

Glas – Der lange Weg eines faszinierenden Werkstoffes

von Werner Greiner, Ilmenau

Hauptrohstoff für das Schmelzen von Glas ist Quarzsand. Er besteht fast ausschließlich aus dem Glasbildner SiO_2 . Da der Sand erst bei Temperaturen von etwa 2000°C schmilzt, müssen Flussmittel zugesetzt werden. Diese sind nicht nur bestimmend für das Schmelzverhalten, sondern auch für die Eigenschaften der erschmolzenen Gläser. Ausgehend von einem historischen Rückblick auf die Gläser der Antike, wird besonders auf den Werkstoff Glas in der Zeit Bezug genommen, als die ersten Dorfglashütten in Thüringen gegründet wurden. Der Autor hat historische Glasfunde der Mutterglashütte Langenbach analysieren lassen und nachgeschmolzen. Der Beleg für die damals verwendeten Flussmittel konnte damit anschaulich erbracht werden.

Sodaasche-Gläser (natriumreiche Gläser)

Die ersten Gläser wurden bereits vor etwa 5500 Jahren im Nahen Osten erschmolzen. Es waren Sodaasche-Gläser. Rohstoffe bildeten ausschließlich Wüsten- oder Flusssande sowie die Asche salzliebender Pflanzen (Sodaasche). Diese Asche wurde schon wesentlich früher als Waschmittel genutzt. Sie enthielt die Flussmittel Soda (etwa 20 %) und Pottasche (etwa 5 %), die den Schmelzpunkt wesentlich herabsetzten und dadurch erst die Schmelze ermöglichten.

Es mutet wie ein Geschenk des Himmels an, dass in der Asche neben den beiden Flussmitteln Oxide enthalten waren, die die Eigenschaften des Glases wesentlich verbesserten. Calciumoxid (CaO , ca. 12 %), Magnesiumoxid (MgO , ca. 5 %) und Aluminiumoxid (Al_2O_3 , ca. 4,5 %) verbesserten die chemische Beständigkeit und erhöhten die Temperaturwechselbeständigkeit sowie die Oberflächenhärte. Erst sie gaben dem Glas die Gebrauchseigenschaften, die seinen so erfolgreichen Weg durch die Geschichte ermöglichten.

Aus der chemischen Zusammensetzung der historischen Gläser kann man ableiten, dass das Gemenge zu gleichen Teilen aus Quarzsand und Sodaasche bestand. Erst wesentlich später, wurde mineralische Soda, die so genannte Trona, als Flussmittel bei der Glasschmelze eingesetzt.

Soda-Kalk-Gläser

Im antiken Ägypten wurde Natriumcarbonat (Na_2CO_3) als Waschmittel und im Römischen Reich als Flussmittel für die Glasschmelze eingesetzt. In, vom Grundwasser gespeisten Seen Vorderasiens, kristallisierte es infolge

starker Verdunstung neben Kochsalz (NaCl) und Thenardit (Na_2SO_4) als Trona ($\text{Na}_3(\text{HCO}_3)\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aus.

Der Franzose Andreossy schreibt über seine Reiseerlebnisse, die er Ende des 18. Jahrhunderts am Salzsee Wadi el Natrun (Nord-Ägypten) hatte: „[...] wie eine größere Zahl von Tronasammlern, die mit 150 Kamelen und 600 Eseln in der Frühe des Märztages angekommen ist, die Kristalle mit Pinzetten aufließt. [...] Gegen Abend hat jeder Teilnehmer etwa 60 Pfund Trona aufgegeben, deren weiße Kristalle bis ca. 2 cm groß sind. Sie unterscheiden sich vom grauen Thenardit und den weißen Würfeln des Steinsalzes. [...]“ (Literatur ¹, S.12)

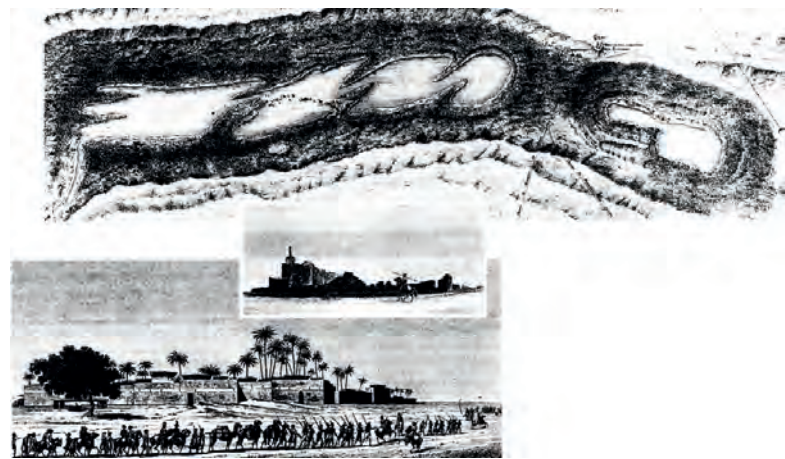


Abbildung 1: Salzseen des Wadi el Natrun. Im zweiten See von links sieht man als dunkle Punkte Tronasammler. Quelle: Literatur ¹, S.12

Obwohl in Ägypten die mineralische Soda als Waschmittel und auch bei der Mumifizierung in größeren Mengen verwendet wurde, nutzten die ägyptischen Glasmacher weiterhin die Aschensoda. Vermutlich bereitete es ihnen Probleme, dass Trona keinen Kalk enthielt: Ein Gemenge aus Sand und Trona schmilzt zwar bei relativ niedrigen Temperaturen, das erschmolzene Glas hat jedoch sehr schlechte Gebrauchseigenschaften - es handelt sich um nichts anderes als Wasserglas.

Erst im sechsten Jahrhundert v. Chr. setzte sich, ausgehend von Ägypten, im Mittelmeergebiet der Einsatz von Trona als Flussmittel durch. Zur Stabilisierung der Glaseigenschaften setzte man in den römischen Glashütten zerkleinerte Muschelschalen ein. Sie enthielten einen sehr hohen Anteil an Calciumcarbonat (CaCO_3).

Trona bildete in Verbindung mit dem Kalk der Muschelschalen die Grundlage für die sich wesentlich erweiternde Glaserzeugung während der römischen Kaiserzeit.

In Persien hielt man zu dieser Zeit immer noch an der Verwendung der Sodaasche fest. Als Folge der arabischen Eroberungen weiter Gebiete des Mittelmeerraumes ab dem 7. Jahrhundert erlebte dieses altbewährte Flussmittel eine Renaissance. Dies galt auch für nicht eroberte Gebiete der nördlich gelegenen Länder. In Norditalien wurde in der Zeit vom 9. bis 13. Jahrhundert etwa zu gleichen Anteilen mineralische Soda und Sodaasche verwendet.

Ein Geheimnis der herausragenden Qualität des venezianischen Glases war die Verwendung levantinischer Pflanzenasche. Als Levante bezeichnete man das Küstengebiet der Anrainerstaaten des östlichen Mittelmeeres vom heutigen Syrien, Libanon, Israel, Jordanien bis Ägypten. Besonders die Sodaasche der Meerespflanzen von den Küsten des heutigen Syrien war begehrt. Sie galt als die qualitativ beste, enthielt sie doch kaum Eisenoxid. (Literatur ⁴, S.7) 1395 importierte Venedig zum Beispiel 572 t levantinische Pflanzenasche. (Literatur ¹, S.10)

Die Republik Venedig unterhielt als mächtiger Handelspartner zahlreiche Niederlassungen in dieser Region. Sie waren wichtige Umschlagsplätze für Waren des vorderen Orients und für Waren, die auf Karawanenwegen aus Asien herangeschafft wurden. Seine starke Position nutzte Venedig, um ein Monopol für den Import des begehrten Glasrohstoffs Sodaasche durchzusetzen. Damit wollte man die Sonderstellung bei der Herstellung bester Gläser dauerhaft sichern.

Holzäsche-Gläser (kaliumreiche Gläser)

Zur Zeit des Römischen Reiches erlangte die Glasproduktion in den nördlich der Alpen gelegenen römischen Provinzen eine große Bedeutung. Die Glashütten besaßen ein beachtliches technisches Niveau. Als Rohstoff nutzte man Rohglas, das in Ägypten und in der Levante geschmolzen wurde. Über den Seeweg kam das Rohglas nach Italien und von dort wurde es über die Alpen gekarrt. Daneben wurde auch Glas aus heimischem Sand geschmolzen. Als Flussmittel nutzte man Sodaasche oder Trona. Beide wurden so beschwerlich wie das Rohglas herangeschafft.

Infolge der Umwälzungen während des Niedergangs des Römischen Reiches und der Völkerwanderung kam es zur Einschränkung der Handelsverbindungen.

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der nach dem Abzug der Römer in deutschen Hütten geschmolzenen frühmittelalterlichen Gläser mit den römischen Gläsern, zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Man schmolz noch etwa 300 Jahre lang nach fast den gleichen Rezepturen, wie in den römischen Hütten. Dies zeigt uns, dass zwischen römischen und einheimischen Handwerkern Erfahrungen ausgetauscht wurden.

Im Karolingerreich des ausgehenden 8. Jahrhunderts reichten die geringen Mengen von Rohglas und Trona, die aus den traditionellen Liefergebieten bezogen werden konnten, bei weitem nicht mehr aus, um den wachsenden Glasbedarf zu decken.

Aus dieser Zeit wurden Gläser gefunden, die statt Natrium- und Calciumoxid die Oxide von Kalium und Calcium enthalten. Dies deutet darauf hin, dass sie nicht aus Quarzsand, Soda und Kalk bzw. Quarzsand und Sodaasche, sondern aus Quarzsand und Holzäsche geschmolzen worden waren. (Literatur ¹, S.17) Die Verwendung von Holzäsche war ein wichtiger Schritt, denn damit wurde es möglich, Glas ausschließlich aus einheimischen Rohstoffen zu produzieren.

Holzäsche diente als Flussmittel. Es war die Asche heimischer Pflanzen, vorwiegend die der häufig vorkommenden Buche. Verbrannt wurden Stämme, Äste und auch die Blätter. „Das geschieht im Winter, wenn lange Zeit Schnee liegt, oder im Sommer, wenn es nicht regnet.“ (Literatur ³, S. 501) Regen hätte das für die Schmelze so wichtige, leicht lösliche Kaliumcarbonat ausgewaschen. Die Wirkung der Asche als Flussmittel wäre damit verloren gegangen.

Die chemische Zusammensetzung der Buchenasche führte zu einem höheren SiO_2 - und CaO -Gehalt der Holzäsche-Gläser. Folglich mussten bis zu 200°C höhere Schmelztemperaturen erreicht werden. Dies war nur mit verbesserter Ofentechnik zu erreichen. Das Verhältnis zwischen CaO - und K_2O -Gehalt dieser Gläser lag bei etwa 1:1.

Die durch die Holzäsche eingebrachten Oxide garantierten, vergleichbar mit der Wirkung der Sodaasche, gute Gebrauchseigenschaften des Glases. (siehe Tabelle)

Theophilus Prespyter schrieb in seiner Enzyklopädie des Kunsthandwerks im 12. Jahrhundert, dass für die Schmelze gewöhnlichen Glases ein Gemisch aus zwei

Teilen Buchenasche und einem Teil Sand verwendet würde. Für 1 kg Glas wurden damit etwa 250 kg Buchenholz benötigt – davon 10% für die Feuerung und 90% für die Asche!

Da die Schmelzöfen keine Abzüge hatten, wurde meistens reduzierend geschmolzen. Das führte dazu, dass auch bei relativ geringem Eisengehalt der Sande die grüne Farbe der Fe-II- Ionen sichtbar wurde. Wir sprechen beim Holzasche-Glas deshalb auch vom grünen Waldglas.

Dorfglashütte Langenbach (1525 – 1589)								
Chemische Zusammensetzung von historischen Gläsern, Ofenmaterial und Buchenaschen								
Bestandteile [Ma-%]	Holzaschen (nach Literatur ¹ , S.184 und ² , S.146)		Historisches Glas (Langenbach)		Nach historischen Angaben geschmolzenes Glas / W. Greiner 2008		Glashafen (Langenbach) (3)	Hafenbank / Sandstein (Langenbach) (3)
	Buche (Scheitholz)	Buche (Ast/Rinde)	Glas 1 (3)	Glas 2 (3)	Schmelze 1 (3) Asche : Sand = 2:1	Schmelze 2 (3) Asche : Sand = 1:1		
Na ₂ O	0,22 – 3,90	0,09 – 2,20	3,58	2,10	4,10	2,90	0,80	0,20
MgO	6,60 – 14,50	1,00 – 16,60	3,90	3,30	4,30	3,30	0,50	0,50
Al ₂ O ₃	0,25 – 0,95	0,15 – 0,95	4,30	3,30	3,60	4,10	30,00	6,60
SiO ₂	2,30 – 8,60	4,40 – 12,20	55,00	60,00	49,7	57,80	61,00	89,00
P ₂ O ₅	2,79 – 11,00	0,77 – 13,02	3,25	2,40	2,50	2,00	≅ 0,10	0,40
SO ₃	1,79 – 5,12	0,60 – 2,30	0,11	0,30	0,25	0,53	0,10	
Cl			0,57	0,40			0,10	
K ₂ O	12,50 – 37,70	5,50 – 30,50	4,83	7,50	10,10	9,10	2,00	1,00
CaO	31,50 – 49,50	35,20 – 87,50	22,00	18,50	23,40	18,30	0,90	1,80
TiO ₂	0,05 – 0,15	0,01 – 0,02	0,14	0,08	0,13	0,16	2,0	0,12
Cr ₂ O ₃			0,003	0,002			0,04	
MnO	0,62 – 6,05	0,21 – 14,60	1,16	1,00	0,62	0,45		0,08
Fe ₂ O ₃	0,46 – 2,70	0,36 – 1,70	0,55	0,40	0,58	0,63	1,90	0,30
ZnO			0,03	0,03	0,13	0,10		
SrO			0,09	0,09	0,11	0,11		0,10
BaO			0,58	0,50	0,31	0,32		0,10
CaO : K ₂ O			4,55	2,47	2,31	2,01		
Farbe u.a.			hellgrün / Flachglas	gelblich / Butzenscheibe	gelb-grün	gelb-braun, honigfarben	hellgrau, kompakt	weiß, feinkörnig, kompakt

¹ Wedepohl: „Glas in Antike und Mittelalter“, Stuttgart 2003
² Geilmann: „Die chem. Zusammensetzung einiger alter Gläser“, Glastechnische Berichte, 1955
³ Analyse: Dr. Daniel u. N. Schulze, Zentrum für Glas- und Umweltanalytik Ilmenau (RFA nach DIN 51001)

Fortsetzung folgt in der nächsten Ausgabe!

Literatur (für Teil 1):

- ¹ Karl Hans Wedepohl: „Glas in Antike und Mittelalter“, Stuttgart, 2003
- ² Wilhelm Geilmann: „Beiträge zur Kenntnis alter Gläser“, Glastechnische Berichte, 28. Jahrgang, Heft 4
- ³ Georg Agricola: „De Re Metallica“, Berlin, 1928 (Basel 1556)
- ⁴ Martin Hübscher: „Geschichtliche Orientierung“, Glas in Ilmenau, Ilmenau, 1998