Röntgenfluoreszenzanalyse der Druckerschwärzen des Mainzer Catholicon und anderer Frühdrucke mit Synchrotronstrahlung

A. Rosenberg, M. Boghardt*, H. Dittmann, D. Heimermann,
A. Hein und H. Mommsen
Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn
Herzog August Bibliothek, Wolfenbüttel*

Zusammenfassung

Die Druckgeschichte der Erstausgabe des *Catholicon* ist seit längerem Gegenstand kontroverser Diskussionen. Da durch konventionelle Methoden der Frühdruckforschung bislang keine eindeutige Entscheidung getroffen werden konnte, gilt es, zusätzliche Informationen anhand anderer Verfahren zu erschließen. Hierzu bietet sich die Spurenelementanalyse der Druckerschwärze an. Gegenstand dieses Artikels ist eine an 4 Exemplaren des Catholicon und an 10 weiteren Inkunabeln durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Synchrotronstrahlung (SYRFA). In den Druckerschwärzen der Inkunabeln ließen sich hierdurch im wesentlichen nur Kupfer und/oder Blei und in Ausnahmefällen Eisen und Zink eindeutig nachweisen. Da zudem bei einigen Inkunabeln eindeutige Änderungen in der Spurenelementzusammensetzung der Schwärzen auf verschiedenen Blättern beobachtet werden konnten, ist aufgrund der geringen Anzahl der gesichert nachweisbaren Elemente eine Zuordnung der Inkunabeln zu bestimmten Druckoffizinen im allgemeinen nicht möglich. Dies gilt im besonderen Fall für die analysierten Catholicon-Exemplare, in deren Druckerschwärzen sich fast ausschließlich Kupfer nachweisen ließ. Obgleich sich anhand der Analyse mögliche Ansätze für weitergehende Untersuchungen abzeichnen, bleibt die Druckgeschichte des Mainzer Catholicon weiterhin ungeklärt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Das *Catholicon*, ein 'allumfassendes' lateinisches Lexikon mit grammatikalischer Einleitung, wurde von dem Dominikanermönch Johannes Balbus in seiner Vaterstadt Genua in mehrjähriger Arbeit kompiliert und am 7. März 1286 vollendet. Während des 14. und 15. Jahrhunderts fand es in zahlreichen Abschriften weite Verbreitung, und das neue Medium des in Mainz erfundenen Buchdrucks bemächtigte sich seiner alsbald. Doch der Zeitpunkt und die technischen Umstände seiner ersten Drucklegung sind umstritten: seit nunmehr rund fünfundzwanzig Jahren ist eine lebhafte Debatte im Gang, die bisher zu keinem einvernehmlichen Ergebnis geführt hat.

Ihren Ausgangspunkt nahm die Diskussion bei einem Phänomen, das schon Gottfried Zedler am Anfang unseres Jahrhunderts in seiner grundlegenden Studie über *Das Mainzer Catholicon* beschrieben hat, ohne daraus weitere Schlüsse zu ziehen, aus der Tatsache nämlich, daß sich die Anzahl der erhaltenen Exemplare (78 sind zur Zeit bekannt) in vier Gruppen gliedert, zwischen denen es fast keine Mischungen gibt [Zed05, 29–37]. Ein knappes Sechstel ist auf Pergament gedruckt, ein gutes Sechstel auf Papier mit Ochsenkopf und Andreaskreuz als Wasserzeichen, ein weiteres Drittel der Exemplare besteht aus Papier mit der sogenannten Gallizianimarke und ein drittes Drittel aus Papier mit einem Turm bzw. einer Krone als Wasserzeichen. Die Gallizianimarke, die Zedler noch für ein 'D' hielt, besteht aus einer C-Lombarde (mit einem Patriarchenkreuz darüber), die wahrscheinlich Casella, den Herkunftsort der Papiermacherfamilie Galliziani im Piemont bezeichnet, welche ab Mitte des 15. Jahrhunderts in Basel tätig war. Auf Grund verschiedener Gegebenheiten, die hier nicht erörtert zu werden brauchen, besteht in der Forschung Einigkeit darüber, daß die Pergament- und die Ochsenkopfexemplare zu einer gemeinsamen Auflage gehören, so daß wir es also mit drei zahlenmäßig etwa gleich starken Ausführungen zu tun haben, welche ihrem berühmten Kolophon zufolge alle 'im Jahre 1460 in der segensreichen Stadt Mainz' (*annis M cccc lx Alma in urbe maguntina*) gedruckt sein sollen.

Dieses Datum wurde jedoch von der neueren Papierforschung in Frage gestellt, da nur die Existenz der Ochsenkopfbogen für das Jahr 1460 belegt werden konnte, während das Gallizianipapier nicht vor 1468 nachweisbar ist und die Turm- und Kronebogen sogar erst 1472 auf dem Markt gewesen sein sollen. Theo Gerardy hat deshalb das Erscheinungsjahr 1460 wiederholt angezweifelt [Ger71, Ger73], Eva Ziesche und Dierk Schnitger haben 1980 drei Teilausgaben des *Catholicon* für die Jahre 1460 (Ochsenkopf[+Pergament]), 1468/69 (Gallizianizeichen) und 1472 (Turm oder Krone) postuliert [Zie80]. Paul Needham hat dann im Jahre 1982 diese höchst ungewöhnlich diversifizierte Datierung bestätigt und mit einer ebenso ungewöhnlichen Erklärung der Satz- und Drucktechnik zu stützen gesucht, da es ja äußerst unwahrscheinlich ist, daß für ein derart umfangreiches Werk wie das *Catholicon* der ganze Satz auf einmal angefertigt und dann 12 Jahre lang stehen gelassen wurde. Das Catholicon sei, so Needhams Hypothese, nicht mit beweglichen Einzellettern, die sogleich nach dem Druck jeder Seite wieder in den Setzerkasten zurücksortiert worden wären, um für die folgenden Kolumnen erneut verfügbar zu sein, sondern mit starr gegossenen Zweizeilenplättchen, den sogenannten *slugs*, die man beliebig lange aufbewahren und verwenden konnte, zu drei verschiedenen Zeiten satzidentisch gedruckt worden [Nee82].

Needhams entscheidende Beobachtung, die seiner Erklärung zugrunde liegt, daß nämlich das Satzbild des Catholicon zweizeilig strukturiert ist, wird inzwischen nicht mehr bestritten, doch für das Zustandekommen des Phänomens hat Lotte Hellinga 1989 eine Gegenhypothese entwickelt. Keineswegs aus unauflöslichen *slugs*, so meint sie, sei der Satz für das Mainzer Catholicon angefertigt worden, sondern aus Zweizeilenblöcken, die man mit Hilfe von Drähten aus Einzellettern zusammengefügt habe, und nicht in zeitlicher, sondern in räumlicher Trennung seien die drei Teilauflagen des Werkes entstanden: ein Konsortium von Firmen, die an verschiedenen Orten angesiedelt waren, habe simultan eine gedrittelte Gesamtherstellung durchgeführt, und zwar mit Beginn im Jahre 1469, als das Ochsenkopfpapier noch und das Turm-/Kronepapier doch auch schon verfügbar gewesen sein könnten [Hel89]. Als Offizine, die für dieses Gemeinschaftsunternehmen in Betracht kämen, zieht Hellinga die Werkstätten von den Gebrüdern Bechtermünze in Eltville, von Peter Schöffer in Mainz, von Ulrich Zell in Köln sowie von Johann Sensenschmidt und Heinrich Keffer in Nürnberg in Erwägung [Hel93, 413/4].

Zwischen den Positionen von Needham und Hellinga hat es seither keine Annäherung gegeben. Gründe und Gegengründe wurden mehrfach vorgebracht und verworfen, ohne daß es zu einem allgemeinen Konsens gekommen wäre. Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, einen neuen Ansatzpunkt zur Lösung des Problems zu finden, und hierfür bot sich die Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Synchrotronstrahlung (SYRFA) an. In sie wurde die Hoffnung gesetzt, daß es gelingen könnte, die Zusammensetzung der Druckerschwärzen verschiedener Frühdruckoffizine zu identifizieren und gegen die Farbrezepturen der drei Catholiconausführungen abzugleichen.

Die Methode der SYRFA steht seit Ende der achtziger Jahre am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn für Zwecke der archäometrischen Forschung zur Verfügung. Sie erlaubt eine Analyse der in der Druckerschwärze vorhandenen Spurenelemente, wie sie in anderer Form bereits von einer Forschergruppe in Davis, Kalifornien, für die Frühdruckforschung eingesetzt wurde [Cah84, Schw88]. Schon das amerikanische Team, welches das sogenannte PIXE-Verfahren verwendete (PIXE = Particle Induced X-ray Emission: Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Teilchenbestrahlung), war bestrebt, einzelne Inkunabeldrucker anhand der Elementmuster ihrer Druckfarben zu unterscheiden, indem es gleichsam den chemischen Fingerabdruck verschiedener Werkstätten zu ermitteln suchte.

In Bonn fanden erste Testmessungen und Analysen an Einzelblättern statt, deren Drucklegung den Zeitraum von 1471 bis 1497 abdeckte. Dabei zeigte sich [Mom96], daß eine Zuordnung mittels des Elementmusters für diese relativ späte Zeitspanne, wenn überhaupt, nur eingeschränkt möglich ist. Dennoch konnten folgende, für die Untersuchung des Catholicon bedeutsame Beobachtungen gemacht werden:

- Nur wenige metallische Spurenelemente waren in den Druckerschwärzen zu finden. Als sicher nachweisbar können lediglich Kupfer(Cu) und Blei(Pb) sowie seltener in sehr geringen Konzentrationen Titan(Ti), Eisen(Fe), Nickel(Ni) und Zink(Zn) gelten. Häufig ist überhaupt nur ein Element, Cu oder Pb, oder aber auch gar kein schwereres Element meßbar, so daß also ein Schwärze anzunehmen ist, die nur aus Ruß und Öl, ohne weitere Zusätze oder Verunreinigungen, hergestellt wurde.

- Die untersuchten Druckerfarben mit Metallanteilen wiesen einen um so höheren Spurenelementgehalt an Pb und/oder Cu auf, je früher sie entstanden waren. Nahezu alle Drucke aus der Zeit nach 1480 zeigten Spurenelementgehalte unter 1 μg/cm^2, wohingegen in den älteren Druckwerken häufig Pb- und Cu-Gehalte von mehreren μg/cm^2 gefunden werden konnten. Diese Beobachtung einer möglichen Zeitabhängigkeit wird auch schon von Schwab [Schw83, 310] erwähnt.

- Die Annahme eines eindeutigen chemischen Fingerabdruckes verschiedener Werkstätten für die Zeit nach 1480 ist in Frage gestellt. Zwar waren oftmals unterschiedliche Elementmuster zu beobachten, aber das war ebenso bei Werken der Fall, die aus ein und derselben Offizin stammten.

Auf Grund dieser ersten Ergebnisse wurden für die Druckfarbe(n) des Catholicon wegen seiner relativ frühen Drucklegung verhältnismäßig hohe und somit auch aussagekräftige Spurenelementgehalte erwartet. Zudem bestand, wie gesagt, die allgemeine Hoffnung [Schw83, 313–314][Zah88, 85][Gel88, 21], daß man aus eventuell feststellbaren Änderungen in der Zusammensetzung der Druckerschwärze Hinweise für die Firmierung und Datierung der verschiedenen Exemplargruppen erhalten könnte.

2 Die Analyse

2.1 Methode

Die Röntgenfluoreszenzanalyse(RFA) ist eine altbekannte Methode, deren besonders hervorzuhebende Eigenschaft die Zerstörungsfreiheit ist. Keine Probe muß dem zu untersuchenden Gegenstand entnommen werden. Die Analyse geschieht durch die Messung der für die einzelnen Atome der Probe charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung, die nach einer Anregung emittiert wird. Die Intensität dieser Strahlung erlaubt die quantitative Bestimmung des Elementgehalts der Probe. Diese RFA wird in Bonn in einer speziellen Einsatzart betrieben: Anstelle der Anregung der zu messenden Fluoreszenzstrahlung mit der Strahlung einer Röntgenröhre (klassische RFA) oder mit Teilchenstrahlen (PIXE) benutzen wir die Synchrotronstrahlung, die am Beschleuniger ELSA des Physikalischen Instituts der Universität zur Verfügung steht. Die ersten Frühdruckanalysen in Kalifornien [Cah81] setzten, wie bereits erwähnt, die PIXE ein. Ebenfalls mit der PIXE sind Untersuchungen an Tinten und Manuskripten im Dipartimento di Fisica der Universität Florenz [Car93, Man94] untersucht worden. Die SYRFA an den Druckerschwärzen von Frühdrucken ist in Bonn seit Ende 1993 einsatzbereit. Mit der einzigen weiteren in Deutschland verfügbaren SYRFA-Apparatur im HASYLAB, Hamburg, hat man ebenfalls bereits Röntgenspektren von Druckerschwärzen in Inkunabeln aufgenommen [Bav88].

Die Verwendung von Synchrotronstrahlung bietet gegenüber der klassischen RFA und der PIXE weitere Vorteile, die die gegebenen günstigen Eigenschaften der Analysemethode noch steigern [Hei95].

- **Mikroprobe:** Aufgrund der geringen Strahlungsdivergenz der Synchrotronstrahlung und der hohen Strahlungsintensität sind Strahldurchmesser im Bereich weniger μm möglich. Dies erlaubt in apparativ weniger aufwendiger Weise als bei der PIXE eine Punktanalyse. Auch kleinere Strukturen, wie etwa ein einzelner, dünner Strich eines Buchstabens, können gezielt untersucht werden, wobei jede Probenentnahme entfällt.

- **Zerstörungsfreiheit:** Die SYRFA ist sehr schonend. Die an den zu untersuchenden Stellen eingestrahlte Leistung beträgt bei unserem Aufbau nur etwa 10 - 15 μW/mm^2, was ungefähr 1 % der Leistung einer direkten Sonneneinstrahlung entspricht. Da die Analysen nicht im Vakuum[1], sondern an Luft ausführbar sind, wird diese geringe Wärmebelastung gut von der bestrahlten Stelle abgeleitet. Die SYRFA ist damit schonender als die PIXE. Die Gruppe in Davis gibt für ihre Messungen eine Belastung von etwa 50 -100 μW/mm^2 an [Cah86].

- **Quantitation:** Da sich die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung exakt berechnen läßt, kann die absolute Bestimmung von Spurenelementgehalten mit der Fundamentalparametermethode erfolgen. Eine Verwendung von Standards ist daher für die Analyse nicht notwendig.

- **Hohe Sensitivität:** Der hohe Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung ermöglicht es, bei geeigneter Meßgeometrie den Streuuntergrund erheblich zu reduzieren. Dies führt zu einem geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis und erlaubt den Nachweis von Spurenelementgehalten von wenigen ng/cm^2.

Die Analyse an Luft ist nicht nur für die zu untersuchenden Objekte schonender, sondern ermöglicht auch höhere Flexibilität in der Halterung und Justage. Der Nachweis der emittierten Fluoreszenzstrahlung erfolgt durch einen Halbleiterdetektor, mit dem sich bei uns die charakteristische Röntgenstrahlung von allen Elementen mit Ordnungszahlen $Z \geq 18$ gleichzeitig nachweisen läßt. Der Nachweis von leichteren Elementen (wie z.B. Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff) ist jedoch bei Messungen an Luft nicht möglich. Denn die Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung von Elementen $Z < 18$ beträgt weniger als

[1] Ein Einbringen ganzer Inkunabeln in ein Vakuum verbietet sich bereits durch die möglichen mechanische Belastungen, z. B. durch Aufplatzen eingeschlossener Luftblasen in den Buchdeckeln.

3 keV. Derartig niederenergetische Röntgenstrahlung wird zum einen in Luft sehr stark absorbiert und läßt sich zum anderen mit den handelsüblichen Halbleiterdetektoren nur schlecht nachweisen.

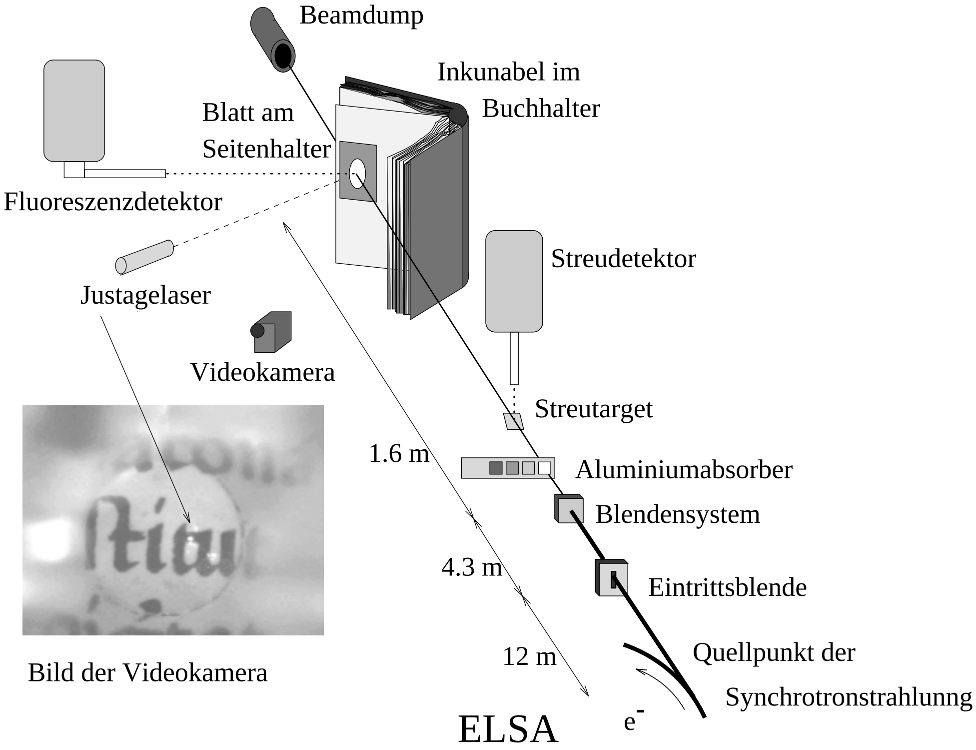

Abbildung 1: SYRFA-Apparatur am Beschleuniger ELSA in Bonn. Eine Aufnahme der Videokamera mit dem Leuchtfleck des Lasers (Pfeil) zeigt ein Beispiel für eine gewählte Meßstelle (der helle Fleck links ist ein Reflex des Raumlichts).

2.2 Meßapparat und Meßdurchführung

Eine schematische Darstellung des verwendeten SYRFA-Aufbaus ist in Abb. 1 dargestellt, und in Abb. 2 zeigt ein Foto den Meßplatz mit einer Inkunabel. Der Synchrotronstrahl wird von seinem Quellpunkt tangential zur Bahn der Elektronen (e^-) im Beschleuniger ELSA emittiert und durchläuft in einem evakuierten Strahlrohr den Weg bis zum Meßplatz. Um bei der Analyse die wertvollen Inkunabeln möglichst zu schonen, werden sie aufrecht stehend in einem mit Samt verkleideten, beweglichen Buchständer plaziert, der ihre sichere Halterung auch bei nicht ganz geöffnetem Buch gestattet. Das Blatt mit der jeweils zu untersuchenden Stelle ragt senkrecht stehend frei in den Raum und wird mittels kleiner

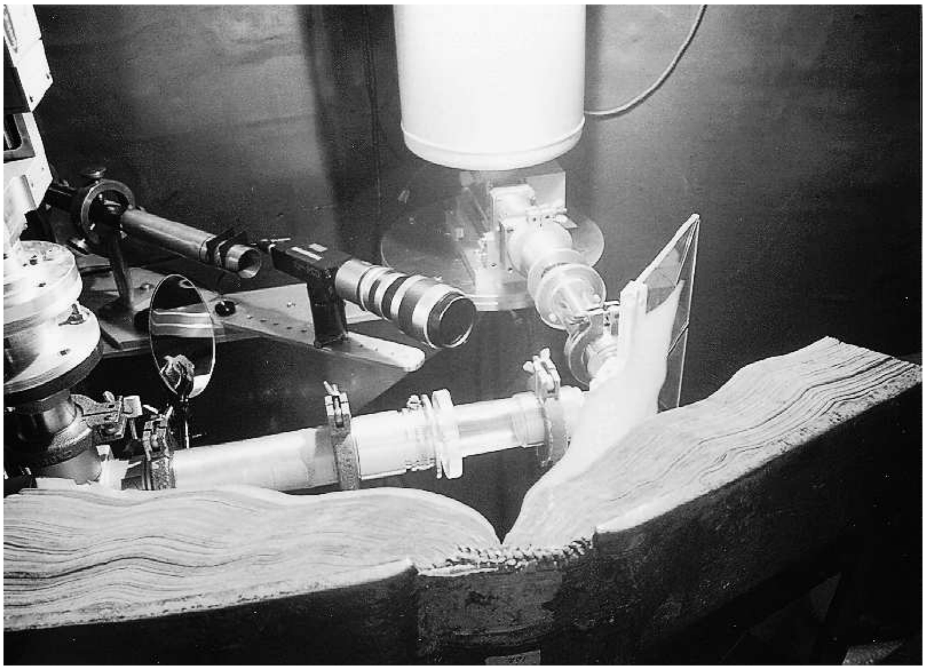

Abbildung 2: SYRFA-Meßplatz mit justierter Inkunabel.

Magnete an einen Blatthalter fixiert. Hierbei dient ein stark abgedunkelter Laserstrahl, der zuvor auf den Auftreffpunkt der Synchrotronstrahlung ausgerichtet wurde, als Justagehilfe. Mit einer Videokamera läßt sich ein vergrößertes Bild der bestrahlten Stelle aufnehmen und abspeichern. Dieser Aufbau ermöglicht es nicht nur, die mechanischen Belastungen für die zu untersuchenden Inkunabeln möglichst gering zu halten, sondern garantiert auch eine für die Analyse notwendige exakte Meßgeometrie, d.h. gleichbleibende Winkel und Abstände des Meßpunktes zum Detektor. Ein Streudetektor dient der Normierung verschiedener Messungen. Für die Analyse wurde die einfallende Synchrotronstrahlung durch einen 1 mm dicken Aluminium-Absorber abgeschwächt und aufgehärtet, da die weiche, niederenergetische Röntgenstrahlung stärker absorbiert wird.

Durch ein Blendensystem kann die Größe des Synchrotronstrahls und damit die Größe der analysierten Stelle festgelegt werden. Die bei den einzelnen Messungen untersuchten Stellen waren jeweils $0.3 \times 0.4\ \mathrm{mm}^2$ groß. Mit unserem Apparat liefert eine Meßzeit von 300 s genügend Information für eine Elementanalyse. Wesentlich zeitaufwendiger ist die präzise Justage der Inkunabel im Buchständer, um die ausgewählte Position mit dem Synchrotronstrahl zu treffen. Im Durchschnitt erzielen wir einen Durchsatz von etwa 6–8 analysierten Stellen pro Stunde.

Bei einer Analyse durchdringt der Strahl die Druckerschwärze und das Papier fast ungehindert. Nur ein kleiner Teil (etwa ein Zehntausendstel) der Intensität führt zu einer Anregung der nachweisbaren Elemente. Hierbei werden nicht nur die Spurenelementgehalte der Druckerschwärze, sondern auch die des durchstrahlten Papiers nachgewiesen. Um auf die Elementzusammensetzung der Druckerschwärze schließen zu können, ist es deshalb notwendig, den Anteil der Spurenelemente, die sich im Papier befinden, abzuziehen. Dies ist in Abb. 3 verdeutlicht, in der die Röntgenspektren von einer bedruckten und einer unbedruckten Stelle des Blattes 65 des Catholicon mit WZ Ochsenkopf überlappend gezeigt sind. Die Intensität der von den einzelnen Elementatomen emittierten Linien läßt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu. Anhand der Analyseergebnisse zeigte sich, daß die Schwankungen des Elementgehalts an unbedruckten Stellen eines einzelnen Blattes kleiner waren als diejenigen an allen untersuchten unbedruckten Stellen eines gesamten Druckwerkes. Deshalb lassen sich genauere Meßwerte erzielen, wenn man keine mittlere Papierzusammensetzung für einen gesamten Band annimmt und abzieht, sondern für jedes Blatt getrennt diese Differenz berechnet (Einzelblattabzug). Hierzu war es notwendig, auf jeder Seite neben ein oder mehreren bedruckten auch zumindest eine unbedruckte Stelle zu untersuchen. Bei der Differenzbildung setzt man voraus, daß das Papier unter der bedruckten Stelle die gleiche Zusammensetzung besitzt wie an der jeweils untersuchten unbedruckten Stelle.

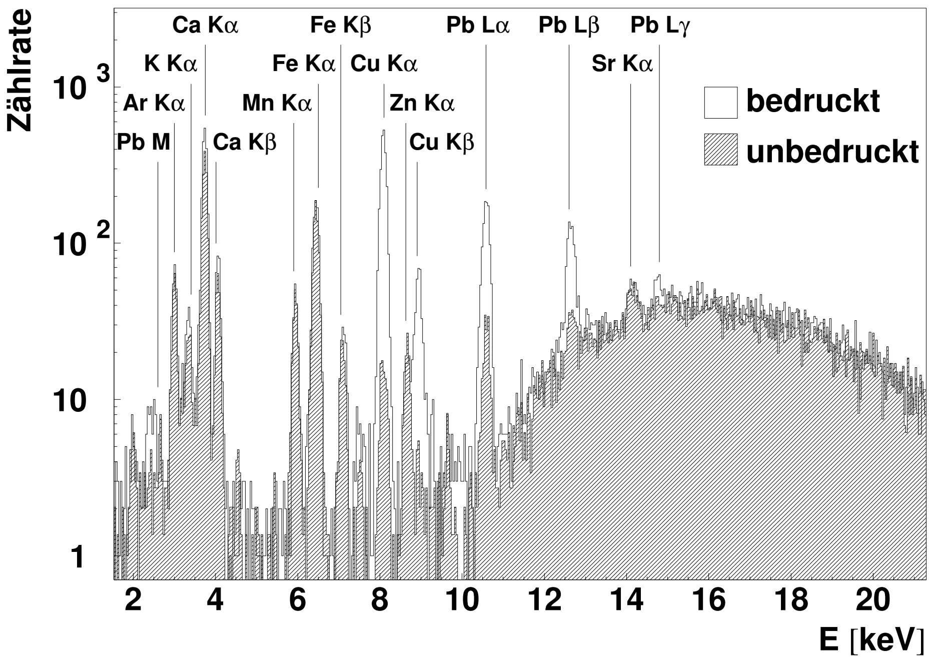

Abbildung 3: Röntgenspektrum einer bedruckten und einer unbedruckten Stelle von Blatt 65 recto des Frankfurter Catholicon-Exemplars. Die Zuordnung der Röntgenlinien zu den Elementen und dem jeweiligen Röntgenlinientypus (K_α, K_β, L_α, L_β, L_γ, M) ist gegeben. In der Druckerschwärze ist die Cu- und Pb-Linienintensität deutlich gegenüber derjenigen des Papiers überhöht.

Ein weiteres Problem bei der Analyse des Papiers und der Druckerschwärze liegt in der Absorption der Fluoreszenzstrahlung in den nicht nachweisbaren leichten Elementen, die den Hauptanteil des Papiers ausmachen. Die Fluoreszenzstrahlung *tiefer* im Papier liegender Atome wird stärker absorbiert. Obwohl dieser Effekt nur schwach ist, muß er korrigiert werden, um exakte Analyseergebnisse zu erhalten. Bei einer Papieranalyse müßte dazu der Anteil der leichten Elemente im Papier und auch die Papierdicke bekannt sein. Beide Daten sind jedoch unbekannt und können auch stark variieren. Für die Analyse wurde daher eine Dünnschicht-Näherung gewählt, die dem Modell einer auf dem Papier (genauer auf dem nicht nachweisbaren Anteil des Papiers) aufliegenden Schicht aus den meßbaren Spurenelementen entspricht. Hierbei wird zwar die Absorption in allen Elementen in dieser Schicht berücksichtigt, nicht aber die in den nicht detektierbaren leichten Elementen. Alle im weiteren vorkommenden Elementgehalte sind in dieser Näherung angegeben. Um die tatsächlichen Elementgehalte abzuschätzen, müssen diese Werte mit den in Abb. 4 für die verschiedenen Elemente dargestellten Korrekturfaktoren entsprechend der jeweils angenommenen Papierdicke multipliziert werden. Diese Korrektur und ihre Berechnung, bei der das Papier als aus reiner Zellulose bestehend angenommen wurde, ist ausführlich in [Mom96] dargelegt. Eine gute Abschätzung der Papierdicke ist durch Wiegen erhältlich. Für ein Blatt der 42zeiligen Bibel ist eine Massenbelegung von 10 mg/cm^2 publiziert [Cah84]. Bei einer Korrektur der Analysewerte der Spurenelemente in Druckerschwärze können die gleichen Korrekturfaktoren gewählt werden, wobei hier als Dicke die angenommene Eindringtiefe der Schwärze in das Papier zu wählen ist, die bei nicht durchschlagender Schwärze geringer als die Papierdicke ist. Wie aus der Abb. 4 ersichtlich, betragen die Korrekturen im allgemeinen bei einer angenommenen Eindringtiefe von 3 mg/cm^2 entspechend 30 % der Papierdicke weniger als 10 % bis auf die Elemente Kalium(K) und Calcium(Ca), wo Faktoren bis zu 1.25 für die Analyse der Schwärzen auftreten können.

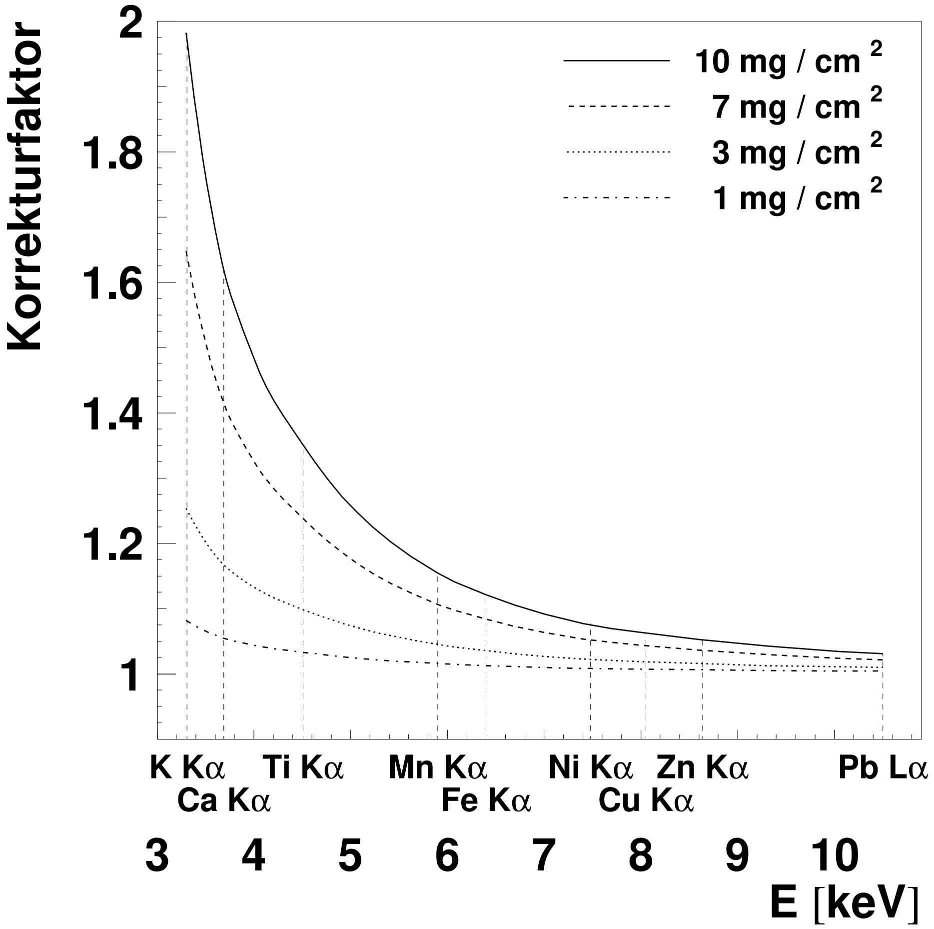

Abbildung 4: Absorptions-Korrekturfaktor für die verschiedenen Röntgenenergien der Fluoreszenzstrahlung einzelner Elemente (vgl. Abb. 3). Parameter ist bei Papieranalysen die angenommene Papierdicke bzw. bei der Analyse der Druckerschwärze die angenommene Eindringtiefe der Schwärze in das Papier. Für die Berechnung wurde ein Papier, das aus reiner Zellulose $(C_6H_{11}O_5)_x$ besteht, angenommen.

2.3 Untersuchte Inkunabeln

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse in Bonn standen die folgenden 14 Inkunabeln zur Verfügung:

Johannes Balbus: Catholicon.
Mainz: [Drucker des Catholicon] 1460.
Regal-2° GW 3182; ISTC b00 020 000.

[1] Ochsenkopfausführung: Exemplar der Stadt- und Universitätsbibliothek Frankfurt;

[2] Gallizianiausführung: Exemplar der Gutenberg-Bibliothek Mainz;

[3] Turm-/Kroneausführung: Exemplar der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel;

[4] Turm-/Kroneausführung: Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Matthaeus de Cracovia: Dialogus rationis et conscientiae de frequenti usu Communionis. [2. Ausführung.]
[Mainz: Drucker des Catholicon, zwischen 1465 und 1469.]
Kanzlei-4° in Halbbogen. H 5803; ISTC m00 367 000.

[5] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Thomas Aquinas: De articulis fidei et ecclesiae sacramentis. [34 Zeilen.]
[Mainz: Drucker des Catholicon, um 1469.]
Kanzlei-4° in Halbbogen. HC 1425; ISTC t00 273 000.

[6] Exemplar der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel.

Biblia latina. [36 Zeilen.]
[Bamberg: Albrecht Pfister(?), nicht nach 1461.]
Regal-2° GW 4202; ISTC b00 527 000.

[7] Exemplar der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel.

Biblia latina. [48 Zeilen.]
Mainz: Johann Fust und Peter Schöffer, 14. August 1462.
Regal-2° GW 4204; ISTC b00 529 000.

[8] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Vocabularius ex quo. Lat.-dt.
Eltville: Nicolaus Bechtermünze, 5. Juni 1469.
Kanzlei-4° C 6312; ISTC v00 361 800.

[9] Exemplar der Hessischen Landes- und Hochschulbibliothek Darmstadt.

Johannes Nider: De morali lepra.
[Köln: Ulrich Zell, vor dem 10. Oktober 1470.]
Kanzlei-4° HC 11 814; ISTC n00 188 000.

[10] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Clemens V: Constitutiones.
Mainz: Peter Schöffer, 13. August 1471.
Regal-2° GW 7080; ISTC c00 713 000.

[11] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Rainerius de Pisis: Pantheologia, sive Summa universae theologiae.
Nürnberg: Johann Sensenschmidt und Heinrich Keffer, 8. April 1473.
Regal-2° H 13 015; ISTC r00 005 000.

[12] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Isidorus Hispalensis: De responsione mundi et de astrorum ordinatione.
Augsburg: Günther Zainer, 7. Dezember 1472.
Kanzlei-2° [mit Holzschnitten.] H 9302; ISTC i00 191 000.

[13] Exemplar der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn.

Biblia pauperum.
[Blockbuch. niederländisch, um 1465.]
282x215 mm, 40 Bll, bis Bl.10 zeitgenössisch koloriert

[14] Exemplar der Universitäts- und Stadtbibliothek Köln.

Die Untersuchung der Inkunabeln erfolgte im Zeitraum von April 1994 bis März 1996. Zum Vergleich mit den Catholicon Ausführungen **[1]** bis **[4]** boten sich die Inkunabeln **[5]** und **[6]** besonders an, weil sie den für das Catholicon charakteristischen Zweizeilensatz aufweisen. Für die erste Ausführung von Nummer **[5]** sowie für die erste, 36zeilige Ausführung von Nummer **[6]** standen keine Exemplare zur Verfügung. Die 36zeilige Bibel **[7]** wurde herangezogen, da sie etwa zur gleichen Zeit entstanden sein dürfte wie, nach der These von Needham, die erste Ausführung des Catholicon. Auch lag von diesem Werk im Unterschied zur Gutenbergbibel noch keine ausführlichen Analyse der Druckerschwärze vor. Die Analyse der Inkunabeln **[8]** bis **[12]** erfolgte, weil die Drucker dieser Inkunabeln als Hersteller des Mainzer Catholicon in Betracht kommen oder kommen könnten.
Zur Klärung begleitender Fragestellungen diente die Untersuchungen an den teilweise oder zur Gänze von Holzstöcken abgedruckten Werken mit den Nummern **[13]** und **[14]**. Hierbei sollten anhand des Zainerdruckes **[13]**, in dem sich mehrfach eine Kombination von Holzschnittfiguren mit Typensatz findet, Anhaltspunkte über einen möglichen Abrieb des Lettermaterials gewonnen werden. Die Untersuchung des Blockbuches **[14]** schließlich erfolgte um abzuklären, ob es grundlegende Unterschiede in den Schwärzen gibt, die man bei Holzdruck

und Typendruck verwendete.

3 Allgemeine Interpretation der Ergebnisse

3.1 Papierzusammensetzung

In der Tab. 1 sind die sich aus der Analyse ergebenden Spurenelementgehalte für das Papier in Form ihrer jeweiligen oberen und unteren Dezile[2] angegeben, um ungewöhnlich hohe und tiefe Werte, sogenannte Ausreißer, auszuschließen. Die Daten wurden nach der Dünnschicht-Näherung bestimmt und müssen daher mit den aus Abb. 4 ersichtlichen Korrekturfaktoren korrigiert werden, wenn präzisere Werte erwünscht sind.

Besonders fällt zunächst die durchgehend große Variationsbreite der Elementgehalte auf. Für das Element Cu sind die Werte der verschiedenen vermessenen Seiten des Bonner Catholicon in Abb. 5 als Beispiel für diese Streuung gezeigt. Sie ist erklärbar, wenn man Herstellung, Handhabung und Struktur der analysierten Papiere berücksichtigt. So wird neben dem für das Papier möglicherweise charakteristischen Anteil eines Spurenelementes auch dessen Anteil an zufälligen Verunreinigungen nachgewiesen. Hierbei kann es sich wiederum um oberflächliche Verschmutzungen (z.B. mikroskopisch kleine Spritzer der Druckerschwärze oder verwendeter Farben sowie anderer durch Abrieb aufgebrachte Substanzen) als auch um lokale *Anomalien* im Papier selbst (z.B. einzelne *untypische* Papierfasern) handeln. Eine weitere Ursache für die große Variationsbreite im absoluten Gehalt der nachgewiesenen Spurenelemente liegt in den Schwankungen der Papierdicke. So ist der Absolutgehalt des für das Papier charakteristischen Anteils eines Spurenelementes desto größer, je dicker das Papier an der untersuchten Stelle ist. Gerade die vorgefundene Dicke des Papiers an der untersuchten Stelle läßt sich jedoch mit den verwendeten Analyseverfahren nicht ohne Zusatzkenntnisse bestimmen. Cahill et al. [Cah84] nahmen eine konstante Ca-Konzentration im Papier von 0.75 % an, womit sich eine Abschätzung der Papierdicke über den gemessenen Ca-Wert ergibt. Die hier bestimmten Ca-Werte schwanken um einen Faktor von bis zu 4, was einen alleinigen Einfluß der Dicke unwahrscheinlich macht und eine Annahme der Konstanz der Ca-Konzentration fraglich erscheinen läßt. Dies zeigt auch die schon erwähnte Tatsache, daß die Schwankungsbreite der Werte innerhalb eines Blattes, das ja aus einem geschlossenen Produktionsprozess stammt und daher eine höhere chemische Homogenität besitzen sollte, geringer ist als die Schwankungsbreite über das ganze Druckwerk. Eine weitergehende Betrachtung der absoluten chemischen Gehalte ist daher kaum sinnvoll.

Um für das Papier dennoch typische Eigenheiten im Spurenelementgehalt zu finden, muß man sich daher anderer Methoden bedienen. Hierzu bietet sich eine Überprüfung an, inwieweit die einzelnen Spurenelementgehalte miteinander korreliert sind. Liegt zwischen den absoluten Gehalten zweier Spurenelemen-

[2] Dezile sind die Werte, über bzw. unterhalb denen jeweils 10 % aller Werte liegen.

		Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ti	Ni
1	Catholicon(Frankfurt)	16.4- 40.0	1.11- 3.02	0.07- 0.31	1.65- 3.29	0.11- 0.50	0.21- 1.14	0.08- 0.22	0.49- 1.15	0.12- 0.35	0.01- 0.06
2	Catholicon(Mainz)	17.2- 35.5	0.49- 3.38	0.05- 0.24	1.91- 3.39	0.28- 0.69	0.28- 0.60	0.03- 0.17	0.74- 1.28	0.15- 0.28	$\leq$ 0.02
3	Catholicon(Wolfenbüttel)	26.7- 38.0	0.53- 1.77	0.22- 0.34	2.20- 3.23	0.11- 0.21	0.28- 0.56	0.14- 0.29	0.91- 2.01	0.26- 0.40	$\leq$ 0.02
4	Catholicon(Bonn)	17.2- 28.2	0.19- 2.22	0.11- 0.40	2.26- 3.75	0.38- 0.96	0.54- 1.52	0.34- 1.26	1.12- 2.50	0.17- 0.39	$\leq$ 0.04
5	Dialogus rationis	21.7- 29.7	0.69- 1.70	0.05- 0.23	2.49- 3.80	0.17- 0.27	$\leq$ 0.15	0.12- 0.21	0.79- 1.23	0.21- 0.38	$\leq$ 0.02
6	De articulis fidei	23.6- 30.1	1.65- 2.86	0.21- 0.30	2.50- 4.65	0.20- 0.29	$\leq$ 0.08	0.10- 0.21	0.90- 1.45	0.25- 0.37	$\leq$ 0.02
7	B-36	30.3- 123.0	0.02- 1.90	0.21- 0.61	1.56- 3.65	0.10- 0.47	0.27- 0.65	0.08- 0.23	0.42- 0.87	0.18- 0.40	$\leq$ 0.02
8	B-48	24.3- 43.6	0.86- 2.76	0.18- 0.31	2.14- 4.63	0.14- 0.25	0.18- 0.70	0.12- 0.19	0.59- 0.97	0.19- 0.28	0.02- 0.04
9	Vocabularius ex quo	33.2- 62.6	1.95- 3.48	0.17- 0.34	2.34- 4.46	0.13- 0.23	0.25- 1.30	0.11- 0.24	0.73- 1.35	0.16- 0.33	$\leq$ 0.02
10	De morali lepra	24.5- 54.1	2.08- 2.56	0.14- 0.45	2.65- 3.69	0.12- 0.23	0.16- 0.36	0.13- 0.21	0.53- 0.95	0.15- 0.29	$\leq$ 0.02
11	Constitutiones	48.8- 108.3	0.20- 0.66	0.25- 0.41	3.42- 4.50	0.18- 0.30	0.10- 0.46	0.23- 0.43	0.98- 1.45	0.25- 0.40	$\leq$ 0.02
12	Pantheologia	57.3- 72.1	$\leq$ 1.02	0.17- 0.32	2.27- 3.47	0.18- 0.26	0.08- 0.42	0.17- 0.28	0.64- 1.10	0.15- 0.28	$\leq$ 0.03
13	De responsione mundi	50.6- 78.8	2.63- 3.49	0.17- 0.21	2.31- 2.56	0.21- 0.23	0.51- 0.75	0.13- 0.20	0.83- 1.17	0.21- 0.24	$\leq$ 0.01
14	Biblia pauperum	26.7- 60.4	1.38- 4.39	0.21- 0.44	3.84- 5.95	0.18- 0.83	0.02- 0.68	0.15- 0.29	0.37- 0.82	0.25- 0.63	$\leq$ 0.04

Tabelle 1: Spurenelementgehalte im Papier der analysierten Druckwerke in $\mu g/cm^2$ nach der Dünnschicht-Näherung. Angegeben sind die oberen und unteren Dezile aller Meßwerte des jeweiligen Elementes.

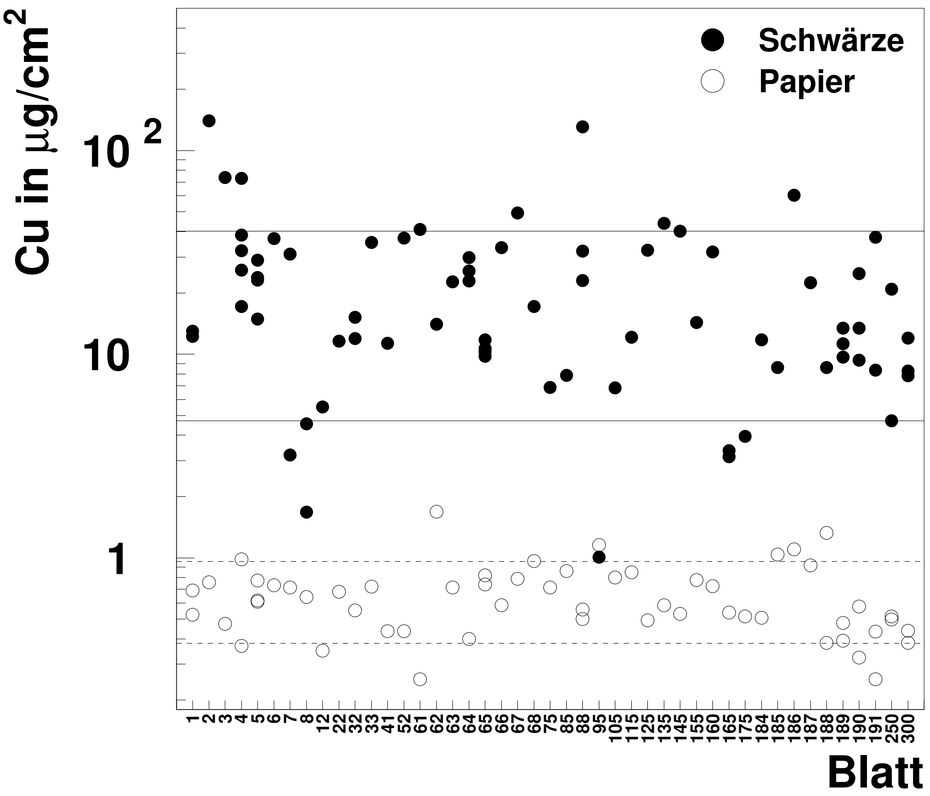

Abbildung 5: Cu-Gehalte in logarithmischer Darstellung im Papier und in der Druckerschwärze, die sich in den vermessenen Seiten des Bonner Catholicon ergaben. Die jeweiligen Dezilgrenzen, die 80 % der Meßwerte einschließen, sind mit eingezeichnet.

te ein hoher positiver Korrelationskoeffizient[3] vor, so ist eine konkrete Beziehung zwischen diesen beiden Spurenelementen zu vermuten. Im speziellen Fall des Papiers deutet eine Gruppe aus Spurenelementen mit zueinander hohen Korrelationskoeffizienten auf eine gemeinsame Quelle hin. In Tab. 2 sind die Korrelationskoeffizienten der Gehalte der im Papier der 36zeiligen Bibel nachgewiesenen Spurenelemente gegeneinander aufgetragen. Es lassen sich hierbei 3 Spurenelementgruppen mit einem annehmbar hohen Korrelationskoeffizienten[4]

[3] Der Korrelationskoeffizient r_{xy} ist ein Maß für die Güte eines linearen Zusammenhanges zweier Größen x und y. Er beträgt $+1$ bei einer 100% positiven linearen Abhängigkeit (y wächst mit zunehmenden x), -1 bei einer 100% negativen linearen Abhängigkeit (y sinkt mit zunehmenden x) und 0, wenn keine lineare Abhängigkeit zwischen x und y vorliegt

[4] Korrelationskoeffizienten kleiner 0.93 lassen den Schluß eines rein linearen Zusammenhangs der Daten nicht mehr zu. Im konkreten Fall muß jedoch davon ausgegangen werden, daß die jeweiligen Spurenelemente nicht ausschließlich durch einen einzigen Prozeß in bzw. auf das Papier gelangten. Vielmehr wird auch jeweils ein kleinerer Anteil des jeweiligen Ele-

ausmachen. Es sind dies:

- Strontium(Sr) und Calcium(Ca): Da Ca von allen nachgewiesenen Spurenelementen am wahrscheinlichsten dem Papier selbst zugewiesen werden kann, ist diese Spurenelementgruppe als charakteristisch für das Papier anzusehen.
- Eisen(Fe), Mangan(Mn), Zink(Zn) und Kalium(K): Diese Spurenelementgruppe läßt sich wahrscheinlich als typisch für die Verunreinigungen ansehen.
- Kupfer(Cu) und Blei(Pb): Bei ihnen deutet vor allem die relative Zusammensetzung dieser Elementgruppe (Cu:44% Pb:56%) auf die analysierte Druckerschwärze der B-36 hin. Die Cu- und Pb-Gehalte im Papier der B-36 sind daher vermutlich größtenteils kleinsten Verunreinigungen durch die Druckerschwärze zuzuordnen.

Elementverhältnisse	Ca	Sr	Ti	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Korrelationskoeff.
		.80	.51	-.09	-.33	.04	-.29	.17	.22	Ca
/Sr	**202.**		.51	.01	-.22	.24	-.02	.17	.35	Sr
/Ti	323.	1.64		-.02	.08	.13	.10	.24	.47	Ti
/K	85.	1.32	.85		.38	**.68**	.59	.33	.40	K
/Fe	40.	.20	.12	.34		**.66**	**.84**	.13	.25	Fe
/Mn	141.	.69	.46	**1.25**	**3.95**		**.81**	.19	.44	Mn
/Zn	683.	3.22	2.07	5.39	**17.28**	**4.60**		.26	.42	Zn
/Cu	435.	2.05	1.34	3.33	12.04	3.12	.70		**.61**	Cu
/Pb	207.	1.00	.65	1.94	6.06	1.55	.36	**.79**		

Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten der im Papier der 36zeiligen Bibel nachgewiesenen Elementgehalte (oben rechts) und zugehörige Elementverhältnisse (unten links). Alle Angaben beruhen auf den nach der Dünnschicht-Näherung bestimmten absoluten Schichtdicken.

Bei dem Papier der untersuchten Catholicon-Exemplare ist die Zuordnung der Spurenelementgehalte zu einzelnen Gruppen jedoch weniger signifikant.

- So ist bei dem Papier des Frankfurter Exemplars (WZ Ochsenkopf) die Korrelation zwischen den Elementen Zn, Mn, Fe und Ti, die für Verunreinigungen typisch sind, recht ausgeprägt. Diese Elemente sind aber ebenso wie auch noch K und Sr deutlich mit Ca korreliert, so daß sie als Bestandteile des Papiers zu betrachten wären. Einzig Cu und Pb weisen keine ausgeprägte Korrelation (auch nicht zueinander) auf. Eindeutige Elementgruppen mit jeweils gemeinsamen Ursprung lassen sich somit kaum ausmachen.

mentgehalts aus anderen Prozessen stammen. Korrelationskoeffizienten $\geq$ 0.6 können daher bereits als Indiz für eine mögliche gemeinsame Quelle gewertet werden.

- Bei dem Papier des Mainzer Exemplars (WZ Gallizianimarke) lassen sich wahrscheinlich Ca, Fe, Zn, Mn und mit Einschränkung Nickel(Ni) zu einer für das Papier charakteristischen Elementengruppe zusammenfassen. Dagegen weisen K, Sr, Cu und Pb keinerlei signifikante Korrelationen auf und sind somit als *zufällige Verunreinigungen* zu werten.

- Das Papier des Wolfenbütteler Exemplars (WZ Turm oder Krone) weist von allen untersuchten Catholicon-Exemplaren die höchsten Korrelationen auf. Hierbei bilden Ca und Sr eine Elementgruppe und K, Fe, Cu, Pb, Zn, Ti sowie erneut mit Einschränkungen Ni eine andere. Wie schon bei dem Papier der B-36 können Ca und Sr als Bestandteile des Papiers und die anderen Elemente als zu Verunreinigungen gehörend eingestuft werden.

- Im Gegensatz hierzu lassen sich für keine der im Papier des Bonner Exemplars (WZ Turm oder Krone) nachgewiesenen Elemente signifikante Korrelationen nachweisen. Tatsächlich handelt es sich bei dem Bonner Exemplar des Catholicon um die einzige von uns untersuchte Inkunabel, die vollständig restauriert wurde. Es ist anzunehmen, daß es durch die hierbei verwendeten Verfahren zur Reinigung, Desinfektion, Entsäuerung und Anfaserung neuer Papiermasse zu einer Veränderung der Elementgehaltes des Orginalpapiers kam, und dessen ursprüngliche Elementmuster somit nicht mehr zu erkennen ist. Da sich jedoch das Einbringen von Spurenelementen durch die bei der Restaurierung verwendeten Mittel global auf das jeweils gesamte Blatt ausgewirkt haben sollte, kann angenommen werden, daß hiervon bedruckte und unbedruckte Stellen im gleichen Maße betroffen wurden. Demnach ist zu erwarten, daß sich die nachgewiesene Zusammensetzung der Druckerschwärzen, die sich ja aus der Differenz der Elementgehalte von bedruckten und unbedruckten Stellen ergibt, durch die Restaurierung nur wenig verändert hat.

Auch bei den Papieren der anderen Inkunabeln sind verschiedene schwache oder starke Korrelationen aufgetreten, die jedoch keine grundlegend neuen Erkenntnisse erbrachten.

Am Beispiel des Bonner Catholicon wird auffällig, inwieweit neben der Zusammensetzung des Orginalpapiers auch weitere Effekte für die im Papier nachgewiesenen Elementgehalte von Bedeutung sind. Die Restaurierung hat zwar optisch zu reinen Buchseiten geführt, durch die Behandlung wurde aber auch der Gehalt an Spurenelementen generell erhöht. Wie aus Tab. 1 zu ersehen, finden sich in diesem Exemplar die höchsten Elementgehalte für Cu, Pb, Zn und Mn. Dennoch ist auch nicht auszuschließen, daß in diesem Buch wie auch in den anderen Inkunabeln die beobachteten Elementgehalte des Papiers stark aufgrund anderer Prozesse von dessen ursprünglicher Zusammensetzung abweichen. Hierbei scheinen vor allem oberflächliche Verschmutzungen bei Lagerung und Gebrauch von Bedeutung zu sein. Ebenso ist auch eine Änderung der Elementzusammensetzung aufgrund von Alterungsprozessen denkbar. Dies und die beobachteten großen Variationsbreiten in den nachgewiesenen Elementgehalten lassen eine Unterscheidung der Papiere durch ihre Elementgehalte nicht praktikabel erscheinen. Speziell ist eine chemische Klassifizierung der Papiersorten der einzelnen Exemplargruppen des Catholicons durch die in Tab. 1 angegebenen Absolutgehalte nicht möglich, da das Bonner Exemplar als Vergleichsstück zum Wolfenbütteler Band wegen der Restaurierung nicht verwendbar ist und sich somit die Signifikanz der gefundenen verschiedenen Elementgruppen nicht einschätzen läßt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die oben dargelegte Änderung der Elementgehalte für die Analyse der Druckerschwärze von untergeordneter Bedeutung ist, solange man davon ausgehen kann, daß sie die bedruckten Stellen im gleichen Maße wie die unbedruckten betrifft. Zudem werden durch die oben beschriebene Vorgehensweise des Einzelblattabzugs etwaige globale Verschmutzungen einzelner Seiten berücksichtigt.

3.2 Zusammensetzung der Druckerschwärze

Die Spurenelementgehalte der Druckerschwärze in Tab. 3 sind durch Abzug der im Papier nachgewiesenen Spurenelementgehalte berechnet. Die Absolutgehalte vor allem der Elemente Cu und Pb in der Druckerschwärze scheinen für eine mögliche Unterscheidung der Schwärzen von Bedeutung zu sein. Störend wirken sich jedoch die hier wieder beobachteten großen Variationsbreiten aus, die für Cu als Beispiel auch in Abb. 5 gezeigt sind. Denn zum einen können die Variationsbreiten im Absolutgehalt der nachgewiesenen Elemente in der Druckerschwärze grundsätzlich nicht geringer sein als die im Papier. Zum anderen ist die *Dicke* der Druckerschwärze an der untersuchten Stelle von entscheidender Bedeutung. Sie kann durch unterschiedlich starken Auftrag während des Druckvorgangs und aufgrund von Konzentrationsänderungen in der Druckerschwärze (z.B. durch Verdunsten oder Verdünnen) vor dem Druck stark variieren. Des weiteren kann es auch während des Gebrauchs und der Lagerung der Inkunabeln, z.B. durch Abrieb, zu einer Verringerung der Dicke der Schwärze gekommen sein. Schließlich ist auch nicht auszuschließen, daß bei der Analyse bedruckter Positionen vereinzelt auch Stellen analysiert wurden, die nur teilweise bedruckt waren, was eine insgesamt geringere Dicke vortäuscht. Um derartige Schwankungen in der Dicke der Druckerschwärze zu berücksichtigen, empfiehlt es sich somit, sofern möglich, d.h. sofern sich mehr als ein Element eindeutig in der Druckerschwärze nachweisen läßt, nur Elementverhältnisse und damit nur die relative Elementzusammensetzung der Druckerschwärzen zu betrachten.

3.3 Interpretation der Druckerschwärzenzusammensetzung am Beispiel der 36zeiligen Bibel

Wegen der hohen, in der Druckerschwärze der B-36 nachgewiesenen Gehalte an Pb und Cu ist diese besonders geeignet, die Problematik und mögliche Ergebnisse der Analyse der Druckerschwärzen exemplarisch darzustellen. In Abb. 7 sind die gemessenen Werte dieser beiden Elemente gegen die Nummer des jeweils analysierten Blattes aufgetragen. Es wurden insgesamt 47 Blätter, meist auf der Vorderseite des Blattes, vermessen und dabei inklusive von Mehrfachmessungen/Seite insgesamt 99 Spektren an bedruckten Stellen aufgenommen (s.

		Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Ti
1	Catholicon (Frankfurt)	< 4.36	< 1.07	< 0.16	< 0.61	**2.80- 18.78**	≤ 1.97	< 0.12	< 0.11	< 0.03	< 0.14
2	Catholicon (Mainz)	< 3.34	< 0.99	< 0.12	< 0.27	**2.65- 19.98**	0.14- 1.48	≤ 0.26	< 0.05	< 0.02	< 0.11
3	Catholicon (Wolfenbüttel)	< 5.13	< 0.34	≤ 0.22	< 0.33	**0.86- 44.62**	≤ 0.94	≤ 0.28	< 0.17	-	< 0.03
4	Catholicon (Bonn)	< 8.16	< 1.04	< 0.17	< 0.29	**4.71- 40.26**	≤ 1.16	< 0.32	< 0.20	< 0.03	< 0.14
5	Dialogus rationis	< 3.02	≤ 1.66	≤ 0.21	< 0.45	**0.95- 31.11**	0.10- 41.78	≤ 0.25	< 0.19	≤ 0.02	< 0.12
6	De articulis fidei	-	< 1.00	< 0.23	-	0.03- 3.21	**1.10- 57.18**	≤ 0.73	-	< 0.01	< 0.06
7	B-36	< 17.16	≤ 2.12	≤ 0.40	< 0.78	**3.13- 40.35**	**7.63- 121.13**	≤ 0.37	< 0.15	≤ 0.02	≤ 0.30
8	B-48	< 17.21	< 1.75	< 0.10	≤ 3.11	**0.70- 8.78**	**0.36- 25.48**	≤ 0.10	< 0.12	≤ 0.02	≤ 0.23
9	Vocabularius ex quo	< 3.06	< 1.56	< 0.18	< 0.77	**2.43- 17.26**	**3.40- 15.41**	≤ 0.13	< 0.11	≤ 0.02	< 0.09
10	De morali lepra	< 21.07	< 0.47	< 0.03	< 0.71	**0.46- 4.04**	≤ 0.19	≤ 0.08	< 0.17	-	≤ 0.18
11	Constitutiones	< 1.48	≤ 0.44	≤ 0.29	< 0.80	**0.50- 2.65**	**3.36- 44.37**	< 0.13	< 0.19	≤ 0.02	≤ 0.18
12	Pantheologia	≤ 21.45	≤ 1.27	< 0.10	< 0.54	**1.38- 7.54**	0.01- 1.28	≤ 0.17	< 0.28	-	≤ 0.17
13	De responsione mundi	-	**2.21- 5.42**	< 0.08	**2.78- 3.95**	**6.66- 10.25**	0.04- 1.26	**0.09- 0.16**	-	≤ 0.03	0.01- 0.17
14	Biblia pauperum	< 4.63	< 1.12	< 0.19	0.57- 12.15	**1.37- 5.46**	≤ 0.44	**0.15- 0.89**	< 0.07	< 0.02	≤ 0.15

Tabelle 3: Spurenelementgehalte in den Druckerschwärzen der analysierten Druckwerke nach Abzug der im Papier nachgewiesenen Absolutgehalte. Angegeben sind die oberen und unteren Dezile der Spurenelementgehalte in $\mu g/cm^2$ nach der Dünnschicht-Näherung(Fall 1 und 2) bzw. nur die oberen Dezile(Fall 3 und 4). Die Fallunterscheidungen sind in Abb. 6 veranschaulicht.

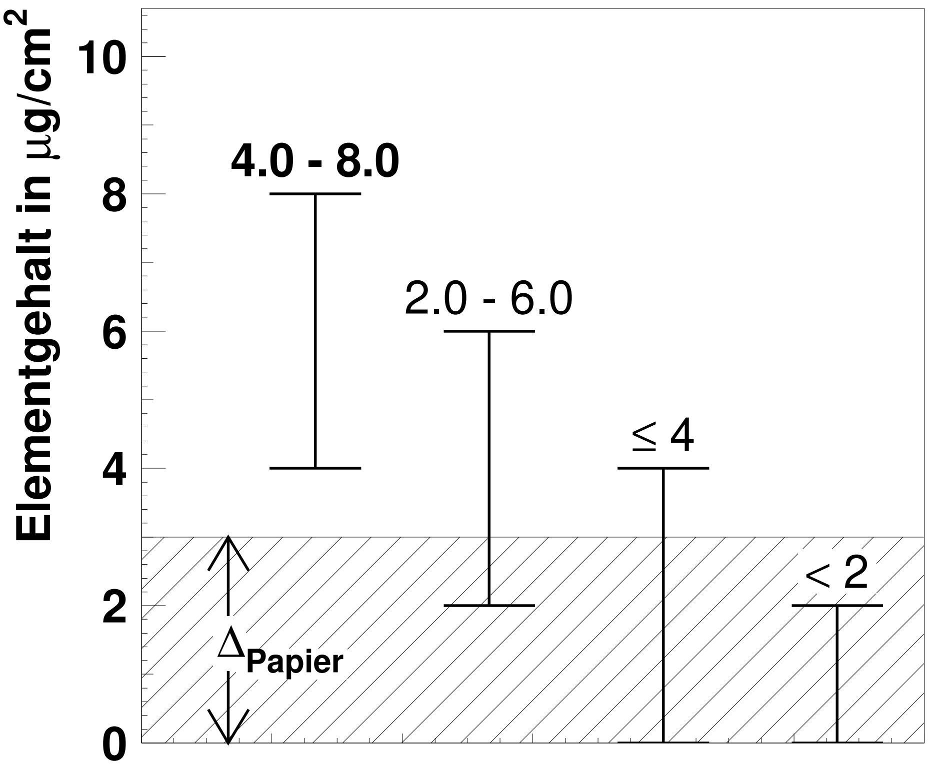

Abbildung 6: Veranschaulichung der Fallunterscheidungen 1–4 der in Tab. 3 gegebenen Ergebnisse der Analyse der Druckerschwärze. Grundsätzlich wurden bei Messungen, in denen das untere Dezil Null war (d.h. in mehr als 10 % der Fälle liegt der Elementgehalt in der bedruckten Stelle unter dem der unbedruckten) nur das obere Dezil angegeben. Ist in diesem Fall das obere Dezil kleiner als die Schwankungsbreite des Elementgehalts im Papier, ist der entsprechende Wert mit $<$ gekennzeichnet (Fall 4) ; lag hingegen das obere Dezil über der Schwankungsbreite des Gehalts im Papier (Fall 3), so sind die Werte mit $\leq$ markiert. Die Elementgehalte, deren unteres Dezil über dessen Schwankungsbreite im Papier lag, sind in Fettdruck angegeben (Fall 1). Da bei diesen Elementen über 90 % aller Messungen an den bedruckten Stellen um mehr als die gesamte Variationsbreite seines Gehalts im Papier über dessen lokalem Papiergehalt lag, können sie als *eindeutig* in der Druckerschwärze nachgewiesen gelten. Im Fall 2 liegt das untere Dezil noch innerhalb der Schwankungsbreite der Papierwerte. Ein Vorhandensein des Elementes in der Schwärze ist wahrscheinlich.

Appendix). Es lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- Die Gehalte von Pb und Cu nehmen zur Buchmitte hin deutlich zu.
- Die Schwankungen im Absolutgehalt sind über das ganze Buch wesentlich größer (Faktor 10-20) als über jeweils einzelne Seiten (Faktor 2-3). Wiederholte Messungen an einer Seite sind in Abb. 7 übereinander dargestellt.
- Über einzelne Seiten, bzw. Seitengruppen sind Pb- und Cu-Gehalt stark korreliert, wohingegen diese Daten über das ganze Buch betrachtet keine Abhängigkeit aufweisen.

Diese Korrelationen für einzelne Seitengruppen werden deutlich, wenn man die absoluten Cu- und Pb-Gehalte gegeneinander aufträgt. In Abb. 8 zeigen sich klar 5 linear verknüpfte Wertegruppen dieser Elemente. Für diese Wertegruppen ist das Pb/Cu-Gehaltsverhältnis einzelner Seiten und auch einzelner Seitengruppen konstant. Als besonders deutliches Beispiel seien die 3 Messungen an dem Blatt 102 der B-36 hervorgehoben. Wie aus Abb. 7 ersichtlich, zeigt eine dieser Messungen stark erhöhte Pb- und Cu-Gehalte verglichen mit den beiden anderen Meßstellen, die in der Darstellung übereinander liegen. Da alle 3 Messungen das gleiche Elementverhältnis Pb/Cu aufweisen, ist eine gleiche Schwärze für diese Seite anzunehmen, was man wegen des Druckvorganges ja auch erwartet. Der Unterschied in den Absolutwerten ist vermutlich auf einen unterschiedlich dicken Farbauftrag zurückzuführen, der bei der einen Meßstelle ungefähr doppelt so stark ausgefallen sein muß wie bei den beiden anderen.

Da sich einzelne Seitengruppen in ihrem Pb/Cu-Verhältnis deutlich voneinander unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß diese Seitengruppen jeweils mit unterschiedlichen Druckerschwärzen[5] gedruckt worden sind. Insgesamt lassen sich so wenigstens 5 verschiedene Druckerschwärzen in den untersuchten Bereichen der B-36 nachweisen.

Im Gegensatz zum Verhältnis Pb/Cu sind die Absolutwerte dieser Metallanteile nicht oder nur sehr beschränkt als typisch für eine Schwärze anzusehen. Nur wenn zahlreiche Messungen eines Schwärzetyps vorliegen, sind Eigenheiten in diesen Absolutwerten erkennbar. So zeigt z. B. die Schwärze der Untergruppe 3 (gestrichelte Linie in Abb. 8) in allen Meßpunkten nur sehr geringe Gehalte, ist also entweder arm an Metallanteilen oder durchgehend sehr dünn aufgetragen.

Bei Betrachtung aller Werte fällt auf, daß die Abfolge der Verwendung der Schwärzen in der B-36 nicht immer streng an die Reihenfolge der Seiten im Buch gebunden ist, sondern daß häufig weit auseinanderliegende Seiten mit der gleichen Schwärze gedruckt wurden. Geht man davon aus, daß von jeder der Druckerschwärzen nur ein begrenzter Vorrat vorhanden war, der vollständig aufgebracht wurde, bevor ein neuer Vorrat angesetzt wurde, und daß

[5]Als unterschiedliche Druckerschwärzen sollen jeweils die Druckerschwärzen verstanden werden, die sich in ihrer beobachteten Elementzusammensetzung deutlich unterscheiden und bei denen davon ausgegangen werden kann, daß diese Änderungen bereits vor dem Druckvorgang bestanden. Es sei somit unerheblich, ob diese Änderungen auf die Verwendung einer gänzlich anderen Druckerschwärze oder auf eine (gezielte) Zugabe fremder Stoffe zur verwendeten Druckerschwärze, z. B. zum Verdünnen, beruht.

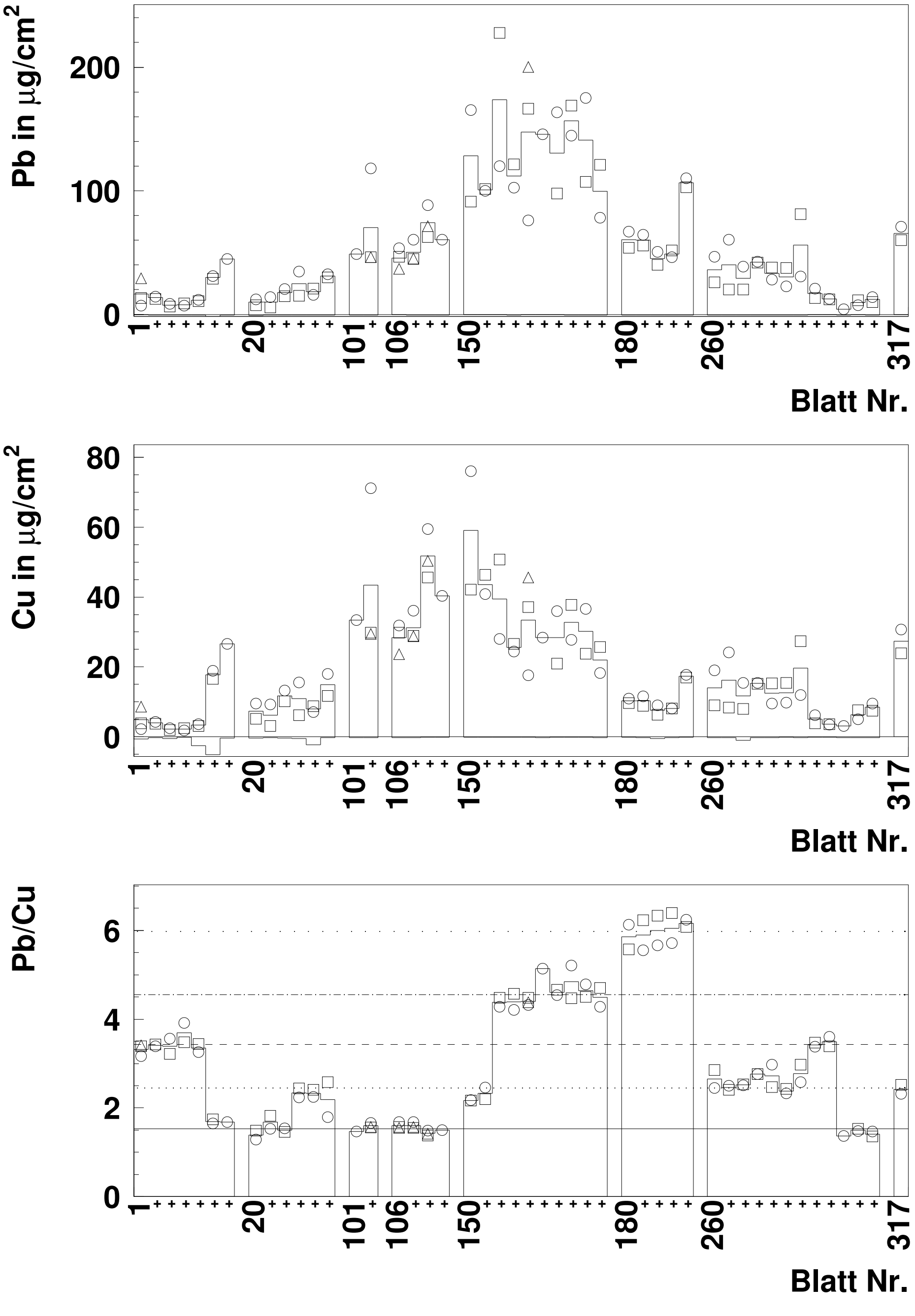

Abbildung 7: Absolute Pb- und Cu-Gehalte und das Pb/Cu-Gehaltsverhältnis in der Schwärze der angegebenen Seitenfolgen (+ bedeutet Folgeblatt) der B-36. Mehrfachmessungen pro Seite, falls durchgeführt, sind durch die Symbole Punkt, Quadrat und Dreieck unterschieden.

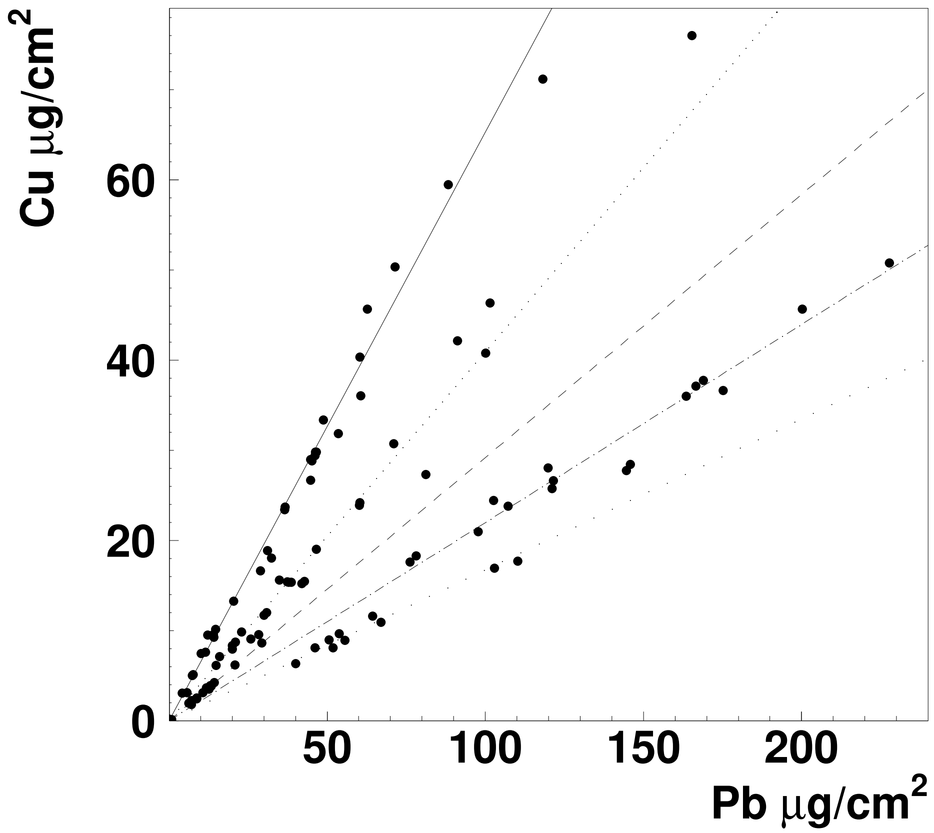

Abbildung 8: Absolute Cu- und Pb-Gehalte in der Schwärze der B-36 gegeneinander aufgetragen. Fünf unterschiedliche Gruppen entsprechend 5 unterschiedlichen Schwärzetypen zeichnen sich ab.

jede neu zubereitete Schwärze geringfügig anders in ihrer Elementzusammensetzung ausfiel, also ein unterschiedliches Pb/Cu-Verhältnis aufweist, so lassen sich Aussagen über die Druckgeschichte der B-36 treffen. Derartige Untersuchungen sind bereits anhand der Analyseergebnisse der kalifornischen Gruppe an der B-42 durchgeführt worden, eine Übersicht dieser Ergebnisse ist in [Cah84, Schw86, Schw87, Kus87] zusammengestellt. Auch die B-36 ist nach unseren Daten nicht chronologisch streng nach der Seitenabfolge gedruckt worden. Weitere Untersuchungen zur Druckgeschichte der B-36 stehen noch aus.[6]

Die Schwärzen der B-36 zeichnen sich ebenso wie die der B-42 neben der Präsenz von Pb und Cu auch dadurch aus, daß häufig hohe Gehalte dieser bei-

[6]Daneben wäre es wünschenswert, die Druckfarbe von Ulrich Boners *Edelstein*, Bamberg: [Albrecht Pfister], 14.2.1461, zu analysieren, um sie mit derjenigen der 36zeiligen Bibel zu vergleichen. Für die Frage, ob Pfister die zweite lateinischen Bibel gedruckt hat, könnten aus dieser Untersuchung entscheidende Hinweise zu gewinnen sein.

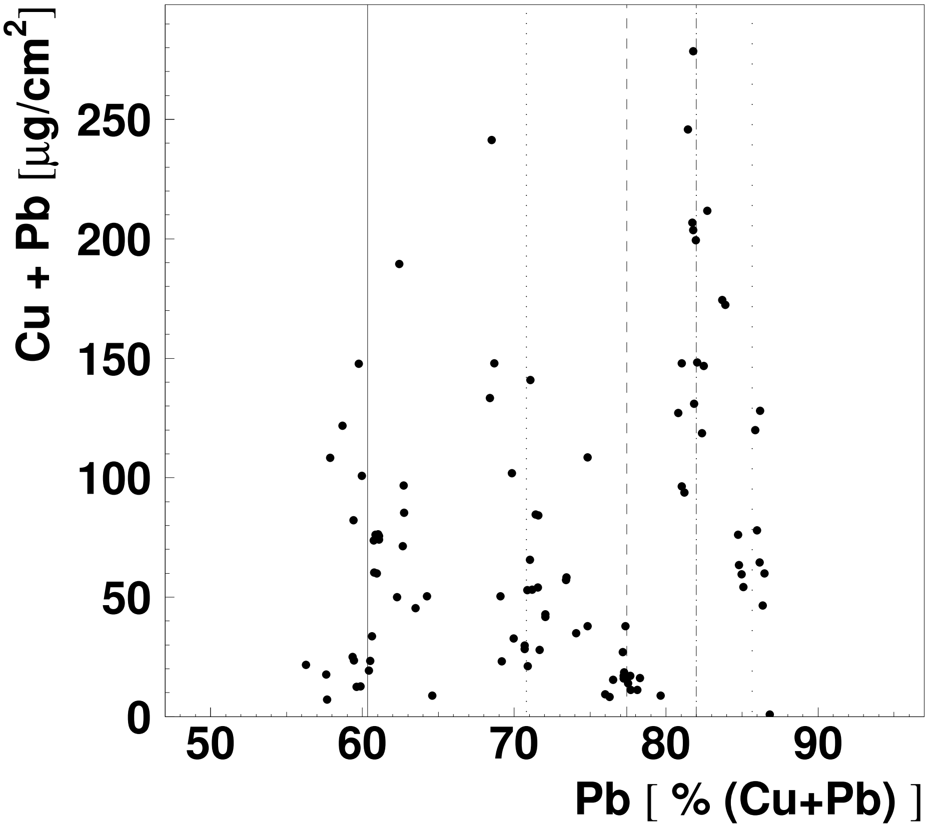

Abbildung 9: Absolute Summe des Cu+Pb-Gehalts in Abhängigkeit des prozentualen Pb-Anteils dieser Summe für die Schwärze der B-36.

den Elemente von über 10 μg/cm^2 gefunden werden. In diesem Fall reicht eine Darstellung von Elementkorrelationen durch das Elementverhältnis Pb/Cu zur Unterscheidung verschiedener Schwärzen aus. Weist jedoch lediglich eines dieser Elemente einen hohem Gehalt, das andere dagegen nur sehr viel geringeren Anteile auf, so ist eine Verhältnisbildung wegen der sich ergebenden sehr kleinen bzw. sehr großen Werte unpraktikabel. Deshalb soll bereits hier für die B-36 eine Darstellung eingeführt werden, die Vorteile bei der später erfolgenden Betrachtung der anderen Inkunabeln bietet. In Abb. 9 ist die Summe des Cu- und Pb-Gehalts gegen den Pb-Gehalt als Prozentanteil dieser Summe aufgetragen. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß Untergruppen und damit Schwärzetypen, insbesondere wenn der Absolutgehalt eines Elementes stark überwiegt, klarer identifiziert werden können. Die gefundenen 5 unterschiedlichen Schwärzen zeigen sich hier als senkrecht angeordnete Punktgruppen. Die beobachtete Streuung der zu einem Schwärzetyp gehörenden Werte ist hierbei kaum größer als der statistische Meßfehler der relativen Pb-Gehalte.

3.4 Herkunft der in den Druckerschwärzen nachgewiesenen Elemente

Vor einer Betrachtung der Analyseergebnisse der untersuchten Catholicon Exemplare scheint es zunächst ratsam, auf den möglichen Ursprung der nachgewiesenen Elemente einzugehen. Nach Bloy [Blo67, 1–48] bestehen Druckerschwärzen aus verschiedenen organischen Substanzen wie Lacken, Ölen und Harzen, denen Ruß, Pech oder ähnliche Kohlenstoffverbindungen als Farbgeber beigemischt wurden. Der Aufbau von chemische Verbindungen läßt sich jedoch nicht mit der SYRFA feststellen. Auch ist die Analyse nicht empfindlich auf die durchweg leichten Elemente dieser organischen Verbindungen. Bei den von uns gemessenen Spuren von Metallen, besonders Pb und Cu, handelt es sich somit nicht um die Hauptbestandteile der Druckerschwärze. Ihr Vorhandensein in den Druckfarben muß daher auf einen oder mehrere der folgenden Prozesse zurückgeführt werden:

- Bei den beobachteten Elementgehalten handelt es sich um gezielte Zugaben zur Druckerschwärze. So wird in den Öl- und Druckfarbrezepten ab dem 15. Jahrhundert oftmals die Verwendung von Cu- und vor allem Pb-Oxiden erwähnt, von denen man annimmt, daß sie als Trocknungszusätze dienten [Blo67, 12–25]. Änderungen in der Zusammensetzung der Schwärze, wie sie z. B. bei der B-36 auftreten, könnten in diesem Fall sowohl unwillkürlich (z. B. Dosierungsfehler) als auch gezielt (z. B. zur Veränderung der Trockenzeit zwecks Anpassung an saisonale Temperaturänderungen) durch den Drucker selbst hervorgerufen worden sein.

- Die nachgewiesenen Elemente wurden über die zur Druckfarbherstellung verwendeten Ingredienzen eingebracht. Die Zusammensetzung der Druckerschwärze, wie sie sich nach der Analyse ergibt, wäre somit nur indirekt, d.h. über die Auswahl der verwendeten Grundstoffe, vom Drucker beeinflußt worden.

- Des weiteren ist es denkbar, daß diese Elemente durch Verunreinigungen während der Herstellung in die Druckerschwärze gelangten. Als mögliche Quelle ist hierbei unter anderen neben zufälliger Verschmutzung auch der Abrieb an den zur Herstellung verwendeten Gefäßen zu erwähnen. Abweichungen in der Zusammensetzung der Druckerschwärze könnten demnach rein zufälliger Natur sein oder auf eine Änderung im Herstellungsverfahren hindeuten.

Allen diesen möglichen Prozessen ist gemein, daß die beobachteten Elemente vor dem Zeitpunkt der Drucklegung Bestandteil der Druckerschwärze waren. Demzufolge wird erwartet, daß die vorgegebene Elementzusammensetzung der Schwärze, auch wenn sie u. U. nicht auf einer gezielten Zugabe beruhte, in allen mit ihr gedruckten Seiten nachweisbar ist. Ein so entstandenes Elementmuster kann also als *typisch* für den jeweiligen Vorrat an Druckerschwärze bezeichnet werden. Denn eine gemessene Änderung ist gleichbedeutend mit der Verwendung einer anderen Schwärze. Daher lassen sich an der chemischen Zusammensetzung der Schwärze, sofern man davon ausgehen kann, daß immer nur ein einziger Vorrat in einer Werkstatt in Gebrauch war, zeitliche Abfolgen oder sogar ein Wechsel der Werkstätten ablesen.

- Eine andere mögliche Quelle der beobachteten Elementgehalte stellt die Verschmutzung der Druckerschwärze während des Drucks selbst und hierbei insbesonders ein möglicher Abrieb des Metalls der verwendeten Lettern dar,[7] deren Legierung weitgehend unbekannt ist und auch variieren könnte.

Hierdurch hervorgerufene Veränderungen in der Elementzusammensetzung beruhen nicht auf der Verwendung einer anderen Druckerschwärze und lassen somit keine der oben dargelegten Interpretationen zu. Es sind daher Kriterien notwendig, die zu beurteilen gestatten, inwieweit die beobachteten Elementmuster *typisch* für die Druckerschwärze sind. Da hierbei dem Abrieb an den Lettern eine besondere Bedeutung zukommen könnte, wurde dieser durch die Farbanalyse einer speziell ausgewählten Inkunabel, und zwar von Isidors von Sevilla *De responsione mundi et de astrorum ordinatione*, Augsburg: Günther Zainer, 7. Dezember 1472 **[13]**, abgeschätzt. Denn dieser Druck besitzt auf mehreren Seite eine Kombination von Typen- und Holzschnittdruck. Bei einem Vergleich des Bonner Exemplars mit Folienkopien eines Exemplars der Herzog August Bibliothek ergab sich bei allen sieben in der Inkunabel enthaltenen Abbildungen eine simultane Deckungsgleichheit von Holzschnitt- und Typendruck. Abweichungen in Lage und Orientierung der Holzschnittdrucke zu denen des Typendrucks konnten nicht beobachtet werden. Wir gehen daher davon aus, daß der Druck der jeweils ganzen Seite in einem Arbeitsgang erfolgte[8]. Dementsprechend müßten Typen- und Holzschnittdruck mit derselben Druckerschwärze ausgeführt worden sein. Mögliche Unterschiede in den untersuchten Elementzusammensetzung dieser Druckerschwärzen zueinander lassen sich daher auf den Abrieb zurückführen. Im Rahmen der Untersuchung wurden an einer Seite dieses Werkes 4 unbedruckte und jeweils 3 mittels Holzschnitt- und Typendrucks bedruckte Stellen analysiert. Die hieraus erhaltenen absoluten Schichtdicken sind in Tab. 4 angegeben. Vorab ist wieder ein Vergleich der Daten der bedruckten Stellen mit den Messungen an unbedruckten Stellen nötig. Es zeigt sich, daß nur die Elemente Fe, Cu, Zn, K, Sr und Pb in der Schwärze deutlich nachweisbar sind.

Zunächst auffällig bei der Druckerschwärze dieser Inkunabel ist ihr hoher Fe-Anteil. Dieses Metall ließ sich nur noch in der Druckerschwärze des niederländischen Blockbuchs *Biblia pauperum* gesichert nachweisen. Die Verwendung von eisenhaltigen Schwärzen beim Druck von Holzschnitten scheint dem-

[7] Das Davis-Team [Schw83, 304, Anm.19] stellt allerdings eine solche Möglichkeit von vornherein in Abrede, weil die Lettern seiner Meinung nach andernfalls sofort unbrauchbar geworden wären. Den Abrieb kleinster Mengen zieht es nicht in Betracht.

[8] Günther Zainer soll im Winterteil des Heiligenlebens, den er am 25. Oktober 1471 abschloß, die Holzschnitte noch in einem jeweils zweiten Druckvorgang eingefügt haben, während sie im Sommerteil vom 27. April 1472 gemeinsam mit den Typendruck ausgeführt worden sein sollen [Schm58]. Zainer scheint demnach die Technik der gemeinsamen Ausführung von Holzschnitt- und Typendruck in seinen nachfolgenden Werken, wie der untersuchten *De responsione mundi...* beibehalten zu haben.

		Ca	K	Sr	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Ti
unb.		70.31± 17.10	3.22± 0.51	0.23± 0.07	2.50± 0.17	0.22± 0.02	0.67± 0.14	0.18± 0.04	1.07± 0.21	$\leq$ 0.01	0.25± 0.04
Satzdruck	1	-	5.03	0.03	3.95	9.13	0.42	0.16	-	0.03	0.07
	2	13.85	2.21	0.08	3.04	6.66	1.26	0.13	0.03	-	0.02
	3	-	5.25	0.11	2.78	7.47	3.64	0.13	-	0.05	0.19
	$\bar{S}$	-	4.16± 1.69	0.07± 0.04	3.25± 0.61	7.75± 1.26	1.77± 1.67	0.14± 0.02	-	0.03± 0.02	0.09± 0.09
Holzdruck	1	-	5.79	-	3.17	10.25	0.52	0.12	-	0.03	0.01
	2	-	3.81	-	3.24	9.05	0.04	0.09	-	-	0.02
	3	-	5.42	-	7.09	19.46	0.10	0.25	-	0.01	0.17
	$\bar{H}$	-	5.01± 1.05	-	4.50± 2.24	12.92± 5.69	0.22± 0.26	0.15± 0.08	-	0.01± 0.02	0.07± 0.09

Tabelle 4: Analyseergebnisse der *De responsione mundi et de astrorum ordinatione* von Isidorus de Sevilla **[13]**. Angegeben sind die im Papier selbst nachgewiesenen (unb.) sowie die in der Druckerschwärze des Satzdrucks und Holzschnittes nachgewiesenen Elementgehalte und deren Mittelwerte ($\bar{S}, \bar{H}$) in μg/cm^{2}nach der Dünnschicht-Näherung.

nach kein Einzelfall gewesen zu sein. Es ist denkbar, daß bei der Zubereitung der Schwärze alte Traditionen der Tintenherstellung aufrechterhalten wurden oder daß gezielt eine eisenhaltige Tinte zur Druckerschwärze zugegeben wurde, um so ihr Verhalten beim Druck von Holzschnitten zu verbessern. Bei der Analyse des niederländischen Blockbuchs fielen einige Stellen durch eine besonders kräftige, metallisch schwarze Färbung auf. Ihre Analyse ergab einen ungewöhnlich hohen Fe-Gehalt von im Mittel 60 $\mu g/cm^2$, der sich deutlich von dem der Druckerschwärze an anderen Stellen unterschied (s. Tab. 6). Da diese Stellen durchweg kleinere Strukturen (z. B. Augen) darstellten, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei ihnen um Nachbearbeitungen handelt, bei denen eine eisenhaltige Tinte (vermutlich Eisengallus) verwendet wurde. Das Fe/Cu-Verhältnis von etwa 30 in diesen Retuschen entspricht dem, das in Tinten in Handschriften des 11. Jahrhunderts [Cam93] und in Schriften Galileis [Car96] durch PIXE-Messungen festgestellt wurde und das in diesen Manuskripten im Bereich von 10–50 schwankte. Im Gegensatz zu derartigen Tinten zeigt die Druckerschwärze der *Biblia pauperum* ein Fe/Cu-Verhältnis von etwa 1.6, was die Annahme einer speziellen Druckerschwärze für Holzschnitte stützt. Denn der gemessene Fe-Gehalt in der Schwärze des Blockbuchs kann nicht durch unerkannte Retuschierarbeiten erklärt werden, da dann keine Korrelation zum Cu bestehen dürfte. Die Elemente Fe, Cu und Zn in dieser Schwärze, die recht gut zueinander korrelieren, können somit als *typische* Gruppe für diese Druckerschwärze angesehen werden. Die nachgewiesenen Gehalte dieser Elemente weisen weder absolut noch in ihren Verhältnissen signifikante Unterschiede zwischen Holzschnitt und Satzdruck auf, was die obige Annahme, daß beides mit derselben Druckerschwärze ausgeführt wurde, stützt. Anders verhält es sich mit dem K, dessen Gehalt in den bedruckten Stellen zwar deutlich über dem der unbedruckten liegt, das jedoch keine deutliche Korrelation zu den Gehalten eines anderen Elementes aufweist. Das K ist somit wahrscheinlich kein wesentlicher Bestandteil der Druckerschwärze und wurde vermutlich aufgrund eines anderen Prozesses in den bedruckten Stellen besonders angereichert, z. B. durch die Verwendung eines kaliumhaltigen *Streumittels*, das möglicherweise zum Abbinden der Druckerschwärze auf frisch bedruckten Seiten benutzt wurde. Auch können eventuell Reste des Reinigungsmittels, das zur Säuberung der Druckplatte verwendet wurde, zu der Kaliumanreicherung an den bedruckten Stellen geführt haben [Blo67, 51].

Deutliche Unterschiede im Elementgehalt der durch Holzschnitt und Letterndruck aufgebrachten Druckerschwärze findet man nur für Sr und Pb. Beide Elemente zeigen im Letterndruck erhöhte Werte. Während der mittlere Sr-Gehalt in der durch Letterndruck aufgebrachten Druckerschwärze noch innerhalb der Streuung des unbedruckten Papiers liegt und somit rein zufälliger Natur sein kann, trifft dies auf das Pb nicht zu. Die beobachteten höheren Pb-Gehalte im Letterndruck können somit auf einen Abrieb des Letternmetalls hinweisen. Bestätigt wird dies auch durch die erwartungsgemäß niedrige Korrelation der Pb-Gehalte zu den Gehalten der anderen, für die Druckerschwärze *typischen* Elemente. Bei den nur 3 Messungen und bei den stark schwankenden Pb-Gehalten kann die Abriebmenge nur grob abgeschätzt werden. Absolutgehalte von bis zu 5 μg/cm^2 scheinen nach unseren Messungen durchaus möglich zu sein, der höchste Pb-Gehalt unserer 3 Messungen liegt bei 3.64 μg/cm^2. Ein Abrieb dieser Größenordnung entspricht bei einer Annahme einer Letter aus reinem Pb einer Abnahme der Pb-Schichtdicke um 4.4 nm pro Druckvorgang[9], d. h., es wären über 20000 Druckvorgänge notwendig, um bei diesem hoch angesetzten Abrieb auch nur eine Schichtdicke von 0.1 mm von der Letter abzutragen. Tatsächlich dürfte somit die Abnutzung durch Deformation um ein Vielfaches größer sein als der durch den Abrieb hervorgerufene Materialverlust. Für andere Elemente, z. B. Antimon(Sb), das häufig dem Pb zur Härtung mit Anteilen von etwa 5 % zulegiert wird, konnte kein signifikanter Abrieb beobachtet werden, da unsere Experimente für Sb eine Nachweisgrenze von etwa 1 μg/cm^2 haben und der hier im Vergleich zum Pb-Wert erwartete Sb-Wert unterhalb dieser Empfindlichkeitsgrenze liegt. Inwieweit diese Abschätzung der Abriebmenge aus der Messung nur eines Druckwerkes verallgemeinert werden kann, muß offen bleiben.

4 Spezielle Interpretation der Catholicon-Untersuchungen

4.1 Zusammensetzung der Druckerschwärze der Catholicon-Exemplare

In den 4 Exemplaren des Catholicon, die untersucht werden konnten, sind insgesamt 185 bedruckte Stellen ausgemessen worden (inklusive Mehrfachmessungen; am Ochsenkopfexemplar: 65 Stellen auf 38 Seiten, am Gallizianiexemplar: 26 Stellen auf 12 Seiten, am Turm/Kroneexemplar aus Wolfenbüttel: 23 Stellen auf 17 Seiten und am Turm/Kroneexemplar aus Bonn: 71 Stellen auf 46 Seiten). Eine Zusammenstellung aller Meßstellen findet sich im Appendix. Es ergab sich, daß die Druckerschwärze aller untersuchten Catholicon-Exemplare einen deutlichen Unterschied zu der Schwärze der B-36 aufweist. Es kann in den meisten Fällen nur ein einziges Element, Cu, gemessen werden. Andere Elemente scheinen, zumindest über die Gesamtheit eines Exemplars hinweg, kaum für die Zusammensetzung der Druckerschwärze von Bedeutung zu sein. So liegen die Gehalte nahezu aller anderen nachgewiesenen Elemente für über 90 % aller Messungen innerhalb der Schwankungen der Papierzusammensetzung. Allein noch für Pb lassen sich in allen Exemplaren vereinzelt Gehalte in der Druckerschwärze nachweisen, die deutlich über den Gehaltsschwankungen im Papier liegen. Der gemessene Pb-Gehalt liegt jedoch mit < 2 μg/cm^2 innerhalb des Bereiches, in dem er als Abrieb am Letternmetall[10] gedeutet werden könnte. Neben Pb tritt noch Zn in mehr als 10 % der untersuchten bedruckten Stellen in Gehalten auf, die über dessen Schwankungen im Papier liegen, jedoch nur im Mainzer und Wolfenbütteler Exemplar. Im Bonner Catholicon, das zur

[9] nm = Nanometer = 1/1000 Mikrometer

[10] Die Bezeichnung Letter soll im Zusammenhang mit den Catholicon stets als Teil des Drucksatzes verstanden werden. Ob es sich hierbei nun um bewegliche, durch Drähte verbundene Lettern oder um 'slugs' handelt, soll nicht unterschieden werden.

Bibliothek	Wasserzeichen	Cu	Pb	Zn
Frankfurt	Ochsenkopf	10.41± 6.68	0.92± 1.00	0.06± 0.07*)
Mainz	Gallizianimarke	12.54± 8.78	0.84± 0.98	0.12± 0.12
Wolfenbüttel	Turm oder Krone	21.70± 17.31	0.57± 0.88	0.13± 0.15
Bonn	Turm oder Krone	23.73± 24.66	0.45± 0.70	0.18± 0.45*)

*) mehr als 90 % aller Meßwerte innerhalb der Schwankungen der Papierzusammensetzung

Tabelle 5: Mittlere Elementgehalte in den Druckerschwärzen der einzelnen Catholicon-Exemplare nach Abzug des Papiergehalts in μg/cm^2 . Der angegebene Fehler gibt die Streuung der Absolutwerte an. Aufgeführt sind nur die Elemente, deren Gehalt an zumindest 10 % aller untersuchten Stellen über deren Schwankungsbreite im Papier liegt.

gleichen Exemplargruppe wie das Wolfenbütteler gehört und für das deshalb anzunehmen ist, daß es gleichzeitig und deshalb mit derselben Druckerschwärze gedruckt wurde, sind keine erhöhten Zn-Gehalte in der Schwärze nachweisbar. Deshalb nehmen wir nicht an, daß Zn ein Bestandteil der Druckerschwärze war und auch nicht, daß es für diese als *typisch* anzusehen ist[11]. Die über das jeweilige Exemplar gemittelten Elementgehalte von Cu, Pb und Zn sind mit ihrer jeweiligen Streuung in Tab. 5 angegeben. Auf die Angabe anderer Elementgehalte wurde verzichtet, da diese im Vergleich zur Streuung ihres Gehalts im unbedruckten Papier zu gering sind, als daß sie ein charakteristisches Merkmal der verwendeten Druckerschwärze darstellen könnten.

Wie Tab. 5 zeigt, lassen sich die einzelnen Catholicon-Exemplare durch ihre mittleren Elementgehalten der Druckerschwärze nicht unterscheiden, da die Gehaltsunterschiede weit kleiner als die jeweiligen Streuungen sind.

4.2 Untergruppen

Wenn es Unterschiede in den Elementgehalten der Druckerschwärzen der einzelnen Catholicon-Exemplare gibt, so müßten diese also lokal, d. h. über kleinere Seitengruppen hinweg, vorliegen, wie es ja bei der B-36 zu beobachten war. Da für den Zn-Gehalt keine solchen Untergruppen nachgewiesen werden konnten, beschränkt sich die Betrachtung im folgenden ausschließlich auf die Cu- und Pb-Gehalte. In Abb. 10 oben sind die in der Druckerschwärze nachgewiesenen Gehalte an Cu gegen das entsprechende Pb/Cu-Verhältnis aufgetragen. Die darunter dargestellten Häufigkeitsverteilungen, mit der gewisse Pb/Cu-Verhältnisse auftreten, zeigen ausgeprägte Maximalwerte. Diese Verteilungen lassen

[11] Daß der Zn-Gehalt beim Bonner Exemplar nicht über dem Schwankungsbereich im Papier liegt, kann auch an dem hohen Zn-Gehalt im unbedruckten Papier des Bonner Exemplars liegen. Tatsächlich weist das Papier des Bonner Exemplars des Catholicon den höchsten Zn-Gehalt aller vermessenen Inkunabeln auf, was vermutlich auf die Restaurierung des Druckwerkes zurückzuführen ist.

sich unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers durch Faltung errechnen und sind im Maximum auf 100 normiert. Pb/Cu-Verhältnisse > 0.07 scheinen fast ausschließlich in den Druckerschwärzen des Frankfurter und Mainzer Exemplars aufzutreten, wohingegen Verhältnisse um Werte von 0.02 in den Druckerschwärzen aller Exemplare anzutreffen sind. Wir interpretieren dieses Ergebnis als mögliche, jedoch nicht signifikante Unterscheidung der Exemplargruppen. Denn wegen des geringen nachgewiesenen absoluten Pb-Gehalts ist die klare Zuweisung dieser Elementverhältnisse zu unterschiedlichen Druckerschwärzetypen nicht eindeutig möglich. So führen oftmals Mehrfachmessungen auf demselben Blatt zu deutlich unterschiedlichen Elementverhältnissen. Dies deutet darauf hin, daß der nachgewiesene Pb-Gehalt stark durch den Abrieb an den Lettern beeinflußt sein könnte. In Abb. 10 oben sind die begrenzenden Kurven für eine Annahme von a) 5 $\mu g/cm^2$ und b) 2 $\mu g/cm^2$ Abriebmenge eingezeichnet. Keiner der gemessenen Werte liegt rechts der Kurve a) und nur wenige rechts von b).

Einen Sonderfall stellt Blatt 65 des Frankfurter Exemplars mit WZ Ochsenkopf dar. Der Druckerschwärzetyp dieses Blattes, das den Beginn des lexikalischen Teiles des Catholicons markiert, hebt sich von denen aller anderen Typen in allen Catholicon-Exemplargruppen deutlich ab. Der Absolutgehalt des Cu-Anteils in dieser Schwärze ist sehr gering (s. Tab. 6). Wohl deshalb erscheint der gefundene Pb-Anteil relativ hoch. Dies zeigt sich durch ein hohes Pb/Cu-Verhältnis von 0.82 ± 0.27 (nicht in Abb. 10 dargestellt, s. jedoch Abb. 11). Dieses Elementmuster findet sich sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite nur dieses Blattes. Es wurde in keinem anderen Blatt unserer großen Stichprobe, auch nicht in Blatt 65 der anderen Exemplargruppen entdeckt. Die Korrelation zwischen den in der Schwärze dieses Blattes nachgewiesenen Cu- und Pb-Gehalten liegt mit 0.94 sehr hoch. Deshalb nehmen wir trotz des geringen absoluten Pb-Gehalts von 1.98 ± 1.01 $\mu g/cm^2$ nicht an, daß der Pb-Anteil maßgeblich auf den Abrieb am Letternmaterial zurückführbar ist. Gehen wir demnach davon aus, daß bei diesem Blatt tatsächlich ein eigener Schwärzetyp verwendet wurde, so sind grundsätzlich drei mögliche Fälle zu unterscheiden.

- Der auf Blatt 65 gefundene Schwärzetyp wurde in der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe auf eben diesem Blatt, aber keinem Blatt einer anderen Exemplarguppe verwendet. In diesem Fall kann angenommen werden, daß diese Gruppe, zumindest zeitweise, nicht zusammen mit den anderen Gruppen aufgelegt wurde. Für den Fall, daß Blatt 65, wie von Zedler angenommen [Zed05], als erstes Blatt des Catholicon gedruckt wurde, läge demnach der Druckbeginn der Ochsenkopf-Exemplargruppe vor demjenigen der anderen Papier-Exemplargruppen[12]. Da dieser Schwärzetyp schon auf dem Folgeblatt 66 keine Verwendung mehr fand, ist, sofern sich hierbei die Druckabfolge mit der Blattabfolge deckt, weiterhin anzunehmen, daß nur eine geringe Menge von dieser Schwärze vorhanden war.

[12] Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß mit dem Druck der anderen Exemplargruppen erst nach der Vollendung des Druckes der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe begonnen wurde.

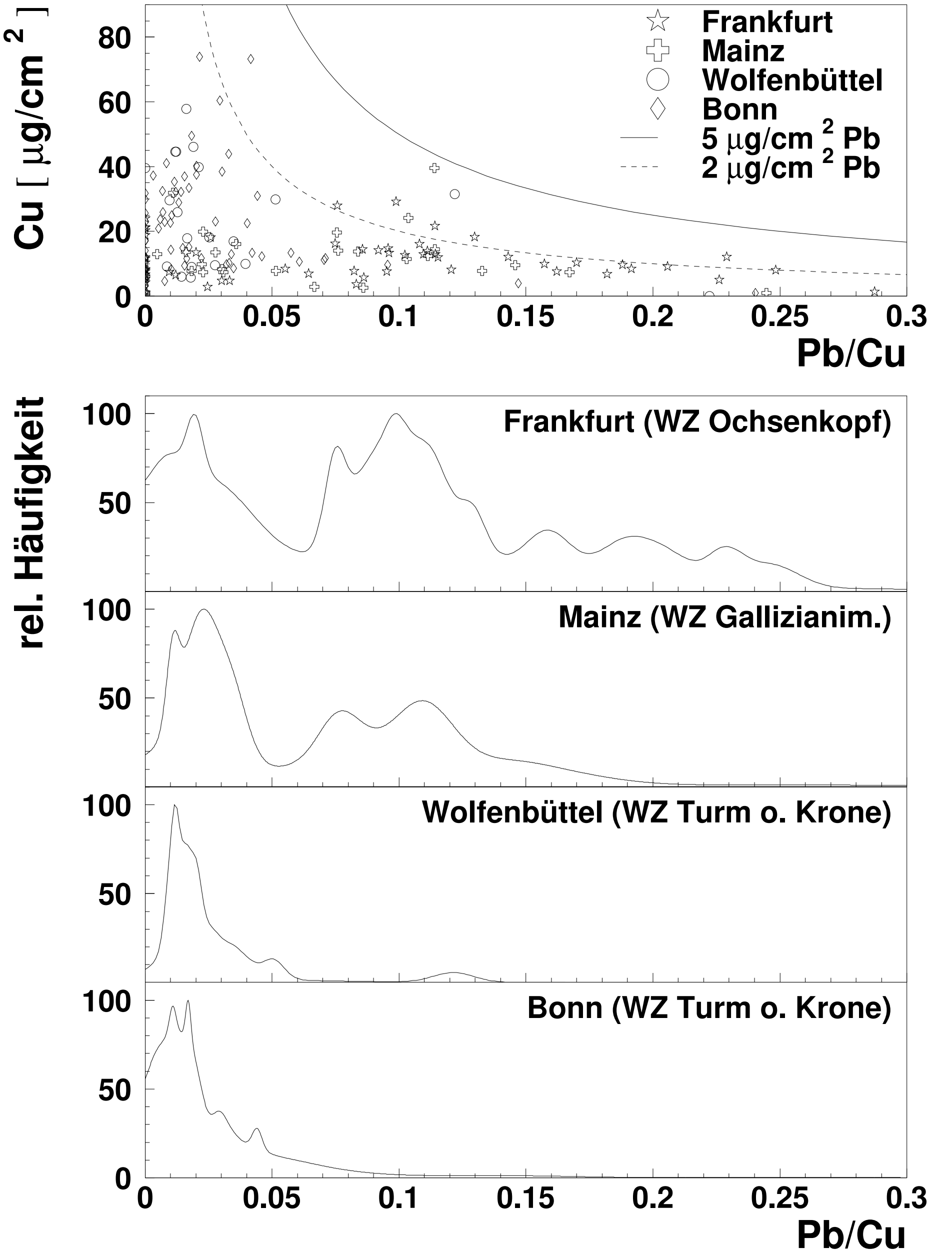

Abbildung 10: Cu- und Pb-Gehalte in den unterschiedlichen Catholicon-Exemplaren. Die sich andeutenden unterschiedlichen Häufigkeitsverteilungen des Pb/Cu-Verhältnisses sind wegen der starken Streuung der Daten und wegen der im Bereich eines möglichen Abriebs der Lettern liegenden geringen Pb-Gehalte nur von schwachem Gewicht und können auch als zufälliges Ergebnis eingestuft werden.

Es mag sich daher um einen *Restposten* oder eine zu Testzwecken hergestellte Schwärze handeln, die sich im weiteren Verlauf der Drucklegung nicht durchsetzen konnte.

- Außer auf Blatt 65 der gesamten Ochsenkopf-Exemplargruppe findet sich dieser Schwärzetyp auch in den anderen Exemplargruppe, hier jedoch jeweils auf einem, über die ganze Exemplargruppe gleichen, anderen Blatt[13]. Wäre dies der Fall, was aufgrund der Stichprobenhaftigkeit der Untersuchung nicht ausgeschlossen werden kann, so würde dies auf einen gleichzeitigen, aber nicht blattsynchronen Druck der einzelnen Exemplargruppen hindeuten. Demnach hätte sich zur gleichen Zeit für jede Exemplargruppe jeweils ein anderes Blatt im Druck befunden.

- In den Bänden aller Exemplargruppen tritt der entsprechende Schwärzetyp garnicht oder nur sporadisch auf. Ein derartiger Fall würde weitergehende Betrachtungen erfordern. Eine mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Deutung wäre z. B. die, daß die entsprechenden Blätter erst später eingesetzt wurden. Sie dürften dann jedoch nicht zusammen mit den Blättern einer anderen Exemplargruppe aufgelegt worden sein, sondern müßten einem *eigenen* Produktionsprozeß entstammen.

Es wäre demnach wichtig, Blatt 65 in anderen Catholiconexemplaren mit WZ Ochsenkopf zu überprüfen, um auszuschließen, daß dieser Schwärzetyp nur sporadisch auftritt, oder gar eine Besonderheit des Frankfurter Bandes darstellt.

4.3 Vergleich mit anderen Druckwerken

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Druckerschwärze der Catholicon-Ausgaben mit denen der anderen, im gleichen Zeitraum gedruckten Inkunabeln sollte vor allem an den eindeutig in der Druckerschwärze nachgewiesenen Elementen durchgeführt werden. Bei den untersuchten, ausschließlich Typendruck aufweisenden weiteren Inkunabeln **[5]**–**[12]** sind dies lediglich Cu und Pb. Andere Elemente, die nur in ganz geringen Anteilen vereinzelt auftauchen, wurden nicht berücksichtigt, um eine Verzerrung der Darstellung zu vermeiden und einen direkten Vergleich der Pb-Gehalte zu ermöglichen. Wegen der in Tab. 3 gegebenen großen Variationsbreite der Werte kann man vermuten, daß in einzelnen Inkunabeln Gruppen von Seiten als Untergruppen existieren, die gleiches Pb/Cu-Verhältnis, d. h. gleichen Druckerschwärzetypus aufweisen. Dies war ja schon bei der B-36 feststellbar. Die Ergebnisse dieser Datenanalyse sind aus Abb. 11 abzulesen. In ihr sind analog zur Darstellung der Daten der B-36 in Abb. 9 für alle anderen Messungen die Gesamtmengen an Pb + Cu gegen den prozentualen Pb-Anteil in den jeweils gemessenen Schwärzen aufgetragen. Deutliche Untergruppen und Unterschiede der Schwärze in einzelnen Inkunabeln sind zu erkennen. Einzelne Punkte in der Abb. 11 sind nicht als Vertreter eines weiteren

[13] Da der Wechsel der Schwärze nicht zwangsläufig mit dem Wechsel der jeweiligen Druckform einhergehen muß, wären hierbei auch Verschiebungen des Auftretens dieses Schwärzentypes um maximal ein Blatt in der Druckabfolge zulässig.

	Inkunabel	Datum	#	Gruppe Nr.	Gruppe #	Dicke *Dezile*	Dicke [$\mu g/cm^2$]	Cu [%]	Pb [%]	Zn [%]	Fe [%]
1	Catholicon(Frank.)	1460/(?)	65	1a	22	4.80- 20.36	11.27± 29.28	100.00	-	-	-
				1b	23	6.29- 20.69	14.68± 34.13	90.93± 2.52	9.07± 2.52	-	-
				1c	11	6.15- 11.60	9.69± 10.98	83.83± 3.89	16.17± 3.89 [1)]	-	-
				2[a)]	8	0.77- 6.14	4.73± 6.55	55.89± 7.31	44.11± 7.31	-	-
2	Catholicon(Mainz)	1460/1468	26	1a	14	2.88- 16.03	11.48± 27.85	100.00	-	-	-
				1b	12	8.54- 21.11	16.46± 35.71	89.24± 2.11	9.71± 2.26	1.05± 0.57	-
3	Catholicon(Wolf.)	1460/1472	23	1a	20	5.73- 44.95	23.48± 74.92	99.45± 0.38	-	0.55± 0.38	-
4	Catholicon(Bonn)	1460/1472	72	1a	70	5.51- 41.02	24.35± 205.44	100.00	-	-	-
5	Dialogus rationis	1465-1469	13	1	6	7.38- 37.94	28.51± 38.83	100.00	-	-	-
				2	6	2.06- 60.84	34.72± 57.23	-	100.00	-	-
6	De articulis fidei	um 1469	13	1	12	4.19- 60.39	35.68± 87.58	4.15± 2.29	95.85± 2.29	-	-
7	B-36	1458/1460	99	1	29	12.48- 108.76	62.29± 236.68	39.39± 1.87	60.35± 1.87	0.26± 0.14	-
				2	26	28.01- 133.56	69.59± 254.10	28.96± 2.24	70.81± 2.30	0.23± 0.12	-
				3	15	8.88- 18.53	16.28± 28.58	22.59± 0.87	77.41± 0.87	-	-
				4	16	96.40- 211.79	168.92± 203.39	18.01± 0.89	81.99± 0.89	-	-
				5	10	46.46- 119.89	75.02± 82.36	14.33± 0.68	85.67± 0.68	-	-
8	B-48	1462	31	1	14	3.06- 10.58	8.11± 12.99	100.00	-	-	-
				2	17	5.73- 33.76	21.58± 66.74	-	100.00	-	-
9	Vocabularius ex quo	1469	18	1	16	6.03- 26.42	18.55± 39.65	45.86± 4.37	54.14± 4.37	-	-
				1a[b)]	2	22.10- 28.38	24.65± 4.34	70.01± 4.75	21.89± 3.62	0.58± 0.02	-
10	De morali lepra	(?)-1470	12	1	12	0.46- 4.04	2.81± 9.11	100.00	-	-	-
11	Constitutiones	1471	23	1a[c)]	15	15.73- 39.80	30.45± 46.32	-	100.00	-	-
				1b[c)]	6	2.32- 48.11	29.61± 55.19	7.82± 0.59	92.18± 0.59	-	-
12	Pantheologia	1473	19	1	19	1.38- 7.54	5.15± 22.16	100.00	-	-	-
13	De responsione mundi	1472	6	1	6	9.82- 13.54	14.36± 14.03	71.70± 2.87	-	1.05± 0.23[2)]	27.26± 2.70
14	Biblia pauperum	um 1465	21	1	19	1.79- 16.98	9.81± 24.50	36.60± 14.20[3)]	-	5.02± 1.88[4)]	58.39± 14.35
				2[d)]	2	9.20- 124.32	66.76± 57.56	3.14± 0.74	-	9.85± 0.89	86.95± 1.59
	B-42[e)]	um 1455	10	1	10	10.18- 60.03	31.42± 60.03	49.02± 3.6	50.98± 3.6	-	-

[1)] Korrelationskoeffizient $K_{CuPb} = 0.83$

[2)] Korrelationskoeffizient $K_{CuZn} = 0.87$

[3)] Korrelationskoeffizient $K_{FeCu} = 0.87$

[4)] Korrelationskoeffizient $K_{FeZn} = 0.85$

[a)] alle 8 Werte von Blatt 65 recto u. verso

[b)] beide Repräsentanten der Untergruppe auf Blatt 50 der Inkunabel

[c)] unterschiedliche Untergruppen auf den selben Seiten, jedoch nach Rahmen und Einsatz getrennt

[d)] vermutlich Retuschier-Tusche

[e)] aus ref. [Mom96]

Tabelle 6: Zusammensetzung der Druckerschwärzen aufgeschlüsselt nach Untergruppen. Angegeben sind nur die Elemente, deren Gehalt zu dem Gehalt des Hauptelements mit einen Koeffizienten von mindestens 0.9 korreliert ist. Eindeutig trennbare Untergruppen sind für die jeweilige Inkunabel fortlaufend durchnumeriert, Untergruppen, die nicht mit Sicherheit verifiziert werden konnten, z. B. wegen Überschneidungen bei Mehrfachmessungen oder großer Meßfehler, sind lediglich mit Buchstaben indiziert. Messungen, die sich keiner Untergruppe zuordnen ließen, wurden nicht berücksichtigt, wodurch sich die Differenz der Gesamtanzahl der Messungen(#) zu der Summe der Anzahl in den einzelnen Untergruppen erklärt.

Typus einer Schwärze eingestuft und deshalb im folgenden vernachlässigt, da ihr Auftreten auch durch Meßfehler oder durch lokale Verunreinigungen begründet sein kann. Für einen direkten Vergleich sind die Druckfarbzusammensetzungen, die sich aus Untergruppen jeweils mehrerer Meßpunkte ergeben, getrennt in Tabelle 6 aufgeführt. Der besseren Übersicht wegen sind hierbei jeweils nur die Elemente angegeben, deren Gehalt hinreichend gut mit dem des eindeutig nachgewiesenen Hauptelements Cu bzw. Pb korreliert. In der Tabelle sind auch die schon beschriebenen 5 Untergruppen der Schwärze in der B-36, des weiteren unsere Analyse eines Blattes der von Gutenberg gedruckten B-42 [Mom96] sowie die möglichen, aber nicht mit klarer Signifikanz zu ermittelnden Untergruppen 1 a)-d) in den Catholicon-Exemplaren mit aufgenommen.

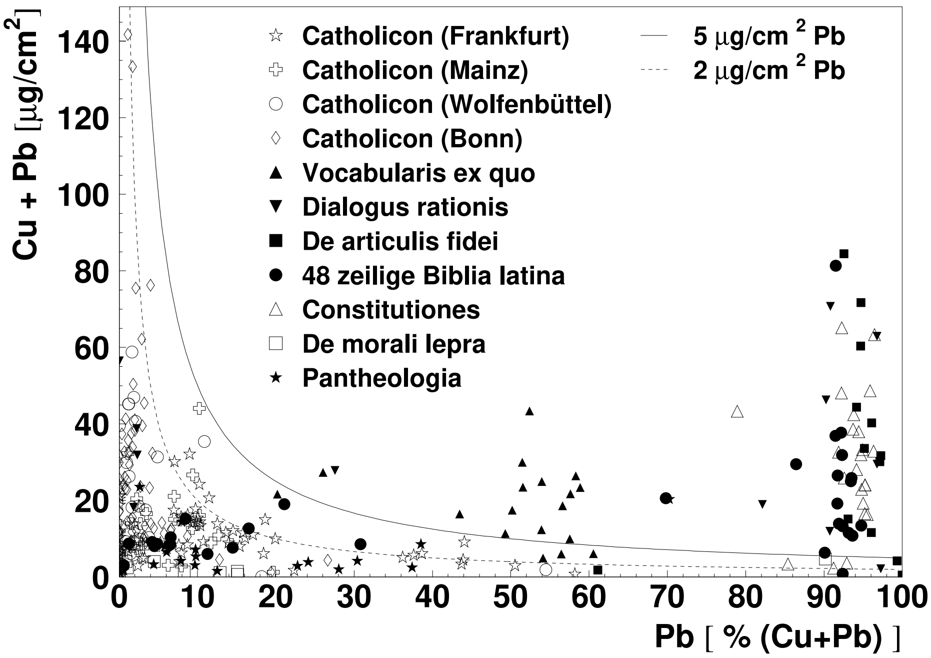

Abbildung 11: Absolute Summe des Cu+Pb-Gehalts in Abhängigkeit des prozentualen Pb-Anteils dieser Summe für die Schwärzen der Inkunabeln **[1]**–**[12]** (außer **[7]**, B-36, s. Abb. 9).

Für die weiteren Inkunabeln läßt sich aus der Betrachtung des absoluten Pb- und Cu-Gehalts, der als Schichtdicke angegeben ist, aber vor allem aus den Werten des Pb/Cu-Verhältnisses folgendes feststellen:

- **[5]**, *Dialogus rationis*: Es gibt zwei deutlich trennbare Gruppen, die entweder nur Pb oder nur Cu mit etwa gleich hohen absoluten Gehaltsanteilen besitzen.

- **[6]**, *De articulis fidei*: Nur eine Gruppe mit hohem Pb-Anteil (Pb/Cu > 10) ist zu finden mit Ausnahme eines einzelnen Wertes von Blatt 6 verso (Pb/Cu = 1.6), der allerdings nur sehr geringe Dicke zeigt.

- **[7]**, B-36: 5 Gruppen, s. Text.

- **[8]**, B-48: Ähnlich wie bei **[5]** gibt es zwei Hauptgruppen, die eine hauptsächlich mit Cu (Pb/Cu < 0.3), das dazu noch in sehr geringen Absolutgehalten auftritt, und die andere mit hohen Pb-Werten und vernachlässigbarem Cu-Gehalt (Pb/Cu > 9).

- **[9]**, *Vocabularius ex quo*: Mit Ausnahme von Blatt 50 recto, das im Vergleich zu Cu nur einen geringen Pb-Gehalt aufweist (Pb/Cu = 0.25), der jedoch durch eine Wiederholungsmessung bestätigt ist, gibt es eine breit gestreute Gruppe von Schwärzen mit hohen, etwa gleich großen Pb- und Cu-Anteilen (Pb/Cu = 1.0 - 1.5), die einem oder auch mehreren ähnlich zusammengesetzten Schwärzetypen zuzuordnen sind.

- **[10]**, *De morali lepra*: nur eine Gruppe, die im wesentlichen lediglich Cu in sehr schwachen Anteilen enthält.

- **[11]**, *Constitutiones*: (Wenigstens) zwei nahe beieinanderliegende Gruppen sind hier vertreten, beide mit hohen Pb- und geringen Cu-Anteilen (Pb/Cu = 11.5 und 19, schlecht in der nicht auseinandergezogenen Darstellung der Abb. 11 auszumachen). Zwei Seiten (5 recto, 31 recto) sind allerdings wegen geringerer Pb/Cu-Verhältnisse ungruppiert und können erste Vertreter weiterer Gruppen sein, die wegen der geringen Anzahl der Meßpunkte nicht detektiert wurden. Weiterhin fällt auf, daß in allen 4 Messungen, bei denen sowohl der zentrale Textsatz als auch der marginale Kommentar untersucht wurden (jeweils recto Blatt 5, 31, 49, 60), unterschiedliche Schwärzen nachweisbar waren. Dies könnte für einen getrennten Druck dieser beiden Partien sprechen, wobei allerdings derselbe Schwärzetypus in beiden Einheiten vorkommt. Die genommene Datenanzahl reicht hier für eine weitergehende Untersuchung nicht aus.

- **[12]**, *Pantheologia*: sehr ähnlich wie die Schwärze der **[10]**, nur eine Gruppe mit geringen Cu-Anteilen.

- **[13]**, *De responsione mundi* und **[14]**, *Biblia pauperum*: Diese Werke nehmen eine Sonderstellung ein, da in ihren Schwärzen neben Cu kein Pb, sondern viel Fe gefunden wurde. Dies kann, wie oben beschrieben, auf bei Holzschnitten verwendete Fe-(tinten)haltige Schwärzen hindeuten.

- B-42 von Gutenberg: Die in [Mom96] publizierten 10 gemessenen Werte an einem Blatt der Gutenbergbibel bestätigen die kalifornischen Ergebnisse. Gutenberg verwendete eine Schwärze mit vergleichbar hohen Pb- und Cu-Anteilen mit stark schwankenden Absolutgehalten von etwa 30 $\mu g/cm^2$ Schichtdicke, wie sich aus den Angaben in [Cah84] erschließen läßt.

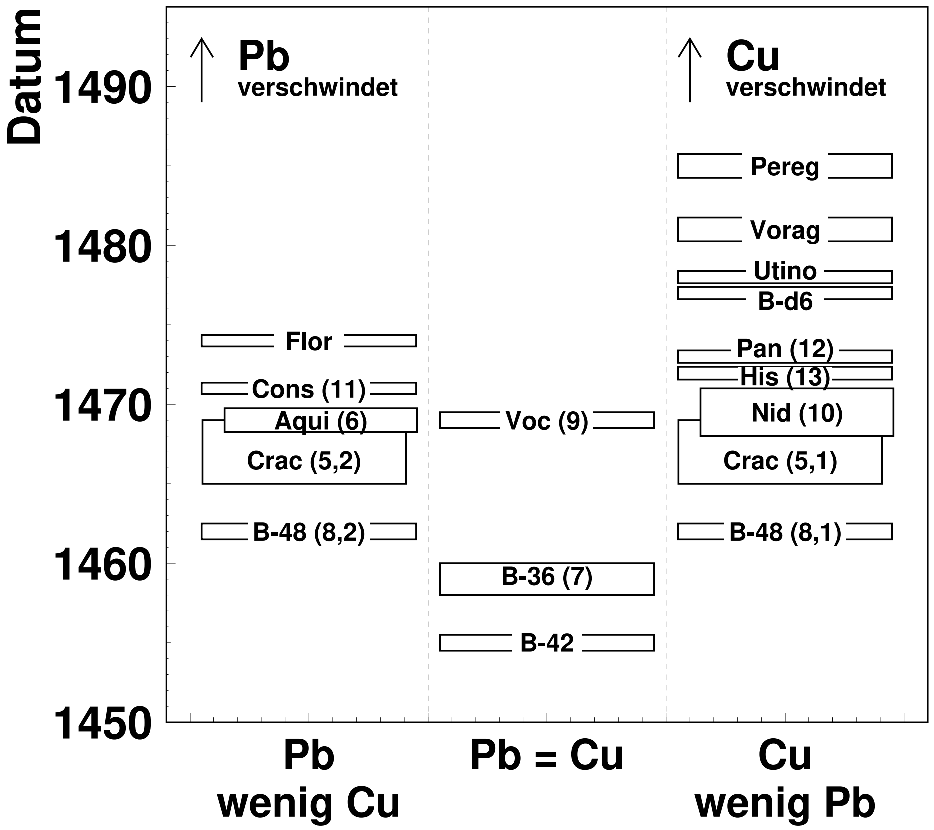

Abbildung 12: Verwendungszeit der Druckerschwärze, die entsprechend ihres Pb/Cu-Verhältnisses in die drei angegebenen Klassen eingestuft ist. Neben den in 2.3 angegebenen Inkunabeln **[5]**–**[13]** wurden auch die in [Mom96] publizierten Werke mit aufgeführt, sofern sie einen hinreichend hohen Cu- und bzw. oder Pb-Gehalt aufwiesen. Es sind dies Einzelblätter aus: Biblia latina. [42 Zeilen] [Mainz: Johannes Gutenberg, um 1455] **[B-42]**; Antonius Florentinus: De censuris. Venedig: Johannes de Colonia und Johannes Manthen, 23. September 1474 **[Flor]**; Biblia [deutsch] (6. deutsche Bibel). Augsburg: [Günther Zainer], 1477 **[B-d6]**; Leonardus de Utino: Sermones. Ulm: Johann Zainer, 9. März 1478 **[Utino]**; Jacobus de Voragine: Legenda aurea. Ulm: Johann Zainer, [um 1481] **[Vorag]**; Peregrinus: Sermones. [Ulm: Johann Zainer, um 1485] **[Pereg]**.

Die hier und in Tab. 6 zusammengestellten Ergebnisse sind in stark vereinfachter Form in Abb. 12 veranschaulicht. Hierbei wurde der gefundene Schwärzetyp einer von drei Klassen (nur Pb, Pb = Cu, nur Cu) zugeordnet und in Abhängigkeit von der Zeit oder des vermuteten Zeitbereichs der Verwendung dieser Schwärze eingetragen. Die Schwärzen mit etwa gleich hohen Pb- und Cu-Anteilen kommen besonders in den frühesten Druckwerken vor. Jedoch schon ab der Zeit des Druckes der B-48 von Fust und Schöffer 1462 in Mainz ist eine Verwendung von Schwärzen zu beobachten - und dies verstärkt in den nachfolgenden Jahren -, die nur noch durch ein Element, Pb oder Cu, charakterisiert sind. Aber auch diese Metallanteile nehmen bei den Schwärzen der Folgejahre mehr und mehr ab, was sich durch absinkende Absolutgehalte ausdrückt. Wie unsere Ergebnisse [Mom96] an jüngeren Drucken der Jahre nach 1475 zeigen, überwiegt schließlich ein Schwärzetyp, der ganz metallfrei ist. Ob in der Anfangszeit des Druckens Pb und/oder Cu intentionell der Schwärze zugesetzt wurde und in welcher Form oder ob eine andere Erklärung für die Präsenz dieser Metalle heranzuziehen ist, muß der weiteren Forschung vorbehalten bleiben.

Die Druckerschwärze der Catholiconexemplare fügt sich gut in die Klasse der nur durch Cu bestimmten Schwärzen ein, die ab 1462 nachgewiesen sind. Wie gut zu sehen, weist sie (ohne Berücksichtigung des Elementmusters von Blatt 65 der Frankfurter Inkunabel mit WZ Ochsenkopf) keine signifikanten Unterschiede zu denen einiger anderer Inkunabeln dieser Zeit auf. So findet sich die hauptsächlich durch Cu bestimmte Druckerschwärze ebenso in:

der Untergruppe 1 des *'Dialogus rationis'*, 1465-1469,

der Untergruppe 1 der B-48 von Fust und Schöffer, 1462,

der Untergruppe 1 des *'De morali lepra'* von Zell, vor 1470

und der *'Pantheologia'* von Sensenschmidt und Keffer, 1473.

Dieser Druckerschwärzetypus wurde somit bei vielen Druckern über einen großen Zeitraum verwendet. Eine Zuordnung der Druckerschwärze des Catholicon zu einer bestimmten Druckerwerkstatt ist somit nicht möglich. Ebenso kann aufgrund der langen Verwendungsdauer dieses Typs der Druckerschwärze die Drucklegung der einzelnen Exemplargruppen zu unterschiedlichen Zeiten nicht ausgeschlossen werden. Die Schwärze, die nur in dem Blatt 65 des Frankfurter Exemplars gemessen wurde, ist ebenfalls nicht mit einer anderen Druckerschwärze zu vergleichen. Sie weist zwar etwa gleich hohe Pb- und Cu-Anteile auf und steht somit den Schwärzen der B-42, der B-36 und auch derjenigen des *'Vocabularius ex quo'* von Bechtermünze nahe, ihre Absolutgehalte sind jedoch sehr viel geringer, so daß eine Zufälligkeit oder sogar ein Pb-Abrieb der Lettern als Ursache für den Pb-Gehalt nicht auszuschließen ist, worauf schon hingewiesen wurde.

4.4 Fazit

Der große technologische Fortschritt, zerstörungsfrei auch geringste Probenmengen auf ihren Spurenelementgehalt hin zu untersuchen, hat die in ihn gesetzten

Hoffnungen nicht erfüllt, in der Frühdruckforschung zu einem Durchbruch zu führen und zahlreiche neue Erkenntnisse, die bisher unzugänglich waren, zu erbringen. Wie unsere Daten zeigen, läßt sich ein charakteristisches Elementmuster für eine Druckoffizin oder für einen speziellen Drucker nicht nachweisen, und dies vor allem aus folgenden Gründen.

Einmal sind die Konzentrationen der meßbaren Elemente in der Druckerschwärze und auch ihre Anzahl zu gering. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist besonders nachweisstark für Metalle. Es stellt kein meßtechnisches Problem dar, Metallanteile von nur 1/100000 der Probe, die hier aus Papier und Schwärze besteht, quantitativ zu bestimmen. In absoluten Werten heißt dies, bei einer Papier- und Schwärzendicke von etwa 10 mg/cm^2 sind Metallanteil unterhalb von 1 $\mu g/cm^2$ noch zuverlässig meßbar. Durch zufällige Prozesse, z. B. durch eine nicht sichtbare geringe Verunreinigung, können um ein Vielfaches größere Mengen in die Meßstelle gelangen. Der insgesamt niedrige Spurenelementgehalt in der Schwärze, der als charakteristisch anzunehmen ist, wird hierdurch so stark gestört, daß die hohe Empfindlichkeit dieses Verfahrens kaum Vorteile bietet. Weiterhin muß der Gehalt in der Schwärze durch Abzug des Gehalts in dem Papier ermittelt werden, was den Meßfehler zusätzlich erhöht, wie die großen Schwankungen der Meßwerte zeigen. Zu diesen Dateneigenschaften, die die 'Unschärfe' der Muster bewirken, kommt noch hinzu, daß in den meisten Fällen nur ein oder zwei Elemente, meist Cu und Pb, sicher detektierbar sind. Es ist verständlich, daß mit dieser geringen Anzahl an 'Merkmalen' nicht eine Vielzahl von unterschiedlichen Schwärzetypen unterscheidbar ist. Da die Dicke des Farbauftrags beim Druck stark variiert und mit ihr der Wert des absoluten Gehalts, ist eine Unterscheidungsmöglichkeit nach diesen absoluten Gehaltswerten abhängig von Annahmen über den Schwankungsbereich der Dicke des Farbauftrags. Nach unseren Daten ist, wenn überhaupt, nur eine grob pauschale Aussage 'wenig - viel' Metallanteil möglich. Damit sind die Meßwerte selbst nur eingeschränkt zu einer Klassifizierung brauchbar. Lediglich das Verhältnis der Metallanteile, das wegen der hohen Schwankungsbreite in den einzelnen Elementgehalten (z.B. aufgrund möglicher Verunreinigungen) eine recht hohe Unsicherheit aufweist, ist charakteristisch für den Schwärzetyp. Wenn nur zwei Elemente meßbar sind, bleibt ihr Gehaltsverhältnis das einzige sichere Merkmal zur Charakterisierung der Schwärze durch eine Spurenelementanalyse.

Ein weiterer Grund für die Ununterscheidbarkeit verschiedener Drucker ist aus den Meßdaten selbst abzulesen. Das Elementverhältnis der zwei meßbaren Elemente Cu und Pb in den Druckerschwärzen ist nicht einmal für ein einzelnes Buch identisch, was bereits aus den kalifornischen Messungen an Gutenbergs B-42 klar wurde und was hier besonders deutlich an den wenigstens 5 Schwärzen der B-36 hervortritt. Auch bei dem *Dialogus rationis* und bei der B-48 konnte in einer der Druckerschwärzen hauptsächlich Pb, in der anderen Cu nachgewiesen werden. Eine derartig krasse Änderung der Druckerschwärze innerhalb eines Druckwerkes spricht gegen die Existenz eines einfachen chemischen Fingerabdrucks, der Zuordnungen zwischen Inkunabeln und Druckerwerkstätten ermöglichen würde. Auch decken die 5 bei der B-36 beobachteten Verhältniswerte unter Berücksichtigung ihrer Schwankung bereits ein Drittel aller möglichen Schwärzen ab, die man mit diesem einem Parameter allein unterscheiden könnte.

Mit den Messungen an allen 14 hier untersuchten Inkunabeln aus der ersten Zeit des Druckens kann nun verallgemeinert werden: Das den Typ einer Schwärze bestimmende Elementverhältnis Pb/Cu findet sich mit stark unterschiedlichen Werten in ein und demselben, aber ebenso in vielen anderen frühen Druckwerken, wobei das eine oder andere der beiden Elemente sogar ganz abwesend sein kann, d. h. in so geringen Anteilen vorkommt, daß es im 'Rauschen' der Spurenelemente des Papiers unentdeckbar wird. Die aus den kalifornischen Messungen gefolgerte Annahme, daß der Drucker Gutenberg eindeutig an einer Schwärze erkennbar sei, die in ungefähr gleichen Anteilen relativ hohe Pb- und Cu-Gehalte aufweist, muß nun fallen gelassen werden. Denn auch andere Schwärzen wie die der B-36 oder des *'Vocabularius ex quo'* von Bechtermünze haben vergleichbare Metallanteile. Wegen des hohen Pb- und Cu-Gehalts der Druckerschwärze der B-36 wurde bereits eine mögliche Verbindung dieser Bibel zur B-42 vermutet [Schw87]. Derartige Zuordnungen, die sich hauptsächlich auf die beobachteten Elementgehalte der Druckerschwärze stützen, erscheinen nach unseren Analysen nun äußerst gewagt.

Mit diesem aus der großen Anzahl der untersuchten Inkunabeln folgenden Wissen ist es verständlich, daß eine Interpretation der Daten der Catholiconexemplargruppen schwierig ist. Bezweifelt man die Echtheit der in den einzelnen Bänden vermuteten Untergruppen 1a–1c der Schwärzen, was wegen ihres insgesamt geringen Metallanteils, der zu starken Variationen des noch geringeren Pb-Anteils, und weiterhin auch wegen verschiedener, nicht eindeutig zur selben Untergruppe zuzuordnenden Mehrfachmessungen gerechtfertigt werden kann, so sind die Druckerschwärzen der einzelnen Exemplare im Rahmen der Analyse als identisch anzusehen. Die weite Verbreitung dieses, vor allem durch den Cu-Gehalt bestimmten Druckerschwärzetypus läßt allerdings die Schlußfolgerung eines gleichzeitigen Drucks aller Exemplare nicht zwangsläufig zu. Unterschiedliche Drucklegungen oder sogar unterschiedliche Werkstätten, die diese häufig verwendete Schwärze benutzten, können nicht ausgeschlossen werden.

Hält man hingegen die Elementzusammensetzung der Druckerschwärze für charakteristisch für einen speziellen Schwärzetypus und weiterhin noch die Untergruppen für realistisch, so würde das Auftauchen desselben Schwärzetyps in verschiedenen Exemplargruppen auf einen Druck der einzelnen Exemplare innerhalb einer begrenzten Zeitperiode hindeuten. Allerdings muß man dann annehmen, daß die einzelnen Gruppen nicht zusammen, sondern zeitlich geringfügig versetzt gedruckt wurden. Denn der Typ 1a kommt in allen Exemplargruppen, 1b nur in denjenigen mit WZ Ochsenkopf und Gallizianimarke und 1c nur in der Gruppe WZ Ochsenkopf vor. Auch weisen gleiche Seiten in den verschiedenen Exemplargruppen einen jeweils unterschiedlichen Schwärzetypus auf, wie aus den Listen im Appendix zu ersehen ist. Demnach wäre eine Exemplargruppe noch im Druck gewesen, während eine andere bereits beendet war. Bei dieser Interpretation ist jedoch zu beachten, daß zum einem die Analyse insgesamt nur stichprobenhaft erfolgte, so daß durchaus die eine oder andere Untergruppe in dem jeweiligen Exemplar nicht entdeckt worden sein könnte. Zum anderen darf auch in diesem Fall die weite Verbreitung der bleiarmen Druckerschwärzen nicht außer acht gelassen werden. Dies gilt insbesondere für die *praktisch bleifreie* Untergruppe 1a, die in allen Catholicon-Exemplaren gefunden wurde. Es ist demnach nicht möglich, anhand der Analyseergebnisse konkrete Aussagen über den Druck der einzelnen Exemplargruppen des Catholicon zu treffen. Sowohl die Firmierung als auch die Datierung des Drucks der einzelnen Gruppen bleiben ungeklärt.

Wenn die Sonderstellung des Blattes 65 des Frankfurter Catholicon-Exemplars nicht, wie oben als Erklärung schon angedeutet, durch einen erhöhten Abrieb zustande kam, bietet sie einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen. Da dieses Elementmuster bei den Analysen der anderen Exemplare nicht ausgemacht werden konnte, ist es, zumindest für die Papier-Ausgaben, sehr unwahrscheinlich, daß das Blatt 65 zusammen mit einer anderen Exemplargruppe gedruckt und erst später eingesetzt wurde. Sollten sich dennoch in den anderen Exemplargruppen einzelne weitere Blätter finden, deren Druckerschwärze dieses charakteristische Elementmuster aufweist, so wäre dies ein starkes Indiz für den gleichzeitigen Druck aller Exemplargruppen. Eine genauere Betrachtung von Blatt 65 des Frankfurter Exemplars unter anderen Kriterien der Frühdruckforschung wäre somit ein geeigneter Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen.

Danksagung:

Für verständnisvolle Unterstützung unseres Forschungsvorhabens sowie für kurzfristige Entleihung der genannten Inkunabeln danken wir Herrn Direktor Dr. Peter Rau, Frau Dr. Doris Pinkwart und Frau Dr. Elsbeth Scharf-Siegers von der Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, Herrn Direktor Dr. York Haase und Herrn Dr. Kurt Hans Staub von der Hessischen Landes- und Hochschulbibliothek Darmstadt, Herrn Direktor Berndt Dugall und Herrn Dr. Gerhardt Powitz von der Stadt- und Universitätsbibliothek Frankfurt a.M., Herrn Direktor Dr. Hans Limburg und Herrn Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Schmitz von der Universitäts- und Stadtbibliothek Köln, Frau Direktor Dr. Eva-Maria Hanebutt-Benz vom Gutenberg-Museum Mainz sowie Herrn Direktor Prof. Dr. Helwig Schmidt-Glintzer und Frau Dr. Sabine Solf von der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel.

Diese Arbeit wurde gefördert durch Mittel des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03 MN9 BON sowie der Herzog August Bibliothek Wolfenbüttel.

Literatur

[Bav88] Bavdaz, M., Knöchel, A., Ketelsen, P. ,Petersen, W., Gurker, N., Salehi, M.H., and Dietrich, T., 1988, Imaging multielement analysis with synchrotron radiation excited X-ray fluorescence radiation, *Nuclear Instruments Methods in Physical Research* **A266**, 308–312.

[Blo67] Bloy, C. H., 1967,*A History of Printing Ink, Balls and Rollers* 1440–1850, London.

[Bog88] Boghardt, M., 1988, Die bibliographishe Erforschung der ersten 'Catholicon' Ausgabe(n), *Wolfenbütteler Notizen zur Buchgeschichte* **XIII**, 138-177.

[Cah81] Cahill, T.A.,Kusko, B.H.,Schwab, R.N., 1981, Inks and papers in historical documents through external beam PIXE techniques, *Nuclear Instruments Methods in Physical Research* **181**,205-08.

[Cah84] Cahill, T. A., Kusko, B. H., Eldred, R. A., Schwab, R. N., 1984, Gutenberg's inks and papers: Non-destructive compositional analyses by proton milliprobe, *Archaeometry* **26**, 3–14.

[Cah86] Cahill, T. A., McColm, D. W., Kusko, B. H., 1986, Control of temperature in thin samples during ion beam analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B14**, 38–44.

[Cam93] Cambria, R., Del Carmine, P., Grange, M., Lucarelli, F., Mando, P. A., 1993, A methodological test of external beam PIXE analysis on inks of ancient manuscripts, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B75**, 488–492.

[Car93] Del Carmine, P., Lucarelli, F., Mando, P. A., Pecchioli, A., 1993, The external PIXE setup for the analysis of manuscripts at the Florence University, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B75**, 480–484.

[Car96] Del Carmine, P., Giuntini, L., Hooper, W., Lucarelli, F., Mando, P. A., 1996, Further results from PIXE analysis of inks in Galileos notes of motion, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B113**, 354–358.

[Gel88] Geldner, F., 1988, Alte und neue Wege der Gutenberg-Forschung, *Gutenberg-Jahrbuch*, 15-21.

[Ger71] Gerardy, T., 1971, Gallizianimarke, Krone und Turm als Wasserzeichen in großformatigen Frühdrucken, *Gutenberg-Jahrbuch*, 11-23.

[Ger73] Gerardy, T., 1973, Wann wurde das Catholicon mit der Schlußschrift von 1460 (GW 3182) wirklich gedruckt? *Gutenberg-Jahrbuch*, 105-125.

[Hei95] Heimermann, D., 1985, Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung, Dissertation, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.
http://www.iskp.uni-bonn.de/mommsen/xthes.html

[Hel89] Hellinga, L., 1989, Analytical Bibliography and the study of early printed books with a case study of the Mainz Catholicon, *Gutenberg-Jahrbuch*, 47–96.

[Hel93] Hellinga, L., 1993, Das Mainzer 'Catholicon' und Gutenbergs Nachlaß: Neudatierung und Auswirkungen, *Archiv für Geschichte des Buchwesens*, **40**, 395-416.

[Kus87] Kusko, B. H. and Schwab, R. N., 1987, Historical Analyses by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B22**, 401–406.

[Man94] Mando, P. A., 1994, Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archaeology, geology and environmental problems, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research* **B85**, 815–823.

[Mom96] Mommsen, H., Beier, Th., Dittmann, H., Heimermann, D., Hein, A., Rosenberg, A., Boghardt, M., Hanebutt-Benz, E.-M., Halbey, H., 1996, X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation on the inks and papers of incunabula, *Archeometry* **38**, 347–357.

[Nee82] Needham, P., 1982, Johann Gutenberg and the Catholicon press, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **76**, 395–456.

[Nee90] Needham, P., 1990, Corrective notes on the date of the Catholicon press, *Gutenberg-Jahrbuch*, 46–69.

[Schm58] Schmid, H.H., 1958, Augsburger Einzelformschnitt und Buchillustration im 15. Jahrhundert, *Archiv für Geschichte des Buchwesens* **1**, 274–322.

[Schw83] Schwab, R. N., 1983, Cyclotron analysis of the ink in the 42-line Bible, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **77**, 285–315.

[Schw86] Schwab, R.N., Cahill, T.A., Kusko, B.H., Eldred, R.A., Wick D.L., 1986, Ink Patterns in the Gutenberg New Testament: The Proton Milliprobe Analysis of the Lilly Library Copy, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **80**, 305-331.

[Schw87] Schwab, R.N., Cahill, T.A., Kusco, B.H., Eldred, R.A., Wick, D.L., 1987/88, The proton milliprobe ink analysis of the Havard B42, Volume 2, *The Papers of the Bibliographical Society of America* **81**, 403-432.

[Schw88] Schwab, R.N., 1987/88, The history of the book and the proton milliprobe: An application of the PIXE technique of analysis, *Libary Trends* **36**, 53-84.

[Zah88] Zahn, P., 1988, Gutenbergdrucke im Teilchenbeschleuniger: Papier- und Druckfarben-Analyse in Kalifornien, *Bibliothek: Forschung und Praxis* , 71-87.

[Zed05] Zedler, G., 1905, *Das Mainzer Catholicon*, (Veröffentlichung der Gutenberg-Gesellschaft IV) Mainz.

[Zie80] Ziesche, E., Schnitger, D., 1980, Elektronenradiographische Untersuchungen der Wasserzeichen des Mainzer Catholicon von 1460, *Archiv für Geschichte des Buchwesens* **XXI**, 1303-1360.

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

5 Appendix

Analysierte Blätter und deren Zugehörigkeit zu den in Tab. 6 angegebenen Untergruppen. Aufgeführt sind die Nummern der Blätter, die untersuchte Seite (r für recto, v für verso) und in Klammern die Anzahl der auf ihnen untersuchten bedruckten Stellen. Nicht zu Untergruppen zuzuordnende Werte und solche, bei denen ein Meß- bzw. Justagefehler zu vermuten ist, sind jeweils in der Gruppe F angegeben. Bei den *Constitutiones* von Clemens V. ist zusätzlich vermerkt, ob die analysierte Stelle im zentralen Textsatz r•oder im marginalen Kommentartext r°lag.

Tabelle 7: **Appendix**

Catholicon(Frank.)	1a	5r (1),	6r (1),	22r (1),	33r (1),	41r (1)
		61r (1),	62r (1),	64r (3),	125r (1),	135r (1)
		155r (1),	250r (2),	300r (3),	360r (3),	165r (1)
	1b	2r (1),	4r (1),	52r (1),	95r (1),	105r (1)
		175r (1),	184r (1),	185r (1),	186r (1),	187r (1)
		188r (1),	189r (4),	190r (5),	191r (3)	
	1c	12r (1),	66r (2),	68r (1),	75r (1),	85r (1)
		88r (3),	115r (1),	145r (1)		
	2	65r (5),	65v (3)			
	F	88r (1),	3r (1)			
Catholicon(Mainz)	1a	24r (1),	64r (3),	65r (3),	66r (2),	88r (2)
		189r (3)				
	1b	21r (1),	190r (3),	191r (2),	250r (2),	300r (2)
		360r (2)				
	F	keine				
Catholicon(Wolf.)	1a	1r (1),	2r (1),	3r (1),	4r (1),	6r (1)
		12r (1),	22r (1),	32r (1),	41r (1),	52r (1)
		61r (1),	63r (1),	64r (2),	65r (3),	66r (3)
	F	5r (1),	62r (1),	64r (1)		
Catholicon(Bonn)	1a	1r (2),	2r (1),	3r (1),	4r (2),	4v (3)
		5r (2),	5v (2),	6r (1),	7r (1),	8r (2)
		12r (1),	22r (1),	32r (2),	33r (1),	41r (1)
		61r (1),	62r (1),	63r (1),	64r (3),	65r (4)
		66r (1),	67r (1),	68r (1),	75r (1),	85r (1)
		88r (3),	105r (1),	115r (1),	125r (1),	135r (1)
		145r (1),	155r (1),	160r (1),	165r (2),	175r (1)
		184r (1),	185r (1),	186r (1),	187r (1),	188r (1)
		189r (3),	190r (3),	191r (2),	250r (2),	300r (3)
	F	7r (1),	95r (1)			

Tabelle 7: **Appendix**

Dialogus rationis	1	2r (2), 2v (1), 4r (1), 9r (1), 11r (1)
	2	1v (1), 4v (1), 6r (1), 7r (1), 8r (1) 10r (1)
	F	1r (1)
De articulis fidei	1	1r (1), 2r (2), 3r (2), 4r (2), 6v (1) 7r (1), 8v (1), 9r (1), 10v (1)
	F	6v (1)
B-36	1	7r (2), 6r (2), 20r (2), 21r (2), 22r (2) 101r (1), 102r (3), 106r (3), 107r (3), 108r (3) 109r (1), 269r (1), 270r (2), 271r (2)
	2	23r (2), 24r (2), 25r (2), 150r (2), 151r (2) 260r (2), 261r (2), 262r (2), 263r (2), 264r (2) 265r (2), 266r (2), 317r (2)
	3	1r (3), 2r (2), 3r (2), 4r (2), 5r (2) 267r (2), 268r (2)
	4	152r (2), 153r (2), 154r (3), 155r (1), 156r (2) 157r (2), 158r (2), 159r (2)
	5	180r (2), 181r (2), 182r (2), 183r (2), 184r (2)
	F	155r (1), 267r (1), 269r (1)
B-48	1	2r (1), 3r (2), 4r (1), 5r (1), 6r (1) 7r (1), 8r (1), 9r (2), 10r (1), 21r (1) 26r (1), 29r (1)
	2	31r (1), 50r (1), 51r (2), 52r (2), 53r (1) 54r (1), 55r (1), 56r (2), 57r (1), 58r (1) 59r (1), 60r (1), 89r (1), 90r (1)
	F	keine
Vocabularius ex quo	1	2r (1), 12r (1), 22r (1), 27r (2), 40r (1) 62r (1), 70r (1), 80r (1), 89r (2), 98r (1) 111r (2), 122r (1), 122v (1)
	1a	50r (2)
	F	keine
De morali lepra	1	1r (2), 26r (1), 67r (1), 77r (1)
	2	5r (2), 10r (1), 15r (1), 36r (1), 46r (1) 57r (1)
	F	keine
Constitutiones	1a	1r$^{\circ}$ (1), 5r$^{\bullet}$ (1), 11r$^{\circ}$ (1), 11r$^{\bullet}$ (1), 12r$^{\circ}$ (1) 12r$^{\bullet}$ (1), 49r$^{\circ}$ (1), 50r$^{\circ}$ (1), 50r$^{\bullet}$ (1), 59r$^{\circ}$ (1) 59r$^{\bullet}$ (1), 60r$^{\circ}$ (1), 61r$^{\circ}$ (1), 62r$^{\circ}$ (1), 62r$^{\circ}$ (1)
	1b	10r$^{\bullet}$ (1), 31r$^{\circ}$ (1), 49r$^{\bullet}$ (1), 51r$^{\circ}$ (2), 60r$^{\bullet}$ (1)
	F	5r$^{\circ}$ (1), 31r$^{\bullet}$ (1)

Tabelle 7: **Appendix**

Pantheologia	1	1r (2), 4r (2), 5r (3), 7r (2), 10r (3) 20r (2), 40r (2), 71r (2), 95r (1)
	F	keine
De responsione mundi	1	Satz. (3), Holz (3)
	F	keine
Biblia pauperum	1	11r (5), 12r (2), 13r (1), 14r (1), 15r (1) 16r (1), 17r (2), 17v (1), 18r (1), 19r (1) 19v (1), 20r (1), 20v (1)
	2	16v (1), 17v (1)
	F	keine