

# Glas – Der lange Weg eines faszinierenden Werkstoffes

TEIL 2 / von Werner Greiner, Ilmenau

Hauptrohstoff für das Schmelzen von Glas ist Quarzsand. Er besteht fast ausschließlich aus dem Glasbildner  $\text{SiO}_2$ . Da der Sand erst bei Temperaturen von etwa  $2000^\circ\text{C}$  schmilzt, müssen Flussmittel zugesetzt werden. Diese sind nicht nur bestimmend für das Schmelzverhalten, sondern auch für die Eigenschaften der erschmolzenen Gläser.

Im zweiten Teil dieser Reihe wird nun noch detaillierter 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. (siehe Tabelle)

Der Beleg für die damals verwendeten Flussmittel konnte damit anschaulich erbracht werden.

## Holzasche-Kalk-Glas

Im 15. Jahrhundert waren eine Anzahl deutscher Glashütten in der Lage,  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -reiches Glas herzustellen. Dieses Glas war härter und verwitterungsbeständiger. Für die Schmelze mussten aber höhere Temperaturen von etwa  $1300$  bis  $1350^\circ\text{C}$  in Kauf genommen werden.

Die  $\text{CaO}$ -reicheren Gläser werden Holzrasche-Kalk-Gläser genannt. Ob der höhere Kalkanteil durch die Zugabe von mineralischem Kalk oder durch die Verwendung der  $\text{CaO}$ -reichen Asche von Buchenästen und -rinde zustande kam, kann nicht nachgewiesen werden. Durch die Nutzung der Asche aus Buchenästen, -rinde und -blättern wird der  $\text{CaO}$ -Gehalt der Gläser etwa doppelt so hoch wie der  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt. Das für die Bestimmung historischer Gläser wichtige Verhältnis von  $\text{CaO}$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  veränderte sich folglich von 2 (und größer) zu 1.

Um herauszufinden, ob die ersten Glashütten des Thüringer Waldes Pottasche oder Pflanzenasche als Flussmittel nutzten, ließ ich im Zentrum für Umweltanalytik Ilmenau zwei Gläser analysieren, die in der Dorfglashütte Langenbach im 16. Jahrhundert geschmolzen wurden. (siehe Tabelle)

Die Glashütte wurde 1525 von Hans Greiner I gegründet. Wegen Holzmangels musste sie 1589 aufgegeben

werden. Obwohl sie nur relativ kurz in Betrieb war, hat sie für die Entwicklung der Glasproduktion auf dem Thüringer Wald und weit darüber hinaus eine große Bedeutung. Sie war *Mutterglashütte*.

Der Stammtafel können wir entnehmen, dass die für die Entwicklung des Glasbläserhandwerks so bedeutenden Hüttengründungen von Lauscha, Gehlberg, Stützerbach, Ilmenau, Piesau und Neuhaus/Ernstthal auf Langenbach zurück gehen!

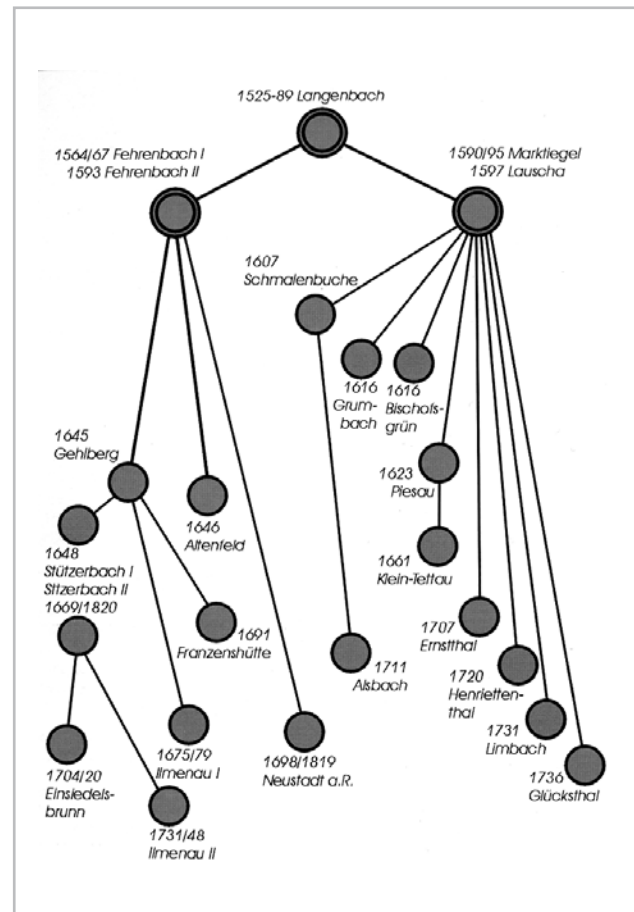
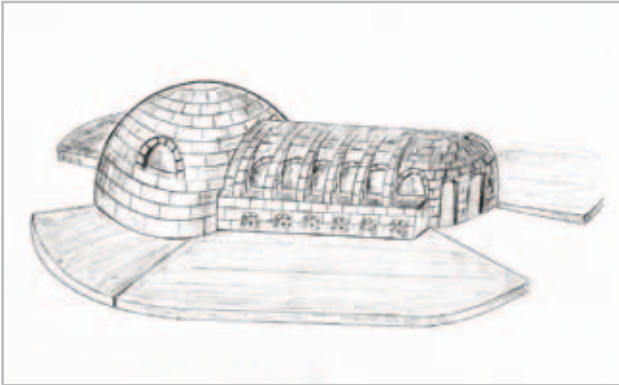


Abbildung 2: Stammtafel der wichtigsten Hüttengruppen des Thüringer Waldes. Quelle: Literatur<sup>1</sup>, S.12

In Langenbach wurde ein langgezogener Ofen mit zwölf Häfen genutzt. Er war den kleineren Öfen mit kreisförmigem Grundriß überlegen und setzte sich durch. Die Langenbacher Hütte war deshalb nicht nur Mutterglashütte, sie war auch *Musterhütte*.



*Abbildung 3: Langenbacher Ofen (Zeichnung W. Greiner und J. Kühner)*

Die Analyse des hellgrünen Flachglases und des Restes einer gelblichen Butzenscheibe ergab, dass in Langenbach Pflanzenasche als Flussmittel eingesetzt wurde.

Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Gläser ist wahrscheinlich auf den Einsatz verschiedener Pflanzenaschen zurückzuführen. Schon der Standort der Pflanzen hatte großen Einfluss. Hinzu kam die unterschiedliche Zusammensetzung von Scheitasche und der Asche von Ästen und Rinde. Der hohe Anteil von CaO in beiden Gläsern lässt sich dadurch erklären, dass die Langenbacher Glasmacher verstärkt Äste, Rinde und Blätter für die Aschegewinnung nutzten. Deren Asche enthält wesentlich mehr CaO als die Scheitasche. Da die Langenbacher Hütte immer unter Holzmangel litt, griff man notgedrungen auf Abfallholz zurück. Dies war möglich, da die Ofentechnologie des Langenbacher Ofens die Verwendung der Calcium reichen Asche erlaubte.

Aus der wechselnden Zusammensetzung der Pflanzenaschen erwuchsen für die Hüttenmeister große Schwierigkeiten, Glas gleicher Zusammensetzung zu schmelzen. Die Anforderungen wurden um so größer, wenn sie über einen längeren Zeitraum Gläser gleicher Färbung schmelzen wollten. Schmelzversuche mit gleichem Gemengesatz aus Buchenasche und Sand ergaben, dass bei unterschiedlicher Feuerführung, reduzierend bis oxidierend, die Farbe der Gläser von blaugrün über gelb-orange bis rot-violett schwankte. (*Literatur*<sup>2</sup>, S.146)

Hinzu kam, dass in den alten Glashütten möglichst viele Scherben eingesetzt wurden. Dadurch wurde das Einschmelzen erleichtert, und es wurden Rohstoffe, vor allem Pflanzenasche, eingespart. Als Scherben

wurden neben den in der Hütte anfallenden Eigenscherven auch die im Umland und die auf dem Rückweg von den Kunden erworbenen genutzt. Da konnten sogar Scherben dabei sein, die von Gläsern stammen, die Römer vor langer Zeit geschmolzen hatten...

Mit Bewunderung und Hochachtung schauen wir heute auf das Können der alten Meister, die es bei diesen unterschiedlichen Bedingungen schafften, Gläser von der Qualität herzustellen, wie wir sie als Ausstellungsstücke in den zahlreichen Museen bestaunen können. Obwohl oft beschrieben, fällt es schwer zu glauben, dass aus Asche und Quarzsand das glänzende, durchscheinende Glas erzeugt werden kann.

An der Universität Ilmenau habe ich deshalb bei Frau Prof. Dr. E. Rädlein mit Herrn Dipl. Ing. U. Hoppe entsprechende Schmelzversuche durchgeführt:

**Rohstoffe:**

*Quarzsand* aus der von den Langenbacher Glasmachern genutzten Sandgrube *reine Buchenasche* (Scheit- und Astatasche) aus dem Thüringer Wald

**Gemenge:**

Schmelze 1: Sand : Asche = 1 : 2 (Masseverhältnis)

Schmelze 2: Sand : Asche = 1 : 1 (Masseverhältnis)

Da die Asche eine sehr geringe Masse hat, erschien ihr Anteil extrem groß. Aus dem unansehnlichen, grauen Gemisch sollte ein brauchbares Glas entstehen?

**Schmelzablauf:** Bei ca. 500°C kam es zur Ausgasung der organischen Bestandteile. Bei 800°C war das Gemenge gesintert und zwar bei Schmelze1 wesentlich kompakter und mit größerer Volumenminderung als bei Schmelze 2.

**Schmelzergebnis:** Schmelze 1: gelb-grünes Glas  
Schmelze 2: gelb-braunes, honigfarbenes Glas

Die 5 cm hohen Schmelztiegel waren randvoll mit Gemenge gefüllt. Die erkaltete Schmelze hatte eine Dicke von 0,5 cm. Die Gläser sind überraschend klar und wunderbar glänzend.



*Abbildung 4: Nach historischem Rezept geschmolzenes Glas/ links Schmelze1, rechts Schmelze 2. (Foto: Ralf Greiner)*

Die chemische Zusammensetzung der beiden Gläser entspricht weitgehend der Zusammensetzung der historischen Gläser aus Langenbach. (siehe Tabelle)

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in der Langenbacher Hütte Pflanzenasche als Flussmittel genutzt wurde. Sowohl ein Asche/Sand-Verhältnis von 1:1 als auch von 2:1 führt zu brauchbarem Glas.

Die Verwendung von Holzasche wurde für gewöhnliche Gläser bis zum 18. Jahrhundert und später beibehalten. Der Gehlberger Pfarrer Hochgesang schreibt 1780 über die dortige Glashütte: „Zum Crystall – oder Crystallinglas wird genommen Sand, Potasche und Gips.“ (Aus seinen weiteren Ausführungen geht hervor, dass er nicht Gips sondern Kalk meint!) An anderer Stelle führt er aus: „Zum schlechten oder Apothekerglase wird Sand, Asche und Salz genommen.“ (Literatur<sup>5</sup>, S.10, 12)

Der Einsatz von Pottasche erfolgte nur sehr zögerlich. Erstens war die Zusammensetzung der Pflanzenasche für das Erreichen eines Glases mit ausreichenden Gebrauchseigenschaften sehr günstig, und zweitens wurde für die Herstellung der Pottasche zusätzlich Holz als Heizmaterial benötigt. Folglich ersetzte die teure Pottasche ( $K_2CO_3$ ) erst nach und nach, zunächst teilweise und dann vollständig, die Pflanzenasche. Da das in der Pflanzenasche enthaltene Calciumoxid ( $CaO$ ) wegfiel, musste zusätzlich Kalk ( $CaCO_3$ ) als Rohstoff eingeführt werden.

Die mit Sodaasche und Soda geschmolzenen Gläser waren „länger,“ d.h. sie waren bei natürlicher Abkühlung längere Zeit zu verarbeiten. Die venezianischen Glasmacher nutzten diese Eigenschaft „ihres“ Glases. „Die Gläser sind zierlich und dünnwandig. Viele z.T. sehr kleine und im Formdetail bewusst gesteuerte Auflagen und angesetzte Posten zeigen die lange Bearbeitungszeit eines Stückes. Fadengläser und Millefiori-Technik machen deutlich, bis zu welchem Grade die artistische Glasbearbeitung mit dieser Glasmasse gelangen kann.“ (Literatur<sup>5</sup>, S.10, 12)

Das mit Pflanzenasche und Pottasche geschmolzene Glas, das Kaliglas, war kürzer. Die Glasmacher mussten schneller arbeiten. Da blieb keine Zeit für filigrane Arbeiten. Die Ergebnisse wirken derber.



Abbildung 5: Venezianisches Glas. Quelle: Literatur<sup>4</sup>, S.12



Abbildung 6: Daumenglas, grünes Waldglas. Quelle: Literatur<sup>4</sup>, S.13

Die Kaligläser wurden jedoch bedeutsam für die Anwendung in der Technik. Die Einführung der Pottasche als Flussmittel hatte mehrere Vorteile. Es musste wesentlich weniger zugesetzt werden, um die Schmelztemperatur entsprechend herab zu setzen. Die Schmelzzeit verringerte sich. Beim Einsatz reiner Pflanzenasche wurde in der Regel in zwei Stufen geschmolzen. Im kombinierten Arbeits- und Fritteofen ließ man bei Temperaturen, die unter der Schmelztemperatur lagen, die Asche mit dem Quarzsand reagieren. Dabei kam es zu einer wesentlichen Verringerung des Volumens. (s.o.) Es entstand die Fritte. Verunreinigungen konnten aussortiert werden. Bei der Verwendung der Pottasche als Flussmittel brauchte das zweistufige Verfahren nicht angewandt zu werden.

Die Pottaschesieder lieferten ihr Produkt an die Glashütten und schon wesentlich früher an die Seifensieder. Diese stellten mit Hilfe der Pottasche aus tierischen Fetten Seife (Schmierseife) her. Das tierische Fett wurde von Abdeckern bezogen. Die Pottaschesieder verwendeten Fässer mit doppeltem Boden. Der obere Boden war durchlöchert. Auf diesen kam eine Schicht festgestampften Stroh. Auf das Stroh wurde die Pflanzenasche aufgebracht. Durch kaltes Wasser wurde nun die Asche ausgelaugt. Dabei wirkte die Strohschicht wie ein Filter. Die Konzentration der Salzlauge war zunächst gering. Sie wurde deshalb an Stelle des Wassers über die Asche eines weiteren Fasses gegossen. Das konnte so oft wiederholt werden bis die Salzkonzentration etwa 25% erreichte und damit für das Sieden ausreichte. (Literatur <sup>2</sup>) Die konzentrierte Salzlösung wurde in großen eisernen Pfannen oder Kesseln erhitzt. Wenn zwei Drittel des Wassers verdampft waren, ließ man die Lösung abkühlen. Schwerer lösliche Salze kristallisierten jetzt aus und setzten sich am Boden ab. Nach deren Entfernen wurde das restliche Wasser weitgehend verdampft. Die Pottasche kam anschließend zum starken Erhitzen in den Calcinierofen. Die wasserfreie Pottasche wurde an die Glashütten geliefert.

Ende des 18. Jahrhunderts wurde auf industriell hergestellte Flussmittel umgestellt. 1791 entwickelte Nicolas Leblanc das nach ihm genannte Verfahren zur Herstellung von Soda. Er stellte sie aus Kochsalz, Schwefelsäure, Kalk und Kohle her.

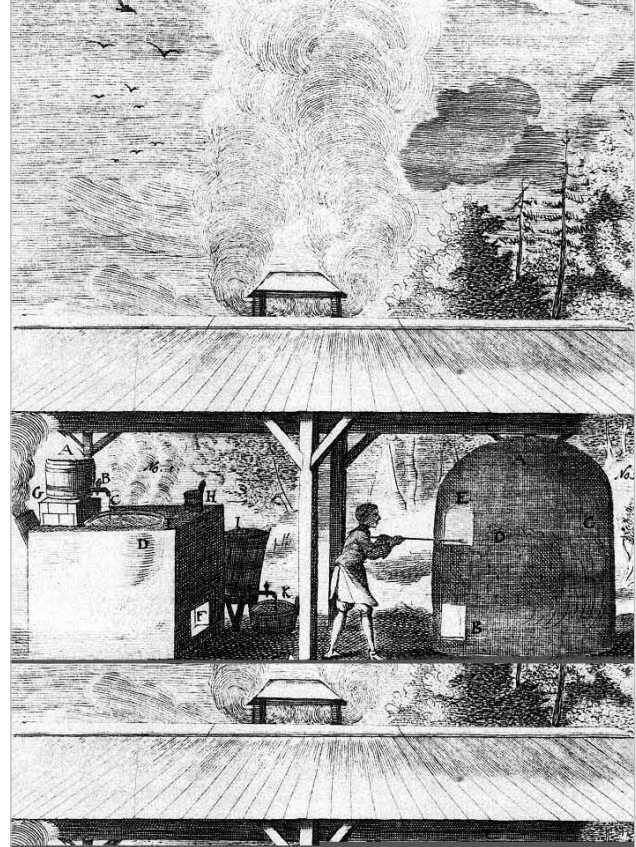
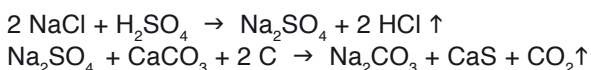


Abbildung 7: Pottaschesieder bei der Arbeit. Quelle: Literatur<sup>7</sup>, S. 350

Links: Aus dem Fass (A) läuft die konzentrierte Salzlösung in den Kessel (D). Im großen Fass (I) wird die Asche ausgelaugt. Rechts: Calcinierofen: Schürloch (B), „E ist das Mundloch, vor welchem ein Kerl steht, der das Salz oft rühren muß.“

Durch Auswaschen wurde die wasserlösliche Soda von dem schwer löslichen Calciumsulfid und dem restlichen Kalk getrennt. Anschließend wurde das Wasser verdampft. Das Leblanc-Verfahren war extrem umweltschädlich. Chlorwasserstoff (HCl) entwich in die Atmosphäre, und aus dem auf Halde gekippten Calciumsulfid (CaS) wurde durch Einwirkung von Wasser und Kohlenstoffdioxid der giftige Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) freigesetzt. 1860 gelang es Ernest Solvay, aus Kochsalz, Ammoniak und Kohlenstoffdioxid Soda zu gewinnen. Das nach ihm benannte Verfahren setzte sich durch.

#### Literatur Teil 2:

<sup>1</sup> Karl Hans Wedepohl: „Glas in Antike und Mittelalter“, Stuttgart, 2003

<sup>2</sup> Wilhelm Geilmann: „Beiträge zur Kenntnis alter Gläser“, Glastechnische Berichte, 28. Jahrgang, Heft 4

<sup>3</sup> Georg Agricola: „De Re Metallica“, Berlin, 1928 (Basel 1556)

<sup>4</sup> Martin Hübscher: „Geschichtliche Orientierung“, Glas in Ilmenau, Ilmenau, 1998

<sup>5</sup> Georg Ludwig Hochgesang: „Historische Nachricht von Verfertigung des Glases“, Gotha 1780

<sup>6</sup> W. Stein: „Die Glasproduktion“, Braunschweig, 1862

<sup>7</sup> Johannes Kunckel: „Ars Vitaria Experimentalis“, Frankfurt und Leipzig, 1679