temperaturen von ca. 1000°C. Die Weissglasuren haben hohe SnO_2-Gehalte (ca. 16 Gew.%) und enthalten neben den typischen Cassiterithaufen noch grobkörnige, rundliche Quarze. Die Scharffeuerfarben bestehen aus im Garbrand geschmolzenen farbigen Glaspulvern. Blau wird durch in der Glasphase gelöses Kobalt erzeugt und zeichnet sich durch ein charakteristisches Gefüge mit vielen kleinsten SiO_2-Körnern neben idimorphen Pb-As-Ca-Stengeln aus. Das Scharffeuergelb erhält seine Färbung durch eingelagerte sog. Neapelgelb-Kristalle ($Pb_2Sb_2O_7$). Die Farbe wird durch zusätzliche Cassiterit-pigmente aufgehellt. Das durch eingelagerte Cassiterite (11 Gew. % SnO_2) opake Grün entsteht durch in der Glasphase gelöste Cu^{2+}-Ionen, wobei der CuO-Anteil ca. 9 Gew.% erreicht. Auch das Mauve wird durch eingelagerte Cassiterite (ca. 11 Gew. % SnO_2) opak und erscheint auf Grund gelöster Fe^{3+}- und Mn^{2+}-Ionen typisch bräunlich-violett. Das Schwarz gehört zum Typus Eisenschwarz mit einer Fe-reichen Glasmatrix (ca. 7 Gew. % Fe_2O_3) und vielen eingebetteten Mn-haltigen, grobkörnigen und idiomorphen Hammerschlag-Eisenoxyden.

Résumé

Quatre catelles et une argile de remplissage d'un poêle apparu récemment dans le commerce furent analysées du point de vue archéométrique. Le décor est exécuté aux couleurs de grand feu et montre des trophées avec des sujets militaires et musicaux ainsi que des paysages à l'eau et des paysages architecturés. Le décor aux trophées se retrouve sur des catelles d'origine fribougeoise (ateliers NUOFFER), contrairement au décor aux paysages à l'eau et architecturés. Trois catelles ont une haute teneur en CaO et concordent assez bien avec les analyses à ce jour de catelles fribour-geoises. La basse teneur en CaO de l'argile de remplissage démontre qu'elle n'a pas servie pour leur confection. Une catelle aux paysages à l'eau et aux paysages architecturés diffère chimiquement des autres. Ce type provient donc d'une manufacture extérieure au canton de Fribourg. L'étude technologique ne montre pas de traitement spécifique des matières premières. L'absence d'une zone de réaction au contact glaçure-corps céramique témoigne pour toutes les catelles, sauf une, d'uune double cuisson. La deuxième cuisson, c. à. d. celle de grand feu, eut lieu selon les résultats de l'analyse microscopique à des températures autour des 1000°C. Les glaçures blanches ont de fortes concentrations en SnO_2 (ca. 16 % poids) et contiennent des amas typiques de cassitérites ainsi que des gros grains de quartz aux contours arrondis. Les couleurs de grand feu sont des poudres de verres colorés fondues lors de la cuisson de grand feu. Le cobalt dissous dans la phase vitreuse donne la couleur bleue. Celle-ci montre une microstructure caractéristique consistant en un mélange de petits cristaux SiO_2 avec des baguettes Pb-As-Ca. Le jaune est dû à la présence de cristaux de Jaune de Naples ($Pb_2Sb_2O_7$). Les amas de cassitérites contribuent à son opacité et éclaircissent le jaune. Le vert doit son opacité aussi à des amas de cassitérites (11 % poids SnO_2). Sa tonalité dérive des ions Cu^{2+} dissous dans la phase vitreuse (max. ca. 9 % poids CuO). La couleur mauve est produite par la dissolution de ions Mn^{2+} et Fe^{3+} dans la phase vitreuse qui doit son opacité aussi aux amas de cassitérites (c. 11 % poids SnO_2). Le noir contient une multitude de battitures, c. à. d. de gros cristaux idiomorphes d'oxydes de fer, avec un peu de manganèse, dispersés dans une matrice ferrugineuse (ca. 7 % poids Fe_2O_3).

Abstract

Four tiles and a filling clay from an unkown stove were analyzed by archaeometrical means. The "grand feu" (in glaze) decoration shows military and music trophies as well as water landscapes. The trophy tiles can be dated stylistically in the time span 1780-1785 and attributed to the manufacture of (JOHANN BAPTIST) NUOFFER of the town of Fribourg. Three calcium-rich tiles were not manufactured with the filling clay in view of its CaO-poor nature. A local production is plausible from the overall chemical similarities with the previously analyzed Fribourg tiles. One tile with water landscapes differs stilistically and chemically from the others, a fact that can be explained by a non-Fribourg origin of it and the stylistically related tiles. The technological study has revealed that the raw material used in the composition of the paste underwent little treatment. The sharp boundary between the body and the glaze

indicates a two firing cycle for the tiles, with one exception. The second (glaze or glost) firing reached ca. 1000°C. The SnO_2 concentrations of the white glazes are fairly high (16 wt. %). Microscopically, they show the combination of cassiterite clusters with coarse and roundish quartz grains. The "grand feu" colours are coloured glassy powders. The colorants used are iron with minor manganese for black (coarse Mn-bearing Fe-oxyde hammerscale fragments embedded in a Fe-rich glassy matrix), cobalt with nickel and arsenic for blue (many tiny SiO_2-grains and Pb-As-Ca needles appear in the Co-glassy matrix), copper for green, manganese and iron for mauve and lead arsenate crystals (Naples Yellow $Pb_2Sb_2O_7$) for yellow. All colours are opaque. Additionally, green, mauve and yellow contain many cassiterite clusters.

1. Ein unbekannter Ofen aus einer Villa am Thunersee

Im Frühsommer 2013 bauten die Hafnermeister WALTER HIGY (Basel) und THOMAS BRUNNER (Illnau) in einer Privatliegenschaft am Thunersee einen, aus dem Handel erworbenen, unsignierten und undatierten Kachelofen auf, der sich durch eine reiche und sehr qualitätsvolle polychrome Bemalung auszeichnet (Abb. 1). Der frühere Standort und Besitzer sind nicht bekannt. Der Ofen wird dem freiburgischen Hafner JOHANN BAPTIST NUOFFER zugeschrieben (Mündliche Mitteilung von W. HIGY). Der in der heutigen Aufstellung mit Heizstäben beheizbare Aufsatzofen steht auf sechs konischen, kannelierten, auf Kugeln ruhenden Füssen und gliedert sich in einen hohen, rechteckigen Feuerkasten (Masse in der heutigen Aufstellung, in der Mitte: Höhe ca. 115 cm, Breite ca. 110 cm, Tiefe ca. 68 cm; alle Massangaben laut freundlicher Mitteilung von W. HIGY vom 20.1.2016) mit einem darauf stehenden Turm (Masse in der Mitte: Höhe ca. 115 cm, Breite ca. 57 cm, Tiefe ca. 68 cm). Es ist unschwer zu erkennen, dass sehr viele Kacheln nicht mehr im Originalzustand sind, sondern nachträglich zugesägt wurden. Der übliche Aufbau mit Lisenen und Füllkacheln - zur kunsthistorischen Benennung der Ofenkeramik des 18. Jh. siehe HIGY (2003), FRÜH (2005) und ROTH HEEGE (2012) - fehlt, da die randlichen, gerundeten Füll- und Frieskacheln auch die Funktion der Lisenen übernehmen.

Die Kacheln wurden in der Fayencetechnik (s. weiter unten) opak weiss glasiert und mit den Scharffeuerfarben Blau, Gelb, Grau (Grisaille), Grün, Mauve (*Malvenfarbig*, d. h. ein bräunliches Violett in vielen Schattierungen) und Schwarz bemalt. Oberhalb der Füsse erkennt man das mehrgliedrige Sockelgesims mit einfachen, stoffähnlichen, malvenfarbigen Girlanden, die an gelben Knöpfen aufgehängt scheinen. Darüber folgt der untere Feuerkastenfries aus rechteckigen, gewölbten Füllkacheln mit Küsten-Landschaften an Seen und Meeren, die wie Einzelbilder mittels einer malvenfarbigen Schleife mit gelber zentraler Rosette an die „Wand" genagelt scheinen (Abb. 2). Dünne einfache Stab- oder Leistenkacheln bilden die Trennung zu den grossen glatten Füllkacheln des Feuerkastens. Sie sind mit allegorischen Emblemen (TORCHE-JULMY 1979a, S. 156-159) in Form militärischer Trophäen geschmückt: antikisierende Rüstungen und Helme, Fahnen, Gewehre,

Kanonenrohre, Lanzen, Liktorbündel, Pfeilköcher, Pfeile, Posaunen, Säbel, Schilder mit und ohne Porträt und Trommeln - Alles mit blauen, gelben und malvenfarbigen Blumen sowie mit grünen Ranken durchwoben (Abb. 3). Die Trophäen hängen an einem malvenfarbigen Band, das durch einen gelben, torkierten Ring gezogen und an einem gelb-blauen „Nagel" befestigt ist. Es folgen die oberen dünnen horizontalen Stab- oder Leistenkacheln. Die darüber befindlichen Frieskacheln zeigen malvenfarbige Tuch-Girlanden mit gelben Kordeln, in deren Zentrum Früchte (Birnen, Trauben, Zitrusfrüchte usw.) und grünes Laub zu erkennen sind.

Abb. 1: *Frontal- und eine Seitenansicht des Kachelofens. Fotos M. MAGGETTI.*

Abb. 2: *Wasser- und Architekturlandschaften auf den unteren gewölbten Füllkacheln des Feuerkastens. Fotos M. MAGGETTI.*

Abb. 3: *Trophäe mit martialischem Thema auf einer glatten Ofenkasten-Füllkachel. Foto M. MAGGETTI.*

Abb. 4: *Musik-Trophäe auf einer glatten Turm-Füllkachel. Foto M. MAGGETTI.*

Die „Aufhängung“ erfolgt entweder zentral mittels gelbem Ring oder seitlich mittels einer, wegen den Zersägungen nicht mehr zu identifizierenden Art und Weise. Komplex geformte Kacheln bilden das zum Turm überleitende Gurtgesims mit gelben und blau umrandeten Ringen unten und einfachen Girlanden oben. Die Füllkacheln des Turmes sind auch mit Trophäen geschmückt, aber nicht mehr in der martialischen Art wie unten, sondern mit Bezügen zur Musik (Abb. 4). Die Malerin bzw. der Maler verwendete dasselbe Kompositionsschema wie unten und hängte die Musikinstrumente (Cello, Fagott, Fanfare, Flöte, Harfe, Horn, Jagdhorn, Kesselpauke, Klarinette, Mandoline, Oboe, Posaune, Violine mit Bogen) und weitere Utensilien (Notenständer mit Noten) an einem malvenfarbigen, mit Blumen und Blättern durchwirkten Band auf. Die oberen Frieskacheln sind, abweichend von den unteren, mit grünen Blättergirlanden und zentral angeordneten Blumen bemalt. Dabei werden jeweils zwei Girlanden mit einem gelben Ring vereint.

2. Zuschreibung und Datierung des Ofens

Aufbau, Form und Ikonographie des Kachelofens sind dem klassizistischen Stil verpflichtet. Ein derart reicher polychromer Scharffeuer-Dekor wurde in der Schweiz im letzten Viertel des 18. Jh. auch in der Freiburger Hafnerwerkstatt des JOHANN BAPTIST NUOFFER (1762-1836, TORCHE-JULMY 2009a) gepflegt, der sich nach dem Tod seines Onkels ANDREAS (1728-1778, TORCHE-JULMY 2009a) in Freiburg niederliess (TORCHE-JULMY 1979a). Von ihm und seinen Nachfolgern sind 94 Kachelöfen bekannt (TORCHE-JULMY 1979a). Der untersuchte Ofen passt, mit Ausnahme der unteren gewölbten Füllkacheln mit Wasser- und architektonischen Landschaften, strukturell und stilistisch gut zu den freiburgischen Kachelöfen (TORCHE-JULMY, mündliche Mitteilung). In der Tat gleicht der Thunersee-Ofen in seiner Form, seinen Ofenelementen (z. B. die auf Kugeln ruhenden kannelierten Füsse) und seiner Trophäen- und Girlanden-Ikonographie dem mächtigen Ofen aus dem Patrizierhaus an der Altbrunnengasse 7 (Grand-Fontaine 7), der zwar unsigniert, aber auf Grund seiner stilistischen Elemente der Hafnerei des JOHANN BAPTIST NUOFFER zugewiesen wurde (TORCHE-JULMY 1972/73; TORCHE-JULMY 1979a, Kat. Nr. 151, Photo S. 177). Man vergleiche beispielsweise die Musikinstrumente (TORCHE-JULMY 1979a, S. 77) und das Gesamtbild (TORCHE-JULMY 1979a, S. 177) dieses Ofens mit demjenigen vorliegenden Beitrages. 24 monochrom blau bemalte Trophäenkacheln finden sich zudem auch schon in beiden 1776 datierten Öfen des Grossratsaals des Rathauses Freiburg aus der Werkstatt ANDREAS NUOFFER (STRUB 1964, S. 289-292; TORCHE-JULMY 1979 a, Katalog Nr. 114 und 115; JORDAN 2000; TORCHE-JULMY 2000; FRÜH 2014, S. 151-152). Die Landschaften auf den unteren gewölbten Füllkacheln ähneln zwar in der Farbgebung (beispielsweise die grün-gelben Bereiche) und in gewissen ikonographischen Elementen (beispielsweise die Holzpfähle an den Ufern) den Landschaften auf Ofenkacheln aus der Hafnerwerkstatt des ANDREAS NUOFFER (TORCHE-JULMY 1979a, S. 135, 136; MAGGETTI ET AL. 2014, Fig. 3), doch wurden derartige Landschaften auf keinem Freiburger Ofen gefunden (TORCHE-JULMY, mündliche Mitteilung). Diese Kacheln könnten daher laut TORCHE-JULMY aus einer schweizerischen, nicht-freiburgischen Werkstatt stammen. Der Ofen

aus der Altbrunnengasse wird in die Jahre 1780-85 datiert (TORCHE-JULMY 1979a), ein Zeitraum, der wegen der stilistischen Übereinstimmung wohl auch für den hier untersuchten Thunersee-Ofen anzunehmen ist, was von TORCHE-JULMY (schriftliche Mitteilung) bestätigt wurde.

Wer war der Auftraggeber dieses Ofens? Auf Grund der Trophäen käme am Ehesten ein musisch interessierter Offizier in Frage, mit einer soldatischen Laufbahn in fremden Diensten.

3. Die Fayence-Technik im 18. Jh.

Die Entwicklung, die kunstgeschichtliche Stellung und der technologische Stand der freiburgischen Ofenkacheln des 14. bis 18. Jahrhunderts sind von BOURGAREL (2003, 2004, 2007, 2009a, b, 2011, 2013a, b) und TORCHE-JULMY (1972/73, 1979a, b, 2000, 2009a, b) sehr ausführlich dokumentiert und wurden in MAGGETTI ET AL. (2014, 2015b) zusammengefasst. Die freiburgischen Ofenkacheln des 18. Jh. gehören zur keramischen Gruppe der Fayencen.

3.1 Kurzer Abriss der Fayence-Technik

Fayence, Majolika und *Delfter Ware* sind synonyme Begriffe für eine charakteristische Untergruppe der farbigen Irdenware, die mit einer undurchsichtigen (opaken), deckenden, weissen Bleiglasur überzogen sind und so auf den ersten Blick als Porzellane angesprochen werden könnten. Ohne Zusätze ist eine Bleiglasur transparent. Sie wird aber zur opaken Fayencenglasur, weil sich darin Tausende und Abertausende kleinster Zinnoxyd-Kriställchen der chemischen Formel SnO_2 befinden, die von den Mineralogen als *Zinnstein* oder *Cassiterit* bezeichnet werden. Das sichtbare Licht kann nun nicht mehr ungehindert durch die Glasur dringen wie im Falle einer kristallfreien Glasur, sondern wird von diesen Kriställchen abgelenkt, gebrochen und zurückgeworfen - die Glasur erscheint deshalb trübe, undurchsichtig, opak. Für das menschliche Auge ist sie weiss, da praktisch alle Wellenlängen des im Sonnenlicht enthaltenen Spektrums reflektiert werden. Über die Geheimnisse der Herstellung eines perfekten Fayenceobjektes und einer guten Fayenceglasur existiert ein reiches zeitgenössisches Schrifttum in Deutschland (VON JUSTI 1757a, b, 1760, 1761a, b, 1771; HALLE 1764, 1793; KRÜNITZ 1777; JUNG 1785; ANONYMUS 1793), in Frankreich (DIDEROT 1756, BOSC D'ANTIC 1780, ANONYMUS 1783) und in Holland (KUNCKEL 1679, ANONYMUS 1774, PAAPE 1794). LAMBOOY (2013) bespricht ausführlich die gedruckten Texte von KUNCKEL (1679) und PAAPE (1794) sowie das handschriftliche Rezeptbuch (1712-1720) von Petrus SIJBEDA und vergleicht in Anhang 3 KUNCKEL (1679), DIDEROT (1756) und ANONYMUS (1774). Rezentere Werke sind beispielsweise ENDRES (1995), ROSEN (1995, 2009) BOSCHETTI-MARADI (2006), MAGGETTI (2007b, 2012a, 2015a), MATTER (2012), LAMBOOY (2013) und HEIMANN & MAGGETTI (2014). Im 18. Jahrhundert verfertigten die europäischen Hafner die Ofenkeramik aus einem Ton oder einem Tongemisch. Nach der Formgebung, der Trocknung und dem Putzen kamen die Werkstücke, die

sogenannten *Grünlinge*, in den Ofen, wo sie dem ersten Brand, auch *Schrühbrand* genannt, unterworfen wurden, und dies bei Maximal-Temperaturen von ca. 900-950°C (Abb. 5). Nach Leerung des Ofens wurden die *Grünlinge* hierauf in das

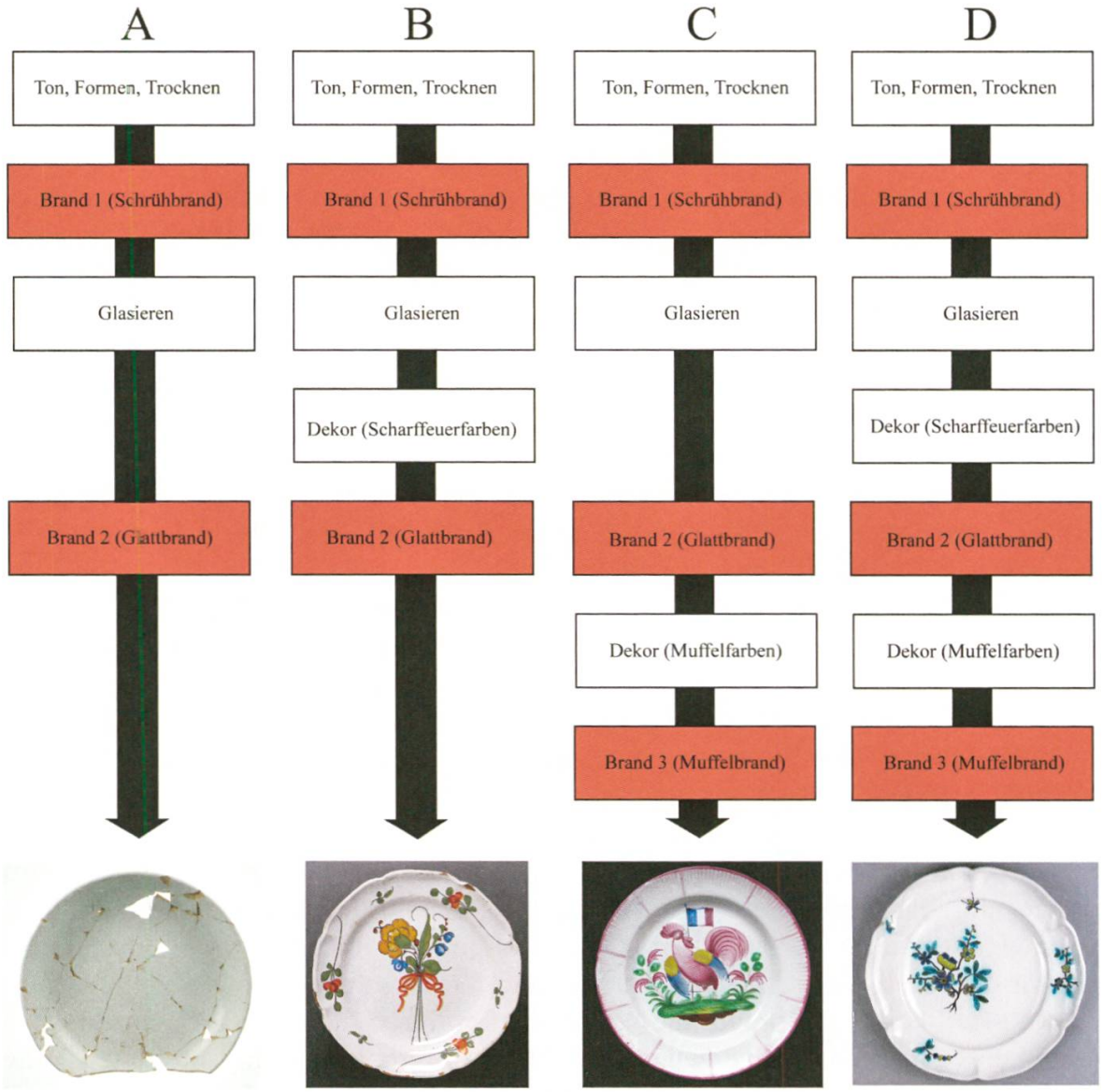

Abb. 5: *Schematische Etappen der Fayenceproduktion (Aus* MAGGETTI *2015a). (A) Weisse Fayence ohne Bemalung; (B) Inglasurtechnik: mit Scharffeuerfarben bemalte Fayence; (C) Aufglasurtechnik: mit Muffelfeuerfarben bemalte Fayence; (D) Mischtechnik: mit Scharf- und Muffelfeuerfarben bemalte Fayence.*

wässrige Glasurbad getaucht oder damit begossen. Der poröse Scherben entzog der sich anlagernden pulverförmigen Glasurschicht das Wasser und fixierte das Glasurpulver. Falls man *Weissgeschirr* erzeugen wollte, wurden die rohglasierten Grünlinge, nach einer kurzen zweiten Trocknungsphase, in den Ofen verbracht und bei Maximal-Temperaturen von etwa 950-1050°C ein zweites Mal gebrannt. Dieser Brand wird auch *Glattbrand*, *Garbrand* oder *Glasurbrand* genannt.

3.2 Zur Herstellung der Weissglasur

Im Vorhergehenden wurde ausgeführt, dass Fayence-Objekte mit einer eigenartigen, kristallreichen, opaken und weissen Glashaut umhüllt sind. Hierbei stellt sich die Frage, wie das Zinnoxyd in die Glasur gelangt. Das scheint auf den ersten Blick trivial, etwa nach folgendem Vorgehen: man nehme den in der Natur häufig vorkommenden Zinnstein, mahle ihn sehr fein, mische ihn mit einem bleihaltigen Glaspulver und schon hätte man eine tipptoppe Fayence-Glasur. Dem ist aber nicht so, denn die notwendige Feinheit des Mahlgutes - die Korngrösse der Cassiterite muss weit unter 0,01 mm liegen - ist mit einer sehr langen Mahlung kaum zu erreichen.

Es musste ein anderer Weg gefunden werden, und den beschritt ein unbekannter, genialer mesopotamischer Tüftler schon im 9. Jh. n. Chr. Die Lösung ist ein kompliziertes Verfahren. Zuerst wird Blei mit Zinn gemischt - in Frankreich im Verhältnis 100 Pfund Blei auf 20 bis 40 Pfund Zinn (MAGGETTI 2013b), in Holland 100 Pfund Blei auf 33 Pfund Zinn (KUNCKEL 1679), in Deutschland 3 bis 4 Pfund Blei auf 1 Pfund Zinn (ANONYMUS 1793) - und in einem Spezialofen aufgeschmolzen. Metallisches Blei und Zinn schmelzen bei 327°C bzw. bei 232°C. Die Oberfläche dieser metallischen Schmelzmischung oxydiert schnell unter Bildung einer pulverförmigen Haut, dem sog. *Äscher*. Er wird periodisch mit einem rechenartigen Spezialwerkzeug abgezogen und gesammelt, wodurch die darunterliegende Schmelzoberfläche freikommt und wiederum mit dem Luftsauerstoff reagiert und oxydiert. Dies wird solange wiederholt, bis keine Schmelze mehr vorhanden ist. Die Pulverfarbe ist für ein Blei/Zinnverhältnis von unter 3.5 gelb bis grau, für das ideale Verhältnis von 3.5 gelb und für ein solches über 3.5 gelb bis grau (MAGGETTI 2013b). Während die gelbe Farbe durch Kristalle der chemischen Zusammensetzung Pb_2SnO_4 erzeugt wird, rührt die graue Färbung im ersten Falle von überschüssigen Bleioxyd-, im zweiten Falle von überschüssigen Zinnoxydkristallen her. Nun kommen zwei weitere Zutaten für die Glasur, nämlich ein möglichst reiner Quarzsand und ein möglichst reines Flussmittel, ins Spiel. Da reiner Quarz erst bei einer sehr hohen Temperatur von 1713°C schmilzt, die in den Keramiköfen des 18. Jh. nie erreicht werden konnte, musste ein Flussmittel zum Quarzpulver gegeben werden, um das Quarz-Flussmittel-Gemisch bei den im 18. Jh. üblichen maximalen Ofentemperaturen von 1000-1100°C zum Sintern und zum Schmelzen zu bringen. In den holländischen Manufakturen des 17. Jh. wurde ein Gemisch von Soda (rein = Natriumkarbonat Na_2CO_3) und Pottasche (rein = Kaliumkarbonat K_2CO_3) als Flussmittel verwendet (KUNCKEL 1679), in den franzö-

sischen Manufakturen des 18. Jh. meist Steinsalz NaCl (MAGGETTI 2013b), und in den deutschen Betrieben Steinsalz allein oder vermischt mit Soda (ANONYMUS 1793). Salz hat den Vorteil, dass es im Brand zerfällt, wonach sich das Chlorgas mit dem störenden, dunkelfärbenden Eisen zum flüchtigen Eisenchlorid verbindet und abdampft (VON DER CRONE & MAGGETTI, 2002). Es wurden aber auch andere Flussmittel verwendet wie Soda, Bleioxyd (Minium, Pb_3O_4), Pottasche, Glasgalle (Ein Abfall der Glashütten, bestehend aus einem Gemisch von Kaliumsulfat, Soda, Kalium- und Natriumchlorid), Glasreste und Pflanzenaschen (MAGGETTI 2013b). Da die alkalischen Bestandteile der Flussmittel wasserlöslich sind, mussten sie stabilisiert werden, durch Mischung mit Quarzsand und Frittung, wodurch das sogenannte *Meistergut* entstand. Dieses erhielt in Italien den Namen *marzacotto* und in Holland *masticot* oder *Mastichot* (KUNCKEL 1679).

Laut Abbildung 6 waren im Frankreich des 18. Jh. drei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung einer Fayenceglasur im Gebrauch. Die Methoden (A) und (B) lieferten als Endprodukt ein weisses, opakes, glasiges, kristallreiches Pulver, und (C) ein eher gelbliches Pulver. In den holländischen Betrieben des 17. Jh. wurde das sog. *feine Weiss* nach der Methode (A) erzeugt (KUNCKEL 1679). In deutschen Fayencemanufakturen scheinen die Methoden (A) und (B) gebräuchlich gewesen zu sein, wobei in (A) nicht nur Äscher, sondern auch Steinsalz oder Sand mit dem gemahlenen Meistergut gemischt wurde (ANONYMUS 1793). In den ersten zwei Verfahren zerfielen und schmolzen die gelblichen Blei-Zinn-Oxyde des Äschers im letzten Brennvorgang, worauf dann, vorwiegend beim Abkühlen der Glasschmelze, Myriaden von Zinnstein-Partikel mit der richtigen Partikelgrösse aus der Schmelze kristallisierten. Das Endprodukt war das gewünschte Zinnsteinhaltige Fayenceglasurpulver, das - mit oder ohne weitere Zusätze - mit Wasser vermengt auf die Oberfläche der Fayenceobjekte aufgetragen werden konnte. Im Verfahren (C) erfolgte der Abbau der Blei-Zinn-Oxydkristalle und die Kristallisation der Zinnoxydkristalle erst beim Glattbrand des keramischen Objektes. In den Verfahren (A) und (B) wurden die Mischungen selten in Tiegeln, sondern vorwiegend im heissesten Bereich des Fayenceofens gebrannt. Dort wurde zuerst ein Sandbett bereitet, auf den dann die pulverige Masse (A: Äscher + Fritte; B: Äscher + Sand + Flussmittel) aufgebracht wurde. Wie beschreibt es doch ein Praktiker des 18. Jh. so trefflich: „ *Und dieses geschiehet auf folgende Art: Wenn der Ofen zum Brennen voll und eingesetzt ist: so wird mitten in dem Feuergewölbe eine Lage von nassen Sande, welcher so feuchte seyn muss, dass er sich ballen lässt, feste und gut gelegt, ohngefähr eine gute Hand hoch. Hierauf wird um diese Lage ein Rand ebenfalls von feuchten Sande gesetzt, so stark und feste, dass, wenn die Glasur in Fluss kommt, solche nicht durchdringen und etwa in Ofen laufen könnte. Hierauf wird in dieses Behältniss die Glasur geschüttet, etwa drey Querfinger hoch; auch noch höher, so hoch muss auch der Rand seyn; und nun wird das Feuergewölbe bis zu der Oeffnung zugemauert, als man nöthig hat zu feuern... Wann denn gebrannt und die Glasur gut geschmolzen,welches bey dem Fayencebrennen geschiehet: so wird solche alsdenn ausgebrochen und gut abgeputzt, damit alle daran befindlichen Unreinigkeiten davon*

kommen. Hierauf wird dieselbe klein gestossen, und alsdann auf die Mühle gebracht und gemahlen." (ANONYMUS 1793).

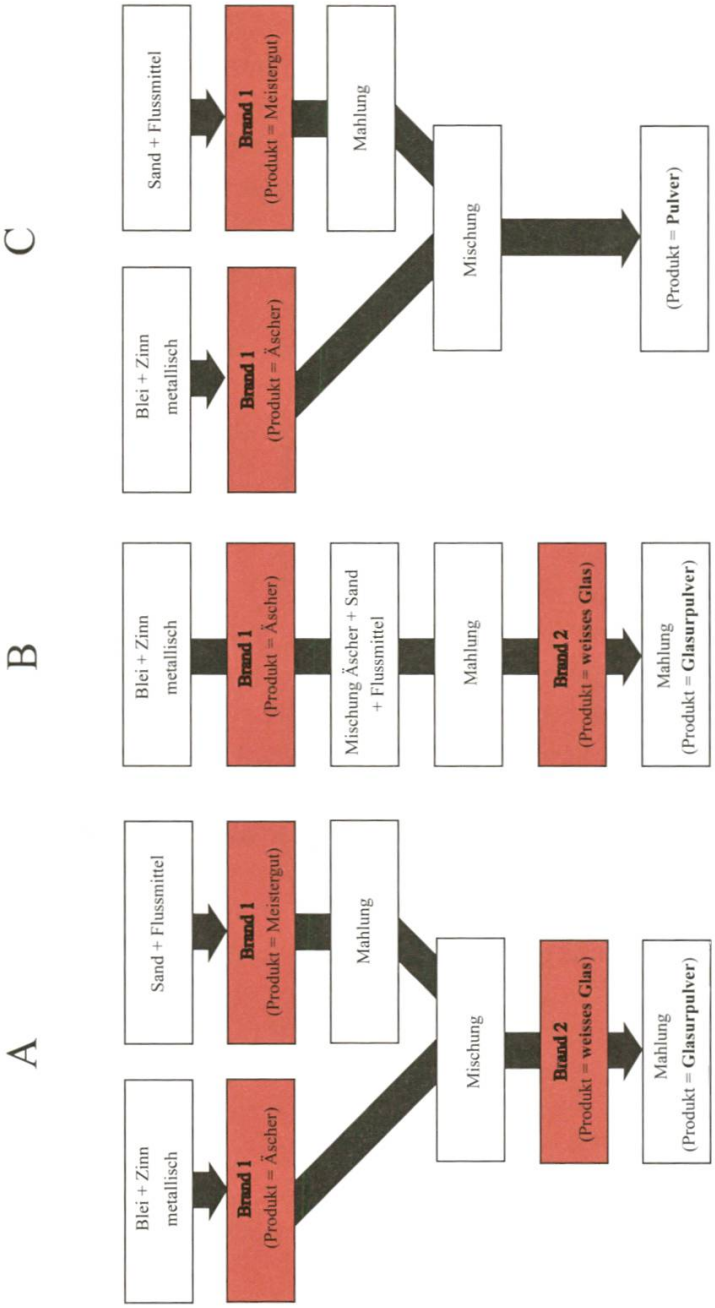

Abb. 6: *Schematische Darstellung der drei französischen Verfahren, um ein weisses, opakes Fayenceglasur-Pulver herzustellen (MAGGETTI 2013b). (A) Gemäss dem Caussy-Manuskript von Rouen (verfasst ca. 1742-1747,* DE LA HUBAUDIÈRE & SOUDÉE LACOMBE, 2007)*; (B) Gemäss den meisten französischen Fayence-Manufakturen und (C) gemäss den lothringischen Manufakturen von Lunéville und Niederviller (Aus MAGGETTI 2015a). Das „weisse Glas" entspricht dem „Weiss" bzw. der „Weissfritte".*

Nach dem Brand präsentierte sich die Mischung als ein schön weisser, opaker und zinnsteinhaltiger Glaskuchen, der zerschlagen und hierauf in der Glasurmühle zu Pulver gemahlen wurde.

Laut KUNCKEL verwendeten die holländischen Manufakturen auch ein *schlechtes Gutt* und gibt vier verschiedene Rezepturen, in denen aber kein Zinn enthalten ist. Sie entsprechen wohl den gängigen, zinnoxydfreien Bleiglasuren (ANONYMUS 1793). Die Ausführungen KUNCKEL'S wurden auf Französisch (DIDEROT 1756) und Holländisch (ANONYMUS 1774) übersetzt und fanden so Eingang in die keramisch-technische Literatur Frankreichs und Hollands.

3.3 Dekorations-Techniken der Fayencen

Falls man dekorierte Ware herstellen wollte, wurden die rohglasierten Werkstücke vor dem *Glattbrand* mit den sogenannten *Scharffeuerfarben* bemalt, die direkt auf das rohe Fayenceglasur-Pulver aufgebracht wurden - ein heikler Vorgang, da der Malstrich von der Unterlage sofort aufgesaugt wurde und deshalb nur sehr schwer zu korrigieren war. Man spricht in diesem Falle von der *Inglasurtechnik* (Abb. 7).

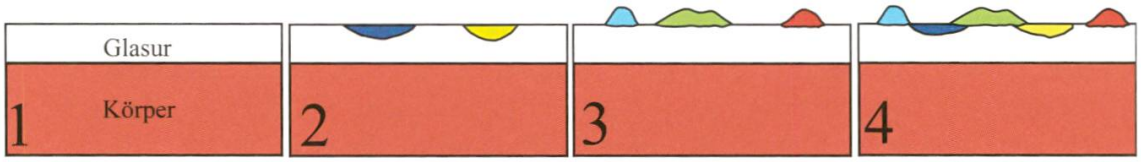

Abb. 7: *Schematische Typologie der Fayence-Bemalungen (Umgezeichnet aus MAGGETTI 2015a). (1) Weissgeschirr ohne Dekor; (2) Inglasurdekor. Die Farben sinken tief in die Fayenceglasur ein; (3) Aufglasurdekor. Die Farben sinken sehr wenig ein; (4) Mischdekor.*

Scharffeuerfarben waren im 18. Jh. meist *Frittegläser*, d. h. gemahlene, farbige Glaspulver, und seltener gemahlene Metalloxyde oder Minerale. Sie wurden mit geringen Mengen von Stabilisatoren, beispielsweise mit Stärke, im Wasser aufgeschlämmt und aufgetragen. Nach der Trocknung folgte der Garbrand, in dem die Malschicht schmolz und in die darunterliegende, sich gleichzeitig bildende zinnoxydhaltige Glasurschmelze einsank. Nur wenige färbende Substanzen hielten die hohen Temperaturen des zweiten Brandes aus - die Palette beschränkte sich deswegen auf die Farben Blau, Braun bis Violett, Gelb, Grün, Rot, Schwarz und Weiss, sowie deren Mischungen. Da die Scharffeuerfarben durch eine umgebende Glasur geschützt sind, bleiben sie farbbeständig und sind abriebfest. Für die Malerin bzw. den Maler waren die Frittefarben gegenüber den Mineral- oder Oxydfarben von grossem Vorteil, da sie schon die Endfarbe hatten, während die anderen Farben schwer zu differenzierende Grautöne aufwiesen.

Die Malfarben wurden meist in jeder einzelnen Hafnerwerkstatt bzw. Manufaktur hergestellt, da der keramische Körper, die Glasur und die unterschiedlichen Farben sich im Brand, d. h. beim Aufheizen und bei der Abkühlung, gleich stark ausdehnen und zusammenziehen sollten, um Rissen und Abplatzungen vorzubeugen. Eingekaufte Glasuren und Farben waren teuer und konnten sich als sehr problematisch erweisen. Da nun jede Manufaktur eigene, lokale Rohstoffe und eigene Mischungen verwendete, die sich von den Rohstoffen und Mischungen anderer Manufakturen unterschieden, konnten erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen die geeigneten Glasur- und Farbmischungen definiert werden, die zum manufaktureigenen Scherbenkörper passten und man versteht, warum die Rezepturen als grosses Geheimnis gehütet wurden. Für transparente Farben nahm man ein farbloses Glas, zerstoss es in einem Mörser unter Zugabe färbender Substanzen, meist Metalloxyde, schmolz das Gemisch in einem Tiegel, zerstampfte den Tiegelinhalt und mahlte diesen so fein wie möglich. Opake, gefärbte Gläser sind ein Gemisch aus Kristallen in einer glasigen Matrix.

Das Weissgeschirr konnte nach dem Glattbrand auch mit Muffelfarben d. h. mit gefärbten Glaspulvern, bemalt werden. Diese wurden wegen der wasserabstossenden Glasuroberfläche nicht mit Wasser, sondern mit gut haftenden leichtflüchtigen organischen Bindemitteln wie Terpentin- oder Leinsamenöl vermischt. Korrekturen waren jederzeit möglich, denn die Pinselstriche konnten leicht abgewischt werden. Derartige Farben haben eine niedrigere Schmelztemperatur als die Scharffeuerfarben und wurden im Bereiche von etwa 600-800°C in einem Muffelofen, der eine vollständig vom Feuerungsbereich getrennte Ofenkammer besitzt, in die Glasur eingebrannt. Dabei verdampften die organischen Binder, die Farben verbanden sich oberflächlich nur sehr wenig mit der Glasur und waren daher leicht abzukratzen. Bei den niedrigen Temperaturen des dritten Brandes sind mehr Farbpigmente stabil als im Glattbrand, was eine reichere Farbpalette erlaubt. Man spricht in diesem Falle von der *Aufglasurtechnik*.

4. Bisherige archäometrische Analysen freiburgischer Ofenkacheln des 18. Jh.

Schweizerische Ofenkacheln wurden bisher von JANKE (1989), JANKE ET AL. (1991) SCHEIDIGER (1998) und THIERRIN-MICHAEL (2003, 2011) archäometrisch untersucht, siehe zusammenfassende Vorstellung der Resultate bei MAGGETTI ET AL. (2015b). Eine detaillierte Besprechung der Analysen von THIERRIN-MICHAEL (2011) wurde kürzlich in der Arbeit von ROTH HEEGE & THIERRIN-MICHAEL (2016) vorgelegt.

Was den Kanton Freiburg anbelangt, so analysierten BLANC (2007a, b) vier Kacheln, MAGGETTI ET AL. (2014) vier Ofenkacheln, einen Ofenfuss und eine Füllerde aus den stadtfreiburgischen Werkstätten von JOHANN-RUDOLPH STERN, ANDREAS NUOFFER und JOHANN BAPTIST NUOFFER sowie MAGGETTI ET AL. (2015b) acht Kacheln dreier Öfen aus einem Patrizierhaus der Stadt Freiburg. Die chemische Zusammensetzung aller Kacheln ist CaO-reich, woraus auf die Verwendung mergeliger Rohstoffe geschlossen werden kann, ohne dass diese speziell aufbereitet wurden. Die Kacheln

der einzelnen Öfen sind sich chemisch sehr ähnlich, können aber von einem zum anderen Ofen variieren. Die technologische Analyse zeigt, dass sie zweimal gebrannt wurden, und dass der Garbrand bei 950-1050°C erfolgte. Die SnO_2-Gehalte der Glasuren sind mit 17-19 Gew. % sehr hoch. Das gleichaltrige Fayencegeschirr der stadtfreiburgischen Manufaktur Sauvage ist wesentlich CaO-reicher als die Ofenkacheln, mit deutlich niedrigeren SnO_2-Gehalten (11-16 Gew. %) in der Glasur.

5. Proben, Analysenmethoden und Ziele der Untersuchung

5.1 Proben

Bei einem derartig hervorragenden Objekt freiburgischer Hafnerkunst musste sich die Probenzahl aufs Minimum beschränken und die Entnahme der Proben sollte die Kachelsubstanz, vor Allem auf der Schauseite, so geringfügig wie möglich beschädigen. Die Probennahme erfolgte am 20.6.2013, zu Beginn des Aufbaus des Ofens, durch W. HIGY, TH. BRUNNER und M. MAGGETTI. Es handelt sich um vier Kacheln (Abb. 8) und einen Füll-Lehm (Tab. 1). Für die chemischen Analysen wurden die Proben FR 210 und FR 214 aus der Zarge, d. h. aus dem hinteren, nach erfolgtem Ofenbau unsichtbaren Kachelteil genommen. Für FR 212 wurde ein Stück einer überzähligen, malerisch schlecht gelungenen Stabkachel verwendet. Kleinste Fragmente von Glasuren und von Scharffeuerfarben der Proben FR 212, 213 und 214 konnten mit ästhetisch vertretbaren und kaum sichtbaren Eingriffen für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gewonnen werden.

5.2 Analysenmethoden

5.2.1 Mahlung

Für die chemischen Analysen wurden bei den Ofenkacheln deren Glasuren und Scharffeuerdekore abgeschliffen. Die keramischen Proben und der Füll-Lehm wurden von M. MAGGETTI in einer Wolframkarbidmühle feingemahlen. Nach diesem Vorgang wogen die Pulvermengen zwischen 1 und 4 Gramm, eine in Anbetracht der geringen Korngrösse der Bestandteile des Scherbens vertretbare Menge.

5.2.2 Polarisationsmikroskopie

Auf Grund der kleinen Probenmenge wurde nur von der Probe FR 214 ein Dünnschliff hergestellt und von M. MAGGETTI unter dem Polarisationsmikroskop analysiert. Der Magerungsgehalt wurde nach MAGGETTI (1989) geschätzt. Mit einem Olympus GX 51 Reflexionsmikroskop wurden die gleichen Präparate wie für die REM Analyse untersucht, und zwar sowohl im Hell- wie auch im Dunkelfeldmodus.

Abb. 8: *Analysierte Proben.* ***FR 210****: Bildkachel aus dem unteren Teil des Feuerkastens.* ***FR 211****: Lehmfüllung aus der oberen rechten Kachel. Auslage von Ofenkacheln vor dem Aufbau.* ***FR 212****: Ca. 3 cm dicke Stab- bzw. Leistenkachel des Feuerkastens, zwischen den grossen Kacheln mit Militärtrophäen und den darüber befindlichen Girlandenkacheln.* ***FR 213****: Querschnitt durch eine Abdeckkachel von oberhalb der Füsse, mit einem Teil der blauen Wolke und des schwarzen rechteckigen Strichmusters.* ***FR 214****: Randliche Abschlusskachel (Plattenblende) der Bodenplatte. Fotos M. MAGGETTI (20.6.2013).*

5.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Analysen wurden im geochemischen Laboratorium des Departements für Geowissenschaften der Universität Freiburg (Schweiz) durch V. SERNEELS durchgeführt. Pro Probe wurden, falls vorhanden, 2 Gramm Pulver im Elektroofen unter oxy-dierenden Bedingungen bei 900°C kalziniert, um den Glühverlust (GV) zu bestim-men. Hierauf wurden 0.7 g des kalzinierten Pulvers mit 6.650 g von MERCK Spectromelt A10 ($Li_2B_4O_7$) und 0.350 g von MERCK Lithiumfluorid (LiF) gemischt und in einem Platintiegel während 10 Minuten bei 1050°C im PHILIPS PERL X-2 Gerät zu einer Glaspille geschmolzen. An diesen Pillen wurden mit Hilfe eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzgerätes PHILIPS PW 1400 (Rhodium-Kathode, 60 kV und 30 mA) die Haupt-, Neben- und Spuren-Elemente gemessen. Die Kalibrierung erfolgte mit 40 internationalen Standards. Genauigkeit (accuracy) und Streuung (precision) wurden mit Laborinternen Referenzproben kontrolliert. Die Fehler sind für alle Elemente unter 5%.

5.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Analysen wurden von M. MAGGETTI am Rasterelektronenmikroskop (REM) des Departementes für Geowissenschaften der Universität Freiburg (Schweiz) durchgeführt, um die chemischen und morphologischen Informationen zu erhalten. Dafür wurde ein kleines Stück Probenmaterial in Epoxyharz eingebettet, angeschliffen, mit einer 0.5 µm Diamantpaste flach poliert und anschliessend mit einer ca. 30 µm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Rückstreuelektronen (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. %.

5.3 Ziele der Untersuchung

Die Untersuchung diente zur Klärung folgender Fragen: (1) Sind die Ofenkacheln chemisch ähnlich, differenziert sich FR 210 von den anderen und gibt es Unterschiede zum Füll-Lehm? (2) Passt die chemische Zusammensetzung der Kacheln zu den bisher untersuchten freiburgischen Ofenkacheln, insbesonders zu denjenigen von J. B. NUOFFER? (3) Sind die Glasuren chemisch und morphologisch ähnlich? (4) Können aus der chemischen Zusammensetzung und dem morphologischen Aspekt der Scharffeuerfarben Rückschlüsse auf deren Rezepturen gezogen werden?

6. Resultate

6.1 Der Füll-Lehm FR 211

Mit seiner Siliziumreichen und Kalziumarmen Zusammensetzung unterscheidet sich dieser Rohstoff chemisch deutlich von den kalziumreichen Ofenkacheln (Tab. 2).

6.2 Der keramische Körper der Ofenkacheln

Die Farbe der Kacheln, d. h. deren Scherben, ist durchgehend rötlich bis beige. Im Querschnitt sind die äusseren Partien auf einer cm-breiten Zone heller als innen.

Unter dem Mikroskop lassen sich die hellen, nichtplastischen Bestandteile (Magerung) gut von der dunklen, fast gänzlich optisch isotropen Matrix, d. h. der ursprünglichen Tonsubstanz, unterscheiden (Abb. 9). Diese subangularen bis gerundeten Magerungskörner (maximale Korndurchmesser 420 µm) bestehen aus Einzelkristallen von Quarz, Kalifeldspat, Hellglimmer und rotem Biotit nebst seltenen Eisenkonkretionen und Karbonatrelikten. Ihre Korngrössenverteilung ist serial (MAGGETTI 1994, 2008). Der Magerungsgehalt erreicht ca. 30 Vol. %, was einem mageren Rohstoff entspricht (MAGGETTI 2009). Unter dem REM lassen sich im Rückstreuelektronenbild nur in der Probe FR 212 eine 60-130 µm dicke Reaktionszone zwischen dem Scherbenkörper und der Glasur erkennen.

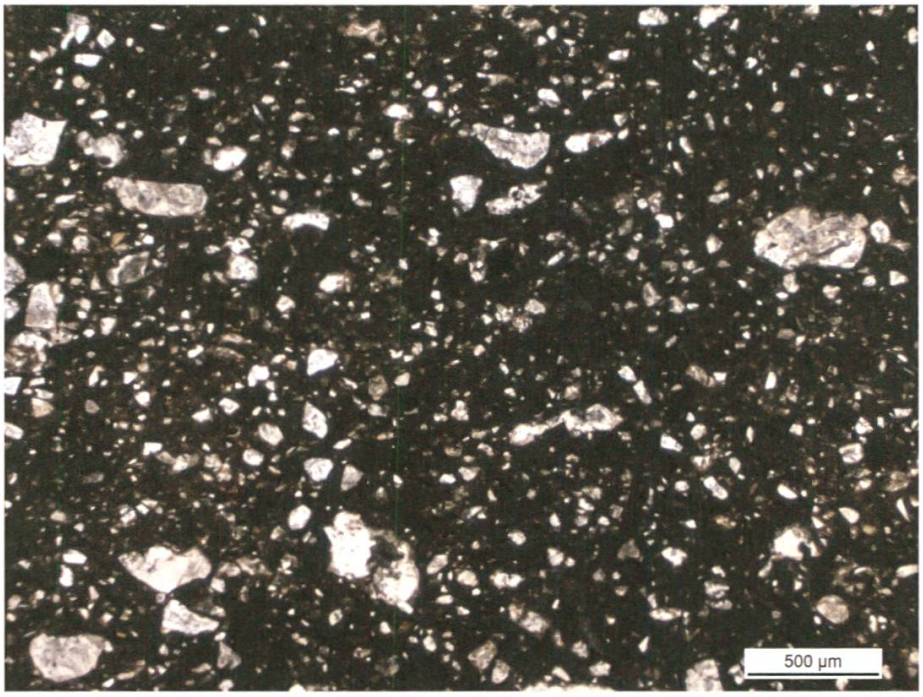

Abb. 9: *Mikroskopischer Aspekt der Ofenkachel FR 214. Ein Polarisator. Die nichtplastischen Bestandteile heben sich als helle Körner von der dunklen, ehemaligen Tonsubstanz ab. Foto M. MAGGETTI.*

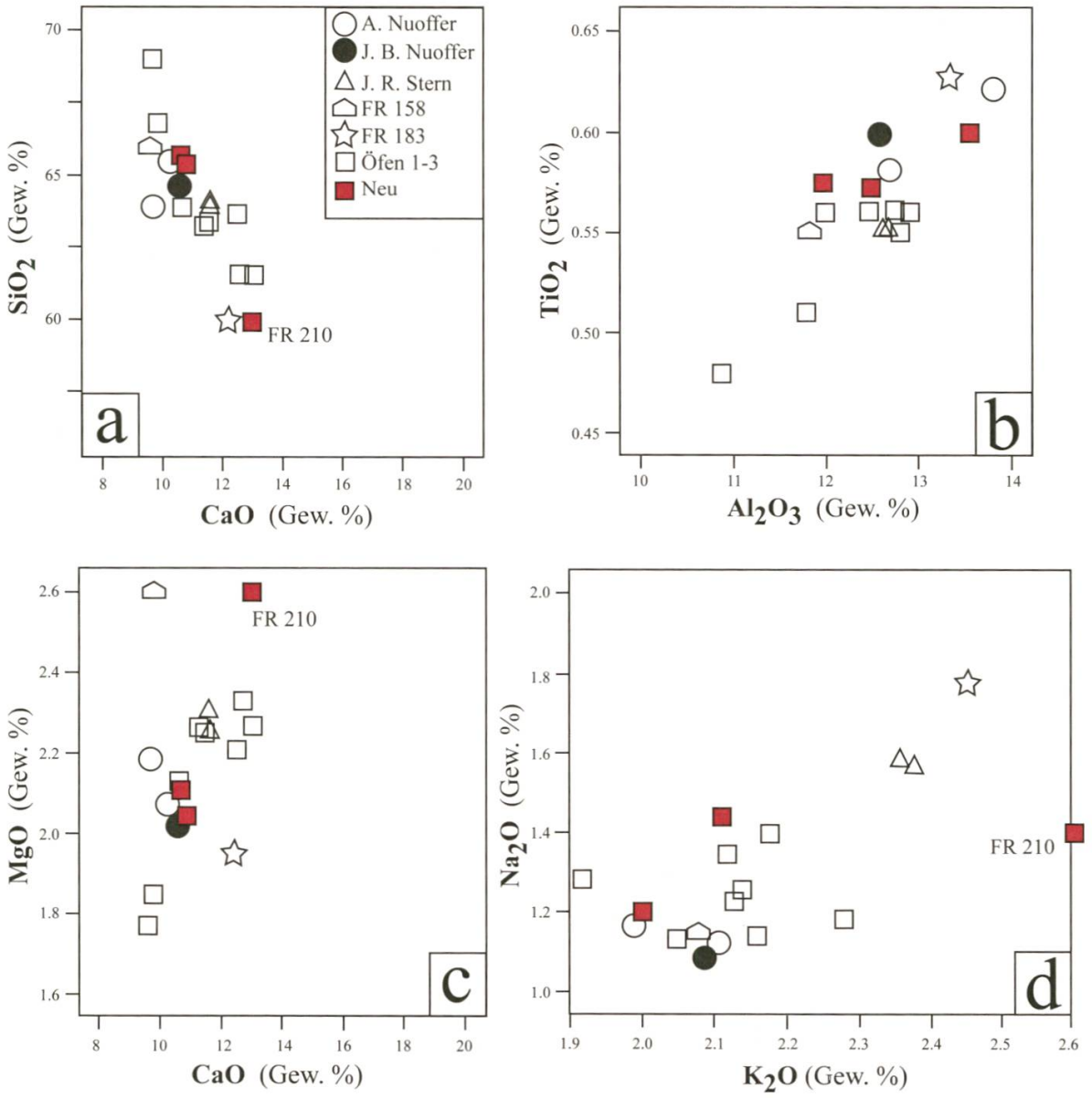

Abb. 10: *Oxydgehalte der drei neu analysierten Ofenkacheln (FR 210, 212, 214) im Vergleich mit den bisher untersuchten freiburgischen Kacheln (FR 158, FR 183: BLANC 2007a, b; A. & J. B. NUOFFER, J. R. STERN: MAGGETTI ET AL. 2014; Öfen 1-3: MAGGETTI ET AL. 2015b). FR 210 liegt mit 2.61 Gew. % K_2O ausserhalb des binären Diagramms Na_2O-K_2O.*

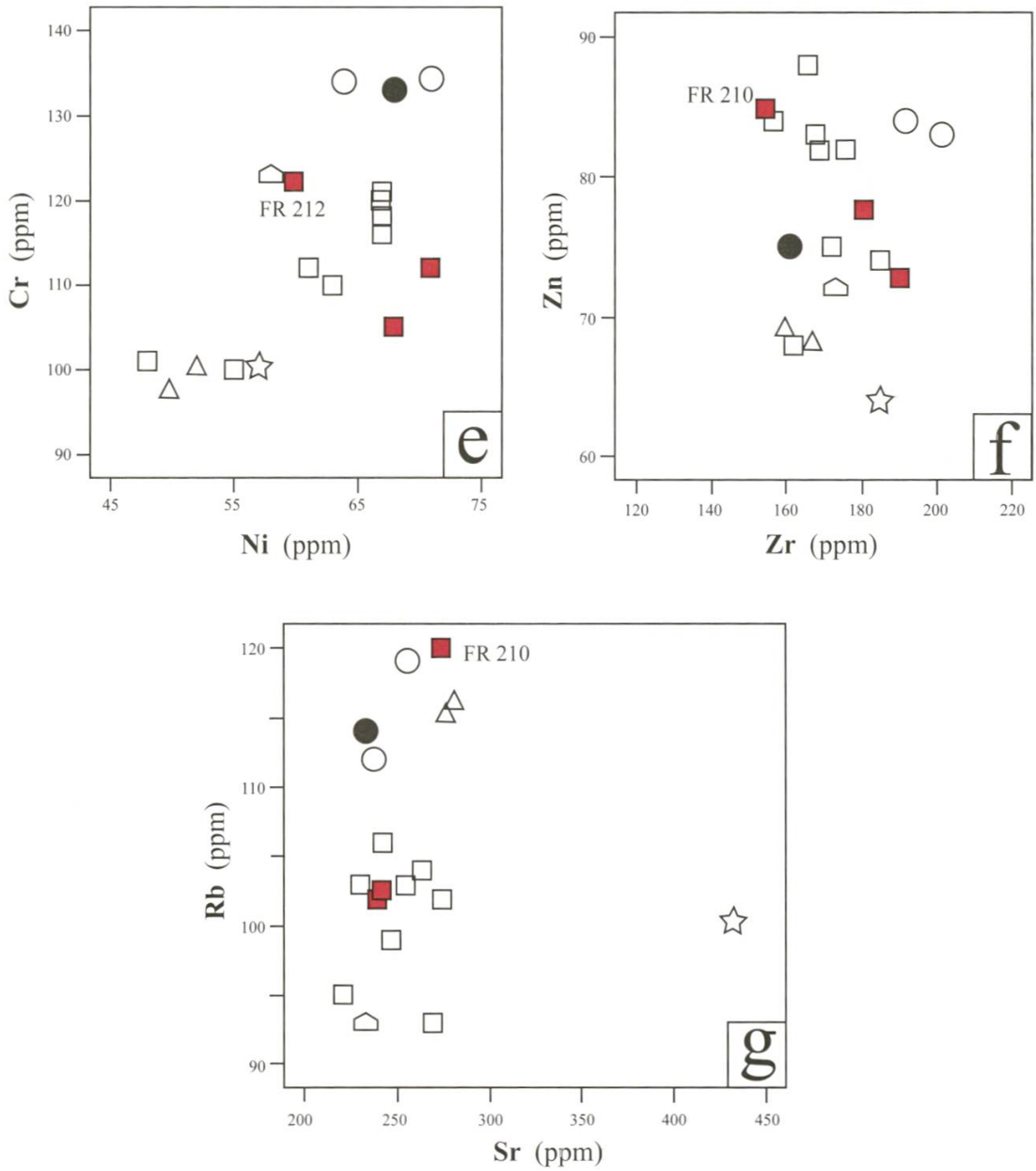

Abb. 10 (Fortsetzung): *Spurengehalte der drei analysierten Ofenkacheln (FR 210, 212, 214) im Vergleich mit den bisher untersuchten freiburgischen Kacheln (BLANC 2007a, b; MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b).*

Die drei analysierten Kacheln besitzen hohe Kalziumoxydgehalte (CaO: 11 bis 13 Gew. %) mit geringen Anteilen an Magnesiumoxyd (MgO: 2-2.6 Gew. %, Tab. 2). FR 210 hat signifikant niedrigere Siliziumoxyd (SiO_2)-, und höhere MgO-, Kaliumoxyd (K_2O)- und Rubidium (Rb)-Werte als FR 212 und FR 214, die sich, mit Ausnahme von Chrom (Cr) und Nickel (Ni), in den binären Diagrammen eng gruppieren (Abb. 10). Der Füll-Lehm FR 211 unterscheidet sich von den Ofenkacheln durch seinen geringen CaO-Anteil (Tab. 2). Die Bleigehalte der Kacheln sind markant höher als im Füll-Lehm FR 211, und übersteigen auch

diejenige der lokalen freiburgischen Rohstoffe (BLANC 2007a, b) und eines anderen Füll-Lehms (FR 8; MAGGETTI ET AL. 2014).

6.3 Die opaken Weissglasuren der Ofenkacheln

Die Dicke der Weissglasuren variiert auf Grund der bauchigen Kachelformen sehr stark. Auf den konvexen Kämmen, wo die Glasur abgeflossen ist, beträgt sie 340-360 µm (FR 213) und erreicht 760 µm in den konkaven Partien, wo die Glasur zusammengeflossen ist (FR 214). Die chemische Zusammensetzung wird von drei Hauptoxyden bestimmt, nämlich SiO_2, PbO und SnO_2 (Tab. 3). Im PbO-SiO_2-SnO_2 Diagramm liegen die Weissglasuren FR 213 und FR 214 eng zusammen, im Gegensatz zur Weissglasur FR 212 (Abb. 11). Das Gefüge zeigt die typische Assoziation von zu Kristallhaufen gruppierten Cassiteriten mit wenigen grösseren, Quarz-Partikeln (Abb. 12). Die rundlichen Umrisse der ehemals eckigen Quarze sind ein Hinweis, dass diese nicht im Gleichgewicht mit der Glasurschmelze waren und von ihr teilweise resorbiert wurden. Bei diesen Quarzen handelt es sich demnach um reliktische, gemahlene und daher splittrig-eckige Körner, die vor dem Glasurbrand der Glasurmischung zugegeben wurden.

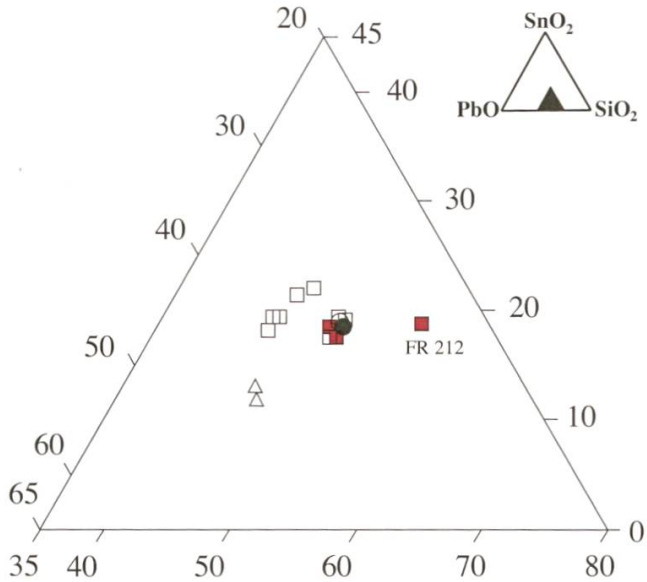

Abb. 11: *Ternäres Diagramm mit den Weissglasur-Analysen. Gleiche Symbole wie in Abb. 10.*

6.4 Die Scharffeuer-Farben der Ofenkacheln

6.4.1 Blau

Die über der Weissglasur liegende blaue Farbschicht ist durchschnittlich 120 bis maximal 330 µm dick. Ihre Grenze zur Weissglasur ist wellig und scharf (Abb. 13).

Im Dunkelfeldbild (Abb. 13b) wird die Diffusion des blaufärbenden Kobaltoxyds (CoO) in die Weissglasur deutlich sichtbar. Das Gefüge ist laut Abbildung 13d sehr

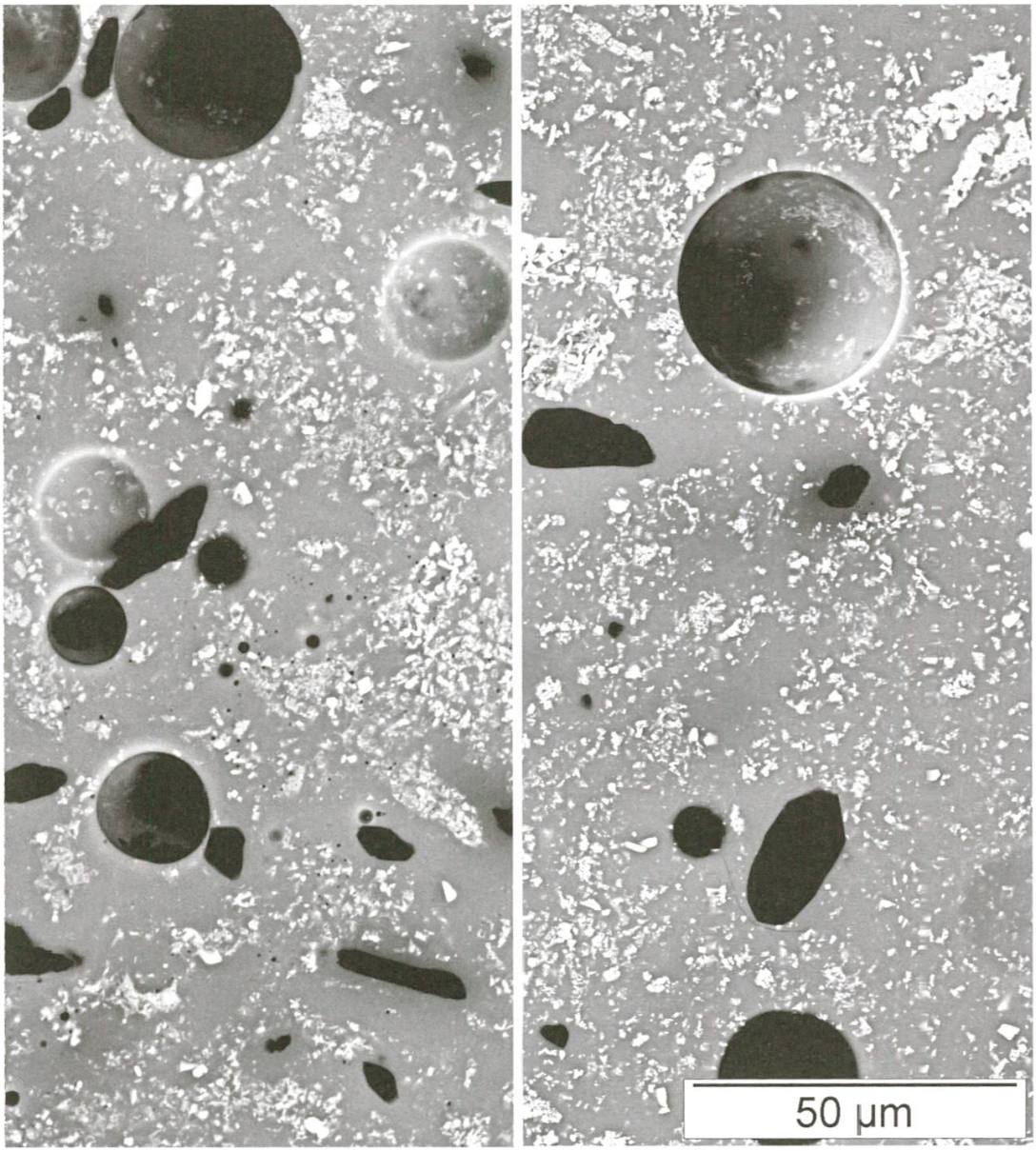

Abb.12: *REM-RSE Bilder der Querschnitte durch die Weissglasuren der Proben FR 213 (links) und FR 214 (rechts). Die Glasmatrix (grau) enthält viele kleine Cassiterit -kristalle (weiss) und wenige grosse, stengelige, angerundete Quarze (schwarz) neben runden, ehemaligen Gasblasen (grau bis schwarz). Gleicher Masstab. Fotos M. MAGGETTI.*

heterogen und besteht aus folgenden Domänen: (1) Homogene glasige Matrix mit seltenen dunkleren Kernen einer reliktischen Phase (Kalifeldspat ?). Diese Bereiche werden randlich von feinkörnigen hellen Nadeln gesäumt, deren exakte chemische Zusammmensetzung wegen ihrer geringen Grösse nicht bestimmt werden konnte. Es handelt sich wohl um eine Pb-As-Ca Verbindung (mit Platin ?); (2) Ein Haufwerk

von kleinen SiO_2-Kristallen, die im Rückstreuelektronen-Bild schwarz erscheinen, nebst feinen hellen Nadeln. Bei den seltenen rundlichen SiO_2-Kristallen könnte es sich um reliktische Quarze, bei den idiomorphen, prismatisch-pseudohexagonalen um Cristobalit handeln; (3) Kleinste As-Pb-Kügelchen (Abb. 14), analog denen bei MAGGETTI & D'ALBIS (2017); (4) Seltene Cassiteritaggregate (weiss) und (5) Rare, grosse, kantengerundete Quarze (schwarz). Die zwei Letztgenannten sind wohl während des Malvorganges mechanisch aus der ungebrannten pulverigen Weissglasur in die Malschicht eingedrungen. Die vielen Kristalle bewirken die Opazität der blauen Farbe. Das Scharffeuer-Blau zeichnet sich chemisch durch niedrige Arsen (As_2O_3)-, Kobalt (CoO)- und Nickel (NiO)-Gehalte aus, während sich die Domänen 1 durch höhere SiO_2- und niedrigere Al_2O_3- und PbO-Gehalte von den Domänen 2 unterscheiden (Tab. 4a).

6.4.2 Gelb

Der max. 30 µm dicke, hellgelbe Pinselstrich erhält seine Farbe und Opazität durch viele eingelagerte gelbe Kristalle (Abb. 15a, b). Die Opazität wird aber auch durch unzählige Cassiteritpigmentpartikel (= scharfkantig begrente kleinste Cassiterithaufen in einer glasigen Matrix) bewirkt und die gelbe Farbe aufgehellt. Die wellige Grenze zu der darunter liegenden Weissglasur ist scharf. Eine farbliche Angleichung der obersten Weissglasur-Partien an das Scharffeuergelb ist nicht zu beobachten. Laut dem REM-Bild (Abb. 15d) kommen die Farbpigmente als isolierte Kristalle unterschiedlichster Grössen oder in Aggregaten mit scharfkantigen Umris-sen vor. Grosse Individuen sind chemisch zoniert. Die chemische Zusammensetzung zweier Scharffeuergelbs ist unterschiedlich, auch wenn Silizium, Blei, Antimon und Zinn die dominierenden Oxyde bilden (Tab. 4a). Die färbenden Pigmente sind Pb- und Sb-reiche Kristalle, mit wenig eingelagertem Fe, und entsprechen chemisch dem Pigmenttyp *Neapelgelb*, während die glasige Matrix nur geringe Antimon-Anteile aufweist. Im REM-Bild sind neben diesen Kristallen auch splittrig-eckige Cassiterithaufen zu sehen. Beide bewirken die Opazität dieser Farbe.

6.4.3 Grün

Bei dieser Farbe ist die Grenze zur Weissglasur schwierig auszumachen, da letztere wegen den Cu-Diffusionen eine grünliche Farbe angenommen hat (Abb. 16a). Man erkennt zwei Bereiche: (1) Opake, Weissglasur-ähnliche, grüne Bereiche und (2) Kristallfreie, dunkelgrüne Bereiche (z. B. oberhalb der grossen Gasblase in Abb. 16a, b). In diesen wurden Kupfergehalte (CuO) bis zu 9.3 Gew. % nachgewiesen (Tab. 4a), während sie in den Bereichen 1 zwischen 4.7 und 7.5 Gew. % liegen. An einigen Stellen erscheint die Oberfläche der dunkelgrünen Bereiche schwarz und schwach metallisch glänzend. In ihnen sind oberflächenparallel angelagerte und in die Glasur hineinragende kupferhaltige Nadeln sichtbar (Abb. 16c), die wegen der schwarzen Färbung als CuO-Kristalle anzusprechen sind (MATTHES 1990, S. 79) und wohl durch einen kurzfristigen Feuerschlag während des Garbrandes entstanden.

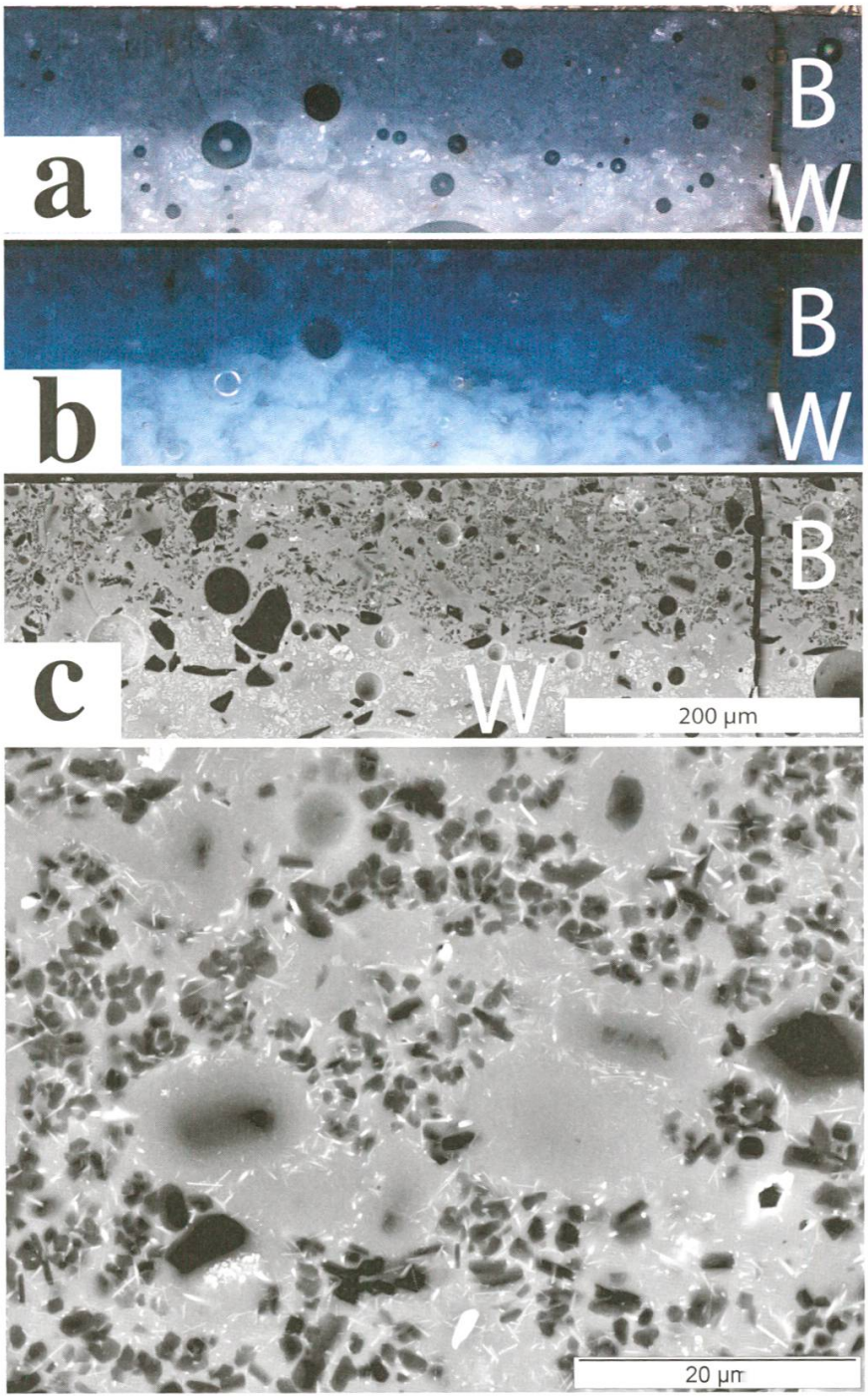

Abb. 13: *Querschnitte durch einen blauen Pinselstrich (B) über der Weissglasur (W). Reflexions-Polarisationsmikroskopisches Bild im Hellfeld (a) und Dunkelfeld (b). (c) REM-Rückstreuelektronen Bild. Die drei Bilder zeigen denselben Ausschnitt und haben denselben Masstab. (d) REM-Nahaufnahme: in der Glasmatrix (grau) liegen viele SiO_2-Kristalle (schwarz), nadelige As (weiss) und grössere Cassiteritpartikel (weiss). FR 214. Fotos M. MAGGETTI.*

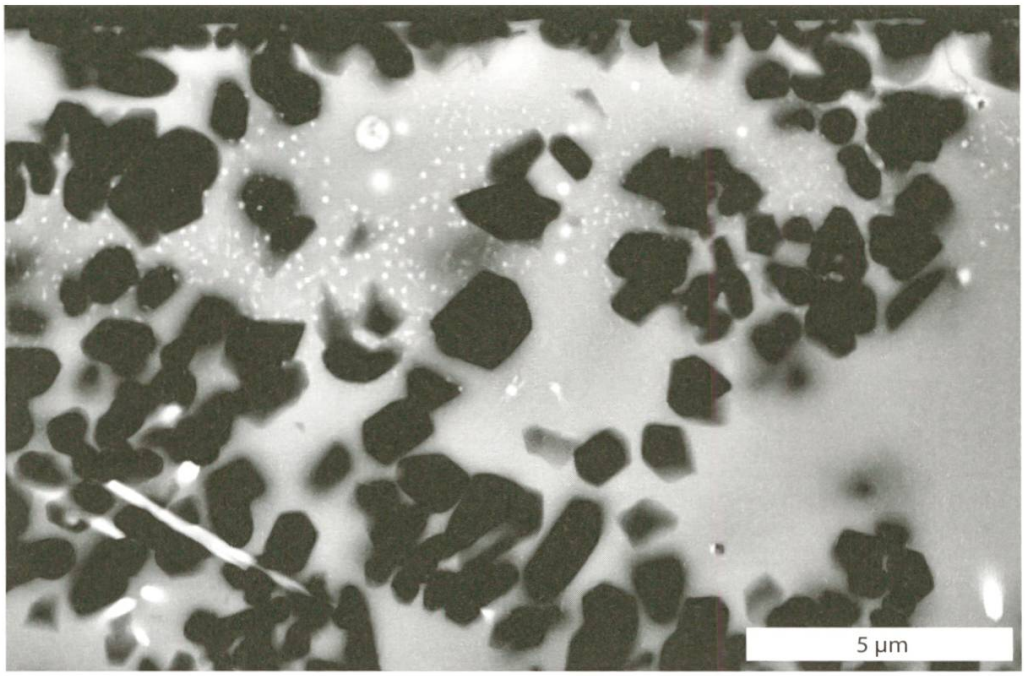

Abb. 14: *Ausschnitt aus der Abbildung 13d mit vielen kleinen Pb-As Kügelchen. Foto M. MAGGETTI.*

6.4.4 Mauve

Der braunviolette, malvenfarbige Farbauftrag befindet sich bei FR 214 über dem Scharffeuerblau (Abb. 17) und erreicht eine maximale Dicke von 55 µm. Das Mikrogefüge besteht aus einer glasigen Grundmasse mit darin eingebetteten Cassiterithaufen bzw. -kristallen. Die MnO- und Fe_2O_3-Gehalte sind niedrig und vergleichbar, während der Zinnoxydgehalt ca. 10.9 Gew. % SnO_2 erreicht, signifikant weniger als die 16 Gew. % der Weissglasur. Die glasige Matrix enthält dahingegen nur ca. 2.6 Gew. % SnO_2 in gelöster Form (Tab. 4b).

6.4.5 Schwarz

Der schwarze, max. 65 µm dicke Strich hebt sich mit einer welligen Grenzfläche klar von der darunterliegenden Weissglasur ab (Abb. 18). Die vielen, im Hellfeld stark reflektierenden Kristalle mit max. 18 µm Durchmesser sind die Ursache für die opake Erscheinung des Schwarz. Es handelt sich bei diesen Kristallen um dünne Plättchen, mit oft pseudohexagonalen Umrissen des Basalschnittes. Man erkennt grosse, rundliche, einschlussreiche Kerne, deren dunklere Färbung eine andere chemische Zusammensetzung als die Randpartien andeutet (Abb. 18b, d). Sie sind im Dunkelfeld an dünnen Stellen und am Rande oft rot gefärbt. Das Dunkelfeld zeigt klar, dass auch die glasige Matrix eine tiefschwarze Färbung aufweist. Im REM-RSE Bild sind zusätzlich zu den Plättchen noch kleinste Cassiterite zu erkennen, die wahrscheinlich beim Auftrag der Farbe aus der pulverigen Weissglasur hineingelangten (Abb. 18f).

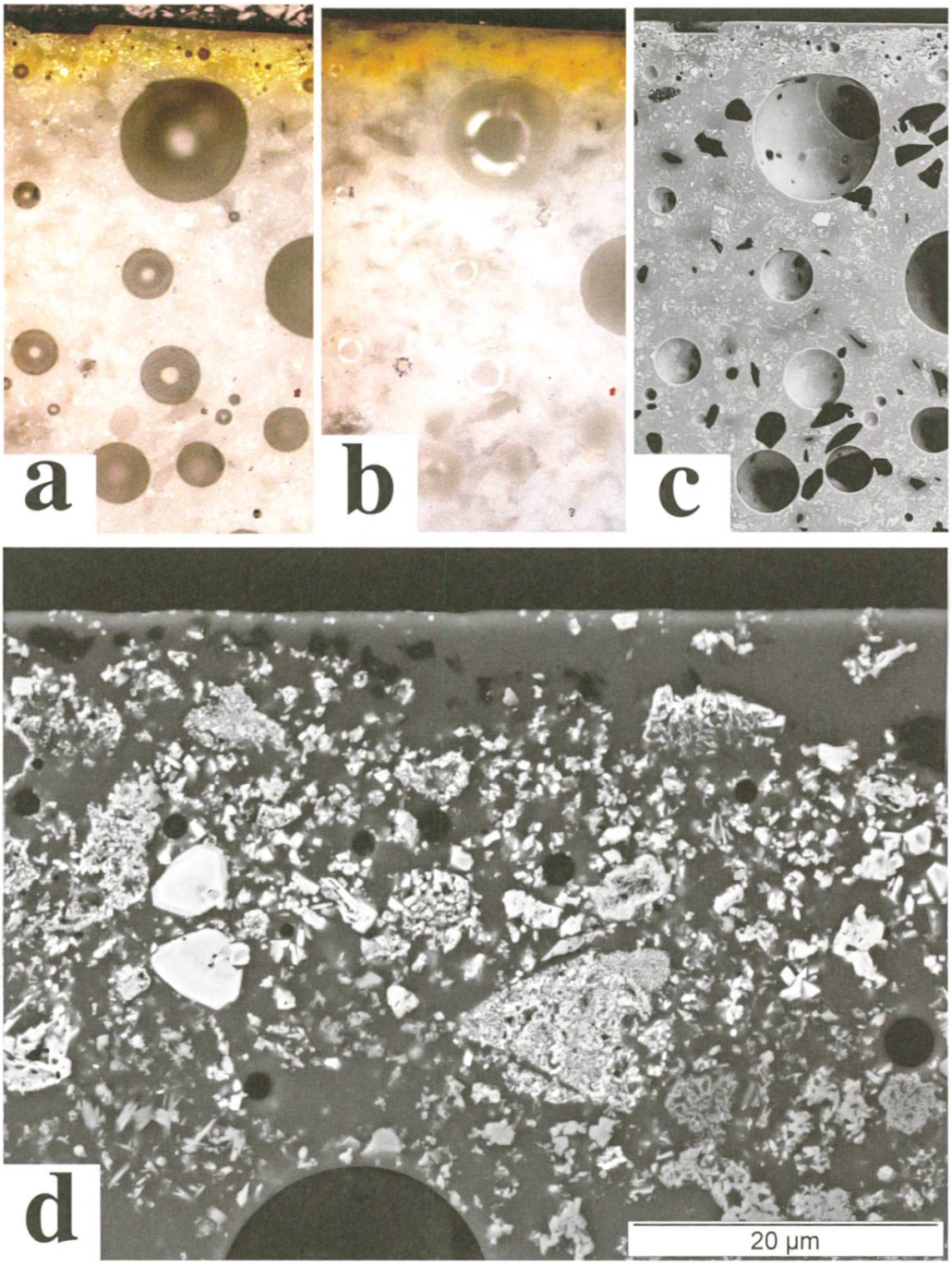

Abb. 15: *Querschnitte durch einen gelben Pinselstrich unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop im Hellfeld (a) und im Dunkelfeld (b), sowie unter dem REM (c, d; RSE Bild). Gleicher Ausschnitt, Breite je 200 µm. In (d) erkennt man die heterogenen, eckigen Glaspartikel, reich an kleinsten Pb-Sb-Kristalliten (weiss) in einer Glasmatrix (dunkelgrau) und links zwei isolierte, grosse, zonare Blei-Antimonate sowie mehrere eckige Cassiteritreiche Glaspartikel (hellgrau). FR 214. Fotos M. MAGGETTI.*

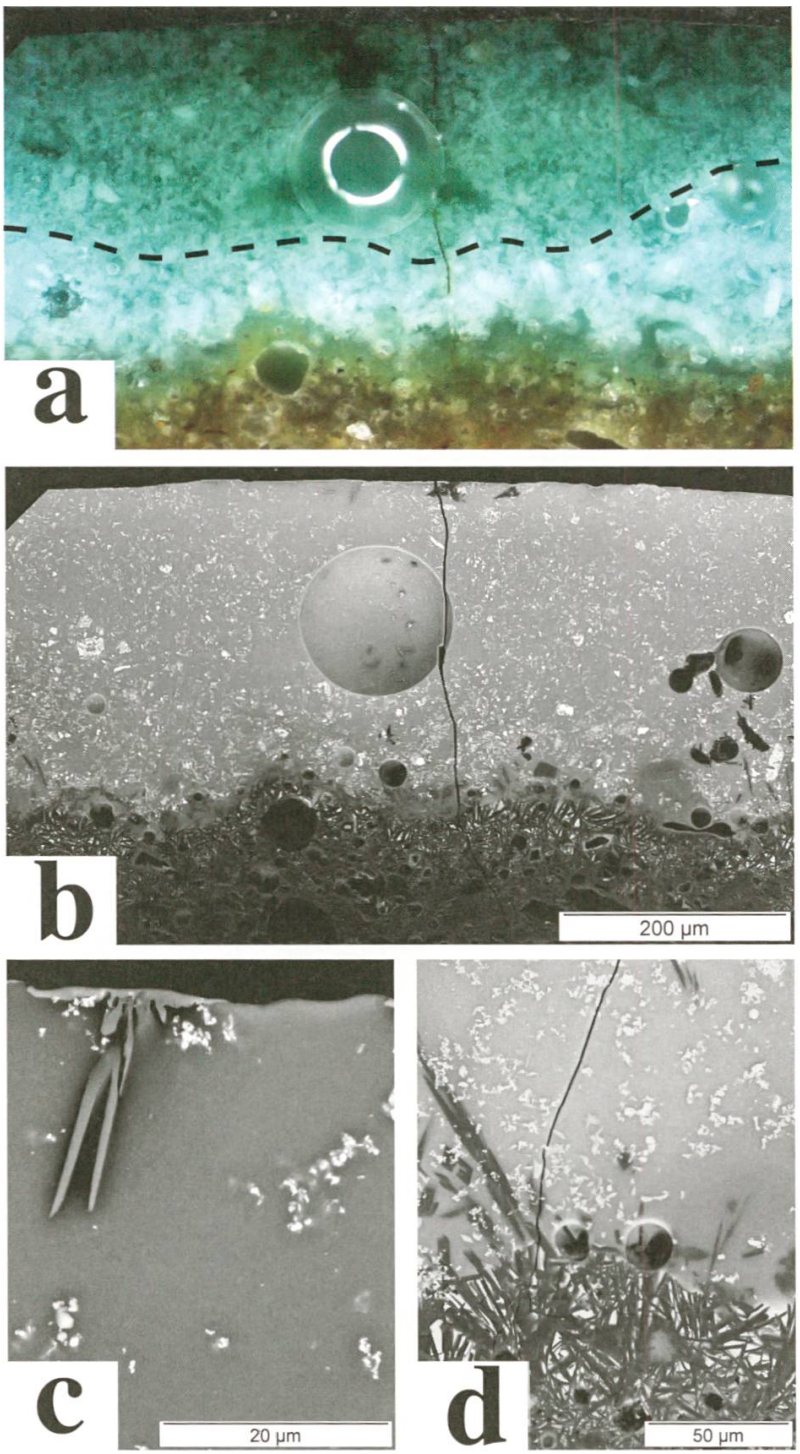

Abb. 16: *Querschnitte durch das Grün, die Weissglasur und den Körper unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop im Dunkelfeld (a) und unter dem REM (b; RSE Bild). Gleicher Ausschnitt und Masstab bei beiden Bildern. Die Grenze zur unteren Weissglasur ist gestrichelt nachgezogen. Von der Oberfläche in die dunkelgrünen Bereiche hineinragende nadelige CuO-Kristalle (c) und Ausschnitt aus der Reaktionszone keramischer Körper/Glasur (d). FR 212. Fotos M. MAGGETTI.*

Die seltenen schwarzen bis grauen runden Körner (korrodierte Kristalle der Tab. 4b) haben eine komplexe chemische Zusammensetzung. Für einige Oxyde wurde wahrscheinlich die umgebende Glasphase mitanalysiert – ein wohlbekanntes Problem bei der Untersuchung solch kleiner Partikel – doch scheint es sich um Fe-Ca-Mg-Silikate zu handeln. An wenigen Stellen sind weitere reliktische gerundete Kerne (1 in Abb. 18f) zu sehen, die von der plättchenförmigen Phase (2 in Abb. 18f) ummantelt werden. Die Relikte und die Plättchen enthalten laut REM-ERS Punktanalysen nur Eisen bzw. hauptsächlich - die anderen Oxyde stammen wohl aus der umhüllenden Glasphase - Eisen nebst wenigen Gew.% Mangan (Tab. 4b), wie dies auch das chemische Verteilungsmuster in Abb. 19 bezeugt.

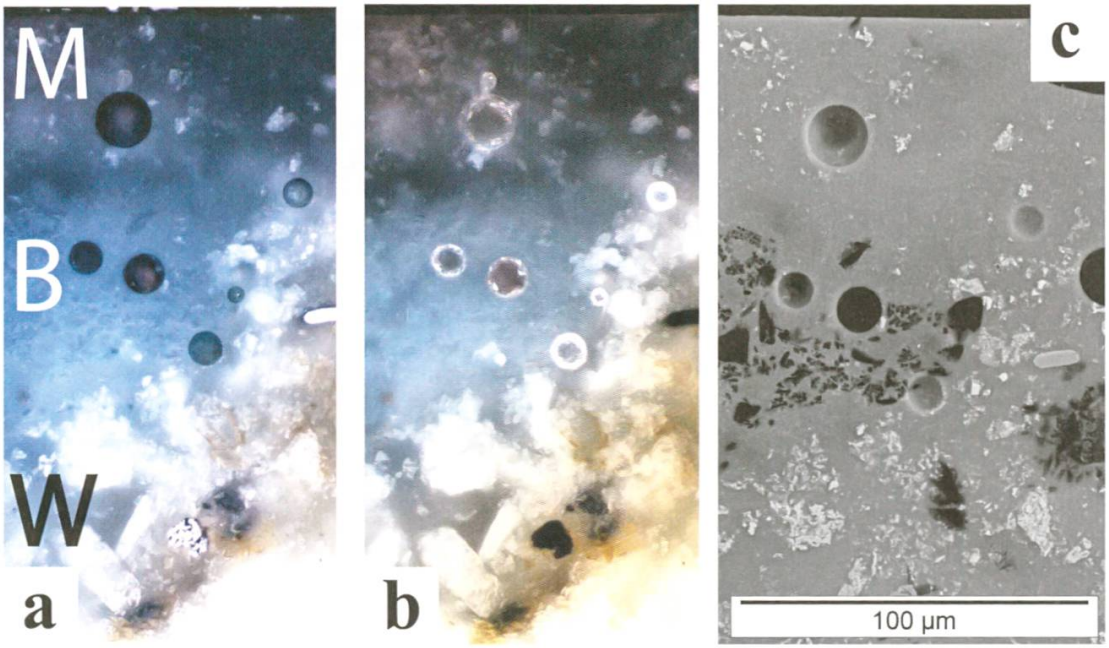

Abb. 17: *Querschnitte durch einen malvenfarbigen Pinselstrich unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop im Hellfeld (a), Dunkelfeld (b) und unter dem REM (c; RSE-Bild). Das Mauve (M) liegt über dem Blau (B) und der Weissglasur (W). Im REM-RSE-Bild sind weisse Cassiteritkristalle, schwarze Partikel einer SiO_2-Phase (wohl Quarz) und ein graues rundliches Eisenkorn zu erkennen. Gleicher Ausschnitt und Masstab bei den drei Bildern. FR 214. Fotos M. MAGGETTI.*

Der schwarze Strich in FR 212 unterscheidet sich chemisch signifikant von denjenigen der Ofenkacheln FR 213 und FR 214 (Tab. 4b). So sind seine Na_2O-, SiO_2- und CaO- Gehalte deutlich höher, der PbO-Gehalt hingegen niedriger und es konnten geringe Gehalte an Kupfer und Zink nachgewiesen werden, die in den anderen Schwarzstrichen fehlen. Alle Schwarzstriche zeichnen sich durch hohe Eisengehalte (7.3-32.4 Gew. % Fe_2O_3) aus, bei sehr geringen Mangankonzentrationen (1.1-2.5 Gew. % MnO). Die kristallfreie Glasmatrix ist zwar überall auch Fe-reich (ca. 8-10

Gew. % Fe_2O_3), doch konnten wiederum deutliche Unterschiede zwischen FR 212 und den beiden anderen Kacheln gemessen werden.

7. Diskussion

7.1. Der Füll-Lehm FR 211

Dieser kalkarme Rohstoff kommt als potentieller Rohstoff für die Ofenkacheln nicht in Frage, da die Kacheln kalkreich sind. Dasselbe Ergebnis erhielten schon MAGGETTI ET al. (2014) für den Füll-Lehm FR 8. FR 211 unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung markant von ihm, beispielsweise durch höhere SiO_2- und niedrigere Al_2O_3-, Na_2O-, Cr-, Rb- und Sr-Werte. Da er auch nicht zu den acht bisher analysierten Lehmproben aus der Umgebung Freiburgs (BLANC 2007a, b) passt, muss wohl eine andere, nicht-freiburgische Herkunft in Erwägung gezogen werden. Die chemische Datenbank der schweizerischen Lehme und Tone ist zur Zeit noch sehr rudimentär, sodass der frühere Standort des Kachelofens auf diese Weise nicht eruiert werden kann.

7.2 Der keramische Körper der Ofenkacheln

7.2.1 Kontamination

Da die Objekte, ungleich den archäologischen Keramikfunden, nie in den Boden gelangten, können Kontaminationsprozesse während der Bodenlagerung ausgeschlossen werden. Die Bleigehalte (200-534 ppm Pb) der drei beprobten Ofenkacheln sind aber deutlich höher als diejenige der Füll-Lehme FR 211 (Tab. 2) und FR 8 (20 ppm Pb; MAGGETTI ET AL. 2014) sowie der lokalfreiburgischen Rohstoffe (16-39 ppm Pb; BLANC 2007a). Signifikant hohe Bleigehalte sind für Fayencen sehr typisch (MAGGETTI & GALETTI 2000, BLANC 2007a, b, MAGGETTI ET AL. 2009a, MAGGETTI 2013a, 2015b, MAGGETTI ET AL. 2014, 2015a, b). Sie widerspiegeln eine Bleianreicherung, wofür mehrere Ursachen zu diskutieren sind: (1) Einbringen von gepulvertem Bleiglas in die Keramikmasse, um beim Brand deren Sinterung zu beschleunigen (MAGGETTI ET AL. 2011, MAGGETTI 2012b); (2) Infiltration der zinnhaltigen wässerigen Bleiglasur in den porösen Schrühling während des Glasiervorganges; (3) Infiltration der im Scharffeuerbrand flüssig gewordenen Bleiglasur in den porösen Scherben; (4) Infiltration von Bleidämpfen während des Garbrandes; und (5) Mangelhafte Entfernung der Glasur bei der Probenvorbereitung. Die erste Hypothese ist zu verwerfen, da keine Glaszusätze im REM-BSE Bild beobachtet werden konnten. Die fünfte ist wegen der Sorgfalt, mit der die Abrasion der Glasur vorgenommen wurde, wenig wahrscheinlich. Es bleiben noch drei Hypothesen bzw. Ursachen, wobei keiner der Vorzug gegeben werden kann, auch wenn MAGGETTI (2013a) für die Fayence-Manufaktur von Granges-le-Bourg die Bleidampf-Hypothese ins Feld führt.

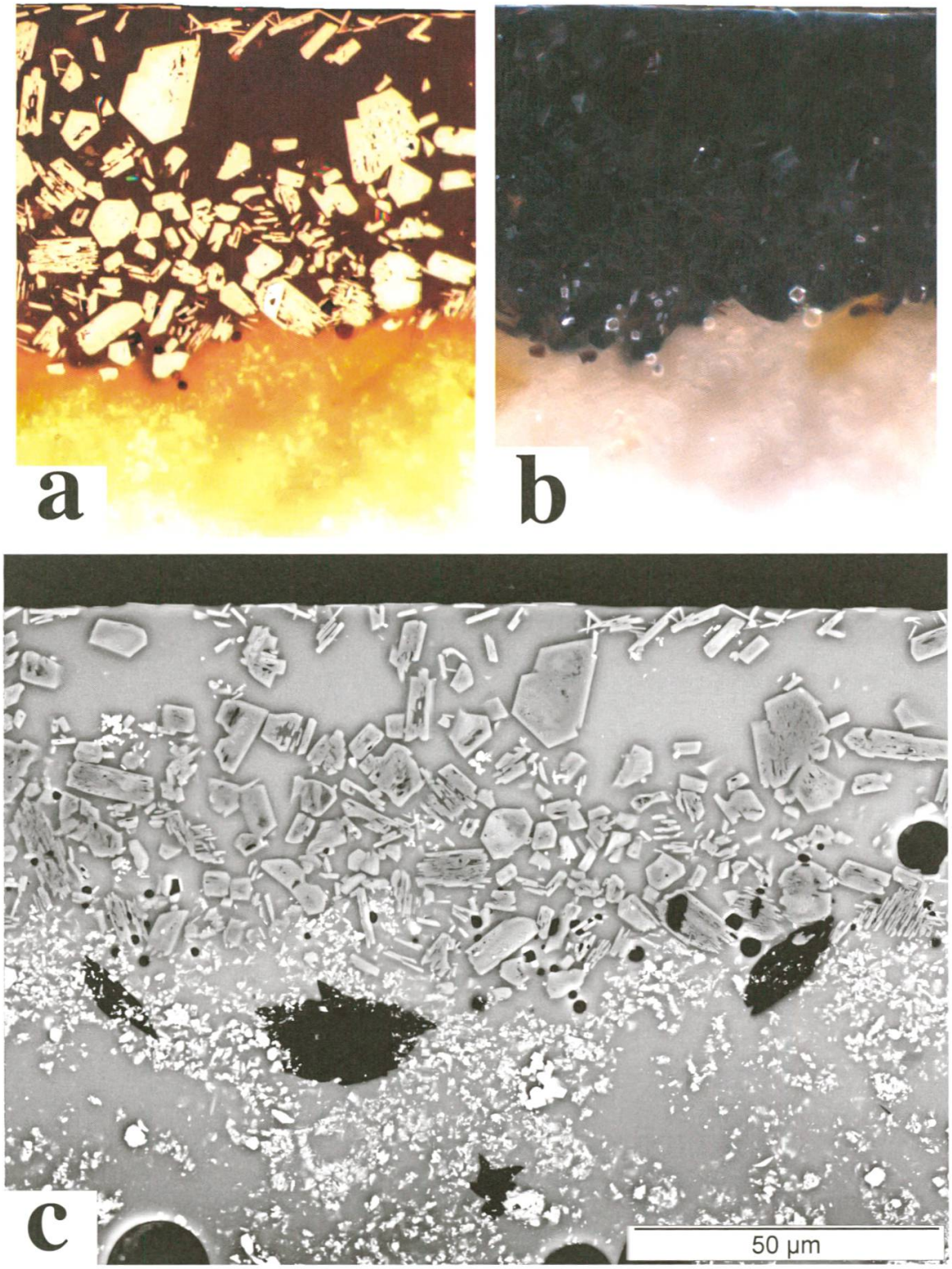

Abb. 18: *Querschnitte durch einen schwarzen Pinselstrich unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop im Hellfeld (a) und im Dunkelfeld (b), sowie unter dem REM (c; RSE Bild). Gleicher Masstab bei den drei Bildern. (a) und (b) entsprechen der rechten Hälfte von (c). FR 213. Fotos M. MAGGETTI.*

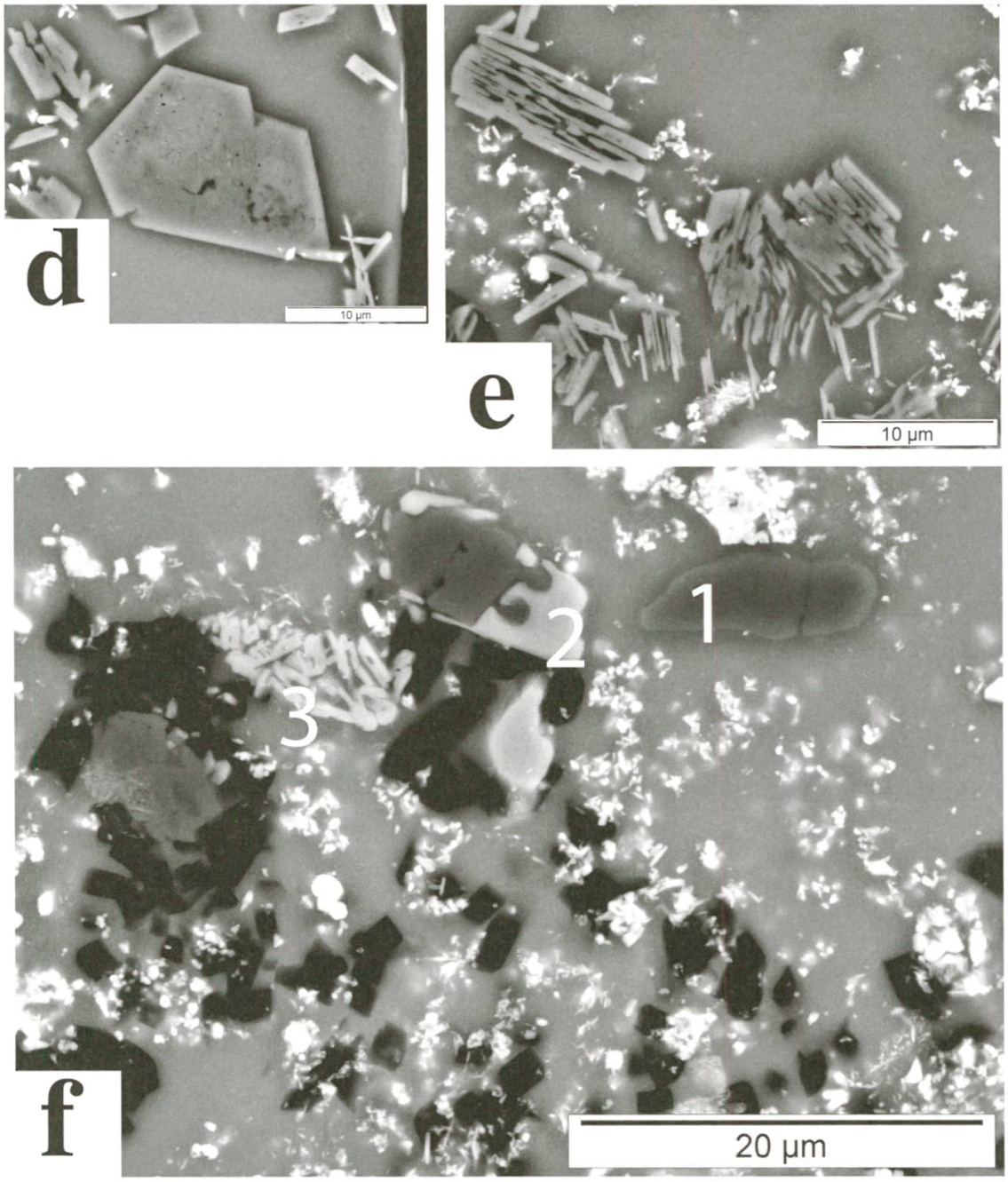

Abb. 18 (Fortsetzung): *REM-RSE Bilder. (d) Basale, pseudohexagonale Umrisse eines Mn-haltigen, Fe-reichen Kristallplättchens mit dunklerem, einschlussreichem, rundlichem und Mn-haltigen, Fe-reichen Kern. FR 213; (e) Seitliche Ansicht mehrerer Plättchenhaufen. FR 213; (f) Reliktische, rundlich korrodierte Eisenoxyde (1, dunkelgrau, Analyse FR 214-1), z. T. umgeben von Mn-haltigem Eisenoxyd (2, hellgrau, Analyse FR 214-2) sowie idiomorphen Mn-haltigen Eisenoxydplättchen (3, Analysen FR 214-5 und FR 214-6). Weiss = Cassiterite, Schwarz = SiO_2-Phase, wohl Quarz und Cristobalit. FR 214. Fotos M. MAGGETTI.*

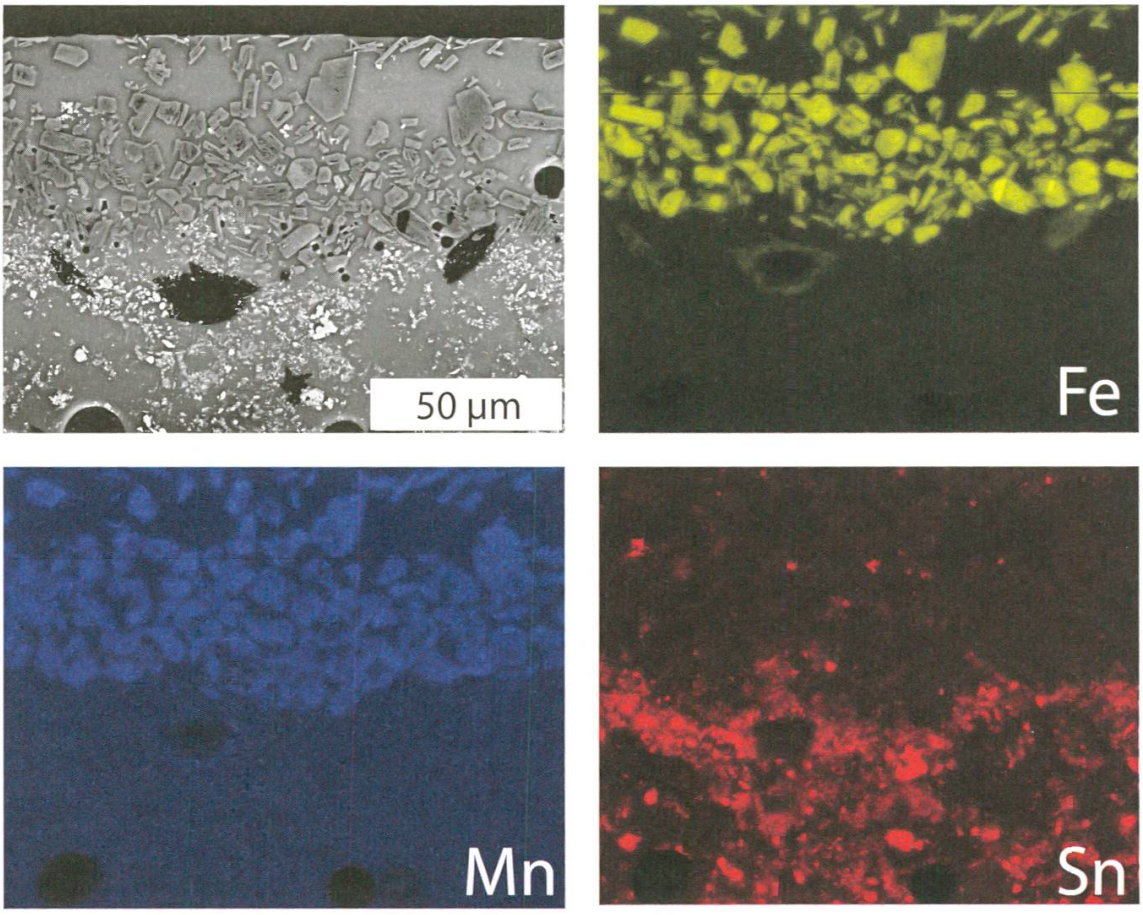

Abb. 19: *REM-RSE-Bild eines Querschnitts durch einen schwarzen Pinselstrich in FR 213 (links oben). Die anderen drei Bilder desselben Schnittes zeigen die Verteilungsmuster der chemischen Elemente Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Zinn (Sn). Fotos M. MAGGETTI.*

7.2.2 Rohstoffe und Aufbereitung

Die polarisationsmikroskopische Analyse zeigt, dass die drei Ofenkacheln ein homogenes Gefüge aufweisen, ohne schlierige Partien unterschiedlicher Zusammensetzung, wie dies bei der Mischung zweier oder mehrer Rohstoffe oder beim Einsatz eines inhomogenen Rohstoffes der Fall wäre. Dies und die seriale Korngrössenverteilung der nicht-plastischen Magerungselemente lässt den Schluss zu, dass die Hafner zu einem homogenen Rohstoff griffen, den sie wenig bis gar nicht aufbereiteten - eine Magerungs-Zugabe kann ausgeschlossen werden - und dass somit aus der chemischen Zusammensetzung der drei Scherbenkörper Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffen gezogen werden können. Es stimmt nun leider kein von BLANC (2007a, b) prospektierter Rohstoff der Umgebung

Freiburgs chemisch mit den drei Ofenkacheln überein. Das mikroskopische Bild und die petrographische Zusammensetzung passen hingegen, mit Ausnahme der Ofenkacheln des Ofens 1 von der Reichengasse, deren Magerungsgehalt höher ist, gut zu den bisher untersuchten Ofenkacheln freiburgischer Provenienz (MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b).

7.2.3 Schrühbrand und Glattbrand

FR 213 und 214 besitzen keine Übergangs- bzw. Reaktionszone zwischen der Glasur und dem keramischen Körper. Dies ist ein allgemeines Kennzeichen deutscher, französischer und freiburgischer Fayencen des 18. Jh. (z. B. ROSEN 1995, 2009, MAGGETTI 2007b, 2012a, 2013b, 2015b, MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b). Experimentalbrände haben gezeigt, dass dies typisch für zweimal gebrannte keramische Objekte ist (MOLERA ET AL. 2001, BEN AMARA 2002, BEN AMARA & SCHVOERER 2006). Keramische Objekte hingegen, deren Roh-Glasur nicht auf den schon gebrannten Schrühling, sondern auf den ungebrannten Grünling aufgebracht wurde und die hernach nur einmal gebrannt worden sind, entwickeln eine derartige Reaktionszone, deren Dicke laut den zitierten Experimentalbränden mindestens 80 µm beträgt. In FR 212 werden maximale Dicken von 130 µm gemessen. Demnach wurde diese Kachel nur einmal gebrannt.

7.2.4 Brenntemperaturen

Experimentelle, oxydativ geführte Brände kalkhaltiger Tone zeigen, dass die Matrix im mikroskopischen Bilde ab 800°C isotrop rot und ab 1100°C isotrop und ganz schwarz wird (MAGGETTI ET AL. 1984). Karbonatkörner zerfallen ab 800°C und sind bei 900°C total dissoziiert. Laut Abbildung 9 lagen die Temperaturen des Garbrandes für die untersuchten Ofenkacheln bei mindestens 900°C (Karbonatzerfall), wobei eher 1000°C anzunehmen sind, da die Matrix unter dem Polarisationsmikroskop nicht mehr rötlich, sondern eine braunschwarze Färbung angenommen hat. Diese Temperaturschätzung passt gut mit dem postulierten Brenntemperatur-Intervall von 950-1050°C für freiburgische Ofenkacheln überein (MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b).

Die äusseren cm-breiten helleren Lagen des keramischen Körpers zeugen von leicht höheren Temperaturen, die aber mit der mikroskopischen Untersuchung nicht präzisiert werden können.

7.3 Die opaken Weissglasuren

7.3.1 Zeitgenössische Rezepturen

Die opaken Weissglasuren der untersuchten Ofenkacheln gehören, wie die meisten europäischen Weissglasuren des 18. Jh., zum Blei- und Zinnhaltigen Alkali-armen Typ.

Durch die Auswertung vieler zeitgenössischer Rezeptsammlungen konnte MAGGETTI (2013b) nachweisen, dass die französischen Hafner des 18. Jahrhunderts für die Herstellung derartiger Weissglasuren als Flussmittel hauptsächlich Meersalz (Natriumchlorid NaCl) und weniger Soda (Natriumkarbonat Na_2CO_3) vewendeten. Die wenigen naturwissenschaftlichen Weissglasur-Analysen französischer Fayencen des 18. Jh. zeigen aber ein ganz anderes Bild! Die Na_2O-Gehalte dokumentieren zwar den Einsatz von Salz, doch können die hohen K_2O-Werte nur mit der Verwendung eines Kaliumhaltigen Flussmittels erklärt werden, das in den zeitgenössischen Rezeptsammlungen nicht erwähnt wird. Dasselbe gilt auch für die französischen Bodenkacheln des Mittealters und der Renaissance (Diskussion in MAGGETTI ET AL. 2015b).

Im Gegensatz zu den französischen bevorzugten die italienischen Fayence- bzw. Majolika-Manufakturen des 16. Jh. ein Kalium-reiches Flussmittel, wenn man dem Manuskript von PICCOLPASSO Glauben schenken darf (LIGHTBOWN & CAIGER-SMITH 1980, L'HÔTE ET AL. 2007). Er schrieb seine Rezepte in den Jahren 1557 bis 1559 auf und erwähnt selten NaCl in der Herstellung des *marzacotto*, einer Fritte aus Sand und einem K-Flussmittel (Weintrester oder Kaliumtartrat-Kristalle). Die handschriftliche Rezeptsammlung des DIONIGI DI FRANCESCO MARMI (1610-1681), einem Vertreter einer wichtigen Töpferdynastie von Montelupo, wurde in den Jahren 1636 bis 1640 (1674) kompiliert. Sie listet 21 Rezepte für den *marzacotto* auf (CALABRANCI codex, Buch I, Teil I, marzacotti). In 20 davon wird ein Kaliumhaltiger Rohstoff, wovon 16 kombiniert mit NaCl, angegeben. Ein einziges Rezept hat nur NaCl und kein K-Flussmittel (BERTI 2003). Dies stimmt mit den hohen Kalium- und Natrium-Gehalten der zinnhaltigen Weissglasuren italienischer Fayencen des 13. bis 17. Jh. überein (TITE 2009).

Von den Freiburgischen Fayence-Manufakturen sind keine handschriftlichen Rezepturen überliefert. Kalium- und Natrium-reiche Flussmittel werden aber in anderen schweizerischen Manuskript-Rezeptsammlungen erwähnt, wie beispielsweise in derjenigen des DANIEL HERRMANN, Direktor 1763-1767 der bernischen Fayence-Manufaktur des Oberst FRISCHING, und seines Enkels (STAEHELIN 1970, BOSCHETTI-MARADI 2006, MATTHES 2013, 2015), sowie im Arkanum (1806-1810) der solothurnischen Fayence-Manufaktur Aedermannsdorf bzw. Matzendorf, wobei hier mehrheitlich nur von NaCl und selten von der Mischung Steinsalz und Soda die Rede ist (FELCHLIN 1971). Der erste Teil der Berner Handschrift listet 32, mehrheitlich zwischen 1763 und 1769 datierte, Fayence-Weissglasur-Rezepturen auf (MATTHES 2015). Für die Herstellung der Weissglasur folgte die Berner Manufaktur zur Zeit DANIEL HERRMANNS sowohl dem Meistergut-Verfahren A (18 von 32 Rezepten, MATTHES 2015) als auch dem Äscher-Verfahren B (Abb. 6), wie dies folgende zwei Rezepte bezeugen (MATTHES 2013):

Fayancen Weiss: pf

20 Meistergut (15 Soda + 20 weisser Sand + 3 Salz, gekucht) + 20 weisser Sand + 20 gebr. Huberterdez + 14 Passauer Erde + 3 weisse Haubererde + 29 Salz + 50 Blei + 10 Zinn.

Weisse Glasur 8ter Januar 1766

48 Äscher (20 Blei + 5 Zinn) + 40 weisse Kiesel + 20 Salz + 14 Passauer Erde + 16 Soda.
gekucht ist fast die schönste und beste Glasur, die kann gemacht werden.

Huberterde „muss ein mageres, quarzreiches, eisenarmes, sandig-toniges Material sein, kalkarm- bis kalkfrei. Es entspricht vielleicht dem für die Eisengiesserei gebrauchten Klebsand, der später Huppererde genannt wurde" (MATTHES 2015, Anm. 10), *Haubererde* ist ein „fetter bis halb-fetter, feingeschlämmter Ton, ein weiss- bis hellbrennender, oft kalkhaltiger Engobeton" (MATTHES 2015, Anm. 8), und die *Passauer Erde* „ein Kaolin beziehungsweise Kaolinton, der in der Umgebung von Passau aus verschiedenen kleinen Gruben gewonnen wurde" (MATTHES 2015, Anm. 9).

Ostschweizerische Hafner verwendeten sowohl Natrium- als auch Kalium-reiche Flussmittel (der italienischen Tradition?). So transkribierte FRÜH (2005) zwölf undatierte Weissglasur-Rezepte für die Steckborner Hafnerei, vermutlich des DANIEL IV MEYER (1688-1759; FRÜH 2005, S. 541), von denen sechs nur NaCl, und die anderen sechs nur Pottasche (K_2CO_3) oder Salpeter (KNO_3) angeben. Vom jüngeren, 1748 verfassten Manuskript des Hafners DANIEL MEYER JÜNGER bzw. DANIEL V MEYER (1711-1759; FRÜH 2005, S. 543) listet FREI (1932) zehn Weissglasur-Rezepte auf. Darunter befindet sich nur ein Rezept mit Pottasche, sechs nur mit Salz und drei mit beiden Flussmitteln. Es liegen bisher noch keine Weissglasur-Analysen aus dieser Region vor, um die Stichhaltigkeit dieser Angaben zu überprüfen. Die zinnhaltige meergrüne Glasur eines ca. 1740 datierten Steckborner Ofens enthält laut MAGGETTI (2016a) deutlich mehr Natrium (1.1-1.7 Gew. % Na_2O) als Kalium (0.5-0.7 Gew. % K_2O), was gut zu den Aussagen des 1748er Rezeptbüchleins passt.

Die Weissglasuren der Fayencen aus der deutschen Manufaktur Fulda (1741-1760) zeichnen sich durch hohe K_2O-Konzentrationen (3-4 Gew. %) aus, bei vergleichbaren Na_2O-Gehalten wie diejenige der hier analysierten Ofenkacheln (MAGGETTI 2015a). Diese Zusammensetzungen entsprechen holländischen Rezepturen, in denen, wie in Italien, Soda und Pottasche vermengt wurden (KUNCKEL 1679).

7.3.2 Die Weissglasuren der drei Ofenkacheln

Die Glasuren gleichen den bisher analysierten freiburgischen Ofenkachel-Weissglasuren, wobei FR 213 und FR 214 (Abb. 10, Tab. 3) ausgezeichnet mit den-

jenigen der Hafnereien von ANDREAS und JOHANN BAPTIST NUOFFER übereinstimmen (MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b), doch weicht FR 212 im SiO_2- und PbO-Gehalt signifikant ab. Handelt es sich um eine andere Rezeptur? Eine schlüssige Erklärung kann zurzeit nicht gegeben werden. Der SnO_2-Gehalt der untersuchten Kacheln ist mit 16 Gew. % deutlich höher als derjenige des zeitgenössischen freiburgischen Fayencegeschirrs sowohl der Textur A (1758-1798, ca. 13-16 Gew. %) als auch der Textur B (1790-1810, ca. 11-12 Gew. %; BLANC 2007a). Die Na_2O-Gehalte von ca. 3 Gew. % und die Chlorgehalte belegen den Einsatz von Salz, und die mengenmässig untergeordneten K_2O-Gehalte von ca. 1 Gew. % denjenigen von Pottasche als Flussmittel. Die ca. 2-3 Gew. % Aluminiumoxyd (Al_2O_3) lassen auf die Zugabe von Kaolinit (Passauererde ?) zur wässerigen Rohglasur schliessen, um deren Viskosität zu erhöhen und dadurch ein Zerfliessen zu verhindern (MAGGETTI 2013b). Weitere Oxyde wie beispielsweise CaO und MgO sind entweder durch andere Rohstoffe (Haubererde, Huberterde) oder auf Verunreinigungen im Sand oder der Flussmittel, vor Allem der nie ganz reinen Pottasche, zurückzuführen. Das Pb/Sn-Verhältnis ist ein gutes Indiz, um die Dosierung des Äschers festzustellen, falls keine spätere Blei-Zugabe dieses Verhältnis verändert hat (MAGGETTI 2013b). Für die drei analysierten Objekte liegen diese Werte unter 3.5 (Tab. 3), genau wie für die bisher analysierten freiburgischen Weissglasuren sowohl der Ofenkacheln wie auch des Fayencegeschirrs (MAGGETTI ET AL. 2015b). Die Ausgangsmischung für den Äscher enthielt demnach zuwenig Blei, um das gesamte Zinn in Bleistannat umzuwandeln. Es blieb deswegen ein Überschuss an SnO_2, der in Form von grösseren Cassiterit-Körnern erkannt werden kann (Abb. 12, 17c).

Das Mikrogefüge gibt einige Hinweise auf die Herstellung der Fayence- bzw. Weissglasur. So sind die bis ca. 40 µm grossen Cassiterithaufen Relikte der weissen Fritte, die auf dem Boden des Fayenceofens, an seiner heissesten Stelle (ANONYMUS 1762, Tafel IX; MAGGETTI 2015a, Abb. 6), erzeugt wurde (Abb. 12). Die Existenz solcher Fritterelikte zeigt: (1) dass die Glasurmühle ein relativ grobkörniges Pulver lieferte und (2) dass im Glattbrand keine Homogenisierung der Glasur bzw. keine Auflösung der Cassiterithaufen erfolgte. Zu diesen reliktischen Körnern in der Weissglasur sind noch die grossen rundlichen Quarze zu zählen, deren angerundete bis rundliche Umrisse durch eine beginnende Aufschmelzung im Laufe des Glattbrandes entstanden sind (Abb. 12). Derartige Zumischungen von gemahlenem Quarz zur gemahlenen Weissfritte sind typisch für freiburgische Fayenceglasuren (BLANC 2007a, b; MAGGETTI ET AL. 2014, 2015b) und für viele europäische Fayence-Manufakturen (z. B. Fayencen des 16.-17. Jh. aus Deruta und Gubbio, VITI ET AL. 2003), auch wenn der Sinn dieser Usanz bislang noch nicht geklärt werden konnte, da zeitgenössische technische Anleitungen keine Hinweise über Sinn und Zweck solcher Zugaben geben (MAGGETTI 2013b). Wollte man am teuren Zinn sparen, da auch Quarzkristalle oder Gasblasen eine Glasur opak machen können (MASON & TITE 1997, MOLERA ET AL. 2001), wollte man die Transparenz der Glasur erhöhen (KINGERY & ARONSON 1990), wollte man die wässrige Weisspulver-Suspension ein wenig eindicken (TITE 2009), oder wollte man die Viskosität der flüssigen Glasur erhöhen, um dem Zerfliessen beim Glasurbrand entgegenzuwirken, da die Ofen-

kacheln im Ofen senkrecht gestellt wurden (ANTONELLI ET AL. 2014, MAGGETTI ET AL. 2015b)? Diese Quarze können nicht vom Sandbett stammen, auf dem das Weiss gebrannt wurde (CAUSSY Manuskript, ca. 1742-1747, DE LA HUBAUDIÈRE & SOUDÉE LACOMBE 2007, S. 160, 206; ANONYMUS 1762, Tafel IX; BOYER 1827, MAGGETTI 2013a), denn: (1) ihre Korngrössen müssten ja denjenigen der Weissfrittepartikel gleichen, da beide im derselben Durchgang gemahlen wurden. Sie sind aber meistens deutlich grobkörniger (z. B. MAGGETTI 2013b, Figs. 15, 23) - ein stringenter Hinweis, dass die Quarze und diese Partikel separat gepulvert worden sind; (2) im gebrannten, weissen Frittekuchen sind die grossen Quarze aus der Sandlage nur in der Millimeterdicken unteren Randzone an- und eingeschmolzen zu finden – sonst sind überall nur kleine Cassiterite zu sehen (MAGGETTI 2013a, Figs. 11, 12). Die an der Unterseite der Weissfritte anhaftenden Quarze (s. Beispiel in MAGGETTI 2013a, Fig. 8) wurden ja abgeschlagen (ANONYMUS 1793; MATTHES 2015, Anmerkung 21) und die Fritte in der Glasurmühle weiterverarbeitet. Zudem würden die anhaftenden Sandbettquarze der analysierten Weissfritte aus Granges-le-Bourg (MAGGETTI 2013a) bei Weitem nicht ausreichen, um die Menge der Quarzsplitter zu generieren, die in der Weissglasur dieser Fayencen zu sehen ist; (3) in den Weissglasurpartikeln der hier analysierten Mn-haltigen Scharffeuerfarbe Mauve (für ein anderes Beispiel s. MAGGETTI 2016b) sind keine Quarzpartikel zu sehen, auch nicht in der gesamten Farbe, was aber der Fall sein müsste, wenn die grossen anhaftenden Quarze des weissen Frittekuchens mitgepulvert worden wären.

Die hohen Na_2O- und die niedrigen K_2O-Gehalte der untersuchten Weissglasuren zeigen, dass JOHANN BAPTIST NUOFFER der französischen Tradition und laut dem Mikrogefüge dem Verfahren A oder B folgte (Abb. 6), denn nur in diesen können die ehemaligen gemahlenen Weissfritte-Splitter in Form reliktisch erhaltener Kleindomänen gefasst werden. Eine exakte quantitative Rückrechnung des Weissglasur-Rezeptes ist aber nicht möglich, weil das Natrium in den Bränden sehr stark abdampft. Das Rezept wird neben möglichst reinem Sand, Blei, Zinn und Flussmitteln (mehr NaCl als Pottasche) auch *Passauererde* und eventuell noch geringe Mengen an *Haubererde* und *Hupperterde* enthalten haben, wie dies in den Rezepten der etwa gleichaltrigen und geographisch nahe gelegenen Berner Fayence-Manufaktur dokumentiert ist (MATTHES 2013, 2015).

7.4 Die Scharffeuer-Farben der Ofenkacheln

Die glasigen, Bleireichen Farbaufträge der analysierten Ofenkacheln unterscheiden sich deutlich von den gesinterten, bleifreien ur- und frühgeschichtlichen Keramikfarben (NOLL 1991; NOLL & HEIMANN 2016).

7.4.1 Blau

Die charakteristische mikrostrukturelle Kombination einer durch Kobalt (Co^{2+}) blau gefärbten Glasmatrix mit darin eingelagerten SiO_2-Kristallen und Blei-Arsenaten (Abb. 13d) wurde schon in freiburgischen Kacheln des RUDOLF STERN, datiert 1776,

und des ANDREAS NUOFFER, datiert 1770-1775, festgestellt (MAGGETTI ET AL. 2014). Dieses eigenartige Gefüge ist auch aus anderen europäischen Fayence-Manufakturen bekannt (*Padova*, Ende 17./Anfangs 18. Jh.: CAPELLI & RICCARDI 2002; *Granges-le-Bourg*, Anfangs 19. Jh.: MAGGETTI 2013b; *Ungarn*, 17. Jh.: BAJNÓCZI ET AL. 2014; *Fulda*, 1741-1760: MAGGETTI 2015b). Ähnliche Pb-Ca-Arsenate, mit oder ohne kombinierte SiO_2-Kristalle, wurden in Blauglasuren französischer Bodenfliesen aus Brou (1531-32; BOUQUILLON 2000), italienischer Fayencen aus Faenza (*berettino*, TITE 2009), Laterza (DELL'AQUILA ET AL. 2006), Pavia (CAPELLI & RICCARDI 2002) und Deruta und Gubbio (hier der mittleren Zusammensetzung $(Ca,Pb)_3(AsO_2)_2$; VITI ET AL. 2003), im „Della Robbia Blau" (ZUCCHIATTI ET AL. 2006), in römischer Majolika (MEUCCI & CARRATONI 2016) sowie in spanischen Fayencen des 16. Jh. (PRADELL ET AL. 2013) gefunden. Morphologisch analoge Blei-Arsenate beschrieben TITE (2009), BAJNÓCZI ET AL. (2014) und MAGGETTI & D'ALBIS (2017) bzw. Blei-Barium-Arsenate MAGGETTI (2015b).

Blaue Co-Ni-Gläser und -Glasuren aus Europa sind bis zum 16. Jh. Arsenfrei, danach Arsenhaltig, mit oder ohne Wismut (GRATUZE ET AL. 1996, ROLDÁN ET AL. 2006, PÉREZ-ARENTEGUI ET AL. 2008). Für die italienische Maiolica der Renaissance erfolgte dieser Wechsel um ca. 1520 (PAPPALARDO ET AL. 2004, PADELETTI ET AL. 2006, ZUCCHIATTI ET AL. 2006). Dies kann entweder mit einer technischen Novität - um ca. 1520 gelang nämlich PETER WEIDENHAMMER in Sachsen die Herstellung von *Zaffer*, einem Röstprodukt Kobaltführender Erze (HARTWIG 2001, ZUCCHIATTI ET AL. 2006) -, oder mit einem Wechsel in den Kobalterzen erklärt werden. Arsen ist ein wichtiger Bestandteil der für die Blaufarbenherstellung verwendeten Minerale wie dem Nickelhaltigen Skutterudit $(Co,Ni)As_3$ oder dem Erythrit $Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$ aus dem sächsischen Erzgebirge, der massgeblichen europäischen Blaufarben-Region des 13. bis 18. Jh. (GRATUZE ET AL. 1996). Der Arsengehalt im Zaffer beruht auf einer unvollständigen Röstung dieser Minerale (PADELETTI ET AL. 2006, BARILARO ET AL. 2008). Solch unreine Röstprodukte, d. h. Kobaltoxyde, wurden ab ca. 1540-60 mit Quarzsand und Pottasche zu einem blauen Glas, *Smalte* genannt, geschmolzen (MÜHLETHALER & THISSEN 1969). Über die historischen und technischen Aspekte der Kobaltblauen Gläser existiert eine umfassende Literatur (TAYLOR 1977, DAYTON ET AL. 1979, HORSCHIK 1979, PORTER 1997, EMONS & EMONS 1999, 2000, STEGE 2004, COLOMBAN 2013).

Für das hier untersuchte Scharffeuerblau wurde laut mikroskopischer Evidenzen Smalte und nicht etwa Zaffer verwendet, denn die Kornform der gemahlenen Smalte-Splitter ist noch gut zu erkennen (Abb. 13d) und es konnten keine eigenständigen Kobaltpigmente identifiziert werden. Die chemische Analyse zeigt weiter, dass im Blau, ganz speziell in der Domäne 2, nicht nur Kalium vorkommt, wie man dies erwarten sollte, wenn laut MÜHLETHALER & THISSEN (1969) nur Pottasche für die Synthese der Smalte verwendet wurde, sondern dass es etwa gleichviel Natrium wie Kalium und zudem noch Chlor enthält. Demnach wurde auch NaCl (mit Soda?) als Flussmittel eingesetzt. Dies findet seine Bestätigung durch KUNCKEL (1679, Zweyter Theil, S. 61-62), der acht unterschiedliche Blau-Rezepte auflistet, darunter drei mit

der Flussmittel-Kombination Weinstein (nicht Pottasche !) + Salz (doppelt soviel wie Weinstein) (MAGGETTI 2015b, Anhang 8, S. 153). Das KUNCKEL'sche Blau der Vorschrift XLI (1679, Zweyter Theil, S. 61) wird wie folgt erzeugt:

Ein schön blau Glas zum Mahlen.

Nimm Bley-Aschen 1. Pfund / reinen Sand von Kiesslingen 2. Pf. Saltz 2. Pfund / weiss calcionirten Weinstein 1. Pfund / Venedisch oder ander fein Glas ein halb Pfund / Zaffera ein halb Pfund / schmeltze es zusammen / und lösche es in Wasser/ schmeltze es wieder / und dieses muss man zu etlichen mahlen wiederhohlen; man muss auch dergleichen Procedere mit allen Schmeltzgläsern / wo Weinstein zukommt / vornehmen / denn solche sonst zu viel Saltz behalten / und ungestalt in Mahlen werden; auch muss man dieses Gemeng / wenn es recht schön soll werden / einen oder 2. Tag und Nacht im Glas-Ofen gelinde calcioniren.

Bei diesem Prozess entstand schlussendlich das charakteristische Gefüge des Blaus, d. h. die Einbettung idiomorpher Kristalle in einer glasigen Matrix. Die eigengestaltigen Pb-Ca-As- und stengeligen SiO_2-Partikel (Cristobalite ?) kristallisierten bei den hohen Maximaltemperaturen und während der Abkühlung aus der Glasschmelze, während die rundlichen SiO_2-Partikel wohl noch reliktisch erhaltene Quarze des ursprünglichen Sandes sind. Der hohe Anteil sichtbarer SiO_2-Phasen ist ein Hinweis, dass im Rezept der Sandanteil viel zu hoch bemessen wurde, um ein homogenes, kristallfreies Blauglas zu erzeugen. Aber dies war vielleicht gewollt, um ein opakes Blau zu erhalten. Die Barium- und Mangan-Gehalte sind zwar gering, aber genetisch bedeutsam. Vergleichbare Ba- (und Mn-) Werte wurden bisher nur im Scharffeuerblau der Fayencen aus der Manufaktur Le Bois d'Epense/Les Islettes (MAGGETTI ET AL. 2009c), in anderen freiburgischen Ofenkacheln (MAGGETTI ET AL. 2014) und der Fayence von Fulda (MAGGETTI 2015b) gefunden. Sie könnten Hinweise auf die Lokalisierung der Kobalterze geben, was zur Zeit noch nicht möglich ist, da diese europaweit viel zu wenig untersucht sind.

MATTHES (2015) zitiert zwei Blaurezepte aus dem Rezeptbüchlein des DANIEL HERRMANN:

fein blau für Schmelzfarben – vom 20. febr. 1767

2 Smalte + 2 Mennige + calc. Soda, gekucht im Referbierfeuer, gerieben ist schon fein blau und schmilzt mit dem Purpur H.

Fein Blau – ich habe schon von vielen blauen Farben geschrieben und viel probiert aber diese folgende ist noch die schönste von den anderen allen

4 Smalte fein + 2 geblähte Borax + 1 calc. Soda (Sudensalz).

Mennige ist ein leuchtend rotes Material mit der Formel $(Pb^{2+}{}_2Pb^{4+})O_4$. Offensichtlich stellte die Berner Manufaktur die Smalte nicht selber her, sondern kaufte sie ein und gab ihr noch einige Anteile Flussmittel dazu. Ob die freiburgischen Manufakturen auch nach diesem Schema verfuhren, ist schwer abzuschätzen. Ein Einkauf der Smalte scheint plausibel, doch zeigen die Domänen 1, dass das blaue Smaltepulver noch mit anderen Ingredienzen vermischt wurde.

7.4.2 Gelb

Die farbgebenden Kristalle gehören zum Pigmenttyp des sog. *Neapelgelb*, das im Mineralreich als *Bindheimit* $Pb_2Sb_2O_7$ vorkommt und eine Pyrochlor-Struktur aufweist. Sie liegen in einer farblosen Glasmatrix mit wenig gelöstem Sb_2O_3, und weichen in ihrer chemischen Zusammensetzung (In Gew. %, umgerechnet aus Tab. 4a; FR 214a-10: 55.7 PbO + 41.5 Sb_2O_5 + 2.8 FeO; FR 214a-12: 52.9 PbO + 46.7 Sb_2O_5 + 0.4 FeO) von der stöchiometrischen Zusammensetzung des reinen Bindheimits (58 Gew. % PbO + 42 Gew. % Sb_2O_5) markant ab. Die Einlagerung von Eisen in ihrem Kristallgitter ist ein altbekanntes Verfahren, um den Farbton zu verändern (Literatur dazu s. MAGGETTI ET AL. 2009b). Die Synthese dieses Gelbs ist ein komplexer Prozess, der dem von den venezianischen Glasmachern des 18.-19. Jh. gepflegten Verfahren der sog. *anime* gleicht (MORETTI & HREGLICH 1984a, b, c). In einem ersten Schritt wurde die Neapelgelb-Fritte, die *anima*, synthetisiert, fein gepulvert und in einem weiteren Schritt mechanisch mit einem geschmolzenen farblosen Glasfluss vermengt. Das resultierende opake gelbe Glas, eine Mischung von Neapelgelb-Kristallen und einer glasigen Matrix, wurde in einem letzten Schritt gemahlen und als Scharffeuergelb benutzt. CHIARANTINI ET AL. (2015) befassten sich mit den Gelbrezepten von PICCOLPASSO und MARMI (BERTI 2003). KUNCKEL (1679) bringt zwölf Gelbrezepte, deren Gemengteile (z.B. Äscher, Eisenverbindungen, Ziegelmehl) chemisch nicht zum untersuchten Gelb von FR 212 und FR 214 passen. Die Hafner der bernischen Fayence-Manufaktur scheinen einer dem *anime*-Verfahren analogen, aber komplexeren und vielstufigeren Prozedur gefolgt zu sein, wie dies folgende Rezepte belegen (MATTHES 2015):

Gelb Farb:

3 Spiessglas [Antimonit Sb_2S_3] + weisser Kiesel + 2 Ducia Alicandria [Zinkoxid] + 4 Goldglätte [gelbes PbO]: 2 mahl geschmolzen, und gestossen
von dehm 4 Theil + 4 Goldglätte: 1 mal geschmolzen und
von dehm 1 Theil + 1 Bleiglas: gerieben ist probat

Eine andere beßere dito:

1 Spiessglas + ½ weisser Kiesel + 1 ½ Goldglätte: geschmolzen oben im Ofen und den Tiegel verlutirt und wohl verstrichen und hernach gestossen,
nimm von diesem Pulver 2 Theil + 2 Goldglätte: 1 mal geschmolzen,

von den nimm wieder 1 Theil: 1 mal geschmolzen an dem Boden des Geschirrofens, davon nimm 1 Theil + 1 Bleiglas: gerieben ist fein.

Wie man sieht, war das bernische Endprodukt nicht ein homogenes, opakes gelbes Glas wie bei den venezianischen Glasmacher, sondern eine Mischung zweier pulveriger Bestand-teile, einem gelben Glas und einem farblosen Bleiglas, die dann beim Garbrand zusammenschmolzen.

Das Scharffeuergelb der untersuchten Ofenkacheln entspricht aber laut REM Bild keinem oder nur bedingt diesen Verfahren, da es eine Mischung von gepulverten Weissglasur- und Bleiantimonat-Gläsern darstellt, wohl auch mit zusätzlichen Ingredienzen, wie beispielsweise einem oder zweier Flussmittel. Beim Garbrand sanken die Partikel ein wenig ab unter Ausbildung einer dünnen, kristallarmen Lage an der Oberfläche (Abb. 15d). Der Zonarbau der grossen Neapelgelb-Kristalle kann mit Veränderungen des chemischen Gleichgewichtes während der Pigmentherstellung erklärt werden. Zink konnte im Gelb von FR 212, nicht aber im Gelb von FR 214 nachgewiesen werden (Tab. 4a). Was die Flussmittel betrifft, so wurde sicher mehr NaCl als Pottasche oder Weinstein verwendet. Charakteristisch, aber nicht eindeutig erklärbar, sind des Weitern die hohen CaO-Gehalte.

7.4.3 Grün

Wegen der Vielzahl kleinster Cassiteritkristalle erscheint diese durchgehend homogene grüne Scharffeuerfarbe opak. Die kleinräumigen dunkelgrünen Bereiche sind vermutlich während des Garbrandes durch ein gravitatives Absinken der Cassiteritkristalle entstanden. Rechnet man die Analysen der Tab. 4a nach Abzug der hohen CuO-Gehalte von ca. 5-7 Gew. % ab, so kommt man in die Nähe der Zusammensetzung der Weissglasuren der Tab. 3. Es könnte nun gefolgert werden, dass das Grün aus der normalen Weissglasur durch Beimischung von Kupfer entstanden wäre. Dies kann aber nicht der Fall gewesen sein, denn das Scharffeuergrün zeigt, im Gegensatz zur Weissglasur, keine grosse korrodierte Quarze. Schon PICCOLPASSO (RACKHAM & VAN DE PUT 1934, LIGHTBOWN & CAIGER-SMITH 1980, L'HÔTE ET AL. 2007) notierte in seinem ca. 1557-1559 verfassten Manuskript zwei Arten der Grünherstellung: (1) durch gebranntes Kupfer (*ramina*), d. h. oxydiertes Kupfermetall oder (2) durch eine Mischung, d. h. eine Fritte von Kupferoxyd + Bleioxyd + Antimonoxyd. KUNCKEL (1679) listet fünf Grünrezepte auf, eines davon mit der Kombination Kupferasche + Gelbglas und drei mit Messing als farbgebendes Metall. Der Einsatz von oxydiertem Messing lässt sich anhand des Zinkgehaltes nachweisen, was beim vorliegenden Grün nicht der Fall ist. Abgesehen von der Kupferasche könnte natürlich auch Cu- und Sn-reiche Bronzeasche verwendet worden sein, was aus der Tab. 4a nicht erschlossen werden kann, da die tiefen SnO_2-Gehalte der kristallfreien dunkelgrünen Bereichen von einer partiellen Aufschmelzung der Cassiteritkristalle während des Garbrandes stammen könnten.

7.4.4 Mauve

Bekanntlich werden Gläser und Glasuren im oxydierenden Brand durch in der Glasphase gelöste Mn^{3+}-Ionen schön Violett gefärbt, während sich im reduzierenden Brand Mn^{2+} bildet, das eine schwach gelbbraune Färbung erzeugt (PRADELL ET AL. 2013). Es besteht kein Zweifel, dass die Ofenkacheln oxydierend gebrannt wurden, da ihre Scherbenfarbe durchgehend rötlich ist. Warum also Braunviolett und nicht Violett? Die Malvenfarbe enthält noch ein anderes farbgebendes Oxyd, nämlich Fe_2O_3, und zwar in deutlich höheren Mengen als MnO (Tab. 4b). Dieser Eisengehalt bewirkt eine Verschiebung des Farbeindruckes vom reinen Violett zum Mauve, d. h. zum bräunlichen Violett. Wie wurde die opake Malvenfarbe hergestellt? Das Gefüge liefert den Hinweis. In Abb. 17 können opake, weisse Cassiterithaltige und transparente, farbige glasige Bereiche erkannt werden. Sie entsprechen einerseits der Weissfritte, andererseits einem Mn- und Fe-haltigen Glas. Wurden Beide separat hergestellt, gepulvert und dann zur Farbe gemischt oder wurde eine schon bestehende Weissglasur bzw. Weissfritte gepulvert und mit den Ingredienzen der Farbe vermischt, gebrannt und gemahlen? Aus dem Fehlen der grossen Quarze in der Malvenfarbe ist zu schliessen, dass keine Weissglasur, sondern eine Weissfritte verwendet wurde. In den Rezeptbüchlein der Steckborner Hafnereien sind mehrere Rezepte für die *Leberfarb* oder *Läberfarb* enthalten (FREI 1932, FRÜH 2005), womit wohl das malvenfarbige transparente Farbpulver gemeint ist (MATTHES 2013). Analog den Steckborner könnten die Freiburger Hafner die opake Malvenfarbe wie folgt erzeugt haben: zuerst Pulverisieren der Weissfritte, dann Vermischen mit den Ingredienzen für das farbige Glas, hierauf brennen und schlussendlich zum Farbpulver vermahlen (Diskussion s. MAGGETTI 2016b). Vergleicht man für die Probe FR 214 die chemischen Zusammensetzungen der Malvenfarbe und der Weissglasur, wird ersichtlich, dass im Mauve deutlich weniger SnO_2 vorhanden ist, bei vergleichbar hohem SiO_2. Daraus ist zu folgern, dass für die Malvenfarbe und die Weissglasur zwei unterschiedliche Weissfritten verwendet wurden.

7.4.5 Schwarz

Diese zum Fe-Typ gehörende Scharffeuerfarbe unterscheidet sich durch ihren hohen Eisengehalt und der Präsenz von grossen, idiomorphen Kristallen deutlich vom Schwarz anderer Fayencen, die auf unterschiedlichen Element-Assoziationen beruhen, wie beispielsweise Cu-Mn (PÉREZ-ARANTEGUI 1997), Co-Cu-Fe (HIGGOTT ET AL. 2007), Fe-Mn (MAGGETTI ET AL. 2009c), Mn-Fe (BAJNÓCZI ET AL. 2014), Mn-Co (MAGGETTI 2015b) oder Cu-Mn-Co (MAGGETTI 2015b). Laut MATTHES (1990, S. 312) sind in eisenschwarzen Glasuren schwarze Wüstit (FeO)- bzw. Magnetit (Fe_3O_4)-Kristalle zu erwarten. Die vier HERRMANN'schen Schwarzfarben-Rezepte (MATTHES 2015) listen in ihren Mischungen einen gewissen Anteil von *Hammerschlag* auf, nebst anderen färbenden Substanzen wie roter Bolus, Braunstein, Kupferaschen, blaue Schmalten oder Zafferfarb, während das Schwarz der Steckborner Hafner ohne Hammerschlag, sondern mit Braunstein und Kupferaschen erzeugt wurde (FREI 1932, FRÜH 2005). Was ist unter dem Begriff *Hammerschlag* zu

verstehen? Laut dem experimentellen Befund von IORDANOVA ET AL. (2000) bildet sich auf einem Stahl bei isothermer Oxydation in Luft und bei Temperaturen von 600°C eine dreischichtige Oxydationshaut. Man findet von Innen nach Aussen zuerst eine Wüstit-, dann eine Magnetit- und ganz aussen eine Hämatit (Fe_2O_3)-Schicht. Eine dergestaltige Oxydationshaut entsteht beim Schmieden eines glühenden Eisens. Beim Hämmern des Eisens in der Schmitte zerspringt die spröde Haut zu kleinen Schuppen oder Flittern, dem sogenannten *Hammerschlag* (*Abbrand*, *Zunder*), und fällt als Abfall an. Die Flitter sind naturgemäss lagig aufgebaut, haben viele kleinste Einschlüsse und bestehen aus unterschiedlichen Anteilen der drei genannten Eisenoxyde (BIROSCA ET AL. 2003, 2005; DUNGWORTH & WILKES 2007). Die Kornform der Einzelkristalle ist rundlich.

Die Mn-haltigen Fe-Kristalle der Abbildung 18 werden als ehemalige Hammerschlag-Eisenoxydflitter interpretiert. Die dunkelgrauen Fe-Relikte (1 in Abb. 18f) könnten als reliktische Hammerschlag-Wüstite, die grossen Kerne der Plättchen als reliktische Hammerschlag-Magnetit- oder -Hämatit-Körner und die dünnen Randzonen der Plättchen auf Grund ihrer pseudohexagonalen Umrisse und ihrer roten Dunkelfeld-Farbe als Hämatite angesprochen werden. Die idiomorphen Umrisse der Kristalle belegen deren Gleichgewicht mit der umgebenden Glasphase während der Synthese der schwarzen Farbe (und des Garbrandes?). Bei diesen Prozessen reagierten die Hammerschlag Fe-Oxyde mit der sich bildenden Glaschmelze. Letztere korrodierte die Flitter unter Lösung farbgebender Fe- und Mn-Oxyde, während die Wüstite und Magnetite randlich oxydierten und wahrscheinlich bei der Abkühlung neue, idiomorphe Hämatit-Randzonen durch Kristallisation aus der Glasphase erhielten. Die Zusammensetzung der korrodierten Fe-Ca-Mg-Silikate ist wegen der Umgebungs-Kontamination der Analysen nicht einfach zu interpretieren (Pyroxene?).

Im Vergleich zu den HERRMANN'schen Rezepten (MATTHES 2015) kamen Schmalte oder Zafferfarb für das hier untersuchte Schwarz nicht zum Einsatz, da im Schwarz kein Kobalt nachgewiesen wurde. Die Aluminiumgehalte sind zudem niedriger als in den anderen Farben, wonach Bolus ausgeschlossen werden kann. Die Korrelation von MnO und Fe_2O_3 in den schwarzen Pinselstrichen stammt vom Hammerschlag und gibt Hinweise auf die chemische Zusammensetzung des ursprünglichen Eisens - eine Zugabe von Braunstein fürs Rezept des freiburgischen Schwarz ist daher unwahrscheinlich. Die geringen CuO- und ZnO-Gehalten im Schwarz von FR 212 (Tab. 4b) könnten Beimengungen von Kupfer- bzw. Messingaschen oder Kontaminationen aus der naheliegenden grünen Farbe belegen.

8. Ein Ofen aus der Werkstatt des JOHANN BAPTIST NUOFFER mit Kacheln einer nicht-freiburgischen Manufaktur

Von den drei untersuchten Ofenkacheln stimmen FR 212 und FR 214 in ihrer chemischen Zusammensetzung gut mit den bislang analysierten freiburgischen Ofenkacheln überein (Abb. 10). Sie unterscheiden sich durch ihre signifikant niedrigeren Ti-, Fe-, Rb-, Zn-, Zr- und höheren Mg-, Ca-, Na-, Ni- und Sr-Werten

deutlich von den ca. 1750 datierten Kacheln aus Pruntrut, Grand'Fin (THIERRIN-MICHAEL 2003, MAGGETTI ET AL. 2015b), den einzigen bisher analysierten Ca-reichen Ofenkacheln auf Schweizer Boden. Auch die Probe FR 213, von der keine XRF-, sondern eine REM-Analyse vorliegt (Tab. 3), passt gut zu ihnen. Für diese drei Kacheln scheint daher eine freiburgische Herkunft auf Grund stilistischer und chemischer Kriterien gegeben. Im Vergleich zu den drei Ofenkacheln FR 6, FR 7 und FR 13, die den Hafnereien von ANDREAS und JOHANN BAPTIST NUOFFER zugeschrieben werden (MAGGETTI ET AL. 2014) sind FR 212 und FR 214 ihnen chemisch zwar ähnlich, weichen aber durch niedrigere Cr- (Abb. 10e) und Rb-Gehalte (Abb. 10g) ab. Diese Differenzen sind aber wohl zu gering, um eine nicht-freiburgische Hafnerei annehmen zu müssen. Sie könnten durchaus mit der chemischen Variation inhomogener lokaler Rohstoffe erklärt werden. Die chemische Zusammensetzung der hier analysierten Ofenkacheln stützt daher ihre stilistische Zuordnung, und damit auch des grössten Teils der übrigen Kacheln des Ofens vom Thunersees, zur Werkstatt des JOHANN BAPTIST NUOFFER.

Die kunsthistorische Analyse (TORCHE-JULMY, mündliche Mitteilung) weist hingegen die Kachel FR 210, und mit ihr alle gewölbten Bildkacheln aus dem unteren Teil des Feuerkastens, auf Grund ihres Dekors (Wasser- und Architektur-Landschaften) einer nicht-freiburgischen Hafnerei zu, was nun auch von der chemischen Analyse unterstützt wird, da ihr darstellender Punkt in den meisten binären Diagrammen (Abb. 10) am Rande der freiburgischen Punktwolke, und für MgO, K_2O und Rb sogar ausserhalb, zu liegen kommt. Welche schweizerische (bernische ?) Werkstatt in Frage kommt, kann zur Zeit nicht abgeschätzt werden, da Vergleichsanalysen fehlen.

Die analysierten Ofenkacheln unterscheiden sich im Übrigen chemisch deutlich vom CaO-reichen (>15 Gew. % CaO) freiburgischen Fayence-Geschirr der Manufaktur zum *Wilden Mann* (BLANC 2007a, b).

9. Schluss

Die naturwissenschaftliche Analyse von vier Kacheln eines bisher unbekannten Kachelofens zeigt: (1) dass die Kacheln keine chemisch einheitliche Gruppe bilden. Drei passen gut zu den bisher untersuchten freiburgischen Ofenkacheln. Eine gebauchte Füllkachel mit Wasser- und architektonischen Landschaften differiert nicht nur stilistisch, sondern auch chemisch von der freiburgischen Produktion. Der Kachelofen besteht daher zwar mehrheitlich aus Freiburger Ofenkacheln, doch stammen die untersten gebauchten Füllkacheln aus einer unbekannten, nicht-freiburgischen Hafnerei; (2) dass die Weissglasur, mit einer Ausnahme, der freiburgischen Tradition entspricht; (3) dass die Scharffeuerfarben (Zusammenfassung in Tab. 5) nur bedingt mit den publizierten Rezepturen schweizerischer oder ausländischer Manufakturen übereinstimmen.

Dank

Wir danken folgenden Personen: NICOLE BRUEGGER für die redaktionelle Durchsicht des Manuskriptes, PATRICK DIETSCHE für die Herstellung der Dünnschliffe, der REM-Präparate und der XRF-Pillen, WALTER HIGY und THOMAS BRUNNER für die Probennahme und die Diskussionen, BRUNO KILCHÖR für die Hilfestellung bei der Bestimmung der Musikinstrumente, CHRISTOPH NEURURER für die Ratschläge bei den REM-Messungen und MARIE-THÉRÈSE TORCHE für den stilkritischen Hinweis auf die Fremdnatur der mit Wasser- und architektonischen Landschaften dekorierten Kacheln sowie für die Bestätigung der Datierung. Ein grosser Dank sei auch dem Besitzer des prächtigen Kachelofens für die Ermöglichung voliegender Untersuchung ausgesprochen.

Bibliographie

ANONYMUS, (1762): Fayancerie, contenant douze planches In: Briasson, A.-C., David, M.-A., Le Breton, A. F. & Durand, L. (Hsg.) Recueil de Planches, Sur Les Sciences, Les Arts Libéraux, Et Les Arts Mécaniques, Avec Leur Explication. Vol 1 (?), Paris, (1762) (?). Faksimile der Tafeln mit Begleittext, Inter-livres, Paris, 2002.

ANONYMUS, (1774): Proefkundige Verhandeling van Wit en Gecouleurd Platiel Verglas en Schilderwerk: Benevens en duidelyke Ouderrichtig van et Glas-Shilderen: Aeugetekend door en liefhebber der Wetenschappen; en uit deszelfs Schriften by een verzamel, in t'Licht gegeven door A. F. Van Drecht, Gravenhaage.

ANONYMUS, (1783): Fayencerie (Art de la). In: Charles-Joseph Panckoucke und Clément Plomteux (Hg.), Encyclopédie méthodique. Arts et Métiers Mécaniques, Dédiés Et Présentés à Monsieur Le Noir, Conseiller D'Etat, Lieutenant Général De Police, &, tome deuxième. Paris und Liège, 506-528.

ANONYMUS, (1793): Völlig entdecktes Geheimnis der Kunst Fayence, englisches Steingut und ächtes Porcellain zu verfertigen; nebst einer Anweisung der dazu nöthigen Formen. Leipzig, bei Christian Gottlob Hilscher.

ANTONELLI, F., ERMETI, A. L., LAZZARINI, L., VERITA, M. & RAFFAELLI, G. (2014): An archaeometric contribution to the characterization of Renaissance maiolica from Urbino and a comparison with coeval maiolica form Pesaro (The Marches, Central Italy). Archaeometry, 56, 5, 784-804.

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.

BARILARO, D., CRUPI, V., INTERDONATO, S., MAJOLINO, D., VENUTI, V., BARONE, G., LA RUSSA, M. F. & BARDELLI, F. (2008): Characterization of blue decorated Renaissance pottery fragments from Caltagirone (Sicily, Italy). Applied Physics A 92, 91-96.

BEN AMARA, A. (2002): Céramiques glaçurées de l'espace méditerranéen (IXe-XVIIe siècles ap. J.-Chr.): matériaux, techniques et altération. Thèse non publiée, Université de Bordeaux 3.

BEN AMARA, A. & SCHVOERER, M. (2006): Interaction between lead glazes and bodies: research on the mode of application of the glazing mixtures. In: PEREZ-ARANTEGUI, J. (ed.) 34th International Symposium on Archaeometry, 3-7 May 2004, Zaragoza. Vol. 2.621, Institución «Fernando el Católico». Zaragoza, 399-404.

BERTI, F. (ed.) (2003): Dionigi Marmi, Segreti di Fornace. Aedo Editore, Montelupo Fiorentino.

BIROSCA, S., DINGLEY, D. & HIGGINSON, R. L. (2004): Microstructural and microtextural characterization of oxide on steel using electron backscatter diffraction. Journal of Microscopy, 213, 3, 235-240.

BIROSCA, S., WEST, G. D. & HIGGINSON, R. L. (2005): Microstructural investigation of the oxide scale on low carbon steel. Metal 2005, 1-8.

BLANC, C. (2007a): Etude archéométrique de la faïencerie du Sauvage, Fribourg (1758-1810). Thèse non publiée, Département des Géosciences, Faculté des Sciences, Université de Fribourg.

BLANC, C. (2007b): Etude archéométrique. In: MAGGETTI, M. (dir.) La faïence de Fribourg (1753-1844). Faton, Dijon, 82-125.

BOSC D'ANTIC, P. (1780): Observations sur l'Art de la Faiencerie, Œuvres de M. Bosc d'Antic, Docteur en médecine... Contenant plusieurs Mémoires sur l'art de la Verrerie, sur la Faïencerie, la Poterie, l'art des Forges, la Minéralogie, l'Electricité, & sur la Médecine. Tome Premier, Paris, 258-283.

BOSCHETTI-MARADI, A. (2006): Gefässkeramik und Hafnerei in der Frühen Neuzeit im Kanton Bern. Schriften des Bernischen Historischen Museums, 8. Bernisches Historisches Museum, Bern.

BOURGAREL, G. (2003): Gruyères/Bourg 30. Une rescapée de l'exploitation touristique. Cahiers d'Archéologie Fribourgeoise 5, 192-215.

BOURGAREL, G. (2004): Pont-en-Ogoz: bourg ou ville médiévale? Cahiers d'Archéologie Fribourgeoise 6, 41-64.

BOURGAREL, G. (2007): La Grand-Rue 10: précieux témoin de l'histoire d'une ville! Cahiers d'Archéologie Fribourgeoise/Freiburger Hefte für Archäologie, 9, 36-117.

BOURGAREL, G. (2009a): Bulle/Poterne, Les productions de l'atelier de la Poterne à Bulle. In BUGNON D. et al. (réd.), Découvertes archéologiques en Gruyère. Quarante mille ans sous la terre. Publication accompagnant l'exposition des musées de Bulle et de Charmey, Fribourg, 100-101, 114-115.

BOURGAREL, G. (2009b): La céramique de poêle fribourgeoise révélée par les fouilles archéologiques. In: RICHARD, A. & SCHWIEN, J.-J. (dir) Archéologie du poêle en céramique du haut Moyen Age à l'époque moderne (technologie, décors, aspects culturels). Revue archéologique de l'Est, Supplément 15, 51-57.

BOURGAREL, G. (2011): Céramique en milieu urbain dans le canton de Fribourg : 1150-1350. In: NIFFELER U. (réd.) Siedlungsbefunde und Fundkomplexe der Zeit zwischen 800 und 1350 – habitat et mobilier archéologiques de la période entre 800 et 1350. Akten des Kolloquiums zur

Mittelalterarchäologie in der Schweiz – Actes du Colloque « Archéologie du moyen Age en Suisse, Frauenfeld, 28-29.10.2010, Bâle, 427-447.

BOURGAREL, G. (2013a): Les premiers témoignages de productions stannifères en Suisse et dans le canton de Fribourg (XVe-XVIIe siècles). In: MAGGETTI, M., MORIN, G. & RECH, G. (éds.) Faïences et faïenceries de l'arc jurassien et ses marges, procédés techniques et décors, l'apport des sources et de l'archéologie. Actes de la deuxième table ronde Franco-Suisse, 24-25 octobre 2009, Vesoul. Conseil général de la Haute-Saône et Archives départementales de la Haute-Saône, Vesoul, 59-89.

BOURGAREL, G., avec coll. HEINZELMANN, D. (2013b): Cugy, un château à l'écart des routes. Cahiers d'Archéologie Fribourgeoise/Freiburger Hefte für Archäologie 15, 4-41.

BOUQUILLON, A. (2000): Observations sur la technique et la composition des glaçures de quelques carreaux de pavements Renaissance provenant de Brou, Longecourt-en-Plaine, Thouars, Langres, Polisy et Rouen. In: ROSEN, J. (éd.) Images du pouvoir. Pavements de faïence en France du XIIIe au XVIIIe siècle. Musée de Brou et Réunion des Musées Nationaux, Brou et Paris, 185-187.

BOYER, M. (1827): Manuel du porcelainier, du faïencier et du potier de terre; suivi de l'art de fabriquer les terres anglaises et de pipe, ainsi que les poêles, les pipes, les carreaux, les briques et les tuiles. 2 volumes, Roret, Paris. II, 83-128.

CAPELLI, C. & RICCARDI, M. P. (2002): Il contributo delle analisi petrografiche allo studio dei rivestimenti di ceramiche in blu: alcuni esempi. Atti XXXV convegno internazionale della ceramica. Ceramica in blu, diffusione e utilizzazion del blu nella ceramica. Savona, 31 maggio – 1 giguno. Centro Ligure per la storia della ceramica, Albisola, 19-28.

CHIARANTINI, L., GALLO, F., RIMONDI, V., BENVENUTI, M., COSTAGLIOLA, P. & DINI, A. (2015): Early Renaissance production recipes for Naples Yellow pigment: a mineralogical and lead isotope study of Italian majolica from Montelupo (Florence). Archaeometry, 57, 5, 879-896.

COLOMBAN, P. (2013): Rocks as blue, green and black pigments/dyes of glazed pottery and enamelled glass artefacts – A review. European Journal of Mineralogy, 25, 863-879.

DAYTON, J., BOWLES, J. & SHEPPERD, C. (1979): « Egyptian Blue » or « kyanos » and the problem of cobalt. In : Dayton, J. & Dayton, A. (Hsg) Minerals, Metals, Glazing & Man or Who was Sesostris I ? Harrap, London, Appendix I, 451-462.

DE LA HUBAUDIÈRE, C., & SOUDÉE LACOMBE, CH. (2007): "L'art de la fayence" des Caussy, faïenciers à Rouen et Quimper au XVIIIe siècle. Editions Lilou, Quimper.

DELL'AQUILA, C., LAVIANO, R. & VURRO, F. (2006): Chemical and mineralogical investigations of majolica's (16th-19th centuries) from Laterza, southern Italy. In: MAGGETTI, M. & MESSIGA, B. (eds.), Geomaterials in Cultural Heritage, Geological Society, London, Special Publication 257, 151-162.

DIDEROT, D. (1756): Fayence. In: DIDEROT, D. & LE ROND D'ALEMBERT, J.B. (Hg.), Encyclopédie Ou Dictionnaire Raisonné Des Sciences, Des Arts Et Des Métiers, Par Une Société De Gens De Lettres, Briasson, Paris, vol. 6 (Et-Fn), (1756), S. 454-460.

DUNGWORTH, D. & WILKES, R. (2007): An Investigation of Hammerscale. Technology Report. English Heritage Research Department Report Series no. 26.

EMONS, H.-H. & EMONS, M. (1999): „Cobalt-Blaufarben". Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin, 33, 111-135.

EMONS, M. & EMONS, H.-H. (2000): „Blaufarben – Blåfarve" ein historisches Beispiel deutsch-norwegischer Zusammenarbeit. Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab Skrifter2, 3-32.

ENDRES, W. (1995): Fayence – Herstellung und Technologie. In: BAYER, H. W. (Hg.), Muffelbrand und scharfes Feuer, 250 Jahre Künersberger Fayencen. Verlag Anton H. Konrad, Weissenhorn, 18-26.

FELCHLIN, M. (1971): Das Arkanum der Matzendorfer Keramiken. Jahrbuch für solothurnische Geschichte, 44, 8-55.

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.

FRÜH, M. (2014): Biblische Bilder an Schweizerischen Kachelöfen. Eine keramische Bilderbibel. – Keramikfreunde der Schweiz, Mitteilungsblatt 128, 3-159.

GRATUZE, B., SOULIER, I., BLET, M. & VALLAURI, L. (1996): De l'origine du cobalt: du verre à la céramique. Revue d'archéométrie, 20, 77-94.

HALLE, J. S. (1764): Johann Samuel Hallens, ersten Professors der Historie bei dem königl. Preussischen Kadettenchore in Berlin, Werkstäte der heutigen Künste oder die neue Kunsthistorie. Dritter Band. Johann Wendelin Halle und Johann Samuel Halle, Brandenburg u. Leipzig.

HALLE, J. S. (1793): Praktische Kenntnisse zur Verfertigung des Englischen Steinguts, der Fayence und des ächten Porzeläns, so wie der Formen, Gipsabgüsse und des Glassporzeläns. W. Oehmigke, Berlin.

HARTWIG, J. (2001): De la fabrication et de l'utilisation du safre ou zaffera (cobalt) et du smalte pour les verriers du 16e au 18e siècle. Verre, 7, 40-48.

HEIMANN, R. B. & MAGGETTI, M. (2014): Ancient and Historical Ceramics. Materials, Technology, Art, and Culinary Traditions. Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart.

HIGGOTT, S., SANI, E. P., COSENTINO, L., BRUNETTI, B. G., MILIANI, C., CARTECHINI, L., PRESCIUTTI, F. & SGAMELLOTTI, A. (2007): A scientific and technological approach to the study of Xanto's maiolica at the Wallace collection. Faenza, XCIII, IV-VI, 325-343.

HIGY, W. (2003): Öfen. Merkblätter des Bundesamtes für Bevölkerungsschutz, Kulturgüterschutz. 4 S.

HORSCHIK, J. (1979): Beiträge zur Geschichte der Kobaltfarbe und ihrer Verwendung in der Keramik. Keramos, 85, 119-142.

JANKE, D.-M. (1989): Technik und Herkunft mittelalterlicher Ofenkacheln aus der Nordwestschweiz. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Mineralogisches Institut der Universität, Freiburg, Schweiz.

JANKE, D.-M., GALETTI, G. & STERN, W. (1991): Mittelalterliche Ofenkacheln – chemische und mineralogische Untersuchungen. In: TAUBER, J. (Hsg.) Methoden und Perspektiven der Archäologie des Mittelalters. Archäologie und Museum, 20, 177-185.

JORDAN, M.-H. (2000): Le décor et l'iconographie des poêles du Grand Conseil. - Patrimoine Fribourgeois/Freiburger Kulturgüter, 12, 29-38.

IORDANOVA, I., SURTCHEV, M., FORCEY, K. S. & KRASTEV, V. (2000): High-temperature surface oxidation of low-carbon simming steel. Surface and Interface Analysis, 30, 158-160.

JUNG, J. H. (1785): Versuch eines Lehrbuchs der Fabrikwissenschaft zum Gebrauch Akademischer Vorlesungen. Grattenauerische Buchhandlung, Nürnberg.

KINGERY, W. D. & ARONSON, M. (1990): The glazes of Luca della Robbia, Faenza, 5, 221-225.

KRÜNITZ, J. G. (1777): *Fayance,* In: KRÜNITZ, J. G. (Hsg.) Oeconomische Encyclopädie, oder allgemeines System der Staats-Stadt-Haus- u. Landwirthschaft, in alphabetischer Ordnung. Zwölfter Theil von Fa bis Fet, Joachim Pauli, Berlin, 303-331.

KUNCKEL, J. (1679): Ars Vitraria Experimentalis, oder Vollkommene Glasmacher-Kunst. Franckfurt und Leipzig.

LAMBOOY, S. M. R. (2013): Een glaze dat 'Wit, Zuiver en Glinstrende' is. De bereiding en samenstelling van tinglazuur in de Noordelijke Nederlanden. A glaze that is 'White, Pure and Glistening'. The preparation and ocmpositionof tin glazes in the Northern Netherlands. In: Delfts Wit, Het is niet alles blauw dat in Delft blinkt. White Delft. Not just blue. Geemntemuseum Den Haag, Waanders Uitgevers Zwolle, 125-146.

L'HÔTE, J. M., ROSEN, J., & SFEIR-FAKHRI, L. (2007): Les trois livres de l'art du potier. Revue de la céramique et du verre, Vendin-le-Vieil.

LIGHTBOWN, R., & CAIGER-SMITH, A., (1980): The Three Books of the Potter's Art. Dover, London. Ausgabe 2007, Revue de la céramique et du verre, Vendin-le-Vieil.

MAGGETTI, M. (1989): Porosität, Magerungsbestandteile und Gefüge. In: SCHNEIDER, G. (Red.): Naturwissenschaftliche Kriterien und Verfahren zur Beschreibung von Keramik. Acta Praehistorica et Archaeologica, 21, 24-26.

MAGGETTI, M. (1994): Mineralogical and Petrographical Methods for the study of ancient pottery. - In: BURRAGATO, F., GRUBESSI, O., LAZZARINI, L. (Eds): 1st European workshop on archaeological ceramics, Università degli studi La Sapienza, Roma, 23-35.

MAGGETTI, M. (2007a, dir.): La faïence de Fribourg (1753-1844). Faton, Dijon.

MAGGETTI, M. (2007b): Technique de la faïence française (Fin XVIIIe/Début XIXe siècle). - In: MAGGETTI, M. (dir.) La faïence de Fribourg. Faton, Dijon, 14-31.

MAGGETTI, M. (2008): Naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Keramik. - In: Hauptmann, A. & Pingel, V. (Hrsg), Archäometrie: Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie, Schweizerbart, Stuttgart, 91-109.

MAGGETTI, M. (2009): Neolithic pottery from Switzerland: raw materials and manufacturing processes. - In: SHORTLAND, A. J., FREESTONE, I. C. & REHREN, TH. (eds.): From Mine to Microscope, Advances in the Study of Ancient Technology. Oxbow Books, 29-42.

MAGGETTI, M. (2012a): Technology and Provenancing of French faience. - In: HERRERO, J.M. & VENDRELL, M. (Eds.), Seminarios de la Sociedad Espanola de Mineralogia, 09, 41-64.

MAGGETTI, M. (2012b): Apport de l'archéométrie à l'identification des „Terres Blanches". Mitteilungsblatt der Keramikfreunde der Schweiz, 126, 78-90.

MAGGETTI, M. (2013a): La tuilerie-faïencerie de Granges-le-Bourg: analyses archéométriques de la céramique. - In: MAGGETTI, M., MORIN, D. & RECH, G. (eds.): Deuxième Table Ronde Franco-Suisse: Faïences et faïenceries de l'arc jurassien et ses marges. Procédés techniques et décors. L'apport des sources et de l'archéologie. Actes du colloque Vesoul 24-25.10.2009. Conseil général de la Haute-Saône, 33-57.

MAGGETTI, M. (2013b): 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. (2015a): Europäische Fayencetechnik im 18. Jahrhundert. - In: Stasch, G., Made in FD, Spitzentechnologie aus der Fuldaer Fayence-Manufaktur (1741-1760). Ausstellungs-Katalog 13. März – 31. Mai 2015, Vonderaumuseum Fulda, 26-39.

MAGGETTI, M. (2015b): 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. (2016a): Technologische Analyse zweier Steckborner Ofenkacheln von ca. 1740. Bulletin der Keramik-Freunde der Schweiz, 88, 13-24.

MAGGETTI, M. (2016b): Technologische Analyse der Scharffeuerfarben dreier Kachelöfen von der Reichengasse 59 in Freiburg/Schweiz. Bull. Soc. Frib. Sc. Nat., 105, im Druck (dieses Heft).

MAGGETTI, M. & GALETTI, G. (2000): Naturwissenschaftliche Analyse der Fayence von Matzendorf. In: 200 Jahre keramische Industrie in Matzendorf und Aedermannsdorf 1798-1998. Matzendorf. Verein "Freunde der Matzendorfer Keramik", 100-183.

MAGGETTI, M. & D'ALBIS, A. (2017): Phase and compositional analysis of a Sèvres soft paste porcelain plate from 1781. European Journal of Mineralogy, im Druck.

MAGGETTI, M., WESTLEY, H. & OLIN, J. (1984): Provenance and Technical Studies of Mexican Majolica Using Elemental and Phase Analysis. In: J. B. Lambert (ed): ACS Advances in Chemistry Series, No. 205, Archaeological Chemistry III, American Chemical Society, 1984, 151-191.

MAGGETTI, M., MORIN, D. & SERNEELS, V. (2009a): High-Mg faiences from Granges-le-Bourg (Haute Saône, France). In: BIRO, K. T., SZILAGYI, V., KREITER, A. (Hsg) Proceedings of the conference EMAC'07, 9th European Meeting on Ancient Ceramics, 24-27 October 2007, Budapest, Vessels: Inside and outside, 207-216.

MAGGETTI, M., NEURURER, CH., & ROSEN, J. (2009b): Antimonate opaque glaze colours from the faience manufacture of Le Bois d'Epense (19th century, Northeastern France). Archaeometry, 51, 5, 791-807.

MAGGETTI, M., ROSEN, J. & NEURURER, C. (2009c): *Grand feu* colours used in the faience manufacture Le Bois d'Épense/Les Islettes (North-Eastern France, 18/19th centuries). Proceedings ISA 2006, 36th Int. Symposium on Archaeometry, Moreau J.F., Auger, R., Chabot, J. and Herzog, A. (eds), Quebec, 307-316.

MAGGETTI, M., ROSEN, J. & SERNEELS, V. (2011): White Earthenware from Lorraine (1755-c.1820): Provenance and Technique. Archaeometry, 53,4,765-790.

MAGGETTI, M., GALETTI, G. & TORCHE-JULMY, M.-TH. (2014): Analyses scientifiques de quelques catelles de poêles fribourgeois du XVIIIe s. Bull. Soc. Frib. Sc. Nat., 103, 59-82.

MAGGETTI, M., SERNEELS, V., & STASCH, G. (2015a): Composition and technology of 18th century high magnesia faïences from Fulda. Journal of Archaeological Science: Reports, 2, 40-50.

MAGGETTI, M., BOURGAREL, G., SERNEELS, V. & KOZLOWSKI, G. (2015b): Les catelles de trois poêles du XVIIIe siècle de la maison Grand-Rue 59 à Fribourg. Bull. Soc. Frib. Sc. Nat., 104, 74-113.

MASON, R. B. & TITE, M. S. (1997): The beginnings of tin-opacification of pottery glazes. Archaeometry, 39, 41-58.

MATTHES, W. E. (1990): Keramische Glasuren. Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendung. August Augsburg, 2. Auflage.

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.

MATTER, A. (2012): Die archäologische Untersuchung in der ehemaligen Porzellanmanufaktur Kilchberg-Schooren, Keramikproduktion am linken Zürichseeufer 1763-1906. Monographien der Kantonsarchäologie Zürich, 43, Baudirektion, Zürich.

MEUCCI, C. & CARRATONI, L. (2016): Identification of the majolica polychromatic decoration by IRFC methodology. Journal of Archaeological Science: Reports, 8, 224-234.

MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADÓ, N. & VENDRELL-SAZ, M. (2001): Interactions between clay bodies and lead glazes. Journal of the American Ceramic Society, 84, 5, 1120-28.

MORETTI, C., & HREGLICH, S. (1984a): Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le « anime ». 1a parte: indagini su ricettari del '700 ed '800. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 1, 17-22.

MORETTI, C. & HREGLICH, S. (1984b): Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le « anime ». 2a parte : verifiche spreimentali. Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro, 2, 83-87.

MORETTI, C. & HREGLICH, S. (1984c): Opacification and colouring of glass by the use of « anime ». Glass Technology, 25, 277-82.

MÜHLETHALER, B. & THISSEN, J. (1969): Smalt. Studies in Conservation, 14, 47-61.

NOLL, W. (1991): Alte Keramiken und ihre Pigmente. Studien zu Material und Technologie. E. Schweizerbart, Stuttgart.

NOLL, W. & HEIMANN, R. B. (2016): Ancient Old World Pottery. Materials, Technology, and Decoration. Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart.

PAAPE, G. (1794): De Plateelbakker of Delftsch Aardewerkmaaker. In: Volledige Beschijwing van alle Konsten, Ambachten, Handwerken, Fabrieken, Trafieken, Derzelver Werkhuizen, Gereedschappen, enz. Ten deel overgenomen uit beroemdste Buitenlandsche Werken; En vermeerderd met de Theorie en Praktijk der beste Inlandsche Konstenaaren en Handwerkslieden. A. Blussé en Zoon, Dordrecht.

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.

PAPPALARDO, G., COSTA, E., MARCHETTA, C., PAPPALARDO, L., ROMANO, F.P., ZUCCHIATTI, A., PRATI, P., MANDO, P.A., MIGLIORI, A., PALOMBO, L., VACCARI, M.G. (2004): Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems. Journal of Cultural Heritage, 5, 183-188.

PÉREZ-ARANTEGUI, J. (1997): Les glaçures et les premiers émaux sur la céramique islamique en al-Andalus (Espagne). TECHNE no 6, 21-24.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., RESANO, M., GARCIA-RUIZ, E., VANHAECKE, F., ROLDAN, C., FERRERO, J. & COLL, J. (2008): Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry. Talanta 74, 1271-1280.

PICCOLPASSO, C., Li tre libri dell'arte del vasaio nei quai si tratta non solo la practica, ma brevemente tutti gli secreti di essa cosa che persino al dè d'oggi è stata sempre tenuta ascosta, ref. MSL/1861/7446, National Art Library, Victoria and Albert Museum.

PORTER, Y. (1997): Origines et diffusion du cobalt utilisé en céramique à l'époque médiévale. Etude préliminaire. La céramique médiévale en Méditerranée, Actes du 6e congrès, Aix-en-Provence (13-18 novembre 1995), 505-512.

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.

RACKHAM, P. & VAN DE PUT, A. (1934): C. Piccolpasso, Potters Art. Victoria and Albert Museum, London.

ROLDÁN, C., COLL, J., & FERRERO, J. (2006): EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times. Journal of Cultural Heritage, 7, 134-138.

ROSEN, J. (1995): La faïence en France du XIVè au XIXè siècle, Histoire et Technique. Editions errance, Paris.

ROSEN, J. (2009): La faïence de Nevers 1585-1900, Tome 1, Histoire et techniques. Faton, Dijon.

ROTH, E. (1999): Ein bernischer Fayence-Kachelofen aus dem Jahr 1518. Kunst und Architektur in der Schweiz 50/2, Bern, 22-32.

ROTH HEEGE, E. (2012): Ofenkeramik und Kacheln. Typologie, Terminologie und Rekonstruktion im deutschsprachigen Raum (CH, D, A, FL) mit einem Glossar in sechzehn Sprachen. Schweizer Beiträge zur Kulturgeschichte und Archäologie des Mittelalters, 39. Walter, Olten u. Freiburg i. Br..

ROTH HEEGE, E. & THIERRIN-MICHAEL, G. (2016): Archäometrische Untersuchung. In: ROTH HEEGE, E. & THIERRIN-MICHAEL, G., Oberaltstadt ¾. Eine Töpferei des 16. Jahrhunderts und die Geschichte der Häuser. Archäologie der Stadt Zug, Band 2, 13-153.

SCHEIDIGER, H. (1998): REM Untersuchungen. Schlussbericht. Unpubliziertes Manuskript. Siehe die Besprechung in ROTH (1999).

STAEHELIN, W. A. (1970): Keramische Forschungen aus bernischen Archiven: Die Öfen der Manufaktur Frisching. Mitteilungsblatt der Keramik-Freunde der Schweiz, 81, 3-35.

STEGE, H. (2004): Out of the Blue? Consicerations on the early use of smalt as blue pigment in European easel painting. Zeitschrift für Kunstechnologie und Konservierung, 18, 1, 121-142.

STRUB, M. (1964): Les Monuments d'Art et d'Histoire du Canton de Fribourg. Tome I, La Ville de Fribourg. - Société d' Histoire de l'Art en Suisse (éd): Les Monuments d'Art et d'Histoire de la Suisse, Birkhäuser, Bâle.

TAYLOR, J. R. (1977): The origin and use of cobalt compounds as blue pigments. Science and archaeology 19, 3-15.

THIERRIN-MICHAEL, G. (2003): Contribution des analyses chimiques, pétrographiques et minéralogiques. Dans: BABEY, U., avec la contribution de THIERRIN-MICHAEL, G. (2003), Produits céramiques modernes. Ensemble de Porrentruy, Grand'Fin. Office de la culture, société jurassienne d'Emulation, Porrentruy, 121-137.

THIERRIN-MICHAEL, G. (2011): Die archäometrische Untersuchung. In: ROTH HEEGE, E. & THIERRIN-MICHAEL, G. (2011) Frühneuzeitliche Hafnerei in Zug (Schweiz). Archäologische und archäometrische Untersuchungen. Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich 27, 59-64.

TITE, M. S. (2009): The production technology of Italian maiolica: a reassessment. Journal of Archaeological Science, 36, 2065-2080.

TORCHE-JULMY, M.-TH. (1972/73): Ein bedeutender Kachelofen des Johann-Baptist Nuoffer in Freiburg. Freiburger Geschichtsblätter, 58, 74-77.

TORCHE-JULMY, M.-TH. (1979a): Poêles fribourgeois en céramique. Fragnière SA, Fribourg.

TORCHE-JULMY, M.-TH. (1979b): Les poêles en céramique. Trésors de l'artisanat en Suisse romande, Edita, Lausanne, 145-157.

TORCHE-JULMY, M.-TH. (2000): Les poêles, objets utilitaires ou symbole de pouvoir. Patrimoine Fribourgeois/Freiubrger Kulturgüter, 12, 26-28.

TORCHE-JULMY, M.-TH. (2009a): Nuoffer.- Historisches Lexikon der Schweiz. URL: http://www.hls-dhs-dss.ch/textes/d/D28726.php

TORCHE-JULMY, M.-TH. (2009b): La production de céramique de poêle à Fribourg (Suisse) au XVIIIe siècle. In: RICHARD, A. & SCHWIEN, J.-J. (dir) Archéologie du poêle en céramique du haut Moyen Age à l'époque moderne (technologie, décors, aspects culturels). Revue archéologique de l'Est, Supplément 15, 127-134.

Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A. & Mellini, M. (2003): Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. Journal of Cultural Heritage, 4, 199-210.

VON DER CRONE, M. & MAGGETTI, M. (2002): Experimental firing of clays using salt water. In: JEREM, E. & BIRO, K. T., Archaeometry 98, Proceedings of the 31st Symposium, Budapest, April 26 – May 3 1998, BAR International Series 1043 (I), London, 249-255.

VON JUSTI, J. H. G. (1757a): Von den besten Materien zu dem unächten Porcellan. In: Göttingische Policey-Amts Nachrichten, Nr. XXXII, 125-127.

VON JUSTI, J. H. G. (1757b): Beschluss: Von den besten Materien zu dem unächten Porcellan. In: Göttingische Policey-Amts Nachrichten, Nr. XXXIII, 129-131.

VON JUSTI, J. H. G. (1760): Johann Heinrich Gottlobs von Justi gesammlete Chymische Schriften worinnen das Wesen der Metalle und die wichtigsten chymischen Arbeiten vor dem Nahrungsstandund das Bergwesen ausfürhlich, abgehandelt werden. Erster Band. Buchhandlung der Realschule, Berlin.

VON JUSTI, J. H. G. (1761a): Vollständige Abhandlung von denen Manufacturen und Fabriken. ErsterTheil, welcher die allgemeinen Grundsätze und Betrachtungen in sich enthält. Rothensche Buchhandlung, Kopenhagen.

VON JUSTI, J. H. G. (1761b): Vollständige Abhandlung von denen Manufacturen und Fabriken. Zweyter Theil, welcher alle einzelne Manufacturen und Fabriken nach der Eintheilung ihrer Materialien abhandelt. Rothensche Buchhandlung, Kopenhagen.

VON JUSTI, J. H. G. (1771): Des Herrn Berghauptmanns von Justi gesammlete Chymische Schriften worinnen das Wesen der Metalle und die wichtigsten chymischen Arbeiten vor dem

Nahrungsstand und das Bergwesen, ausführlich abgehandelt werden. Dritter Band. Buchhandlung der Realschule, Berlin.

ZUCCHIATTI, A., BOUQUILLON, A., KATONA, I. AND D'ALESSANDRO, A. (2006): The "Della Robbia Blue": a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance. Archaeometry, 48, 1, 131-152.

Tab. 1: *Liste der untersuchten Ofenkacheln.*

An. Nr.	Typ	Analysenmethode		
		Mikroskopie	RFA	REM
FR 210	Ofenkachel mit Wasserlandschaft		x	
FR 211	Füll-Lehm		x	
FR 212	Stabkachel		x	x
FR 213	Unt. Abdeckkachel			x
FR 214	Abschlusskachel	x	x	x

Tab. 2: *Resultate der chemischen Analyse der Scherbenkörper mittels RFA. Oxyde und GV (Glühverlust) in Gew. %, Elemente in ppm.*

Oxyd/Element	Analysen-Nr.			
	FR 210	FR 211	FR 212	FR 214
SiO_2	59,81	85,98	66,32	65,41
TiO_2	0,60	0,43	0,57	0,56
Al_2O_3	13,56	8,70	12,02	12,52
Fe_2O_3	5,23	2,65	4,64	4,84
MnO	0,11	0,04	0,10	0,09
MgO	2,61	0,51	2,05	2,12
CaO	12,84	0,57	10,80	10,99
Na_2O	1,40	0,18	1,20	1,43
K_2O	2,61	1,26	2,04	2,11
P_2O_5	0,13	0,08	0,10	0,10
Summe	99,06	100,47	100,00	100,33
Ba	326	255	293	311
Cr	114	45	123	105
Cu	25	1	11	28
Nb	13	10	15	11
Ni	72	36	59	68
Pb	330	20	534	200
Rb	120	51	102	103
Sr	274	43	240	242
Y	30	45	29	29
Zn	86	57	73	78
Zr	158	116	188	180
GV	2,53	3,29	0,94	3,32

Tab. 3: *Resultate der chemischen Analysen der Scherbenkörper und der Weissglasur mittels REM-ERS. Analysierte Fläche in mm. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100 % normiert.*

An. Nr.	mm	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	K_2O	SnO_2	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	CuO	PbO	Pb/Sn
Keramischer Körper																
FR212	3x2.5	1,1	2,7	13,5	62,2		2,3		12,2	0,5	0,2		5,3			
FR213	2.2x2	0,8	1,8	11,7	66,4		2,0		11,1	0,6			5,1		0,5	
FR214	2.5x2.5	1,2	2,2	12,5	62,2		2,1		13,3	0,6			5,1		0,8	
Weissglasur																
FR212	0.2x0.1	2,7	1,1	2,6	50,4	0,3	1,9	16,0	3,1				0,6	0,1	21,2	2,4
FR213	0.8x0.2	3,2	0,8	1,8	43,2	0,6	0,8	16,4	2,0			0,2	0,8		30,1	3,4
FR214	2.5x0.5	3,2	0,9	1,9	44,8	0,5	1,0	16,1	2,0				0,5		29,1	3,3

Tab. 4a: *Resultate der chemischen Analysen der Scharffeuerfarben Blau, Gelb und Grün mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in µm bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl, analoge Messflächen) für das Mittel der Glasmatrix angegeben. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100 % normiert.*

Farbe	µm/n	Na_2O	As_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	K_2O	SnO_2	Sb_2O_3	CaO	BaO	MnO	Fe_2O_3	CoO	NiO	CuO	ZnO	PbO
Blau																			
Gesamt																			
FR 213-8	350x80	2,6	1,5		2,8	61,5	0,4	2,2	1,7		1,0	1,2	0,3	2,2	0,6	0,2			21,8
FR 214-16	500x50	2,8	1,6		2,9	58,8	0,4	2,1	2,1		1,1	0,6	0,1	1,9	0,4	0,1			25,1
Domäne 1	6	2,1	1,6		2,4	65,4	0,4	1,6	2,3		0,9	0,8	0,1	1,7	0,4	0,2			20,1
Domäne 2	6	2,6	1,5		4,5	56,3	0,5	3,2	1,8		0,9	0,9	0,2	2,3	0,5	0,2			24,6
Gelb																			
Gesamt																			
FR212-18	150x50	2,8		1,1	2,9	44,0	0,3	1,9	10,5	3,2	4,5		0,2	1,4			0,2	0,2	26,8
FR214	3	2,9		0,7	2,0	32,0	0,1	1,2	6,2	10,7	4.5			1,0					38,8
Glasmatrix																			
FR214	3	2,1		0,7	3,6	45,2	0,2	1,6	0,8	3,7	3,0			1,0					38,3
Kristall																			
FR214a-10	Spot									39,0				3,2					57,8
FR214a-12	Spot									44,0				0,5					55,5
Grün																			
Dunkelgrüne Bereiche																			
FR212-27	30x30	3,0		0,8	2,4	41,0	0,2	1,9	2,2		3,3		0,4	3,6			9,3		31,9
Grüne Bereiche																			
FR212-26	200x80	3,1		0,7	2,6	43,1	0,2	2,2	8,6		2,6		0,2	2,6			7,5		26,6
FR212-28	200x180	2,8		0,9	2,4	46,3	0,2	2,0	14,8		2,8		0,1	1,1			5,5		21,2
FR212-29	200x150	2,7		0,8	2,4	48,1	0,2	2,1	15,4		2,5		0,2	1,0			4,7		19,9

Tab. 4b: *Resultate der chemischen Analysen der Scharffeuerfarben Mauve und Schwarz mittels REM-ERS. In der zweiten Kolonne sind die Dimensionen der analysierten Fläche in µm bzw. die Anzahl Punktanalysen (einzelne Zahl, analoge Messflächen) für das Mittel der Glasmatrix angegeben. Die Werte sind in Gew. % und wurden vom Messprogramm auf 100% normiert.*

Farbe	µm/n	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	K_2O	SnO_2	CaO	MnO	Fe_2O_3	CuO	ZnO	PbO
Mauve														
Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)														
FR214	6	2,5	0,4	1,9	44,3	0,4	1,5	10,9	1,8	1,4	1,7			33,2
Glasmatrix														
FR214	4	1,7	0,5	2,5	49,4	0,3	1,7	2,6	1,9	1,5	1,7			36,4
Schwarz														
Gesamt (Glasmatrix und Kristalle)														
FR212-21	200x100	4,4	1,0	2,6	43,3	0,1	2,4	9,2	4,3	1,1	11,1	0,7	0,4	19,4
FR213a-12	300x40	2,8	0,3	0,8	25,2	0,1	0,6	3,9	1,2	2,3	28,6			34,2
FR213a-16	60x30	2,3	0,4	1,3	24,5		0,5	3,6	1,2	2,5	30,0			33,7
FR214a1-10	50x50	3,0	0,3	1,4	37,2	0,6	2,0	8,4	1,4	1,6	11,5			32,6
FR214a1-17	30x20	1,5			21,4	0,5	0,7	5,0	1,1	2,5	32,4			34,9
FR214b-20	600x80	3,1	0,5	1,4	34,4		0,7	11,9	1,9	1,2	7,3			37,6
Glasmatrix														
FR212	3	4,6	0,8	2,8	49,2		3,2	21,0	4,2	1,0	10,1	0,6	0,3	21,0
FR213	3	3,3	0,5	1,9	38,4		1,2	1,1	1,8	0,5	9,4			41,8
FR214	3	2,3	0,5	1,7	38,9		1,1	1,0	1,8	1,2	8,1			43,2
Korrodierte Kristalle														
FR213-8	1	5,4	3,7	3,1	47,4		0,1	3,6	10,0	1,7	23,0			2,0
FR213-9	1	3,4	7,0	2,4	44,3			7,8	12,5	1,2	19,4			2,0
FR212-10	1	2,2	5,1	2,2	44,6				17,8	2,7	23,9			1,5
FR212-20	1	3,0	6,3	1,1	46,3	0,1	0,2	2,3	15,9	2,9	19,5	0,4	0,3	1,7
FR214-1	1										100,0			
Kristallplättchen														
FR214-2	1			1,9	3,1	0,5		2,5	0,2	3,3	65,1			23,4
FR214-5	1	0,1		1,7	3,7	0,4		3,3	0,2	2,4	63,2			25,0
FR214-6	1			1,3	2,2	0,3		4,0	0,3	2,1	63,6			26,2

Tab. 5: *Zusammenfassung der Farb- und Glasuranalysen.*

Farbe/Glasur	Aspekt	Färbung durch	Gefüge
Blau	Opak	Co^{2+} gelöst in der Glasmatrix	Smaltekörner = blaues Glas mit eingeschlossenen vielen SiO_2-Kristallen (rundliche Quarze und stengelige Cristobalite), Pb-Ca-Arsenat-Nadeln und Pb-As-Tropfen
Gelb 1 + 2	Opak	PbSb-Kristalle	Gelbe PbSb-Frittesplitter und Fremd-Cassiterite in einer farblosen Glasmatrix
Grün	Opak	Cu^{2+} gelöst in der Glasmatrix	Weissfrittesplitter (SnO_2-Weiss) in einer grünen Glasmatrix
Mauve	Opak	Mn^{2+} & Fe^{3+} gelöst in der Glasmatrix	Weissfrittesplitter (SnO_2-Weiss) in einer braunvioletten Glasmatrix
Schwarz	Opak	Mn-haltige Hammerschlag-Körner (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3) sowie Mn^{2+} & Fe^{3+} gelöst in der Glasmatrix	Hammerschlag-Körner in einer schwarzen Fe-reichen Glasmatrix
Weissglasur	Opak	Cassiterite	Weissfrittesplitter (SnO_2-Weiss) mit Quarzzuschlag