

Die Aktualität verlorener Erfahrungen

Teil 3: Glasuren mit wasserlöslichen Substanzen und was daraus geworden ist

Gustav Weiß und Rolf Wihr

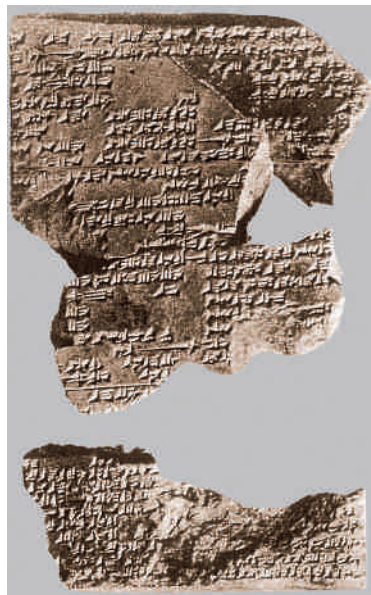
Die folgende Arbeit begann mit der Deutung eines Keilschrift-Rezepts durch Rolf Wihr, die er eigentlich nur als praktisches Verfahren mitteilen wollte. Das Rezept verwies aber auf eine Spur, die zu einer neuen Erkenntnis über den Ursprung der Glasuren führte.

Ausgelöst wurde das Thema, um das es hier geht, durch einen Besuch von Rolf Wihr im Pergamonmuseum in Berlin, in dessen Folge er in dem Buch von A. Leo Oppenheim „Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia“ die Übersetzung eines Glasrezeptes aus der Keilschrift-Bibliothek Assurbanipals in Ninive fand. Es bestand aus:

10 Teilen Immanaku-Stein,
15 Teilen Agaplant-Asche und
1 $\frac{2}{3}$ Teilen weißer Pflanze

Rolf Wihr deutete es als ein Rezept für Glasuren, das aus 10 Teilen = 40% Glasbildner (vermutlich Quarz) und 15 Teilen = 60% einer zunächst noch unbestimmten Flussmittel enthaltenden Pflanzenasche bestand. Die „weiße Pflanze“ ließ ihn aufhorchen. Er fand bei Oppenheim (S.75), dass der Saft der „weißen Pflanze“, des sogenannten Poplar-Baumes, in der antiken Heilpraxis des Vorderen Orients verwendet wurde. Die Nennung in einem Glasrezept war selbst für Oppenheim, einen der bedeutendsten Glasforscher, unerklärlich. Für Rolf Wihr aber stand es fest, dass es sich hier nur um das Rezept einer Glasur handeln konnte. Und er brachte die Verwendung des Pflanzengummis mit der Wasserlöslichkeit der Alkalien in der Pflanzenasche insofern in Verbindung, als dass dadurch das Absaugen der Alkalien durch den Scherben verhindert werden sollte. Diese Ansicht allein hätte schon genügt, den heutigen Töpfern den praktischen Hinweis zu geben, dass man auf eine Fritte verzichten könne, indem man eine Glasur aus wasserlöslichen Sub-

stanzen statt mit Wasser mit einem in Wasser gelösten Pflanzengummi anmacht. Und er unternahm zahlreiche Versuche, bei denen er feststellte, dass sich zwar Gummi arabicum, nicht aber Tragant dazu eigne.



Keilschrift-Tafel mit dem Glasrezept aus Ninive, in dem eine weiße Asche vorkommt.
Nach Oppenheim.

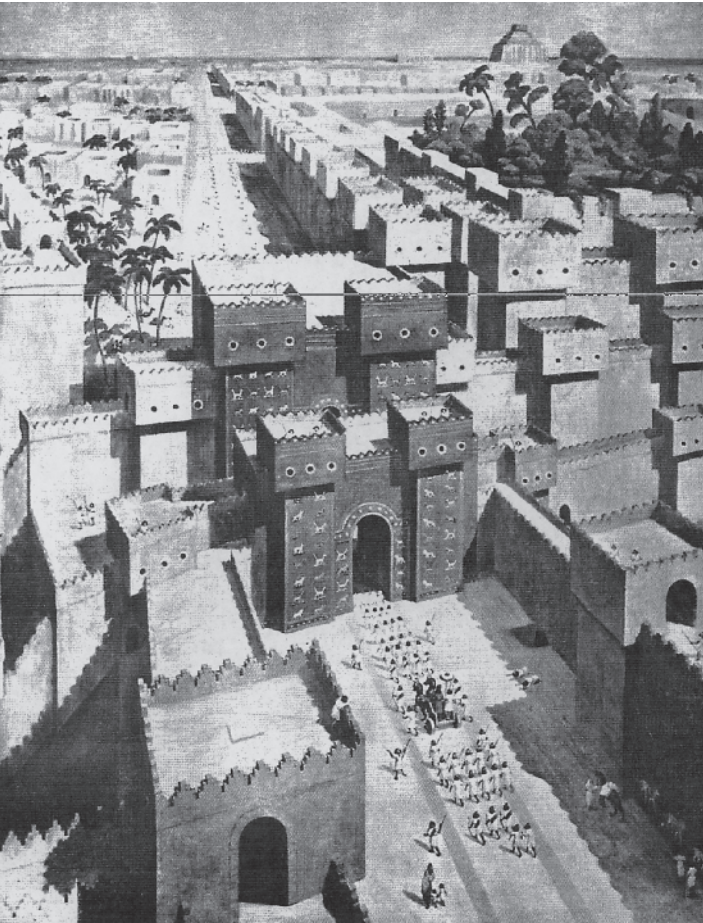
Historisch stellt sich aber die ganze Sache anders dar, nicht als Absicht, das Fritten zu vermeiden. Rolf Wihrs Annahme, dass es sich um eine Glasur handeln könnte, hatte weitreichende Erkenntnisse zur Folge, was damit anfang, dass dieses Rezept mit den kurz darauf in Bagdad für das Ishtar Tor und andere Bauten hergestellten Glasuren in Verbindung gebracht wurde. Das hat wohl bisher niemand getan, weil die fünf Rezepte in Ninive und weitere in Babylon und Bogazköj als Glasrezepturen galten, was sie auch tatsächlich alle waren. Damals, 600 Jahre bevor das freiformbare Glas in Syrien erfunden wurde, unterschied sich die Glasur nicht viel vom Glas. Die

Glasur war eine Variante der Glastechnik und hatte nichts mit Töpferei zu tun. Das Glas auf die Keramik aufzubringen, war eine neue Idee und eine neue technische Erfindung.

Die Versatzbestandteile des Keilschrift-Rezepts

In dem Kapitel „The chemical interpretation of textes“ in Oppenheims Buch stellte Robert H.Brill bereits eine Reihe von Vermutungen an, um welche Rohstoffe es sich handeln könnte. Er analysierte fünfzehn Pflanzenaschen und zwanzig mesopotamische Gläser. Auch deutete er den zweistufigen Herstellungsprozess des Glases nach den Keilschrifttexten als einen Sinterprozess bei einer niedrigen Temperatur, bei der ein Äscher *) entsteht, die in der zweiten Stufe zu Pulver verrieben in einem Hafen bei einer höheren Temperatur geschmolzen wurde. Und er hat auch die Gläser geschmolzen und festgestellt, dass sie bei 1050 bis 1100°C schmolzen und bei 700 bis 1000°C verarbeitet werden konnten. Somit bliebe, was die Gläser betrifft, nicht mehr viel zu fragen. Trotzdem fragt man sich, ob das Zweistufensystem lediglich dazu dienen sollte, die Gläser im zweiten Gang zu färben. Man darf nicht übersehen, dass das Gemisch in der ersten Stufe Energie aufnimmt, die – je schneller es abgekühlt oder gar abgeschreckt wird, desto mehr – festgehalten wird und dass diese Energie in der zweiten Stufe dazu beiträgt, dass man dann weniger Energie zum Schmelzen braucht. Eine weitere Temperatursenkung ergibt der Zusatz der Färbemittel in der zweiten Stufe. Kupfer, Kobalt, Mangan und Eisen sind Flussmittel. Die Färbemittel sind oft auch mit Blei verunreinigt. Der Äscher aus der ersten Stufe könnte genauso gut als Pulver auf die Tonziegel geklebt worden sein, wie er im Schmelzhafen zum Schmelzen gebracht wurde. Nach dieser Annahme braucht man nicht

*) Das Äschern besteht im Versintern von zwei Versatzkomponenten in einer Pfanne an der Luft unter ständigem Umrühren, wobei die Verschlackung gesteigert wird, also nicht wie bei einer Fritte bis zur Verglasung.



Rekonstruktion von Babylon mit dem Ishtar-Tor. Das kleinere, vordere Tor befindet sich im Berliner Pergamon-Museum. Rechts hinten im Bild die hängenden Gärten und dahinter am Horizont der Turm zu Babel. Nach Seton Lloyd: *Building in Brick and Stone* in Charles Singer et al. (Hrsg.): *"A History of Technology"*, Bd. 1., 3. Aufl. Oxford: Clarendon 1956.

nach einem besonderen Glasurenrezept Ausschau zu halten und kann die Glasanalysen von Brill für weitere Untersuchungen heranziehen. Dabei stellte es sich heraus, dass das Zukú-Glas der Keilschrift-Tafel ziemlich genau den angenommenen babylonischen Glasuren entspricht, wenn man geeignete Rohstoffe im Verhältnis 40 : 60 zusammenbringt.

Für die Versatzkomponente mit der glasbildenden Eigenschaft nennt Brill eine Textstelle in der Keilschrift, die in der Übersetzung das Material als „like river silt with pebbles“, also wie Treibsand mit Kieselsteinen charakterisiert. Der Sand an der Mündung des Flusses Belus in Syrien (heutiger Flussname Na`amat) war voller Muschelschalen, die diesen Eindruck erweckt haben könnten. Er war viele Jahrhunderte hindurch bestens bekannt. R.Campbell Thompson (*„A Dictionary of Assyrian Chemistry and Geology“*, Oxford 1936) nahm an, dass bereits die Sumerer einige Jahrtausende vor Christi Geburt diesen Flusssand verwendet haben könnten.

Mit dem Computer-Glasurenprogramm lässt sich leicht feststellen, dass ein Versatz mit Muscheln eine im Vergleich zum Zukú-Glas viel zu kalkreiche und somit matte Glasur ergeben

würde. Es ist demnach zu vermuten, dass nur der reine Sand ohne Muscheln genommen wurde.

In der Pflanze der Keilschrift-Rezeptur vermutete Oppenheim eine Salicornia, worin er Thompson (*„On the Chemistry of the Ancient Assyrians“*, Merton College, Oxford, o.J.) folgte. Es musste auch eine Natrium-Pflanze sein, denn die fertigen Glasuren weisen kein oder nur sehr geringe Mengen an Kalium auf. Auf Salzböden gedeihende Halophyten haben in ihrem Zellsaft Natrium und Chlor aus dem Boden angereichert. Für die Keilschrift-Rezeptur kämen mehrere in Betracht: von den Gänsefußgewächsen vor allem das Haloxylon salicornicum von der Jezazi-Wüste im Irak sowie die Tamariske *Tamarix meyeri* vom Ufer des Belus-Flusses.

R.H.Brill hat auch diese und weitere Salicornia-Arten analysiert und die Ergebnisse 1999 veröffentlicht. Nun muss man bei den Pflanzen bedenken, dass ihre Aschenbestandteile als Oxide an der Glasbildung teilnehmen, während sie in der Pflanze als Chloride und Sulfate vorkommen. Chlor und Schwefel würden aber die Glasur „krätzig“ machen, also durch Glasgalle verderben, und müssen vor der Glasurschmelze ausgetrieben werden. Das Haloxylon hat 38% solcher flüchtigen Bestandteile, die Tamariske 43%, so dass von den 60 Teilen Asche in der Rezeptur nur 38 beziehungsweise 34 Teile an der Glasbildung teilnehmen und als solche auch in der chemischen Analyse der fertigen Glasur enthalten sind. Eine Überprüfung mit dem Computer-Programm zeigt, dass die Haloxylon-Asche eine Glasur 40:60 mit einem zu niedrigen Kieselsäuregehalt ergeben würde, als dass sie im Vergleich zum Zukú-Glas in Frage käme. Die Wahrscheinlichkeit spricht also mehr für die Tamariske vom Belus-Fluss.

Stefan Fitz, der die Farben der Glasuren des Pergamonmuseums untersuchte, zeigte unter anderem, wie die Löwenmähen zwar in den Umrissen aneinander passten, dass aber die Glasuren der Mähen in der Emissionsspektalanalyse deutliche Unterschiede in den Begleitstoffen aufweisen. Das deutet auf Rohstoffe mit unterschiedlichen Verunreinigungen, also auf verschiedene Lagerstätten hin. Die Analysen der fertigen Glasuren erbrachten unter anderem die bemerkenswerte Erkenntnis, dass als Trübungsmittel nicht, wie lange Zeit angenommen, Zinn, sondern Antimon verwendet wurde. Die Antimonerze sind aber selten rein. Mit Blei verun-

reinigt, ergeben sie, da das Bleiantimonat gelb (Neapelgelb) färbt, opake Gelbglasuren. Dieses Bleiantimonat mit Kupfer und wenig Kobalt ergab grün-opake Glasuren. Aus bleifreiem Antimonerz erhielt man das weiß-opak färbende Calciumantimonat. Dieses ergab mit Kupfer und Kobalt Hellblau- bis Türkis-Opak. Dass die Brenntemperatur für bestimmte Farben reduzierend sein musste, beweisen das Grün durch Eisen und das Rot durch Kupfer, bei dem (nach Brill) noch Blei und in Spuren Zinn und Antimon zugegen waren.

Der Verarbeitungsprozess

Was nun die Verarbeitung der Rohstoffmischung betrifft, weisen verschiedene Indizien darauf hin, dass einmal ausgetüftelte Verfahren sich über viele Jahrhunderte erhalten haben und sich über ein weites Einflussgebiet ausbreiteten. In dem 1301 n.Chr. im iranischen Kaschan erschienenen Steinbuch von Abulqâsim (in der Übersetzung von Ritter, Ruska, Sarre und Winderlich) ist zu lesen, dass Glasurversätze aus einem Teil Zuckerstein (Quarz) und anderthalb Teilen Asche von Tebriz oder Bagdad, die als Pottasche bezeichnet wird, (also im Verhältnis 40 : 60) 8 Stunden lang in einer Metallpfanne bei ständigem Umrühren mit einem Eisenlöffel geröstet und danach, wie es heißt, in einer Grube mit Wasser abgeschreckt wurden – ein Verfahren, das man Äschern nennt. Die richtige Temperatur zeigt sich durch Verschlacken des Pulvers an. Sie liegt bei 840°C. Die Brennatmosphäre war bei solchen Feuerungen stets abwechselnd beim Auflegen der Scheite sauerstoffarm (= reduzierend), beim KlARBrennen sauerstoffreich (= oxidierend), was für den Zerfall der Schwefelverbindungen von Bedeutung ist. Der auf einem länglichen Reibstein pulverisierte Äscher wurde „applied with gum“. So beschreibt A. Houtum-Schindler eine Töpferei in Qamsar in *„Eastern Persien Irak“*, London 1897, Seite 115 f. In Qamsar erfolgte also der Auftrag des Äscher-Pulvers mit Hilfe eines Pflanzengummis.

Abseits von dieser glastechnischen Glasurenbereitung hatte sich aus dem Feinschlamm-Auftrag – wie bei der Terra Sigillata – die keramische Technik der wasserhaltigen Glasurschlämme entwickelt. Mit dem Aufhören der Sandkerngläser und dem Aufkommen des frei formbaren Glases im letzten vorchristlichen Jahrhundert löste sich die Glasur vom Glas und folgte ihrer keramischen Feinschlamm-Tradition.

Das Glas mit dem Ton zusammenzuführen war wieder eine neue Idee und eine neue technische Erfindung. Die Phönizier, die mit der Erfindung der Glasmacherpfeife in Verbindung gebracht werden, betrieben in Spanien einen Bleibergbau, und Blei fand in den Glasurschlämmen Verwendung. Die Bleiglasuren fielen auf Tongrund nicht so haarrissig aus wie die alkalischen Glasuren. Das Bleioxid verleiht der Glasur nur ein Drittel der Wärmeausdehnung der mit Natriumoxid versetzten Alkaliglasur. Bleiglasuren waren bis in die Mitte unseres 20. Jahrhunderts die Norm. Die übermächtigen Terra-Sigillata-Manufakturen waren aber an der Glasur nicht interessiert. Sie konnte in Rom nicht Fuß fassen, aber in Byzanz. Dann folgte ein Anstoß aus China. Eine weiße Glasur sollte dem Porzellan ähneln. Dazu besannen sich die Töpfer in Bagdad unter den Kalifen im 9. Jahrhundert der alten Technik des Äscherns, diesmal von Zinn und Blei, wie später im Steinbuch beschrieben, im Verhältnis 2 : 1. Dieser Äscher wurde als Pigment in den Glasurschlamm gegeben – ein Verfahren, das sich auch bei uns bis ins 20. Jahrhundert bei Fayenceglasuren erhalten hat.

In Europa folgte auf die Fayence des Manufakturzeitalters das Steingut des Industriezeitalters. Für dieses waren Blei-Borsäure-Glasuren typisch, die wiederum zur Hauptsache aus Fritte bestanden. Die Fritte war jetzt komplizierter zusammengesetzt und kein verschlackter „Äscher“ mehr; sie war bis zum Dünnschmelzen geschmolzen, dann in Wasser abgeschreckt. Zu 90% Fritte wurden 10% Kaolin oder weißbrennender „Glasurton“ am Schluss des Mahlganges in der Kugelmühle als „Mühlensatz“ hinzugegeben, um das Pulver im Wasser in Schwebe zu halten und es auf dem Tongrund haften zu lassen. Das war eine völlig andere Technik als in frühgeschichtlicher Zeit. Aber die komplizierten Erfahrungen, die zu den Verfahren führten, haben sich seit der Frühgeschichte bis heute fortgesetzt und sind ein Teil der Tradition.

Erkenntnisse bei der Nachbildung dieser frühen Glasuren

Zur Rekonstruktion der Glasuren des Ishtar-Tores und der Prozessionsstraße muss man das Zweistufenverfahren anwenden, wenn man die Temperaturen ermitteln will. Da die Rekonstruktion heutzutage nur mit reinen Rohstoffen möglich ist, die kein Chlor und keinen Schwefel enthalten, müssen auf 40 Teile Belus-

Sand jetzt statt 60 nur noch 34 Teile Tamariskenasche gerechnet werden. Das ergibt einen Versatz aus

32,61 Soda, kalziniert
4,66 Pottasche
9,93 Kreide
5,37 Magnesit, kaustisch
4,63 Kaolin
0,56 Eisenoxid
42,24 Quarz.

Diese Mischung wurde in den vorliegenden Versuchen bei 840°C mit 30 min Haltezeit im Elektroofen versacht, ein Teil langsam erkalten gelassen und ein Teil abgeschreckt, zerkleinert, jeweils mit 2% Kupferoxid und 0,1% Kobaltoxid versetzt, mit 4,6% Gummi arabicum (alles dem Original entsprechend) auf einen rohen gelbbrennenden Ton mit 30% Kalk (CaCO₃ entspr. 9% CaO in Angleichung an die vorderasiatischen Tone) aufgetragen und im Gradientenofen gebrannt.

Es ist bemerkenswert, dass es im Keilschrifttext im Zusammenhang mit dem Zukú-Glas heißt, zur Gewinnung des Kupferoxids müsse man reines Kupfermetall schmelzen. Das bedeutet theoretisch 1083°C, praktisch etwas mehr. Die Kupferschmelze könnte eine Orientierungsmarke für den Brand gewesen sein, so wie man früher von Silberschmelze sprach, wenn man die Temperatur der Töpferglasur bei 960°C meinte. Nach diesem Prinzip hat Seger seine Schmelzkegel geschaffen.

Im Gradientenofen zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Abkühlung des Äschers und der Dauer der Temperatureinwirkung. Es ergaben sich folgende Glattbrandtemperaturen der Glasur aus im Wasser abgeschrecktem Äscher: a) ohne Haltezeit 1100°C, b) nach 30 min Haltezeit 1070°C, c) nach 1 h Haltezeit 1030°C. Das heißt, im Gradientenofen schmolz die Glasur schon drei Felder früher; und diese Felder entsprachen 1030°C auf dem Thermolement. Es wurde keine höhere Temperatur zugeführt, aber mehr Energie. So wie der stete Tropfen den Stein höhlt. Dies dürfte auch den praktischen Tatsachen entsprechen, wenn man berücksichtigt, dass die mit Calciumantimonat getrübbten weißen Glasuren nach den Untersuchungen von Stefan Fitz das Diantimonat enthalten, das nur bis 1050°C beständig ist. Für das Schmelzen des Gemenges zu Glas im Hafen muss die Viskosität der Schmelze geringer, also die Temperatur höher sein. Deshalb könnte man die Temperatur der Kupferschmelze, also etwa 1080°C, annehmen. Das auch deshalb, weil in den



Gläsern das bei höherer Temperatur beständige Calciumpyroantimonat vorkommt. Die Zeiten dürften noch länger gewesen sein, denn in einem glattgebrannten Glasbruchstück, das Eva Marie Schulz wieder erhitzte, war so viel Energie enthalten, dass es bereits bei 630 bzw. 650°C schmolz. Das ist aber nicht die Herstellungstemperatur. Die Haltezeiten entsprechen beim Holzbrand unter anderem deshalb den praktischen Gegebenheiten, weil es trotz weiteren Feuern nur schwer möglich ist, zu höheren Temperaturen zu kommen, zumal wenn die Öfen nicht gut isoliert sind.

In den letzten Jahrzehnten haben sich viele Forscher mit der Aufklärung dieser ersten Glasuren in Mesopotamien befasst. Sie gelangten zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen, die sich nunmehr durch keramische Erfahrungen aufklären.

Unabhängig davon hat Rolf Wihr durch seine eingangs erwähnten Arbeiten gezeigt, dass man Glasuren mit wasserlöslichen Flussmitteln durch Zusatz entsprechender Leime (vor allem Gummi arabicum) nicht zu fritten braucht, sondern roh auftragen und dabei sehr schöne Ergebnisse erzielen kann. Auf diese Weise lässt sich auch das steinharte Absetzen von alkalischen ägyptischblauen Glasuren verhindern, das das Arbeiten mit solchen Glasuren als Glasurschlacker erschwert. Diese Methode bietet sich auch an, wenn eine glattgebrannte Glasur überglasiert werden soll.

Im handwerklich-künstlerischen Bereich bietet das Verfahren zweifellos nicht zu übersehende Vorteile und Reize, auch weil man neu entworfene Glasuren ohne Fritten erproben kann. Es versteht sich aber für die Praxis von selbst, dass dieses Verfahren für die Herstellung von Serienware wegen immer noch vorhandener Risiken nicht empfohlen werden kann. Hierbei sollte man nicht auf die klassische Frittenglasur verzichten.

Die aus abgeschrecktem Äscher mit 2% Kupfer- und 0,1% Kobaltoxid gefärbte Glasur nach der Keilschrift-Rezeptur, aufgetragen mit Gummi arabicum auf einen rohen, kalkhaltigen Scherben und gebrannt bei 1030°C mit 1 h Haltezeit. Die infolge der Verwendung reiner Rohstoffe im Elektrobrand andersartigen Betriebsbedingungen sind so gut wie möglich berücksichtigt. Bei allen solchen archäologischen Experimenten ist nicht gesagt, dass es früher auch so gemacht wurde.

Literatur

- A.L. Oppenheim et al., „Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia“. Corning 1970.
R.H. Brill, „Some Chemical Observations on the Cuneiform Glassmaking Texts“, Ann. 5e Congr. Association Internat. Histoire Verre. Liège 1972.
R. Koldewey, „Das wiedererstehende Babylon“. 3. Aufl. Leipzig 1914.
W. Andrae, „Die glasierten Ziegel von der Südburg des Kasr“. Mitt. Dt. Orient-Ges. 13, 1902.
M.A. Bezborodov, „Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser“. Mainz 1975.
K.H. Wedepohl, „Glas in Antike und Mittelalter“. Stuttgart 2003.
S. Fitz, „Die Farbglasuren spätabylonischer Wandverkleidungen“. Cfj/Ber. DKG 3/1983.
E. Berger, „Glasbereitung und Glasrohstoffgemenge vor 2500 Jahren“. Glastechn. Ber. 1927/Heft 4.
H. Ritter, J. Ruska, F. Sarre, R. Winderlich, „Orientalische Steinbücher und persische Fayencetechnik“. Istanbul 1935.
E.M. Schulz, „Keramische Untersuchung babylonischer Emailen“. Wiss. Ztschr. d. Hochsch. f. Architektur u. Bauwesen Weimar, 12 (1965) S.21-26.