

Ein frühes arsenikhaltiges Glas aus Thüringen¹⁾

Dietrich Frosch²⁾ und Klaus Ruthenberg
Chemisches Laboratorium, Fachhochschule Coburg

Es wird über die chemische Untersuchung eines in Thüringen bearbeiteten Glases aus der Zeit um 1700 berichtet. Es handelt sich um ein K_2O - CaO -Glas mit etwa 8% As_2O_3 . Glaskrankheit und Läuterung werden im technogehistorischen Zusammenhang erörtert.

An early Thuringian glass containing arsenic

The chemical analysis of a glass from about 1700 cut in Thuringia is reported. The sample is a K_2O - CaO glass with approximately 8% As_2O_3 . Glass disease and refining process are discussed within the framework of the history of technology.

1. Aufgabenstellung

Anhand der Untersuchung eines thüringischen Glases sollen einige Aspekte der Entwicklung der Glastechnologie diskutiert werden. Drei Teilaspekte stehen im Vordergrund: die Herstellung blasenfreier Gläser, die Farbgebung und Entfärbung sowie die Charakterisierung von korrodierten („kranken“) Gläsern. Im vorliegenden Beitrag werden die Ergebnisse der analytischen Untersuchung eines Objekts aus dem frühen 18. Jahrhundert vorgestellt und diskutiert. Es handelt sich um den Dekkel eines Klarglaspokals.

2. Historischer Hintergrund

Phönizische Glasmeister begründeten mit den römischen Glasproduktionsstätten in Köln, im Rheinland und an anderen Standorten die Glasmacherei in Germanien. Nach dem Zerfall des Römerreiches konnte die Kunst des Glasmachens an Herrenhöfen und Klöstern zur Deckung des Eigenbedarfs, allerdings auf sehr niedrigem technologischen Niveau, bewahrt werden.

Mit wachsendem Bedarf an Gebrauchsgläsern wurden erfahrene Glasmeister mit Konzessionen für Holzeinschlag, Ofenbau und Vertrieb der Gläser belehnt. Sie gründeten in schwer zugänglichen und für andere Zwecke schlecht nutzbaren Wäldern, in deren Nähe Sand und Kalk gefunden wurden sowie Fließgewässer und Handelswege vorhanden waren, sogenannte Waldglashütten. In ihnen wurde mit kleinen Kuppelöfen, in denen die Glashäfen direkt durch Holzfeuer beheizt wurden, gearbeitet. Anstelle von Soda wurde aus Holz

hergestellte Pottasche verwendet. Unter diesen Bedingungen waren freilich eine gründliche Läuterung der Glasschmelze und ihre Entfärbung nicht zu erreichen. So entstand ein blasiges Glas, das durch den hohen Eisengehalt des verwendeten Sandes charakteristisch grün gefärbt war, und – sowohl wegen des Herstellungsortes als auch wegen der Färbung – Waldglas genannt wurde.

Die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Glasherstellung waren im Thüringer Wald wie auch in anderen europäischen Mittelgebirgen in besonderem Maße gegeben. Die Standorte der frühesten Hüttensiedlungen, die nach dem Verbrauch der uns heute riesig anmutenden Holzvorräte für das Beheizen der Öfen und die Pottascheherstellung verlegt wurden (Wanderglashütten), sind selten gesichert. Nach dem bisherigen Stand der Nachforschungen gilt die Klosterglashütte von Lausitz in der Nähe von Jena mit einer Ersterwähnung 1196 als älteste Glashütte Thüringens [1]. In ihr wurde Waldglas hergestellt. In einer sehr alten Eichsfelder Hütte wurden allerdings auch rote und blaue Scherben dünnwandiger Kelche und Ziergläser gefunden [2].

Die Waldglashütten wurden in Thüringen ab dem 16. Jahrhundert durch Dorfglashütten abgelöst. Eingewanderte württembergische Glasmeister konnten bereits sehr effektive Öfen bauen, die aus einem langgezogenen Steinbau mit beidseitig sechs Arbeitsöffnungen bestanden. Die relativ hohen Temperaturen, die damit erzielt werden konnten, gestatteten den Einsatz größerer Schmelzhäfen und die Herstellung homogener Schmelzen. Die württembergischen Glasmacher gründeten die erste Glashütte am hennebergischen Langenbach im Thüringer Wald. In der Folgezeit wurde das Unternehmen genossenschaftlich mit Glasmachern aus den unwirtschaftlich gewordenen thüringischen Waldglashütten betrieben. Aus der Hüttensiedlung entwickelte sich schließlich der Ort Langenbach [3]. Nach der Aufgabe dieser Hütte entstanden Neugründungen durch die dortigen Glasmeister, die für 1593 am Fehrenbach und für

Eingegangen am 3. Januar, überarbeitetes Manuskript am 28. April 1994.

¹⁾ Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der Jahrestagung der Arbeitskreise Archäometrie der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 10. September 1993 in München.

²⁾ Privat: Straße des Friedens 58, D-98724 Lauscha.

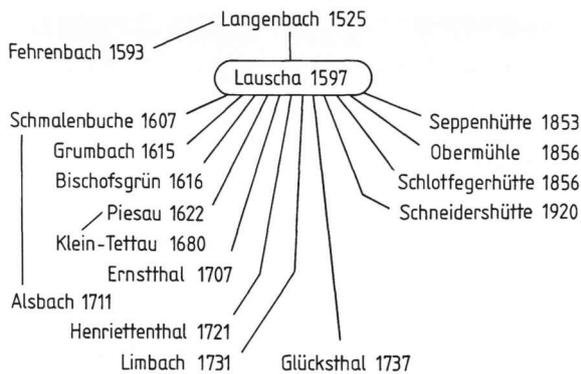


Bild 1. Von der Dorfglashütte Lauscha ausgehende Hütten Gründungen als Beispiel für die Verbreitung der Hütten im Thüringer Wald. Nach einer Schautafel aus dem Museum für Glaskunst, Lauscha, ergänzt.

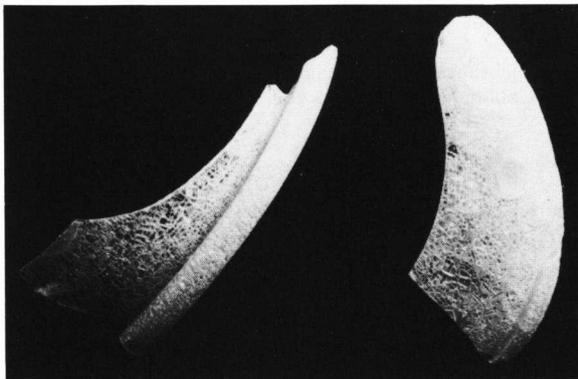


Bild 2. Scherben des untersuchten Glaspokaldeckels. Länge der Stücke jeweils etwa 60 mm. Das linke Fragment weist die rundum laufende Wulst auf. (Aufnahme: Rothe, Fachhochschule Coburg.)

1597 an der Lauscha – beide im Coburger Herzogtum – beurkundet sind [4 und 5]. An den Neugründungen beteiligten sich auch erfahrene Glasmeister aus Böhmen. Von diesen Mutterglashütten und den zugehörigen Dorfsiedlungen aus verbreitete sich die Glasherstellung in Thüringen (Bild 1). Anfangs wurden Fensterglas (Butzenscheiben), Biergläser, Schalen, Apotheken- und Herrengläser – vorwiegend aus grünem Waldglas – hergestellt. Nach technologischen Verbesserungen beim Schmelzen gelang es, weitgehend farblose, blasenarme und schleiffähige Gläser zu erzeugen. Diese feinen Gläser gestatteten eine weitere künstlerische Gestaltung. In erstaunlich kurzer Zeit wurden zahlreiche begabte Glas-maler-, Glasschleifer- und Glasschneiderfamilien in den Thüringer Glasstandorten heimisch und trugen zum weltweit guten Ruf der Thüringer Gläser bei [6 bis 8].

3. Probenmaterial

Neun kleine Scherben eines Deckels von einem Klarglas-pokal wurden den Autoren dankenswerterweise von den Kunstsammlungen der Veste Coburg zur Verfügung gestellt. Der zugehörige Pokal ähnelt Exponaten, die sich in den Kunstsammlungen befinden und von Caspar

Creutzburg, dem 1689 bis 1710 in Gotha tätigen Hof-glasschneider, gestaltet wurden. Das Objekt trägt pflanzliche Ornamente (Äste, Blätter, Blüten), die auf die äußere Oberfläche geschnitten worden sind. In bezug auf diese Ornamentik ist die kunsthistorische Zuordnung zu Thüringen denn auch eindeutig [9]. Ob das Glas in einer Thüringer Hütte erschmolzen worden ist, kann nach den vorliegenden Quellen nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Der Deckel hatte ehemals einen maximalen Durchmesser von etwa 105 mm; das zugehörige Gefäß hatte wahrscheinlich eine Höhe von rund 300 mm. Der Deckel ist sehr fein gearbeitet und hat eine rundum laufende Wulst zum Aufsetzen auf das Unterteil. Der etwa 12 mm hohe Rand unterhalb der Wulst wurde sauber abgesprengt und verschmolzen. Ein bereits 12 mm über der Wulst angebrachter zarter Glasschnitt und die starke Krümmung der Scherben beweisen, daß es sich um einen Gefäßdeckel handeln muß. Die Wanddicke beträgt recht gleichmäßig etwa 1,5 mm und wird zum (nicht mehr erhaltenen) Deckelknopf hin größer. Bild 2 zeigt zwei Fragmente des Deckels (Länge jeweils etwa 60 mm), eines davon mit der Wulst. Das Glas ist für die damalige Zeit außergewöhnlich dünnwandig und sauber verarbeitet (gleichmäßige Wulst); im ursprünglichen Zustand war es optisch klar.

Alle Stücke sind durch feine Risse gekennzeichnet, die die ganze Oberfläche bedecken. Teilweise sind bereits plättchenförmige Partikel abgelöst. Durch dieses Netz von Rissen erscheinen die Fragmente fast opak. Wegen des stark korrodierten Zustands („Glaskrankheit“) brechen die Stücke bereits bei geringer Spannung.

4. Untersuchungsergebnisse

Folgende Methoden wurden zur materialtechnischen und chemischen Charakterisierung herangezogen: Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sowie Rasterelektronenmikroskopie mit Mikrosonde (REM). Wegen des stark korrodierten Zustandes und des zumindest dadurch beeinflussten, jedenfalls nicht einheitlichen Aufbaus ist die korrekte Angabe der prozentualen oxidischen Zusammensetzung mit Unsicherheiten behaftet. Wie bereits sondierende Analysen mit der Mikrosonde im Elektronenmikroskop zeigen, sind die Bestandteile inhomogen verteilt: Es gibt Konzentrationsgradienten von der Oberfläche in das Innere des Materials. Die nachfolgend aufgeführten Gehalte (Massenanteile in %) der oxidischen Hauptbestandteile beziehen sich auf eine Gesamtprobe; sie stellen Durchschnittswerte dar und dienen daher nur zur groben Orientierung: 68 SiO₂, 21 K₂O, 3 CaO und 8 As₂O₃. Die Analyseergebnisse wurden gravimetrisch bzw. mit AAS nach Aufschluß (Na₂CO₃ oder H₂F₂/H₂SO₄) eines Bruchstücks erhalten (die Analysefehler liegen im üblichen Rahmen).

Der Teil des Glases, der von der Verwitterung bisher nicht oder kaum betroffen ist, zeigt höhere Kaliumoxidwerte, und zwar deutlich über 30%; die Siliciumgehalte

sind dort entsprechend niedriger. Dies ergibt sich auch aus der REM/EDAX-Untersuchung eines Querschnittes der Probe (Bild 3). Das Glas ist stark zerklüftet und von Rissen und schollenförmigen Absprengungen bedeckt. Die sogenannte Gelschicht, das ist die größere Mengen Wasser aufnehmende Oberflächenschicht, ist mit über 100 µm vergleichsweise dick. In dieser Schicht spielen sich im wesentlichen die fortschreitenden Korrosionsprozesse ab. Im linken Bildteil ist sie teilweise bereits im Stück abgesprungen. Die Ergebnisse von gesonderten halbquantitativen RFA-Untersuchungen der Probenoberfläche stützen die gemachten Aussagen. Der Wassergehalt der Gesamtprobe beträgt 0,8, der Glühverlust 0,9%.

5. Diskussion

Beim Experimentieren mit dem Ziel einer weitgehenden Beseitigung der vor allem für die weitere Glasveredelung störenden Blasen in den Glasgefäßen wurde die Läuterung mit As_2O_3 entdeckt. Bringt man As_2O_3 in die Schmelze ein, so wird zunächst der vorhandene Sauerstoff bei etwa 1000 °C von diesem gebunden. Das gebildete As_2O_5 , das zum größten Teil in der Schmelze absinkt, wird beim Erreichen höherer Temperaturen im Laufe des Schmelzprozesses (etwa 1400 °C) gemäß folgendem Gleichgewicht wieder zersetzt:



Der entweichende Sauerstoff läutert das Glas, indem er weitere Gasbestandteile aus der Schmelze spült. Beim Abkühlen werden Reste von Sauerstoff wegen der Begünstigung der Rückreaktion gebunden [10].

Erstaunlich ist, daß bereits zu dieser Zeit Glas mit As_2O_3 geläutert wurde. In der erfaßten Literatur finden sich jedenfalls keine entsprechenden Beispiele für eine frühere Arsenikläuterung [11 und 12]. Daß eine absichtliche Läuterung vorgelegen haben muß, ist aus der Blasenfreiheit und Schleiffähigkeit zu folgern. Geht man von einer Herstellung in Thüringen aus, so konnten die zu einer wie eben beschriebenen Läuterung erforderlichen Temperaturen offenbar mit der aus Württemberg eingeführten Schmelztechnologie erreicht werden. In der Lauschaer Dorfglashütte beispielsweise wurden bereits wenige Jahre nach ihrer Gründung veredelungsfähige Gläser hergestellt. Die Glasmalerei konnte dort 1615, die Glasschneiderei 1630 eingeführt werden [8].

Für den gewünschten Effekt werden in neuerer Zeit gewöhnlich Massenanteile von 2 bis 3% Arsenik im Gemenge eingesetzt. Der wesentlich höhere Anteil im untersuchten Glas läßt vermuten, daß den Schmelzern bereits die Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit in hocharsenoxidhaltigem Glas bekannt gewesen ist [10]. Auch gegenwärtig beseitigen Thüringer Glasmacher durch einen erhöhten As_2O_3 -Gehalt die Grünfärbung des Glases, die durch den relativ hohen Eisengehalt bestimmter Sande bedingt ist. Jedenfalls zeigt das Probenmaterial



Bild 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Probenquerschnitts; die am unteren Bildrand angegebene Strecke beträgt 100 µm. Erkennbar ist die Ablösung bzw. Abschuppung der obersten Gelschicht: rechts liegt sie noch auf, links ist sie bereits nicht mehr vorhanden. (Aufnahme: Sapper, Fachhochschule Coburg.)

keinerlei Grünfärbung, die wie erwähnt, für alte Thüringer Gläser (Waldgläser) typisch war. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß noch ungeklärt ist, inwieweit der Arsenanteil durch die Verwitterung verändert wird. So würde beim Vorliegen von reinem As_2O_5 die Wasserlöslichkeit gegenüber As_2O_3 mehr als verdreißigfach (auf 680 g/l), und eine Auswaschung wäre mehr als wahrscheinlich. Die gemessene hohe Arsenkonzentration weist aber eher darauf hin, daß der Arsenanteil recht fest in der Glasphase eingebunden ist, und daher das Mengenverhältnis zu den ausgewaschenen Konstituenten im Laufe der Jahre deutlich gestiegen ist.

Die Zusammensetzung des untersuchten Objekts ist ähnlich derjenigen, die von korrodierten Gläsern bekannt ist [13 bis 16]. Der Calciumoxidgehalt (Massenanteil in %) liegt deutlich unter dem Wert von etwa 7,5, von dem ab Gläser offensichtlich nicht „erkranken“. Auf der anderen Seite ist der Massenanteil an Kaliumoxid so deutlich über der kritischen Grenze von 17%, daß die Erkrankung dieses Objekts heute nicht verwundert. Das Glas ist wie für korrodierte Gläser üblich von der Oberfläche her an Kalium abgereichert, da Kaliumsalze durch Feuchtigkeit, z.B. beim Waschen, ausgespült werden. Es ist also davon auszugehen, daß der ursprüngliche Gehalt an Kaliumoxid deutlich über dem hier gemessenen des korrodierten Materials lag.

Der hohe Arsengehalt könnte ebenfalls zur geringen chemischen Resistenz des Glases beigetragen haben. Dies wäre durch Bildung von $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$ -Gläsern als Bestandteil des untersuchten Objektes erklärbar, bei denen sogar hygroskopisches Verhalten beobachtet wurde [10]. Auf der anderen Seite sind sowohl der Wassergehalt als auch der Glühverlust nicht besonders auffällig und niedriger, als für „krankes“ Glas üblich [11]. Das Vorliegen eines stark angegriffenen Materials zeigt sich auch

an den verheerenden Folgen des Glühens dieses Glases im Labor, das nach kürzester Zeit in normaler Atmosphäre starke Ausblühungen entwickelt.

Es handelt sich bei dem hier untersuchten Klarglaspokal, der in Thüringen geschnitten wurde, um ein sehr frühes, vielleicht das bisher früheste bekannte Glas dieser Art, in dem ein größerer Anteil Arsen nachgewiesen werden konnte. Für diese Feststellung erscheint es unerheblich, ob der Rohling in Thüringen erschmolzen oder importiert worden ist. Wichtiger ist vielmehr, daß man davon ausgehen kann, daß das Arsenik absichtlich eingesetzt wurde, um die genannten technologischen und ästhetischen Vorteile zu erzielen.

6. Literatur

- [1] Mitteilungen der Geschichts- und Altertumsforschenden Gesellschaft der Osterlande. H. 8.
- [2] Museum für Ur- und Frühgeschichte Weimar: Urgeschichte und Heimatforschung (1977) H. 14.
- [3] Koch, E.: Die ehemalige Glashütte in Langenbach bei Schleusingen, die Mutter der Glashütten in Fehrenbach und Lauscha. Meiningen: Brückner & Renner 1908.
- [4] Erbbuch des Amtes Eisfeld um 1600. Thüringisches Staatsarchiv Meiningen.
- [5] Herzog von Coburg: Belehungsurkunde 1597. Privatbesitz.
- [6] Brückner, G.: Landeskunde des Herzogtums Meiningen. Meiningen: Brückner & Renner 1853.
- [7] Kühnert, H.: Urkundenbuch zur Thüringischen Glashütten-geschichte und Aufsätze zur Thüringischen Glashütten-geschichte. Wiesbaden: Steiner 1973.
- [8] Schmidt, R.: Das Glas. 2. Aufl. Berlin, Leipzig: de Gruyter 1922.
- [9] Schack von Wittenau, C., Coburg: Pers. Mitt.
- [10] Vogel, W.: Glaschemie. Leipzig: VEB Dtsch. Verl. Grundstoffind. 1979.
- [11] Bezborodov, M. A.: Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser. Mainz: von Zabern 1975.
- [12] Hartmann, G.; Römer, G.: Die spätmittelalterliche Holz-aschen-Kalk-Glasproduktion im thüringischen Eichsfeld. In: Jahrestagung Arbeitskreise Archäometrie Ges. Dtsch. Chemiker u. Dtsch. Mineralog. Ges., Oldenburg 1994.
- [13] Isard, J. O.; Müller, W.: Influence off alkaline earth ions on the corrosion of glasses. *Phys. Chem. Glasses* **27** (1986) Nr. 2, S. 55–58.
- [14] Newton, R. G.; Fuchs, D.: Chemical compositions and weathering of some medieval glasses from York Minster. Pt. 1. *Glass Technol.* **29** (1988) Nr. 1, S. 43–48.
- [15] Adams, P. B.: Glass corrosion. A record of the past? A predictor of the future? *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) S. 193–205.
- [16] Oakley, V.: Vessel glass deterioration at the Victoria and Albert Museum: Surveying the Collection. *Conservator* **14** (1990) 2. 30–36.

■ 0994T009