

# Aktivierungsanalytische Untersuchungen an Berner Münzen des 15. und 16. Jahrhunderts

Autor(en): **Wytttenbach, Armin**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Münzblätter = Gazette numismatique suisse = Gazzetta numismatica svizzera**

Band (Jahr): **13-17 (1963-1967)**

Heft 65

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-170794>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# AKTIVIERUNGSANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BERNER MÜNZEN DES 15. UND 16. JAHRHUNDERTS

Armin Wyttenbach

## *Einleitung*

Die Frage nach der stofflichen Zusammensetzung von Münzen kann verschiedene Ursachen haben. Kenntnis des Feingehaltes erlaubt Rückschlüsse auf die monetäre Politik, sie gestattet die Überprüfung von erhalten gebliebenen Münzvorschriften, die Bestimmung des benutzten Gewichtssystems und die Korrelation von verschiedenartigen Gewichtssystemen<sup>1</sup>. Auf der andern Seite kann die Kenntnis von kleineren Bestandteilen oder sogar von Spurenelementen Licht werfen auf den Ursprung der verwendeten Ausgangsmaterialien<sup>2</sup>, auf die technische Entwicklung von Raffinationsprozessen und auf die Echtheit von Münzen<sup>3</sup>.

Solche und ähnliche Untersuchungen waren lange Zeit nur in sehr bescheidenem Maße möglich, weil durch die Analysen die Münzen ganz oder teilweise zerstört wurden; leider sind aber Einzeluntersuchungen oft von nur geringem Aussagewert, da viele Probleme nur durch die Analyse ganzer Serien von Münzen beurteilt werden können. In jüngerer Zeit sind nun zwei Analysenverfahren bekannt geworden, welche die mehr oder weniger zerstörungsfreie Untersuchung von Münzen gestatten und die zur Untersuchung auch von größeren Münzreihen geeignet sind; es handelt sich dabei um die Röntgenfluoreszenz und um die Aktivierungsanalyse.

Die Röntgenfluoreszenz bietet den Vorteil eines geringeren Aufwandes an Apparaten. Auf der andern Seite ist sie jedoch nicht vollständig zerstörungsfrei, da sie eine mechanische oder elektrische Oberflächenpolierung der Münzen verlangt<sup>4</sup>. Der größte Nachteil der Röntgenfluoreszenz dürfte jedoch darin zu erblicken sein, daß sie nur eine Oberflächenschicht von einigen 10 Mikron Tiefe erfaßt<sup>5</sup>. Angesichts der bekannten Veränderungen der Zusammensetzung in den obersten Schichten von Münzen, welche die verschiedensten Ursachen haben können<sup>6</sup>, scheidet die Röntgenfluoreszenz für viele Untersuchungen deshalb aus.

Im Gegensatz dazu gestattet die Aktivierungsanalyse die Erfassung der Münze in ihrer Ganzheit. Die Methode ist zudem in dem Sinne zerstörungsfrei, daß die Münzen keiner Behandlung irgendwelcher Art bedürfen und durch die Analyse in ihrem Aussehen nicht verändert werden; die nach der Bestrahlung vorhandene Aktivität der Münzen klingt je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger rasch wieder ab.

Das Prinzip der Aktivierungsanalyse besteht darin, daß die chemischen Elemente, aus denen eine Münze aufgebaut ist, durch Bestrahlung mit Neutronen radioaktiv gemacht werden. Als Quelle der Neutronen diene bei diesen Untersuchungen der SAPHIR-Reaktor des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen. Die in den Münzen induzierte Aktivität wird nach der Bestrahlung gemessen.

<sup>1</sup> C. H. V. Sutherland, *Archaeometry* 4, 1961, 56.

<sup>2</sup> M. J. Aitken, V. M. Emeleus, E. T. Hall and C. M. Kraay, *Radioisotopes in the physical sciences and industry*, IAEA, Wien 1962, Bd. 2, 261.

<sup>3</sup> V. P. Guinn, in *Activation Analysis* (editors J. M. A. Lenihan and S. J. Thomson), Academic Press, London 1965.

<sup>4</sup> G. F. Carter, *Anal. Chem.* 36, 1964, 1264.

<sup>5</sup> E. T. Hall, *Archaeometry* 4, 1961, 62.

<sup>6</sup> A. Jaquerod, *Bull. Soc. Neuchâtel Sci. Nat.* 61/62, 1936/37, 133.

Da die induzierte Aktivität proportional der Menge eines bestrahlten Elementes ist, kann die Aktivität der Münze mit der Aktivität eines gleichzeitig bestrahlten Standardes verglichen werden und aus dem bekannten Gehalt des gesuchten Elementes im Standard auf den Gehalt des betreffenden Elementes in der Münze geschlossen werden. Die Unterscheidung der durch die verschiedenen Elemente einer Münze hervorgerufenen Aktivitäten erfolgt auf Grund ihrer nuklearen Merkmale (Art und Energie der Strahlung sowie Halbwertszeit).

### *Experimentelles Vorgehen*

Damit alle Proben einer Meßserie (jeweils 50 Münzen und 10 Standards) genau dem gleichen Neutronenfluß ausgesetzt waren, wurden sie in Vertiefungen festgeklemmt, die gleichmäßig auf dem Umkreis einer Plexiglasscheibe angebracht waren. Die Scheibe wurde durch einen Elektromotor mit 10 Umdrehungen pro Minute gedreht. Diese Bestrahlungseinrichtung wurde in einem wasserdichten Aluminiumtank in das Bassin des Reaktors gesenkt und zur Bestrahlung vor den Reaktorkern gefahren. Die Bestrahlung dauerte zwischen 1 und 4 Stunden bei einem Fluß von  $2 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup> sec.

Nach der Bestrahlung wurden die Aktivitäten von Kupfer (Cu), Gold (Au) und Silber (Ag) gemessen. In Tabelle 1 sind die der Messung zugrundeliegenden Größen festgehalten.

*Tabelle 1*

Gesuchtes Element	Benutzte Kernreaktion	Gemessenes Isotop	Halbwertszeit dieses Isotopes	Zur Messung benutzte Kernstrahlung	Zur Messung benutzte Apparatur	
Cu	<sup>63</sup> Cu (n,γ)	<sup>64</sup> Cu	<sup>64</sup> Cu	12,8 h	γ: 0,51 MeV 0,51 MeV	γ-γ-Koinzidenz
Au	<sup>197</sup> Au (n, γ)	<sup>198</sup> Au	<sup>198</sup> Au	2,7 d	γ: 0,41 MeV	γ-Spektrometer
Ag	<sup>109</sup> Ag (n, γ)	<sup>110m</sup> Ag	<sup>110m</sup> Ag	253 d	γ: 0,66 MeV 0,88 MeV	γ-γ-Koinzidenz

Cu wurde 24 Stunden, Au 7 Tage und Ag 20 Tage nach der Bestrahlung gemessen. Dadurch konnte erreicht werden, daß die Cu-Aktivität, die unmittelbar nach der Bestrahlung den Hauptteil der Aktivität einer Münze ausmachte, bis zur Messung der Au- und der Ag-Aktivität vollständig abgeklungen war. Die zur Messung von <sup>64</sup>Cu und <sup>110m</sup>Ag benutzte γ-γ-Koinzidenzapparatur gestattet eine sehr selektive Erfassung der betreffenden Aktivitäten, da diese Apparatur zur Registrierung eines Impulses die exakte Erfüllung der zeitlichen Korrelation zwischen zwei γ-Strahlen der richtigen Energie verlangt. Für die Messung von <sup>198</sup>Au wurde nur die Registrierung eines γ-Strahles der richtigen Energie verlangt.

### *Ermittlung der Analysenresultate*

Die in der Einleitung beschriebene Proportionalität zwischen induzierter Aktivität und Gewicht des gesuchten Elementes gilt im Falle von Münzen nur annähernd; der Grund liegt in der starken Absorption von Neutronen in den Münzen

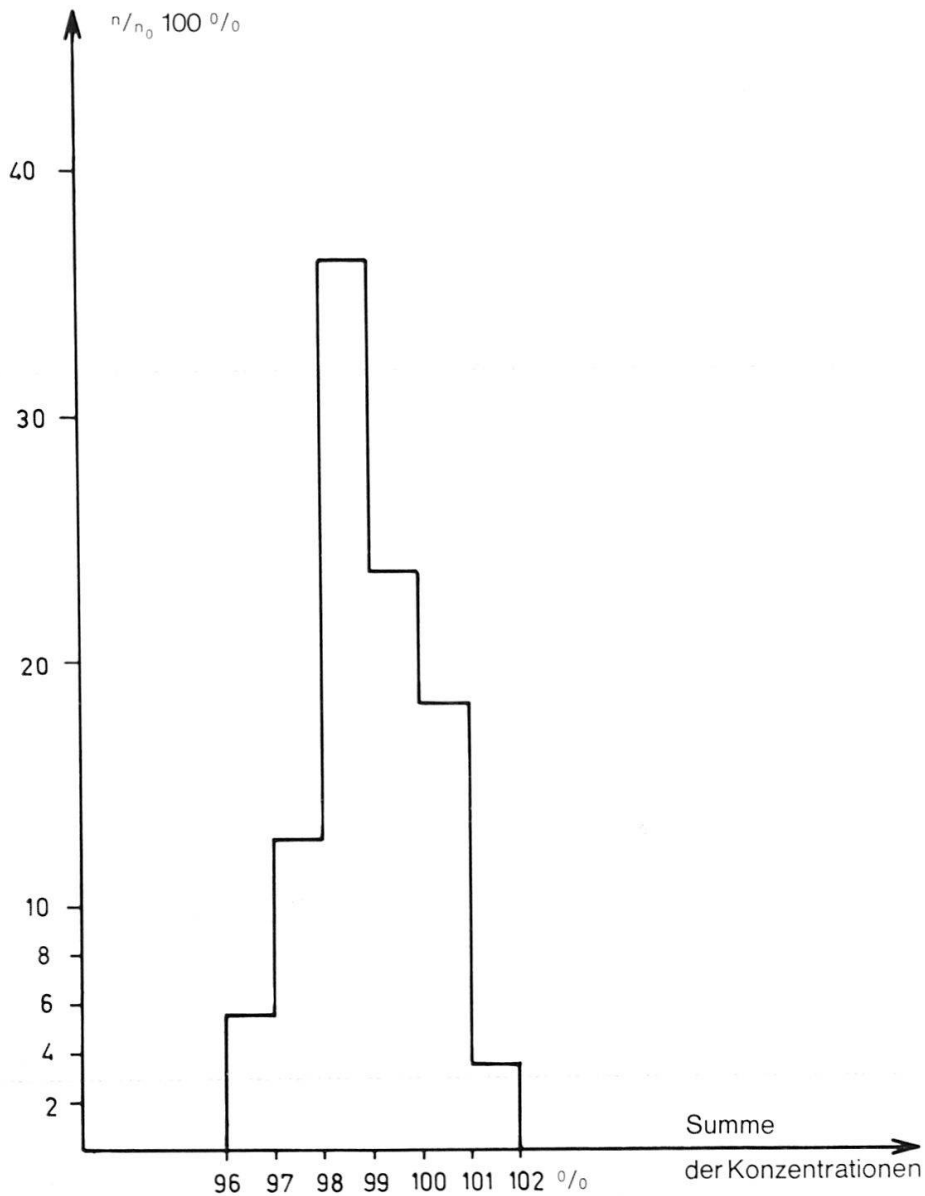


Abb. 1 Häufigkeit der Summe der Silber-, Kupfer- und Goldkonzentration bei einer Bestrahlung von 50 Münzen.  
Mittelwert:  $(99,0 \pm 1,2)$  %

(hauptsächlich im Silber). Die Meßresultate müssen deshalb mit einem Korrekturfaktor versehen werden, der die verschiedene Dicke und den verschiedenen Silbergehalt der einzelnen Münzen in Rechnung stellt<sup>7</sup>. Da dieser Korrekturfaktor 10 bis 20 % des Meßwertes beträgt, ist seine Berücksichtigung von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen der Analyse.

Die Auswertung der Meßresultate kann sich dann auf folgende Beziehung stützen:

$$\left(\frac{A \cdot f}{g}\right)_{\text{Probe}} = \left(\frac{A \cdot f}{g}\right)_{\text{Standard}} \quad (1)$$

<sup>7</sup> Die theoretische Herleitung und die experimentelle Überprüfung dieses Korrekturfaktors für den Fall der hier untersuchten Münzen wird beschrieben in A. Wytttenbach, Helvetica Chimica Acta 49, 1966, 2555.

dabei bedeutet:

$g$  das Gewicht des zu bestimmenden Elementes.

$g$  (Probe) wird gesucht,  $g$  (Standard) ist bekannt,

$f$  der Korrekturfaktor, der experimentell bestimmt werden muß,

$A$  die Aktivität des zu bestimmenden Elementes in der Probe, resp. im Standard.  
 $A$  wird gemessen.

Wenn ferner  $m$  das Gewicht der Münze ist, so ist der gesuchte Gehalt  $c$  gegeben durch

$$c = \frac{g \text{ (Probe)}}{m} \quad (2)$$

Die Kombination der Gleichungen (1) und (2) zeigt, daß der Gehalt eines Elementes in der Münze bestimmt werden kann durch die Messung des Münzgewichtes und die Messung der Aktivitäten der Münzen und eines Standardes von bekanntem Gehalt.

Die notwendigen Rechenoperationen, die von den Meßwerten zu den gesuchten Gehalten führen, wurden in diesem Falle angesichts der großen Zahl der untersuchten Münzen durch einen Computer ausgeführt.

### *Genauigkeit der Analysenresultate*

Die Genauigkeit der durch Aktivierungsanalyse gewonnenen Meßresultate konnten in einem Fall durch eine nachträgliche, konventionelle chemische Analyse überprüft werden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

	Chemische Analyse	Aktivierungsanalyse	relative Abweichung
Cu	61,3 ‰	61,6 ‰	0,5 ‰
Ag	37,7 ‰	38,3 ‰	1,6 ‰

Da die chemische Analyse natürlich die Zerstörung der Münze mit sich bringt, konnte diese direkte Überprüfung nur an einer einzigen Münze durchgeführt werden. Sämtliche Resultate wurden jedoch noch auf einem indirekten Weg geprüft, wobei folgendes Verfahren zur Anwendung kam:

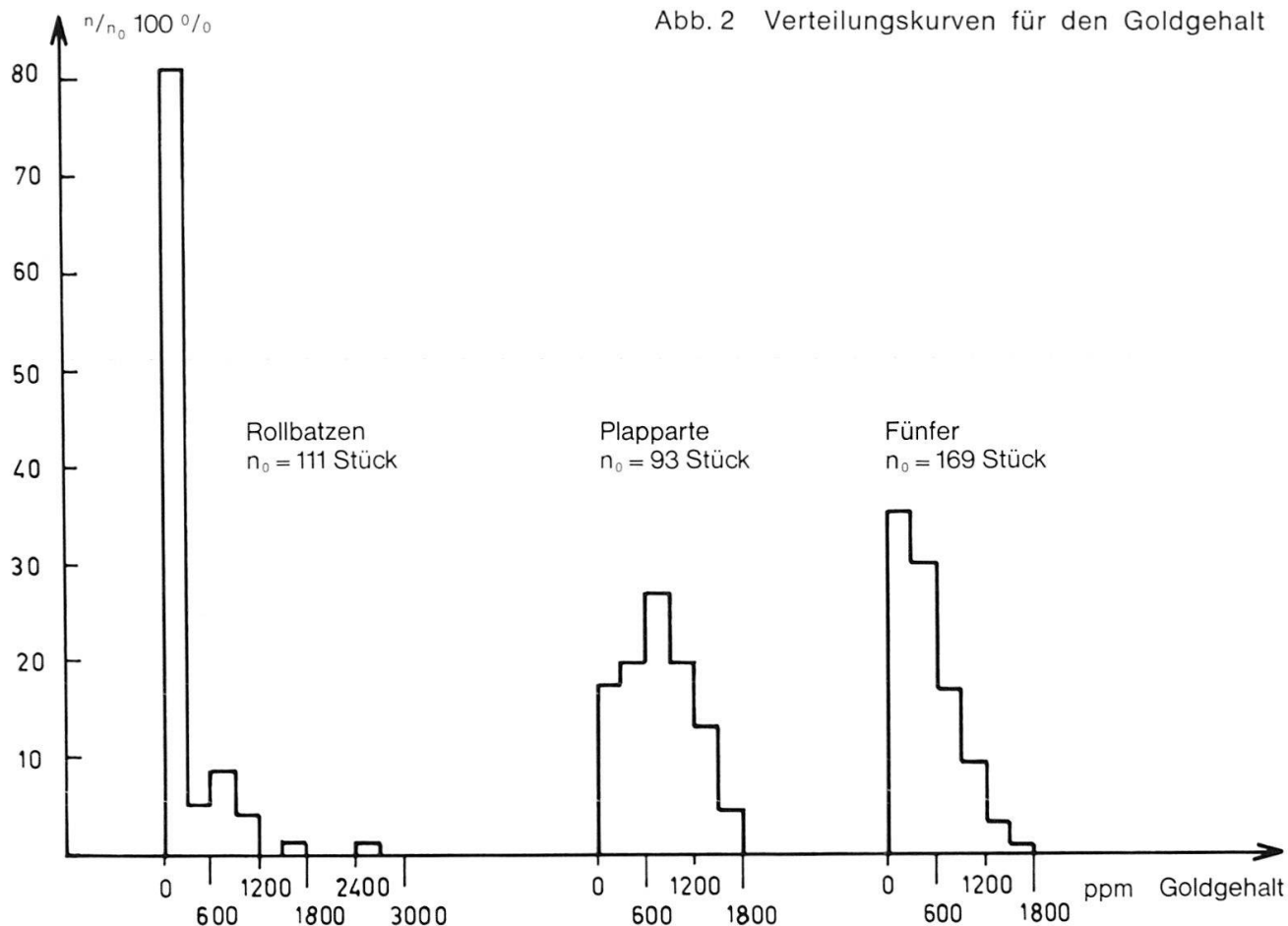
Das Rechenprogramm lieferte außer den Konzentrationen an Kupfer, Silber und Gold noch die Summe dieser drei Konzentrationen. Von dieser Summe kann nun folgendes gesagt werden:

1. Sie darf nicht größer als 100 ‰ sein. Analysen, die einen größeren Summenwert ergeben, sind mit einem Fehler behaftet.
2. Wenn außer Kupfer, Silber und Gold keine andern Elemente in nennenswerten Mengen in den Münzen vorkommen, muß der Summenwert 100 ‰ ergeben.

Die Häufigkeit dieser Summenwerte für eine Bestrahlungsserie von 50 Münzen ist in Abb. 1 dargestellt. Daraus geht folgendes hervor:

1. Der Anteil der fehlerhaften Analysen (mit einer Summe  $> 100$  ‰) ist gering; er liegt innerhalb der experimentellen Streuung unserer Resultate.

Abb. 2 Verteilungskurven für den Goldgehalt



2. Die mittlere Summe beträgt 99,0 %. Die Abweichung des Mittelwertes von 100 % ist sicher zum Teil dadurch bedingt, daß außer Kupfer, Silber und Gold noch andere Elemente in kleiner Menge in den Münzen vorhanden sind <sup>8</sup>.
3. Aus der festgestellten Streuung von  $\pm 1,2$  % um den Mittelwert läßt sich schließen, daß eine einzelne Kupfer- oder Silberbestimmung mit einem relativen Fehler von  $\pm 1,7$  % behaftet ist.

### *Diskussion der analytischen Resultate*

Unsere Untersuchungen umfaßten folgende drei Gruppen von Münzen:

1. Plapparte, geprägt in Bern zwischen 1421 und 1490. 93 Stück wurden analysiert.
2. Fünfer und Fünfer mit Wappenschild, geprägt in Bern zwischen 1466 und 1492. 169 Stück wurden analysiert.
3. Rollbatzen, geprägt in Bern zwischen 1492 und 1528. 111 Stück wurden analysiert.

Die Verteilungskurven für den Goldgehalt sind in Abb. 2 wiedergegeben. Abb. 2 ist ein Histogramm, das angibt, wieviele Münzen (in Prozent der Gesamtstückzahl,

<sup>8</sup> Durch Emissionsspektrometrie wurden in der oben erwähnten Münze außer Ag, Cu und Au noch Ni, Sn, Pb, Fe, Bi und Sb nachgewiesen; durch Aktivierungsanalyse wurden darin gefunden: Sb 920 ppm, Bi 350 ppm, As 330 ppm und Au 160 ppm.

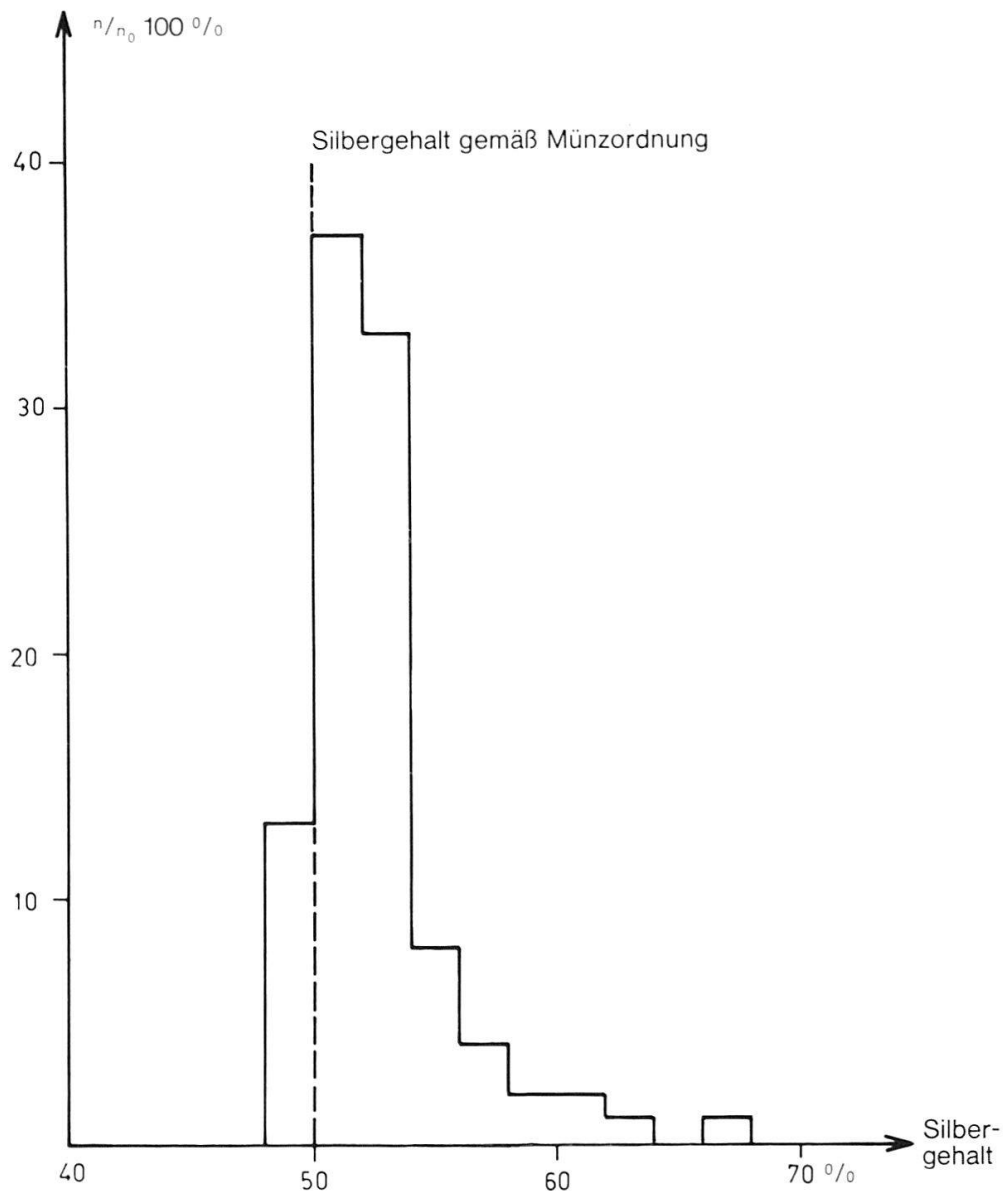


Abb. 3 Verteilungskurven für den Silbergehalt: Rollbatzen.  $n_0 = 111$  Stück

Ordinate) in eine Klasse mit bestimmtem Goldgehalt (Abszisse) fallen. Der Goldgehalt wird dabei in ppm gemessen ( $1000 \text{ ppm} = 1 \text{ ‰}$ ). Die Verteilungskurven zeigen frappante Unterschiede zwischen den drei untersuchten Münzgruppen auf. Am auffallendsten ist sicher der kleine mittlere Goldgehalt bei den Rollbatzen. Da die Rollbatzen die jüngsten der untersuchten Münzen sind, könnte dies auf eine Verbesserung der Raffinationstechnik des verwendeten Silbers hinweisen. In dieselbe Richtung scheint auch die Beobachtung zu deuten, daß bei den Rollbatzen der Antimongehalt viel kleiner ist als bei den beiden andern Münzarten (wobei allerdings nur jede zehnte Münze auf Antimon untersucht wurde).

In ähnlicher Art wie für den Goldgehalt sind auch die Verteilungskurven für den Silbergehalt gezeichnet worden. Abb. 3 zeigt den Silbergehalt für die Rollbatzen. Auffallend ist der scharfe Abfall der Kurve nach der Seite mit den kleinen Silbergehalten. Dieser Abfall fällt zusammen mit dem vorgeschriebenen Silbergehalt, wie

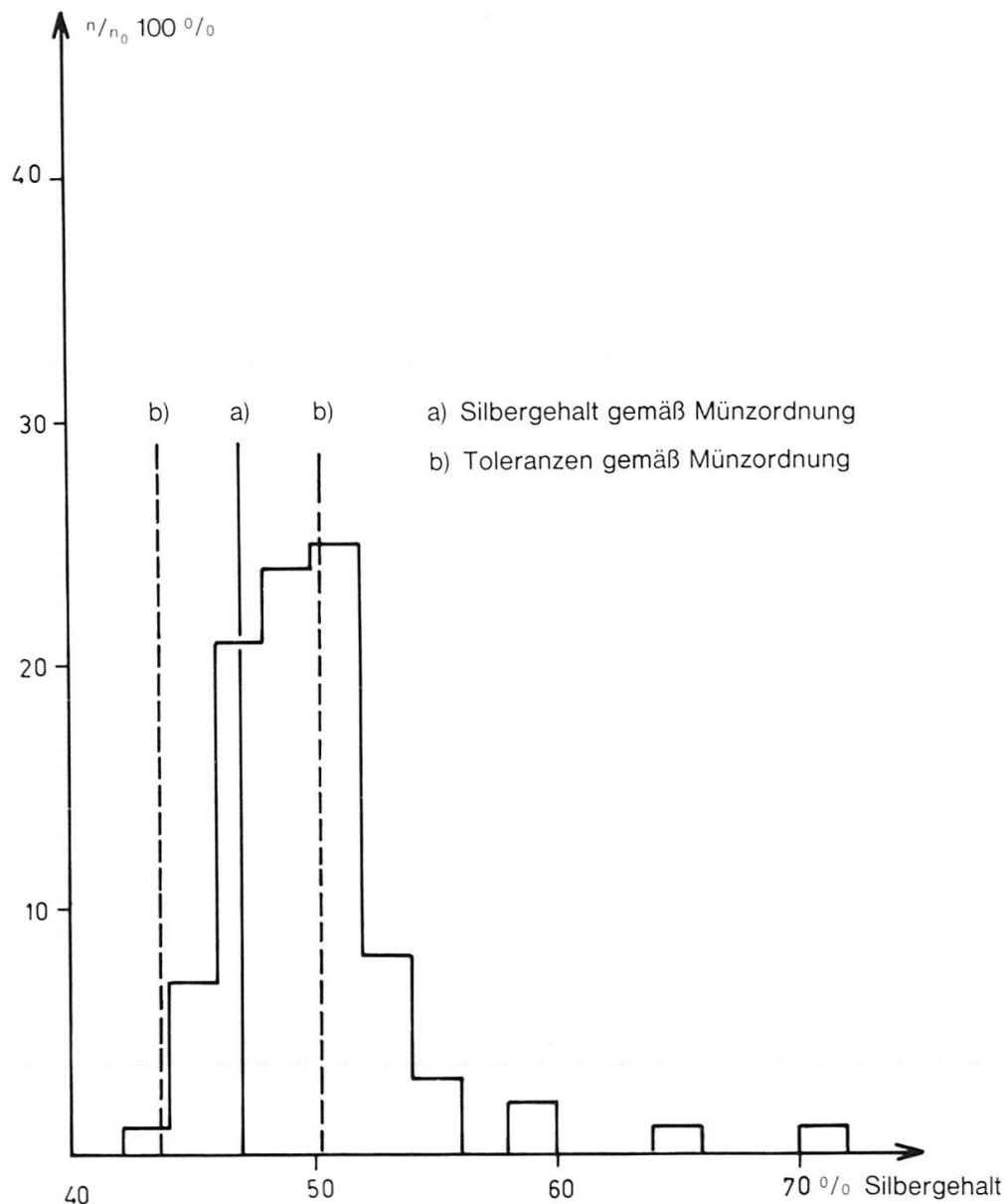


Fig. 4 Verteilungskurven für den Silbergehalt: Plapparte.  $n_0 = 93$  Stück

ihn eine überlieferte Münzordnung<sup>9</sup> enthält. Die Beobachtung, daß nur ein sehr kleiner Teil der Münzen den vorgeschriebenen Feingehalt unterschreitet, läßt darauf schließen, daß die Münzlegierungen nach ihrer Herstellung auf ihre Richtigkeit geprüft wurden und daß Legierungen mit einem Silbermanko gar nicht zur Prägung gelangten.

Abb. 4 zeigt den Silbergehalt für die Plapparte. Auch hier kann beobachtet werden, daß die in der Münzordnung<sup>10</sup> vorgeschriebene untere Toleranz praktisch nicht unterschritten wird. Dagegen sind Abweichungen nach der silberreichen Seite ziemlich häufig anzutreffen, was auch für die Rollbatzen zutrifft.

Abb. 5 zeigt den Silbergehalt für die Fünfer und die Fünfer mit Wappenschild. Hier fällt auf, daß die Verteilungskurve für die zuletzt genannte Gruppe viel enger

<sup>9</sup> Bernische Münzordnung vom 3. August 1492.

<sup>10</sup> Bernische Münzordnung von 1421 und 1466.



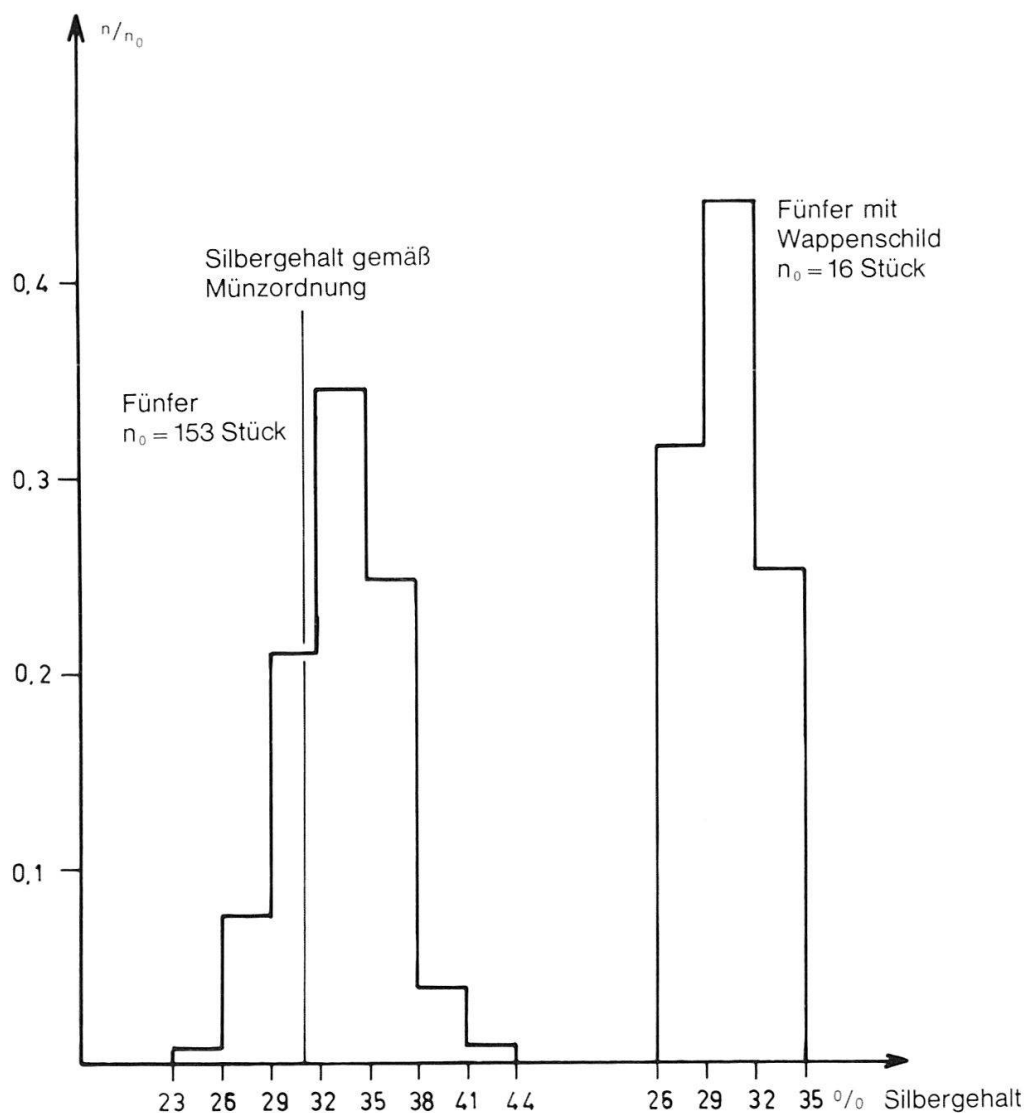


Abb. 5 Verteilungskurven für den Silbergehalt: Fünfer

ist als für die erste. Dies scheint mit der Tatsache zusammenzuhängen, daß sich die Prägung der Fünfer mit Wappenschild über einen kürzeren Zeitraum erstreckte als die Prägung der Fünfer.

Selbstverständlich ist diese Diskussion der Ergebnisse nicht sehr gründlich. Die Analysendaten werden gegenwärtig von einem Historiker bearbeitet<sup>11</sup>, wobei insbesondere versucht werden soll, die einzelnen Münzgruppen an Hand von stilistischen Merkmalen in Untergruppen zu trennen und diese Untergruppen durch Vergleich ihres Silbergehaltes mit den überlieferten Münzordnungen zu datieren<sup>12</sup>.

(Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen)

<sup>11</sup> H. U. Geiger, Der Beginn der Gold- und Dickenprägung in Bern, Diss. der phil.-hist. Fakultät der Universität Bern, soll 1968 im Druck erscheinen.

<sup>12</sup> Ich möchte nicht verfehlen, meinen Dank abzustatten: Herrn Prof. Jucker (Universität Bern) für die Anregung zu dieser Untersuchung, dem Historischen Museum Bern für die Zurverfügungstellung der Münzen, Herrn Dr. Zünti, Herrn Dr. Baertschi und Herrn Dr. Hürliemann (alle EIR) für ihr förderndes Interesse und für hilfreiche Diskussionen.

## Résumé

La connaissance exacte du titre des monnaies permet des conclusions sur la politique monétaire, en comparant le titre réel avec celui prescrit par les ordonnances monétaires. Les métrologues y trouvent, eux, la confirmation des unités monétaires en vigueur à l'époque. L'analyse des métaux permet également de déterminer leur provenance, et de là les sources d'approvisionnement des ateliers. En outre on peut suivre, au cours des ans, le développement de la technique utilisée pour le raffinage des métaux précieux. Cette analyse facilite enfin la détection des faux, qu'ils soient contemporains ou postérieurs.

Longtemps, les analyses nécessitaient la destruction partielle ou totale des monnaies. Récemment deux nouvelles méthodes ont été mises au point; elles n'entraînent plus la destruction et peuvent s'appliquer à des séries entières de pièces. On voit aisément l'immense progrès réalisé et les conclusions nouvelles que l'on peut tirer de l'analyse de groupes de pièces, et non plus seulement de pièces isolées.

Ces deux méthodes utilisent, l'une la fluorescence aux rayons X, l'autre la radioactivation des métaux. La première est plus simple: elle nécessite toutefois le polissage d'une infime partie de la surface; elle n'est pas toujours concluante, à cause de la modification de structure du métal en surface.

L'analyse par activation, par contre ne nuit pas à l'intégrité de la pièce. Elle a été entreprise à l'Institut fédéral de recherches en matière de réacteurs, à Wurenlingen. Les pièces y ont été soumises à un flux de neutrons dans le réacteur SAPHIR, en même temps qu'une série d'étalons. durant 1 à 4 heures, après quoi on put mesurer la radioactivité des différents métaux, en déterminer la grandeur, puis par un calcul nécessitant un *computer*, en établir les proportions, c'est à dire le titre. Cette méthode, la mesure des rayons gamma par coïncidence, est d'une précision telle que la comparaison des résultats avec ceux de l'analyse chimique a été de 0,5 % pour le cuivre et de 1,6 % pour l'argent.

L'analyse a porté sur des *Plappart*, frappés à Berne en 1421 et 1490, des *Fünfer* de 1466 et 1492 et des *Rollbatzen* de 1492 et 1528. Le tableau 2 compare la teneur en or de ces différentes catégories de monnaies: l'auteur suggère d'attribuer la faible teneur en argent des *Rollbatzen* les dernières en date, à un meilleur raffinage de ce métal.

Le tableau 3 compare le titre de l'argent: l'auteur en tire la conclusion que le titre, à l'atelier de Berne, était particulièrement bien surveillé, et que les pièces défectueuses y étaient retirées.

Le tableau 4 montre que le titre minimum prescrit par les ordonnances n'était pas atteint, alors que le titre maximum était souvent outrepassé, tant pour les *Plappart* que pour les *Rollbatzen*.

Le tableau 5 compare la teneur en argent des deux espèces de *Fünfer*. L'auteur en conclut que ceux portant l'écusson n'ont été émis que durant une période assez brève — grande régularité dans le titre.

Cette remarquable étude ouvre les yeux sur les progrès de la technique moderne, dont nous n'avons pu donner ici qu'une idée très générale.

Colin Martin