

HISTORISCHES GLAS. DIE »SPRACHE DER OBJEKTE« AUS NATURWISSENSCHAFTLICHER SICHT

Yamna Ramdani, Gerhard Heide

Abstract In diesem Beitrag wird das Potential von naturwissenschaftlichen, zerstörungsfreien Analysemethoden zur Klassifikation von Glasobjekten aufgezeigt. Von dem heutigen musealen Bestand der ehemaligen Grafschaft beziehungsweise des Fürstentums Schwarzburg des Zeitraums 1600 bis 1800 wurden nicht nur die Objekt- und Primärdaten erfasst, sondern auch Sekundärdaten, die weitere Klassifikationskriterien liefern. Hier eignet sich die Mikro-Raman-Spektroskopie mit ihrer hohen Ortsauflösung besonders gut, und es kann gezeigt werden, dass eine Einteilung in die verschiedenen Glastypen gut gelingt. Die ebenfalls zerstörungsfreie UV-VIS-Spektroskopie sowie die Bestimmung der Lumineszenzfarbe erlauben weitere Rückschlüsse hinsichtlich der Glasrohstoffe und Schmelztechnologien.

Keywords Raman-Spektroskopie, UV-VIS-Spektroskopie, Lumineszenz, Glaschemie, zerstörungsfreie Analyse

1 Naturwissenschaftliche Analysemethoden von historischem Glas

In der Archäometrie werden seit Jahrzehnten naturwissenschaftliche Analysemethoden eingesetzt, um Objekte zu klassifizieren und im Idealfall auch Aussagen zu ihrem Herstellungsort sowie auch ihrer Veränderung durch Nutzung oder Lagerung zu erhalten. Im Rahmen unseres BMBF-Verbundprojekts »Glas. Material, Funktion und Bedeutung zwischen 1600 und 1800 in Thüringen« in der Förderlinie »Sprache der Objekte – Materielle Kultur im Kontext gesellschaftlicher Entwicklungen«¹ möchte das Teilprojekt der

1 BMBF-Förderrichtlinie: Die Sprache der Objekte – Materielle Kultur im Kontext gesellschaftlicher Entwicklungen, BAnz AT 11.4.2012 B1, AT 16.4.2013 B3 sowie AT 26.5.2017 B5. Die Arbeitsgruppe dankt dem BMBF für die finanzielle Förderung sowie dem DLR Projektträger »Gesellschaft, Innovation und Technologie« für die Begleitung des Projektverlaufs. Herrn Dr. Ulf Kempe und M. Sc. Tom Schuffenhauer, Institut für Mineralogie, danken wir für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme des Raman-Spektrometers, Herrn Privatdozenten Dr. Martin Kilo, Institut für Keramik, Glas und Baustoffe, TU Bergakademie Freiberg, für die zahlreichen Gespräche zur Glastechnologie, zu Glasrohstoffen und der Glaschemie, Herrn Dipl. Mus. Peter Steinhardt, Untere Denkmalschutzbehörde Kyffhäuserkreis, für die Hinweise und Anregungen zur Glashütte Friedrichsrode, den Kollegen vom Thüringer Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie in Weimar für die Möglichkeit der Arbeit mit den Grabungsfunden aus Friedrichsrode sowie den Museumsdirektoren Frau Dr. des. Carolin Schäfer, Sondershausen, und Herrn Dr. Lutz Unbehauen, Heidecksburg Rudolstadt, und ihren Mitarbeitern für die außerordentlich

TU Freiberg die Objekte aus naturwissenschaftlicher Sicht »zum Sprechen bringen«, um Aussagen zu Rohstoffen und zu Herstellungstechnologien treffen zu können. Ziel ist es, damit einen Beitrag zur Untersuchung der Wirtschafts- und Sozialstruktur der Frühen Neuzeit zu leisten.

Die naturwissenschaftliche Analyse von historischen Glasobjekten in musealer Verwahrung ist jedoch besonderen Bedingungen unterworfen. Die Analysemethoden müssen zerstörungsfrei und die Analysegeräte transportabel sein, um aus konservatorischen und vor allem aus organisatorischen beziehungsweise personellen Gesichtspunkten in den Depots und Ausstellungsräumen arbeiten zu können. Ein Transport in die Labore, etwa nach Freiberg, wäre zu aufwendig, da die Objekte sehr filigran sind und trotz sorgfältigster Verpackung noch Bruchgefahr bestünde. Ein großer Teil der Objekte ist zudem maßgeblich in den Dauerausstellungen gebunden und kann nur während der Schließtage untersucht werden.

2 Die Erfassung der Objekte. Objektdaten, Primärdaten und Sekundärdaten

Im ersten Schritt der naturwissenschaftlichen Analyse werden die Objektdaten erfasst, zu der die Maße (Höhe, Breite, Tiefe), die Masse,² die Wandstärke und – bei Gefäßen – das Füllvolumen zählen. Die Objekte werden zudem photographisch dokumentiert, auch unter der Beleuchtung mit ultravioletten Licht. Diese Daten sind spezifisch für jedes einzelne Objekt und ermöglichen dessen eindeutige Identifikation und auch das Dokumentieren möglicher Veränderungen, wie sie zum Beispiel durch Korrosion bedingt auftreten können.

Im zweiten Schritt werden sogenannte Primärdaten erfasst. Dazu gehört die Bestimmung der Glasfarbe und nach Möglichkeit auch der Fluoreszenzfarbe. Beides geschieht jedoch zunächst nur verbal. Mithilfe der Munsell-Farbtabelle ist es aber auch möglich, die Farbe quantitativ zu erfassen.³ Unter Primärdaten versteht man alle Daten, die aus wissenschaftlicher Sicht für die Beschreibung des Sammlungsobjekts notwendig sind und die in ihrer Nomenklatur unabhängig vom jeweils einzelnen Objekt existieren. Ein Beispiel ist die Frage, ob ein Objekt aus Glas oder Bergkristall besteht. Eine relative einfache Methode, dies zu prüfen, ist die Ausnutzung der Doppelbrechung. Unter Doppelbrechung versteht man ein kristalloptisches Phänomen, bei dem ein polarisierter

großzügige Unterstützung bei der Arbeit in den Ausstellungs- und Depoträumen. Weiterhin danken die Autoren Frau M. Sc. Shija Gao, Institut für Mineralogie, für die Hilfe bei der Ansprache des Glasschnitts.

2 Bruckschen 2004.

3 Munsell Book of Color, Glossy Collection, 2012, unter: <https://munsell.com/color-products/color-communications-products/munsell-books-and-sheets/> [26. 3. 2021].

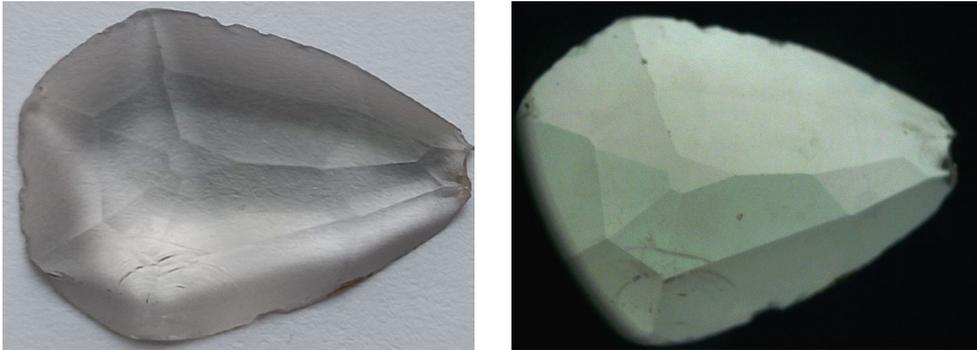


Abbildung 1 a und b. Unterteil eines Pendeloques (Tropfens). Links: unter normalem Licht. Rechts: unter gekreuzten Polarisatoren; das Objekt ist hell im Unterschied zur umgebenden Luft oder dem Objektträger aus Glas. Grabung Ruine Neideck, Schlossmuseum Arnstadt, Inv.-Nr. 602/67.

Lichtstrahl beim Durchtritt durch einen Kristall in zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen aufgespalten wird, der Lichtstrahl wird »verdoppelt«. Viele, aber nicht alle Kristalle sind im Unterschied zu Glas doppelbrechend beziehungsweise optisch anisotrop. Bekannte Beispiele für doppelbrechende Kristalle sind der Calcit, in seiner besonders klaren Varietät als Doppelspat bezeichnet, und der Quarz, beziehungsweise seine Varietät, der Bergkristall. Unter gekreuzten Polarisatoren erscheint Quarz im durchfallenden Licht hell, Glas hingegen dunkel (Abb. 1a, 1b).

Im dritten Schritt der Analyse werden die sogenannten Sekundärdaten erfasst. Unter Sekundärdaten versteht man diejenigen Daten, die für die Beschreibung des Sammlungsobjekts von Relevanz sind, die aber erst – zum Beispiel durch die Auswertung von Messdaten – abgeleitet beziehungsweise gewonnen werden müssen. Dazu gehört zum Beispiel die spektroskopische Bestimmung des CIEL*a*b*-Farborts,⁴ mit und ohne UV-Anregung, sowie die Bestimmung des chemischen Glastyps (s. u.). Informationen zu den farbgebenden Komponenten wie die Ionen des Cobalts oder Kupfers können ebenfalls aus den optischen Spektren gewonnen werden. Das benutzte UV-VIS-Handspektrometer (CM-2600d, Konica-Minolta) erlaubt einen unkomplizierten mobilen Einsatz und durch entsprechende Blenden auch eine hinreichend kleine Ortsauflösung von ca. 3 mm.

Die hier weiterhin verwendete Raman-Spektroskopie zählt auch zu den optischen Methoden, beruht aber auf einem speziellen Effekt der Lichtstreuung. Sie erlaubt Aussagen zur Glaschemie. Auf den Einsatz der mobilen Röntgenfluoreszenzanalytik, wie sie in der Archäometrie seit Langem praktiziert wird, wurde bewusst verzichtet.

⁴ DIN EN ISO 11664-4.

Gläser sind aufgrund ihrer großen chemischen Vielfalt und den damit verbundenen unbekanntem Selbstabsorptionseffekten, bei der die im Material erzeugte Röntgenfluoreszenzstrahlung durch das Material selbst geschwächt wird, eine große Herausforderung für die quantitative Auswertung der Messdaten. Für die Bestimmung des Selbstabsorptionskoeffizienten wäre eine ganze Serie geeigneter Standards für jeden Glástyp notwendig, da zum Beispiel Bleigläser Röntgenstrahlen viel stärker schwächen als Kalk-Natron-Gläser. Hinzu kommen mögliche Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit dem Glas, die zwar kurzzeitiger Natur, aber nicht auszuschließen sind. Folgen wären Farbveränderungen und/oder Trübungen im Messfeld. Andere glaschemische Analysen können aufgrund der historischen und kulturellen Bedeutung der Objekte nicht durchgeführt werden, da sie in der Regel nicht zerstörungsfrei und mit einem Transport in ein Labor verbunden sind.

Kleinere Objekte, wie Scherben oder Perlen, können zusätzlich im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Es ist möglich, zerstörungsfrei und halbquantitativ die chemische Zusammensetzung des Objekts zu bestimmen und Korrosionserscheinungen zu untersuchen. Mit diesen Daten können die spektroskopisch gewonnenen Informationen abgeglichen werden.

3 Die Raman-Spektroskopie

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Raman-Spektroskopie in den Naturwissenschaften und auch der Archäometrie zu einer weit verbreiteten und etablierten Methode entwickelt.⁵ Der 1928 erstmals von Chandrasekhara Venkata Raman beschriebene und nach ihm benannte Effekt wurde durch die Verwendung von Laser-Lichtquellen seit den 1980er Jahren zu einer unverzichtbaren Analysemethode in der stofflichen Analytik. Der Raman-Effekt zählt zu den Methoden der optischen Spektroskopie.⁶

Der Raman-Effekt ist ein Effekt der inelastischen Lichtstreuung. Das eingestrahlte Laserlicht wird an atomaren Baugruppen gestreut, wobei das gestreute Licht eine andere Wellenlänge beziehungsweise Energie aufweist als das eingestrahlte Laserlicht. Die elastische Streuung des Lichtes, bei der sich die Energie im Vergleich zum eingestrahlichten Laserlicht nicht ändert, wird Rayleigh-Streuung genannt. Das Verhältnis zwischen inelastischer und elastischer Streuung ist sehr klein und beträgt circa eins zu zehn Millionen, die Raman-Streuung ist also sehr schwach.

Die Änderung der Energie beziehungsweise Wellenlänge des gestreuten Lichtes ist charakteristisch für die Schwingungszustände der atomaren Bausteine und zeigt für Kristalle sehr scharfe und charakteristische Banden, wie das erste Spektrum in der

5 Colombari 2004.

6 Pasteris/Beyssac 2020.

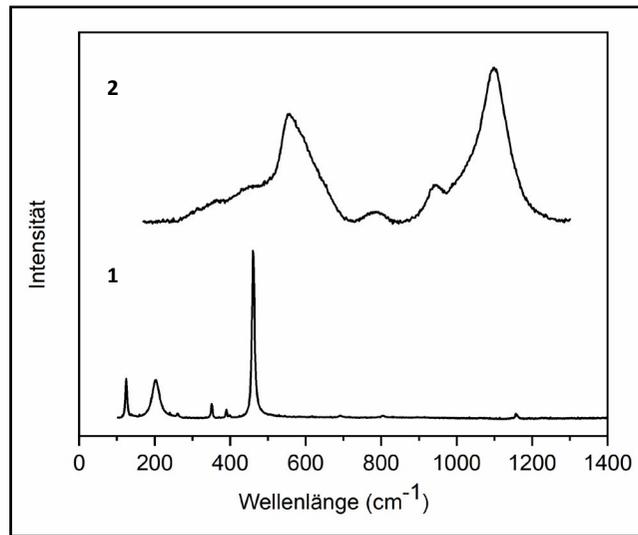


Abbildung 2. Raman-Spektren von (1) Quarz (Bergkristall Abb. 1) und (2) Kalk-Natron-Glas.

folgenden Abbildung zeigt (Abb. 2). Gläser aber zeigen aufgrund ihrer atomaren Struktur sehr breite Banden (Abb. 2, zweites Spektrum). Sie können dennoch für die Charakterisierung genutzt werden.⁷

Im Rahmen dieses Projekts konnte ein Mikro-Raman-Spektrometer (XploRA™ Plus, Horiba Jobin Y) mit flexiblen, über Glasfaserkabel verbundenen Messköpfen mit einem grünen (532 nm) (Nanometer) und einem roten Laser (638 nm) (Nanometer), mit einer lateralen Auflösung von 50 bis 100 µm (Mikrometer) angeschafft werden. Dadurch ist das Volumen der Proben, das mit der Laserstrahlung in Wechselwirkung steht, sehr klein, und eine sehr gute Ortsauflösung ist gegeben. Aufgrund der geringen Energie des sichtbaren Lichts von circa 2 eV (Elektronenvolt) im Gegensatz zu Röntgenstrahlung mit circa 10 keV (Kiloelektronenvolt) und der geringen Leistung sowie der kurzen Expositionszeit sind Strahlungsschäden ausgeschlossen.

Kleine Proben wie zum Beispiel Glasperlen oder Scherben können direkt im Raman-Mikroskop untersucht werden. Für größere oder montierte Proben wie Pokale, Spiegel, Fensterscheiben und Kronleuchter stehen Messköpfe (Superhead) zur Verfügung, die über flexible Lichtleitkabel mit dem Spektrometer verbunden werden. Die hohe Ortsauflösung ermöglicht eine gezielte Analyse verschiedener Objektabschnitte. Dies ist bei komplexen Objektformen und -typen von großem Vorteil und notwendig (Abb. 3).

⁷ Colombari 2013.

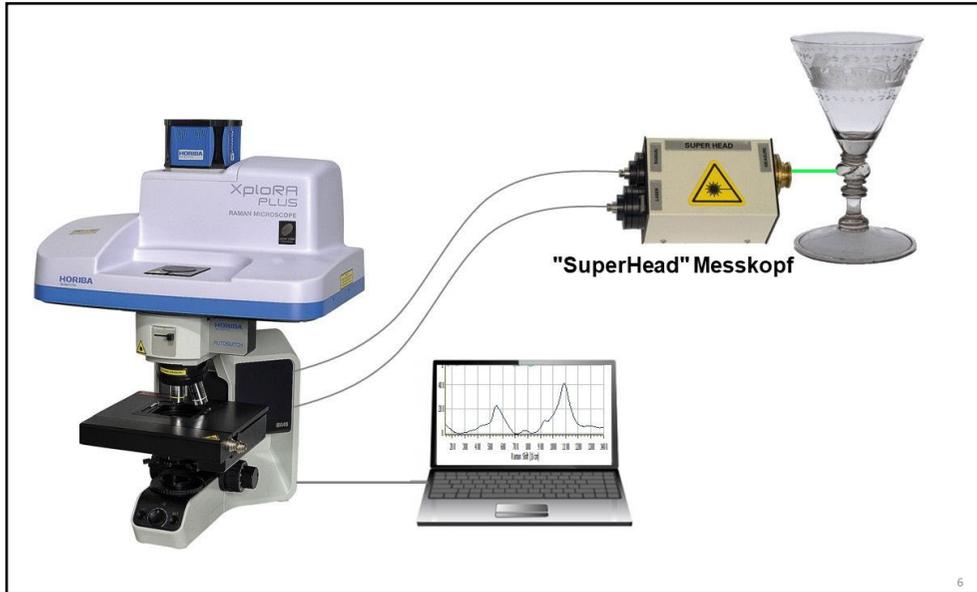


Abbildung 3. Schematische Abbildung des Raman-Mikroskops mit Faseroptik und Messkopf.

4 Die Raman-Spektroskopie von Gläsern

Die atomare Struktur von Gläsern kann man als Netzwerk beschreiben, in dem bestimmte atomare Bausteine in allen drei Raumrichtungen miteinander verbunden sind. Diese atomaren Bausteine werden Netzwerkbildner genannt und sind typischerweise die Oxide von Silicium, Bor, Phosphor und auch Blei, wobei das Silicium mit vier Sauerstoffen chemisch verbunden ist und ein Tetraeder ausbildet. Diese Tetraeder sind dann zu einem großen Teil untereinander über ihre Ecken verknüpft und bilden ein Netzwerk.

Gläser, die nur aus Netzwerkbildnern bestehen, sind zwar sehr stabil, haben aber technologisch ungünstige Eigenschaften wie etwa eine sehr hohe Schmelztemperatur. Deshalb wurden die Oxide der Alkalien und der Erdalkalien vor allen von Natrium, Kalium und Calcium zugegeben, um das Netzwerk aufzubrechen und zu »wandeln«. Diese Oxide bezeichnet man als Netzwerkwandler. Dabei wirkt Calcium zum Beispiel aufgrund seiner chemischen Wirkung gleichzeitig stabilisierend. Ebenfalls stabilisierend sind die Zwischenoxide wie etwa das Aluminiumoxid. Andere wichtige Bestandteile des Glases sind färbende Ionen. In der Frühen Neuzeit sind dies die Ionen des Kobalts, Kupfers, Eisens und Mangans. Eine fünfte Gruppe von Bestandteilen, die das Gemenge des Glasrohstoffs enthält, sind die sogenannten Läutermittel. Sie bilden in der Schmelze Blasen, die aufsteigen und dabei diese »umrühren«, kleine Blasen mitreißen und somit »läutern«.

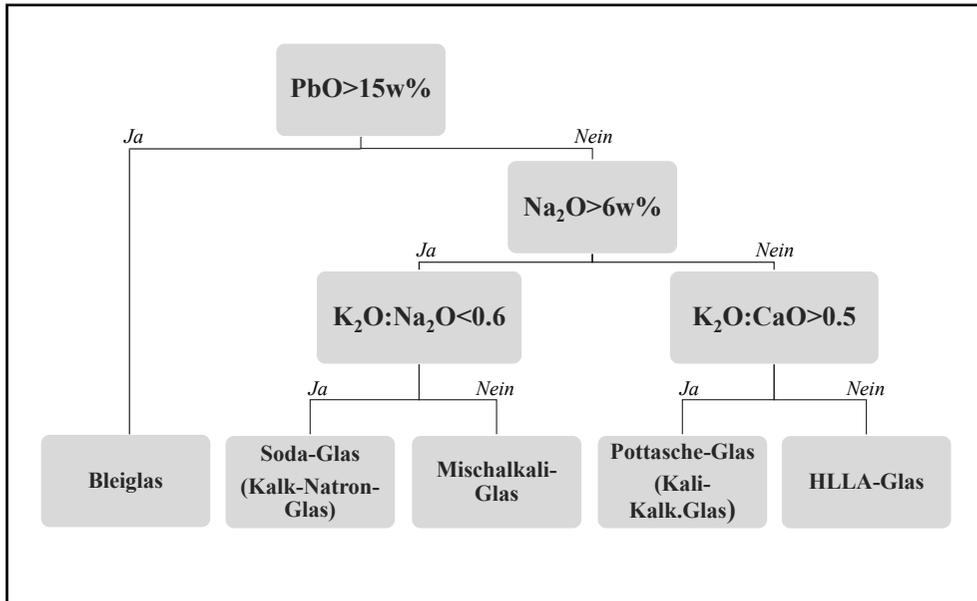


Abbildung 4. Klassifizierung von Fenstergläsern des 12.–18. Jahrhunderts nach Schalm u. a. 2007 (HLLA-High Lime Low Alkali/ Calciumreiche Silikatgläser).

Entsprechend der Hauptkomponente können die Gläser der Frühen Neuzeit in Silikat-, Bleisilikat- und Phosphatsilikatgläser (Knochenasche-/Beinglas) unterteilt werden. Dabei können die Silikatgläser entsprechend ihres Natrium-, Kalium- und Calciumgehalts weiter unterschieden werden (Abb. 4).⁸ Die Rohstoffe für das Natrium ist das Soda (Natriumcarbonat), für das Kalium die Pottasche (Kaliumcarbonat) oder auch Holzrasche, die allerdings weitere Komponenten wie Calcium, Phosphor und Eisen enthält, und für das Calcium Kalkstein oder Kalk (Calciumcarbonat).

Silikatgläser zeigen im Raman-Spektrum zwei typische breite Banden (Abb. 2). Die erste Bande des Spektrums liegt bei 500 cm^{-1} und repräsentiert die sogenannten Biegeschwingungen des SiO_4 -Tetraeders. Die zweite Bande liegt bei 1000 cm^{-1} und steht für die Streckschwingungen.⁹ Die Spektren ermöglichen die Identifizierung und die Klassifizierung von Gläsern nach ihren chemischen Typen und auch die Bestimmung von kristallinen Einschlüssen wie Pigmenten, Rohstoffresten und Auskristallisationen.¹⁰ Für die Klassifikation der Gläser werden folgende zwei Parameter genutzt: der Polymerisationsindex und die Lage des zweitens Peaks der Kurve (Streckschwingungen). Der Polymerisationsindex repräsentiert den Grad der Vernetzung der Netzwerkbildner und

⁸ Schalm u. a. 2007.

⁹ Ebd., S. 275–300.

¹⁰ Baert u. a. 2011.

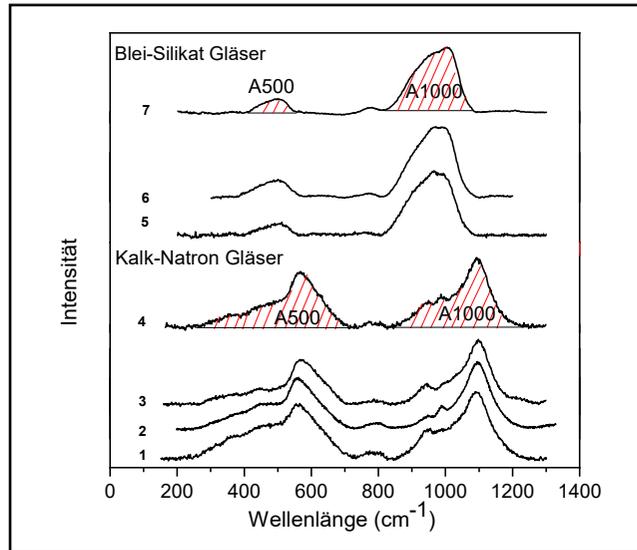


Abbildung 5. Raman-Spektren von Kalk-Natron- und Bleigläsern. (1) Glasstandard DGG1, (2) Rote Glasperle, Arnstadt, (3) Blaue Glasperle, Arnstadt, (4) Glasperle, Rüstammer Dresden, und (5) Glasstandard Corning C, (6) Glasflitter aus Museum Naturalienkabinett Waldenburg, (7) Gelbe Glasperle, Arnstadt. Messparameter: 532 nm, Gitter: 1800, Leistung 10 %, Messezeit: 1 s, Wiederholungen: 100.

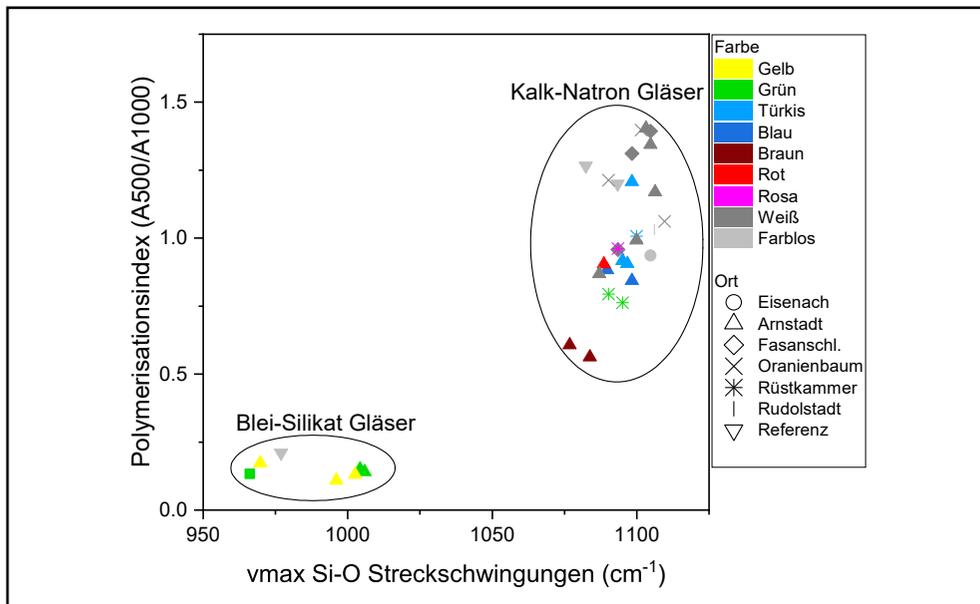


Abbildung 6. Klassifikation der Gläser mithilfe der Raman-Parameter des Polymerisationsindex A_{500}/A_{1000} und Lage der Streckschwingungen v_{max} .

wird aus den Flächeninhalten A₅₀₀ und A₁₀₀₀ ermittelt (Abb. 5). Mit diesen beiden Parametern werden die in diesem Projekt untersuchten Gläser (Abb. 6) eindeutig klassifiziert. Die Methode steht dabei in guter Übereinstimmung mit chemischen Analysen (LA-ICP-MS) an ausgewählten Glasproben (Tab. 1).¹¹

Tabelle 1. LA-ICPS-MS-Analyseergebnisse zur chemischen Zusammensetzung von Perlen aus Arnstadt, siehe Abbildung 6. (Angaben in Gew.-%, NWG = Nachweisgrenze).

	Blau	Hellblau	Rot	Braun	Gelb	Grün
SiO ₂	66,86	70,32	65,98	60,59	30,37	32,12
Al ₂ O ₃	1,10	0,71	1,94	1,71	0,14	0,08
CaO	9,29	5,51	9,04	10,94	0,55	0,68
MgO	1,99	1,31	1,72	1,90	0,06	0,10
Na ₂ O	13,25	11,83	12,10	10,75	0,24	0,57
K ₂ O	4,29	6,19	2,99	3,42	0,10	0,20
Fe ₂ O ₃	0,59	0,39	1,88	1,21	0,37	0,07
TiO ₂	0,05	0,24	0,14	0,11	0,01	<NWG
CoO	0,09	0	0,00	0,01	0,00	<NWG
CuO	0,01	1,43	1,36	0,06	0,09	0,62
MnO	0,27	0,23	0,46	6,98	0,01	0,02
ZnO	0,01	0,61	0,01	0,01	<NWG	<NWG
Sb ₂ O ₃	0,03	0,00	0,10	0,15	0,38	0,04
SnO ₂	<NWG	0,06	0,02	0,01	0,02	0,01
Cl	1,18	0,79	1,06	0,89	0,12	0,13
P ₂ O ₅	0,59	0,18	0,71	0,66	0,08	0,09
Cr ₂ O ₃	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
PbO	0,04	0,04	0,33	0,41	67,42	65,25
Glastyp	Kalk-Natron-Glas	Kalk-Natron-Glas	Kalk-Natron-Glas	Kalk-Natron-Glas	Blei-Glas	Blei-Glas

¹¹ Ramdani / Gratuze / Heide 2022.

5 Ausblick

Im Rahmen des BMBF-Projektes sollen weitere Objekte aus den Museumsbeständen und von archäologischen Grabungen analysiert werden, um die Datensammlung mit Analysen von Flachgläsern, wie zum Beispiel Spiegeln und Fensterscheiben, zu vervollständigen und zu ergänzen. Weiterhin müssen Pottasche- und Phosphatgläser gemessen, analysiert und klassifiziert werden. Somit soll eine breite Datengrundlage für die Untersuchung anderer frühneuzeitlicher Sammlungsbestände aus Glas zur Verfügung gestellt werden.

6 Literaturverzeichnis

- Baert u. a. 2011: Kitty Baert u. a.: Using Raman Spectroscopy as a Tool for the Detection of Iron in Glass. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011), S. 1789–1795.
- Brill 1999: Robert Brill: *Chemical Analyses of Early Glasses*. Vol. 1. Corning NY 1999.
- Bruckschen 2004: Martina Bruckschen: *Glasfunde des Mittelalters und der frühen Neuzeit aus Braunschweig. Bedeutung, Verwendung und Technologie von Hohlglas in Norddeutschland (Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens, Reihe A Bd. 33)*. Rahden 2004.
- Colomban 2004: Philippe Colomban: Raman Spectrometry, a Unique Tool to Analyse and Classify Ancient Ceramics and Glasses. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 79 (2004), S. 167–170.
- Colomban 2013: Philippe Colomban: Non-Destructive Raman Analysis of Ancient Glasses and Glazes. In: K. Janssens (Hrsg.): *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester 2013, S. 275–300.
- Dubessy/Caumon/Rull 2012: Jean Dubessy/Marie-Camille Caumon/Fernando Rull: Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage. In: *The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland* 12 (2012), S. 83–172.
- Munsell 1915: Albert Henry Munsell: *Atlas of the Munsell Color System*. Boston 1915.
- Munsell 2012: Albert Henry Munsell: *Munsell Book of Color, Glossy Collection*, o. O. 2012.
- Pasteris/Beyssac 2020: Jill D. Pasteris/Olivier Beyssac: Raman Spectroscopy in Earth and Planetary Sciences. In: *Elements* 16, 2 (2020), S. 87–92.
- Ramdani/Gratuze/Heide 2022: Yamna Ramdani/Bernard Gratuze/Gerhard Heide: Compositional Analysis of 18th Century Glass Beads from the Rote Schmelzzimmer in Arnstadt by LA-ICP-MS. In: *Journal of Archaeological Science (in Vorbereitung)*.
- Schalm u. a. 2007: Olivier Schalm u. a.: Composition of 12–18th Century Window Glass in Belgium. Non-Figurative Windows in Secular Buildings and Stained-Glass Windows in Religious Buildings. In: *Spectrochimica Acta – Part B, Atomic Spectroscopy* 62 (2007), S. 663–668.

Abbildungsnachweis

Abb. 1 a und b Schlossmuseum Arnstadt, Inv.-Nr. 602/67

Alle Fotos und Abbildungen stammen von den AutorInnen.