

## Glasurenwissen

Voraussetzung ist zu wissen, dass die Glasuren Gläser sind, die entstehen, wenn ein Glasbildner gemeinsam mit einem oder mehreren Flussmitteln, den Glaswandlern, im Feuer geschmolzen wird. Der Glasbildner ist bei den Glasuren die Kieselsäure. So heißt er, wenn man es chemisch sagen will; wenn man ihn als Rohstoff meint, ist es Sand oder Quarz. Dieser Glasbildner schmilzt auch ohne Flussmittel, allerdings bei einer so hohen Temperatur, dass kein Ton es überstehen würde. Er heißt dann „Quarzgut“ oder „Quarzglas“, je nachdem, ob er aus Sand oder aus Bergkristall geschmolzen wurde. Dann ist er entweder infolge seiner hohen Zähigkeit durch Bläschen getrübt oder durchsichtig. Die Flussmittel dienen dazu, nicht nur die Temperatur, sondern auch die Zähigkeit zu senken, wobei sich die Wärmeausdehnung<sup>1)</sup> erhöht. Es zeigt sich, dass die Flussmittel je nach ihrer Natur zu Variationen der Glasureigenschaften führen<sup>2)</sup>.

Im Fernen Osten sind die Glasuren aus dem Aschenanflug im Holzbrand entstanden. Das war ein Naturvorgang, bei dem das Flussmittel, die Holzasche, zum Glasbildner, dem Ton mit seinem natürlichen Kieselsäuregehalt, durch die Strömung der Feuergase transportiert wurde. Da die Holzaschen sehr kalkreich sind, war der Kalk (CaO) das Flussmittel, das mit dem Ton erst bei 1170°C oder höher eine Glasur ergibt<sup>3)</sup>. Die Chinesen erfanden diese Glasuren in der Zeit der West-Chou-Kulturen, 1122 bis 770 v.Chr., die während der Shang-Dynastie (1450-1050 v.Chr.) in Feldspatglasuren übergangen.

In Mesopotamien gab es dagegen bereits seit 2900 v.Chr. Glasuren als Ergebnisse eines Kalküls. Sie blieben mit geringfügigen, rohstoffbedingten Schwankungen bis in die islamische Zeit (bis ins 6.Jahrhundert) unverändert<sup>4)</sup>. Das Wissen der Zeit wurde auf Keilschrifttafeln festgehalten, die in der assyrischen Bibliothek in Ninive aufbewahrt wurden. Von ihnen wissen wir, dass es da um abgemessene Mengen ging, für die es ein Rezept gab<sup>5)</sup>.

Auch in Ägypten wurde ursprünglich das Flussmittel zum Glasbildner befördert. Das war in der Badari-Zeit (um 4000 v.Chr.), als die Rinder-Nomaden Perlen aus Steatit, der Silizium enthält, in einer Grube mit Zweigen von Salzpflanzen brannten. Die Zweige enthielten das Natriumsalz als Flussmittel, das außerdem noch Chlor enthält. Dieses war das Transportmittel des Flussmittels, weil es beim Verdampfen das Natrium mitriss und auf den Steatit brachte, wo es mit dessen Silizium eine Glasur bildete. Da kam einiges zusammen: das aride Klima, in dem es Salzpflanzen gab, und die Nomaden, die die Landschaften besser kannten als später die sesshaften Bauern. 6000 Jahre später, um 1350 n.Chr., haben die Töpfer in Siegburg, ohne etwas von dieser Geschichte zu wissen, das Verfahren neu erfunden: sie streuten Kochsalz (NaCl) ins Feuer, brachten also das natriumhaltige Flussmittel zum Glasbildner, das heißt auf den keramischen Scherben mit seinem Quarzgehalt. Die Steinzeugtöpfer in Kreussen machten es anders. Um 1600 stellten sie ihre dunklen salzglasierten Krüge her, indem sie Kügelchen aus Quarz, Bleiglätte, Kochsalz, Pottasche und Manganchlorid in eine Kapsel legte, in der ein Krug aus rotem Ton gebrannt wurde. Das Mangan aus den Kügelchen färbte zusammen mit dem Eisen aus dem Ton die Keramik schwarz. Sie wurde mit Aufglasurfarben bemalt. Dieses Salzglasur-Verfahren in der Kapsel hat Thomas Miles 1685 in Shelton abgewandelt, indem er die Kapsel mit Kochsalz, Pottasche und Bleiglätte ausschmierte. Er nannte es „Smearing-Verfahren“. Es wurde noch im 19.Jahrhundert in der Steinzeugfabrik Doulton & Co in Lamberth angewandt. In diesen fortgeschrittenen Zeiten waren Bleiglätte, Kochsalz und Pottasche als Flussmittel-Rohstoffe längst bekannt. Chemisch waren es Bleioxid, Natriumoxid und Kaliumoxid.

Diese drei Flussmittel beherrschten, historisch mit den Natriumoxid im Nahen Osten beginnend, die Glasuren in der westlichen Welt, die bei einer niedrigen Temperatur schmelzen. Das war naturgegeben, denn mit den Brennstoffen, die man im Nahen Osten vorfand, konnte man keine hohen Temperaturen erzielen. Um 6000 v.Chr. waren es 900 Grad, und später waren es auch nicht viel mehr. Im Fernen Osten mit riesigen Baumbeständen konnte man hingegen bei hohen Temperaturen brennen, und da war das Calcium, aus dem die Holzaschen hauptsächlich bestehen, gerade das rechte Flussmittel. Aber es wirkt als solches erst über 1100 Grad. Wir in der westlichen Hemisphäre lernten die Glasuren nur bei niedrigen Temperaturen kennen. Es ist, als habe uns die niedrige Temperatur aus dem Vorderen Orient wie ein ererbtes Gen an. Das war nicht nur die niedrige Temperatur, sondern auch das Berechnen. Das kannte man im Fernen Osten nicht. Da waren es Erfahrungen aus Experimenten über viele Jahrhunderte. Anfang des 20.Jahrhunderts kamen junge Japaner nach Deutschland, um das Berechnen nach der Segerformel zu erlernen. Auf der anderen Seite gingen später junge Keramiker aus Europa und den USA nach Japan, um sich den Instinkt für die Natur anzueignen, der zu Höchstleistungen führte, die im Westen begehrt waren.

Experimente sind auch im Vorderen Orient in reicher Zahl gemacht worden. Ohne sie hätte es keine Kupferzeit, keine Bronzezeit und keine Eisenzeit gegeben, und das gilt auch für die Glasuren. Schon früh fand man in ihren chemischen Analysen Blei und Kalium, Kalk und Magnesium und vielerlei Färbemittel: vor allem Kupfer, das in alkalischen Glasuren grün färbt, aber auch den blaufärbenden Kobalt und das gelbfärbende Eisen. Als die Bronze erfunden wurde, gelangten auch deren Abfallspäne in die Glasuren und somit auch das Zinn, das in islamischer Zeit zur Erfindung der

weißen Glasuren diente, als das weiße Porzellan der Chinesen mit den vorhandenen Mitteln des Vorderen Orients bei niedriger Temperatur nachgeahmt werden sollte.

Die Niedrigtemperatur-Glasuren waren also ursprünglich vom Natrium beherrscht. Dass es etwas anderes ist als das Kalium, erkannten erst die Alchimisten im Mittelalter. Natrium und Kalium sind verwandt. Beides sind Alkalien. Die Bezeichnung stammt aus dem Arabischen al-qali, das gebrannte Pflanze bedeutet. Die Bezeichnung Natrium stammt vom hebräischen Natara, das Sprudeln bedeutet, wenn man Essig auf Soda träufelt. Bis zur Erfindung der industriellen Soda durch Leblanc 1791 und Solvay 1863 war die Soda aus Ägypten die einzige Natriumquelle. Mit den Sodapflanzen schmolzen die Venezianer ihr Glas. Es war ein Natronglas. Es war ihr Geheimnis. Die Erfindung stammte aber von den Babyloniern. Im übrigen Europa, außerhalb von Venedig, schmolz man das Glas aus Pottasche, das ist Kaliumkarbonat. Es war ein Kaliglas. Das Kalium, das im Kalifeldspat vorhanden ist, kannte man noch gar nicht. Es löste in China die Holzschmelzglasuren ab. In Europa dauerte es lange, bis der Kalifeldspat (der in der Natur immer durch Natrium verunreinigt ist), in die Glasuren Eingang fand. Mit dem Feldspat eröffneten sich in China und im Westen für das Steinzeug beträchtliche Möglichkeiten, die mehr dem Kunstwillen als dem Zufall zu verdanken waren. Für die niedrigschmelzenden Glasuren war er lange Zeit entbehrlich, denn die waren vom Blei beherrscht.

Wie kam es dazu? Das Natrium hatte zwei Nachteile. Es erhöhte die Wärmeausdehnung so sehr, dass die Glasuren nur auf einer Unterlage hielten, die ebenfalls eine hohe Wärmeausdehnung besaß. Wenn die Unterlage sich beim Erhitzen weniger ausdehnt und beim Abkühlen weniger zusammenzieht, reißen die Glasuren<sup>6)</sup>. Um das zu vermeiden, muss die Unterlage kieselsäurereich sein oder nur aus Kieselsäure bestehen, denn der Quarz verwandelt sich im Scherben zwischen 200 und 280°C in eine Kristallform (Tiefcrystalit) mit hoher Wärmeausdehnung, die bei weiterer Temperatursteigerung, gefördert durch Alkalien, zunimmt. Man spricht dann von einem „Quarzrittescherben“. Auch der Kalk im Ton erreicht so hohe Werte, wenn er sich mit der Kieselsäure verbunden hat. Er kann aber nicht so reichlich im Ton vorhanden sein wie der Quarz. Der zweite Nachteil des Natriumsalzes war seine Wasserlöslichkeit. Auf einem Ton wäre das Natrium der Glasur vom Scherben aufgesaugt worden und der Glasur verloren gegangen. In den Sodapflanzen war das Natrium auch mit Schwefel und Chlor verunreinigt, die die Glasur verderben. Schon in der 18. Dynastie in Ägypten, 1552 bis 1070 v. Chr., wurden in Amarna am Nil Versuche unternommen, die Gläser durch Vorglühen von diesen schädlichen Stoffen zu befreien. Daraus wurde dann anderthalb Jahrtausende später das Zweistufen-Brennverfahren in Assyrien. Bei ihm wurde in der ersten Stufe bei einer so niedrigen Temperatur, dass Schwefel und Chlor verschwunden waren, das Rohstoffgemenge aus Sodapflanzenasche und Sand vorgeschmolzen. Das war die „Fritte“. Im zweiten Schritt wurde die abgekühlte Fritte zerkleinert und zum einen zum Schmelzen von Glas erneut erhitzt und zum anderen als Glasur mit färbenden Stoffen versehen. Die Glasur war also die Schwester des Glases<sup>7)</sup>. Mit Hilfe der Fritte, die nicht mehr wie das Natrium wasserlöslich war, mussten die Glasuren außen aufgetragen werden, was einen Vorteil bedeutete, denn man konnte diesen Auftrag verändern, nicht nur färben, sondern auch der Unterlage anpassen. Damals. Als man das Zweistufen-Brennverfahren erfand, hatte man schon eine viertausendjährige Erfahrung mit Fritten. Sie wurden als Schminke verwendet. Um 1070 v. Chr. versuchte man, den Wüstensand, anstatt ihn wie bis dahin mit Soda, jetzt mit der Fritte zu vermischen. Die Soda hatte durch Ausblühen eine Glasur ergeben. Da sie wasserlöslich ist, wanderte sie beim Trocknen mit dem verdunstenden Wasser, wie es die Natur vormachte, an die Oberfläche und ergab beim Brennen eine Glasur. Das war die „Ägyptische Fayence“. Sie war in Nubien, dem heutigen Sudan, erfunden worden und beherrschte das mittlere Reich Ägyptens (2040 bis 1785 v. Chr.). Als man dann an Stelle der Soda den Sand mit der Natriumfritte vermengte, erhielt man die „glasige Fayence“, aus der nun nichts ausblühen konnte. Die Glasur musste außen aufgetragen werden. Aus der glasigen ägyptischen Fayence wurde im 17. Jahrhundert das „Persische Porzellan“, das in Frankreich zum Frittenporzellan wurde, welches bis heute von Lyon an die Töpfer als Weichporzellanmasse verkauft wird.

Was in früheren Jahrtausenden gelegentlich vorkam, dass man auch Blei in die Glasur nahm, wurde in der Zeit des römischen Reiches zu einem epochemachenden Schritt: man nahm das bei der Silbergewinnung<sup>8)</sup> anfallende Bleioxid als alleiniges, wasserunlösliches Flussmittel in die Glasur. Da kam wieder einiges zusammen: durch das wasserunlösliche Blei konnte man auf eine Fritte verzichten. Durch die geringere Wärmeausdehnung eignete sich nunmehr die Bleiglasur auch für die kalkärmeren europäischen Tone. Das Glasieren war jetzt unkompliziert. Im Mittelalter kamen die Töpfer in Europa auf die Idee, dieses Blei nach dem Prinzip, dass das Flussmittel zum Glasbildner kommt, mit Mehlkleister auf den Ton aufzutragen. An dieses Verfahren erinnern sich heute noch alte Töpfer in der Schweiz, die auf diese Weise auch eine Frittenglasur auf den Ton aufkleben. Die Bleiglasuren gab es farblos oder mit Kupferspänen (wie vor kurzem noch in Gmunden) grün oder mit Eisen gelb gefärbt<sup>9)</sup>. Mit einem Zusatz von Kaolin erhielt man mit dem Bleioxid einen sämigen Brei, der sich gut auftragen ließ und beim Trocknen und Brennen auf dem Tongrund gut haftete. Die Tonmasse, die die Töpfer der berühmtesten Fayence-Zentren in der Adria-Region in der Renaissance verwendeten<sup>10)</sup> enthielt über 20% Kalk (CaO), der Kalk im Scherben mit der Kieselsäure das Calciumsilikat Wollastonit mit einer hohen Wärmeausdehnung bildet. Darauf konnten die elastischen zinnweißen Glasuren rissfrei haften. Die Magerung des Tones mit Sand, trug auch später dazu bei, dass die Glasuren fehlerfrei auf dem Scherben hafteten. Sie war zur

Regulierung der Verarbeitungseigenschaften üblich. Den Bleiglasuren gegenüber fehlte aber das Bewusstsein für die Bedeutung des Grundes; sie wurde nur als Rezept gesehen.

Dass die Töpfer im Mittelalter sich auf so primitive Weise mit Mehlkleister behelfen, mag dazu beigetragen haben, das Mittelalter insgesamt auch in der Keramik als grau und künstlerisch bedeutungslos anzusehen. Es trugen sich da aber Begebenheiten zu, welche die Grundlagen für eine blühende Entwicklung in Europa bildeten. Es geht da um das Byzantinische Reich. Erst durch die Bergung zweier Schiffe vor dem Peloponnes und vor Katellorizo<sup>11)</sup>, die Sgraffito-Keramik aus der Zeit zwischen 134 und 163 beziehungsweise zwischen 164 und 188 geladen hatten, erkannte die Kunstwelt, welchen hohen Rang die byzantinische Keramik aufzuweisen hatte. Das byzantinische Reich erstreckte sich damals von Südspanien bis Mesopotamien und von Norditalien bis Nubien. Darin waren die Nordsyrer an der Grenze zur Türkei seit Menschengedenken hervorragende Keramiker. Nach dem Fall des Reiches wanderten muslimische Töpfer von 827 bis 902 im Maghreb und von da in der iberischen Halbinsel, aber auch – was weniger bekannt ist – in Sizilien ein, von wo aus sie den Norden belieferten. Ihre grünen und gelben Fliesen wurden in mehreren Kirchen in Pisa nachgewiesen. Diese bleiglasierte Keramik bildete nach der normannischen Eroberung 1091 bis 1130 den Grundstein für die hohe Blüte italienischer Keramik der Renaissance, nachdem diese sich von den islamischen Vorbildern gelöst hatte. Im 14. Jahrhundert, wurden in Italien die Techniken der Farbglasuren übernommen. In Frankreich entwickelte Bernard Palissy (1510-1590) aus Saintes (wo er ein Museum hat) farbige Transparentglasuren (er starb als Opfer der Hugenottenverfolgung zum Tode verurteilt in der Bastille). Durchsichtige Farbglasuren verwendeten in deutschen Ländern seit 1530 die Farbhafner mit dem Zentrum in Nürnberg, wo daneben die Weißhafner zinnglasierte Ofenkacheln und Gefäße herstellten. Auch die Werkstatt der Robbia in Florenz verwendete im 15. und 16. Jahrhundert deckende weiße und farbige Zinnglasur, mit denen Tonreliefs bemalt wurden. Das waren die handwerklichen Vorläufer der Manufakturen, die mit weißgetriebenen Fayencen<sup>12)</sup> Barock und Rokoko beherrschten. Inzwischen entwickelten die Osmanen in Iznik<sup>13)</sup> einen eigenen Stil und erfanden schließlich das Steingut, das gegen 1800 in ganz Europa die Fayence ablöste. Weiß und unbemalt entsprach es dem Ideal des Klassizismus, und das Industriezeitalter brachte die bemalte Massenware mit sich. Die Bemalung erfolgte aber nicht mehr mit der Hand, sondern durch Umdrucke von Kupferplatten auf Umdruckpapier, später durch Abziehbilder. Die Steingutglasuren wurden nach einem von Enoch Booth in Tunstall 1750 erfundenen Zweistufen-Brennverfahren bei niedriger Temperatur auf einen höher gebrannten porösen, weißbrennenden Scherben aufgeschmolzen. Es waren blei- und borhaltige Glasuren aus 90% Fritte<sup>14)</sup> und 10% Kaolin. In Kriegszeiten wurden bleiborfreie Steingutglasuren<sup>15)</sup> entwickelt.

Das industrielle Zeitalter begann mit einem ungeheuren Aufschwung an Forschung und Wissen. Hermann August Seger (1839-1893) schlug die nach ihm benannte Molekularformel<sup>16)</sup> vor. Jetzt sollte man die Eigenschaften einer Glasur aus ihrer Zusammensetzung nicht nur erklären, sondern auch voraussagen können. Seger beschäftigte sich unter anderem auch mit kupferroten<sup>17)</sup> und seladongrünen<sup>18)</sup> Glasuren, die er von chinesischen Museumsstücken kannte. Mit den Glasuren aus dem Nahen Osten beschäftigte sich Max Laeuger (1864-1952), der auf der Weltausstellung 1889 in Paris die altsyrischen Glasuren kennenlernte. Wilhelm Pukall (1860-1937), einer der Altmeister der deutschen, auf die Praxis gerichteten Glasurforschung und Leiter der Fachschule in Bunzlau, beantragte mit einer Arbeit über Kristallglasuren<sup>19)</sup> die Mitgliedschaft in der amerikanischen keramischen Gesellschaft.

Durch die Nachahmung der Vorbilder aus fernen Ländern wurde auch die Forschung bereichert. Das gab nicht nur neue Farben und Effekte. Mit den zunehmend verfeinerten optischen und chemischen Forschungsmöglichkeiten ließ sich auch die Dynamik innerhalb der Glasurschicht erkennen: die Bildung der Kontaktzone zum Scherben, die Blasenbildung und die Migration der Blasen und der glaswandelnden Oxide an die Oberfläche der Glasur. Jetzt fand sich auch eine Erklärung für die Technologie der Chinesen, die optische Tiefenwirkung transparenter Glasuren wie des Seladons durch mehrfaches Auftragen und Brennen zu erzielen. Denn die erneut aufgetragene Glasur traf auf ihre Vorgängerin, deren Dynamik bereits abgelaufen war. Dadurch brach sich das Licht in der Tiefe.

Die Bleiglasuren waren jahrhundertlang der praktischen und künstlerischen Verwendung leicht zugänglich. Als 1887 das "Blei- und Zinkgesetz" erschien, kam wieder die Fritte auf. In Deutschland war es die Bleimonosilikatfritte  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ , in England die Bleidisilikatfritte  $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , deren Bleilöslichkeit geringer ist, der man aber weniger Kaolin zur Gewinnung eines sämigen Glasurbreis hinzufügen kann, wenn die Temperatur niedrig sein sollte. Schon bei der Bleilöslichkeit zeigte sich, dass sich eine Eigenschaft nicht einfach geradlinig verändert. Sie wird nämlich nur zwischen 1 und 3  $\text{SiO}_2$  mit steigendem Kieselsäuregehalt geringer. Danach steigt sie mit mehr Kieselsäure wieder an, was aber praktisch selten vorkommt. "Je mehr desto mehr" stimmt also nicht immer. So ist es auch mit der Schmelzbarkeit. Von ihr heißt es, dass sie mit dem Kieselsäuregehalt ansteige. Das ist aber auch nur in einem bestimmten Bereich der Fall, in einem anderen kann es gerade umgekehrt der Fall sein. Bleiglasuren mit 40%  $\text{SiO}_2$  schmelzen zum Beispiel niedriger (bei 720°C) als die mit 34% (bei 740°C). Erst ab 60%  $\text{SiO}_2$  steigt die Kurve steil an. Auch bei den Alkaliglasuren schmelzen die mit 69,2%  $\text{SiO}_2$  bei niedrigerer Temperatur (bei 785°C) als die mit 41,5% (bei 950°C). Das weiß man

aber erst als die Oxidkombinationen (die „silikatischen Mehrstoffsysteme“) systematisch untersucht wurden. Wilhelm Eitel begann damit 1929 am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin, während diese Arbeiten schon seit 1915 in den USA begonnen worden waren. Es sind zumeist Dreistoffsysteme, die Linien gleicher Schmelztemperatur als Höhengichtlinien enthalten. Zwischen den Höhen ziehen Linien der niedrigsten Temperaturen (eutektische Linien) wie Bäche abwärts zu den Punkten mit den niedrigsten Schmelztemperaturen, die Eutektika genannt werden. Schon die alten Griechen fanden solche Zusammensetzungen. Sie nannten sie Eutektika von eu=gut und tektoi=schmelzen. Jetzt konnte man danach niedrigschmelzende Glasuren aus verschiedenen Rohstoffen zusammenstellen<sup>20</sup>. Das war aber durch die Verfügbarkeit von Rohstoffen begrenzt, denn zum Beispiel kann man Natrium- oder Kaliumoxid in wasserunlöslicher Form (damit sie nicht vom Scherben aufgesaugt werden) nur aus Feldspäten gewinnen (allerdings enthält auch das Tonmineral Illit ein wenig Kaliumoxid). Um trotzdem die Alkalien Natrium- und Kaliumoxid in eine Glasur zu bekommen, waren wieder die Fritten der Ausweg. Sie werden in Fabriken in großen Mengen für die keramische Industrie hergestellt. Man kann also nicht alle möglichen Fritten in kleinen Mengen auf dem kleinen Keramikbedarfsmarkt erwarten. Sonst muss man sie selbst herstellen. Fritten können viel Alkalien enthalten, denn sie werden wie Gläser geschmolzen, wobei die Wasserlöslichkeit keine Rolle spielt. Die selbständigen Keramiker haben sich aber auf zwei bleifreie handelsübliche Fritten<sup>21</sup>) geeinigt, mit denen sie eine große Beweglichkeit erzielen: die Alkalifritte M1233 und die Natriumboratfritte („Nabofritte“). Dass das Bor in den niedrigschmelzenden Glasuren eine günstige Rolle spielt, wurde erst im Industriezeitalter erkannt. Vorher machten die osmanischen Türken in Izmir, die das Steingut erfunden hatten, keinen Gebrauch davon, obwohl sich südlich 50 km von ihnen entfernt große Lagerstätten des Calciumborats Colemanit befinden. Das mag daran liegen, dass der Colemanit sogenanntes Zeolithwasser enthält, das beim Erhitzen feinste Teilchen absprengt. Man sagt, die Glasur streut. Bei den Borfritten gibt es diesen Fehler nicht. Bei der Verwendung des Bors zeigte sich eine weitere Unregelmäßigkeit, die Borsäureanomalie. Mal wirkt es als Flussmittel, mal wieder nicht, mal verringert es die Wärmeausdehnung, mal nicht<sup>22</sup>).

Die anregenden Impulse aus dem Vorderen Orient wichen im Laufe des 19. Jahrhunderts immer mehr den Vorbildern aus dem Fernen Osten. Auf der Weltausstellung in Paris 1867 fand japanisches Steinzeug großes Aufsehen. Seine eisenhaltigen Temmokuglasuren und das Hochtemperaturweiß wurden aber erst im 20. Jahrhundert als Höhepunkte der Glasurenkunst erkannt und konkurrierten damit mit den Glasuren der Songzeit in China. Die Verwendung von Aschen<sup>23</sup>) nach japanischen Vorbildern begeisterte die europäischen Keramiker und veranlasste sie zu vielen Versuchen. Diese Versuche bereicherten nicht nur das Naturwissen, sondern sie befriedigten auch die Natursehnsucht. Ähnlich wie der Töpfer beim Freibrand mit Holz Natur und Feuer direkt erlebt, kann jetzt auch der Städter die Natur erleben. Der Wunsch, die Wirkungen des Reduktionsbrandes auch im Elektroofen zu erzielen, führte zum „Rauchbrand“, zum Malen mit Rauch und zur Erfindung der inneren Reduktion, bei der Siliziumkarbid oder Siliziumpulver den färbenden Oxiden in der Glasur den Sauerstoff wegnehmen. Bernard Leach brachte das Raku mitsamt seiner Philosophie in den Westen. Die Rakuglasuren wurden von Paul Soldner in den USA zu einer Form weiterentwickelt, die mit farbigen und effektvollen Glasuren schließlich die Bezeichnung Raku gegenüber der ursprünglichen einfachen Bleiglasur für sich in Anspruch nahm. Daran war Paul Soldner maßgeblich beteiligt. Er war 1954-56 der erste Student von Peter Voulkos in Los Angeles. Voulkos war der Keramiker, der für den Anschluss der Keramik an die moderne Kunst als Alternative zum Kunsthandwerk nach japanischem Vorbild eintrat. Damit trat die Glasur als künstlerisches Ausdrucksmittel in den Hintergrund.

Die an der modernen Kunst orientierte Keramik erfasste die ganze Welt. Mit den Augen von heute erspart der Handel dem Keramiker das Wissen. Er kann sich auf das Können und seine Kunst konzentrieren. Wer sich aber für Glasuren interessiert, kommt, je tiefer er dringt, dahinter, welches Universum sich ihm durch die Beschäftigung mit Glasuren auftut.

www.Gustav-Weiss.de

*Fußnoten:*

Vorbemerkung: Im Folgenden sind Glasuren verschiedener Zeiten seit Anbeginn in Segerformeln angegeben, weil diese dem Keramiker eine bessere Bewertung ermöglichen als die chemischen Analysen, aus denen diese Formeln berechnet wurden. Die Zusammensetzungen schwankten um die hier angegebenen Mittelwerte.

1) Die Wärmedehnung ist die Volumenzunahme beim Erhitzen. Sie entspricht der Volumenabnahme beim Abkühlen. In der Praxis begnügt man sich mit der linearen Dehnung. Sie kann bei den Glasuren aus der chemischen Analyse durch Multiplikation von Faktoren berechnet werden. Dazu gibt es eine Liste, aus der auch ersichtlich ist, dass  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  die höchste,  $\text{B}_2\text{O}_3$  die geringste Ausdehnung verursachen. Die Berechnung ergibt den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK). Die thermische Ausdehnung des Scherbens lässt sich nicht berechnen, weil dieser heterogen ist; er besteht aus

Kristallen, Scherbenglas und Poren. Sie muss mit einem Dilatometer gemessen und vom Tonlieferanten angegeben werden. Der Mittelwert aus 150 Tönen beträgt nach dem Brennen bei 1000°C, gemessen zwischen 20 und 500°C, 7 mal 10 hoch minus 6, also sieben millionstel Millimeter pro Meter und Grad Celsius. Die Strecke zwischen 500 und 20 Grad ist jener Abschnitt, in dem die Glasur beim Abkühlen fest wird und mit dem Scherben zusammenklebt. Die Glasuren soll deshalb mit dem Scherben übereinstimmen. Zug- und Druckfestigkeit sowie Elastizität (besonders bei zinnweißen Glasuren) führen zur Toleranz gegenüber dieser Forderung. Die Wärmedehnung und Schrumpfung erfolgt bei jedesmaligem Erhitzen und Abkühlen und ist nicht mit der Schwindung zu verwechseln, die nur einmal erfolgt und nicht rückgängig ist.

2) Die wichtigste Eigenschaft der Flussmittel lässt sich in einer Schmelzbarkeitsreihe darstellen: PbO, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, FeO, CaO, MgO, BaO, ZnO, CuO, CoO, NiO.

Das Bleioxid ist nur bis 1150°C einsetzbar, weil es sonst zu sehr verdampft und die Glasur trocken macht. Es eignet sich nicht für reduzierendes Brennen. Es gibt der Glasur Brillanz durch hohe Lichtbrechung, die auch die darunter liegenden Farben brillieren lässt.

Die Alkalien (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O) erhöhen die Wärmeausdehnung der Glasuren und führen zu Glasurrissen, die als „Craquelées“ künstlerisch eingesetzt werden.

Die Erdalkalien (CaO, MgO, BaO, SrO) werden erst ab 1100°C als Flussmittel wirksam. Niedrigtemperaturglasuren werden durch sie matt. Bei längerer Brenndauer können mit Calcium- und Magnesiumoxid überladene Glasuren Kieselsäure aus dem Scherben herauslösen und wieder glänzend werden.

CaO fördert die Bildung der Zwischenschicht zwischen Glasur und Scherben. Bei 1040°C sollen 0,1 bis 0,3, bei 1180°C 0,25 bis 0,35, bei 1280°C und darüber 0,5 bis 0,7 Mole CaO in die Segerformel eingesetzt werden.

MgO erhöht die Oberflächenspannung und bildet Schrumpf- oder Schlangenhautglasuren. 8 bis 20% Talkum oder Dolomit einer transparenten Glasur ergibt eine matte, bei Höchstzusatz eine steinmatte Glasur.

BaO ist ein gutes Mattierungsmittel, erhöht die Lichtbrechung und bildet mit Selen ein Rot.

SrO kann gemeinsam mit CaO und MgO Blei ersetzen. Es beeinflusst die Farbentwicklung günstig.

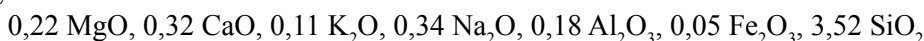
ZnO greift Unterglasurdekore an, in größeren Mengen führt es zu Kristallglasuren, wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur sehr wenig oder gar nicht vorhanden ist.

3) Das Eutektikum von 1170°C im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, das den chinesischen Holzschmelzglasuren zugrunde liegt, hat die Segerformel



nach G.A.Rankin und F.E.Wright, Amer. J. Sci. 4th Ser. 39, 52 (1915).

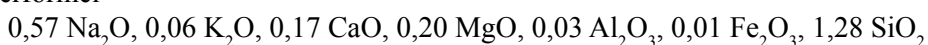
4) Die von 2900 v.Chr. bis ins 6.Jahrhundert n.Chr. in Mesopotamien unverändert gebliebene Glasur hatte folgende Segerformel:



Schmelztemperaturen von 900 bis 1100°C

nach Hedges, R.E.M.: „Early Glazed Pottery and Faience in Mesopotamia“ In *World of Mesopotamia* 1982, 93-102.

5) Die auf einer Keilschrifttafel der Bibliothek in Ninive angegebene Glasur aus der Sodapflanzenasche entsprach der Segerformel



Schmelztemperatur 1030°C nach 1 h Haltzeit

nach G.Weiß: „Die Aktualität verlorener Erfahrungen“, Teil III. [www.gustav-weiss.de/](http://www.gustav-weiss.de/) Aufsätze

6) Die Temperatur, die die Glasur beim Abschrecken auf 20°C in Wasser übersteht, kann in der Glasurabschreckprüfung nach Harkort als Kriterium für die Rissicherheit genommen werden. Beim Abschrecken bei 120°C ist sie acht Tage rissfrei, bei 150°C drei bis vier Monate, bei 160°C fünfzehn Monate, bei 180°C zwei bis drei Jahre, bei 200°C ist die Glasur absolut rissicher.

7) Von der Verwandtschaft der Glasuren mit den Gläsern profitiert unter anderem die Berechnung der Schmelztemperatur. Gläser müssen, egal wie sie zusammengesetzt sind, bei einer bestimmten Viskosität verarbeitet werden. Die Schmelztemperatur muss nach diesem „Viskositätsfixpunkt“ eingestellt werden. Auch bei den Glasuren gibt es einen solchen Fixpunkt. Er liegt bei der Viskosität von 200 Pa.s. Wenn man also aus der Zusammensetzung einer Glasur die Viskosität berechnet, erhält man die Glattbrandtemperatur. Die Viskositätsberechnung kann der Glasfachliteratur entnommen werden (H.Scholze: „Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften“ Berlin: Springer 1977).

8) Silber wird durch Röstreduktion aus Bleiglanz (PbS) gewonnen, wobei sich das Bleisulfid in das Blei(II)oxid PbO, Bleiglätte genannt, verwandelt, das als Nebenprodukt anfällt. Im Industriezeitalter wurde das Blei(II,IV)oxid Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mennige, verwendet.

9) Die grüne Bleiglasur der Römer hatte die Segerformel  
0,90 PbO, 0,05 Na<sub>2</sub>O, 0,06 CaO, 0,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,54 SiO<sub>2</sub>  
+ 3,2 % CuO

Die gelbe Bleiglasur hatte die Segerformel

0,71 PbO, 0,06 Na<sub>2</sub>O, 0,22 CaO, 0,17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,03 SiO<sub>2</sub>

nach E.R.Caley: Results of chemical examination of some specimens of roman glaze from Tarsus. Amer. Journ. Archaeol. 51, 1947.

10) Bruno Fabbri und Sabrina Gualtieri: „Archeometrische Analyse ...“ der Tonmassen der italienischen Fayencetöpfer des 15./18.Jahrhunderts. Keramos 210, 2010, S.44/45-

11) Demetra Papanikola-Bakirtzi: „Byzantine Glazed Ceramics“ Athen 1999.

12) Die osmanische Glasur aus Iznik von 1480 hatte folgende Segerformel:

0,04 K<sub>2</sub>O, 0,60 Na<sub>2</sub>O, 0,36 PbO, 4,04 SiO<sub>2</sub>

Private Mitteilung der Universität Izmir.

13) Die Delfter Fayenceglasur von 1655 bis 1803 bestand aus einem „Äscher“, das ist ein Trübungsmittel, das durch Glühen zu einer Blei Zinn-Legierung wird. Er bestand aus 100 Teilen Blei und 33 Teilen Zinn. Als zweites enthielt die Delfter Glasur eine Fritte aus 100 Teilen Sand, 40 Teilen Soda und 30 Teilen Pottasche. Die Weißglasur war aus 100 Teilen Fritte, 80 Teilen Äscher und 10 Teilen Kochsalz zusammengesetzt. Die Deckglasur („Kwaart“) enthielt 7 Teile Kochsalz, 4 Teile Pottasche, 42 Teile Bleiglätte und 66 Teile Fritte.

Nach G.Weiß: „Ullstein Fayencenbuch“, Frankfurt / Berlin 1970.

14) Damit die Fritte glasig ausschmilzt und im zerkleinerten Zustand nur eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt, sind folgende Regeln einzuhalten: 1. das Verhältnis Basen zu Säuren soll zwischen 1:1 und 1:3 liegen. 2. Alkalien dürfen nicht mehr vorhanden sein als übrige Flussmittel, 3. Borsäure muss weniger sein als die Hälfte der Kieselsäure.

15) Eine blei-borfreie Steingutglasur hatte z.B. die Segerformel

0,15 K<sub>2</sub>O, 0,56 CaO, 0,29 BaO, 0,44 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,86 SiO<sub>2</sub>

Brenntemperatur 1150°C.

Nach Weiß G./ Hinz W.: „Silikatlexikon“. Akademie-Verlag Berlin 1985.

16) Die Segerformel ordnet die Oxide einer Glasur in drei Gruppen (basische, amphotere und saure Oxide) und bezieht sie auf die Summe der basischen Oxide = 1. Die basischen Oxide sind die Flussmittel, zu denen auch die färbenden Oxide FeO, CuO, CoO und NiO gehören. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setzt ebenfalls die Schmelztemperatur herab, während sie von den Sesquioxiden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhöht und die Zähigkeit gesteigert wird. In die Gruppe der sauren Oxide ordnet man auch die Trübungsmittel SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein, obwohl sie an der Glasbildung nicht teilnehmen. Die Anteile der Oxide werden in äquivalenten Molen angegeben, d.h. die Zahlen geben an, wie groß der Anteil des Molekulargewichts des betreffenden Oxids in der Glasur ist. Es ist also eine Gewichtsangabe. Entsprechend erhält man dann auch durch Multiplikation dieser Zahlen mit den Molekulargewichten der Rohstoffe den Versatz. Aus der chemischen Analyse lässt sich die Segerformel berechnen, indem man den jeweiligen chemischen Analysenwert eines Oxids durch sein Molekulargewicht dividiert, die basischen Oxide zusammenzählt und durch diese Summe alle Werte dividiert, wodurch die Summe aller basischen Oxide, also der Flussmittel, 1 wird. Aus der Segerformel sind zu erkennen: a) Hinweise auf die Schmelzbarkeit; für sie sind die Verhältnisse Flussmittel:SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Art der Flussmittel von Bedeutung. b) Das Verhältnis der basischen plus amphoteren Oxide zu den sauren Oxiden. Bleifreie und bleiarne Glasuren mit Säure:Basen-Verhältnis 1:1 bis 1:1,25 sind Mattglasuren.

17) Segers kupferrote Steinzeugglasur ist in seinen „Gesammelten Schriften“ Berlin 1908, veröffentlicht. Sie bestand aus der Segerporzellanglasur, die dem Segerkegel 4 entspricht (Kegel 4, weil sie 4 SiO<sub>2</sub>) enthält:

0,3 K<sub>2</sub>O, 0,7 CaO, 0,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,0 SiO<sub>2</sub>,  
versetzt mit 0,15% CuO, 1,0% SnO<sub>2</sub> und 0,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nach dem Brennen bei 1280°C im Reduktionsfeuer überzogen mit einer leichtschmelzenden Barytglasur:

0,5 Na<sub>2</sub>O, 0,5 BaO, 0,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 SiO<sub>2</sub>, dann zum zweiten Mal oxidierend gebrannt.

18) Segers Seladonglasur lehnte sich an das chinesische Vorbild an:

0,10 MgO, 0,63 CaO, 0,17 K<sub>2</sub>O, 0,10 Na<sub>2</sub>O, 0,48 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,03 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,94 SiO<sub>2</sub>  
bei 1280°C.

Seladon ist nicht nur eine transparente Farbglasur, sondern besitzt auch optische Tiefe, die durch das Auftragen mehrerer Schichten erzielt wird, an deren Grenzflächen sich die Lichtstrahlen brechen.

19) Wilhelm Pukall; „Meine Erfahrungen mit Kristallglasuren“, Sprechsaal 41 (1908) Nr.36-38. Darin ging er in seinen zahlreichen Vorschlägen von zwei Glasuren aus:

a) 0,5 PbO, 0,2 CaO, 0,1 K<sub>2</sub>O, 0,2 ZnO, 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,0 SiO<sub>2</sub>, 0,5 TiO<sub>2</sub>,

b) 0,5 PbO, 0,2 CaO, 0,3 ZnO, 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,8 SiO<sub>2</sub>, 0,4 TiO<sub>2</sub>.

Brenntemperatur 1230°C.

Pukall wies auch auf den Einfluss der färbenden Metalloxide hin: vor allem Kupfer-, weniger Mangan- und Eisenoxid begünstigen die Kristallisierfähigkeit.

20) In der Annahme, dass Eutektika auch gute Glasuren ergeben, habe ich ein „Glasurenwürfelspiel“ entwickelt, bei dem die Würfel keine Augen, sondern die Bezeichnungen der Flussmittel enthalten. Es wird um zehn Eutektika gewürfelt, die alle Aluminiumsilikate mit einem Flussmittel sind. Durch das Würfeln werden sie kombiniert, und nach einer Spielregel wird die Temperatur festgelegt. Ergibt das Würfeln nur Alkalien, Blei und Borsäure, ist die Temperatur niedrig; sie ist hoch, wenn nur Erdalkalien und Zinkoxid gewürfelt werden. Dazwischen liegen mittlere Temperaturen. Um die Ergebnisse reproduzierbar zu machen, müssen die Mengen angegeben werden; mit Volumenteilen erspart man sich eine Waage. Das Spiel erwies sich als vorteilhaft zur Erforschung der Färbungen in Abhängigkeit von der Glasurzusammensetzung. Es vertrieb auch die Scheu vor den Schwierigkeiten des Glasurenwissens.

21) Die Alkalifritte M1233 hat die Segerformel

0,40 Na<sub>2</sub>O, 0,30 K<sub>2</sub>O, 0,30 CaO, 0,03 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,4 SiO<sub>2</sub>.

Molekulargewicht 217, Erweichungspunkt 503°C, WAK 14.10<sup>-6</sup>/°C

Die Natriumboratfritte hat die Segerformel

1 Na<sub>2</sub>O, 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>2</sub>

Molekulargewicht 382, Erweichungspunkt 685°C, WAK 8,5.10<sup>-6</sup>/°C

22) Bei den Glasuren gilt für die Borsäureanomalie: Wenn man die Segerformel-Werte in Prozente umrechnet, erhält man die Mol-Analyse. Betragen darin Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O mehr als 16 Mol-%, verwandelt sich das Boroxid in der Glasur aus einer flächigen in eine räumliche Struktur (BO<sub>3</sub> in BO<sub>4</sub>), wodurch es mehr Platz benötigt und die Trennungen im atomaren Netzwerk der Glasur sprengt. Diese sperrigere Struktur erhöht den Ausdehnungskoeffizienten, der bis dahin verringert wurde, was man als Vorteil der Borglasuren kennt. Die Verringerung der Wärmeausdehnung bleibt bei hohen Kieselsäuregehalten auch über die 16 Mol-% hinaus erhalten. Mit der Borsäureanomalie ist auch das Auftreten der Borschleier verbunden. Sie sind eine Tröpfchenbildung durch Entmischung („Phasentrennung“). Diese kann durch Verkürzung der Haltezeit verringert werden. Borschleier werden durch Bariumoxid oder Strontiumoxid aufgelöst oder verhindert. Hingegen fördert Zinkoxid wenn es in geringen Mengen verwendet wird, die Bildung der Borschleier.

23) Die Japaner verwenden für Ihre Glasuren den „Porzellanstein“ Toseki, der etwa einem eisenhaltigen Kalifeldspat entspricht. Die Segerformel einer Glasur aus 40% Holzasche und 60% Toseki lautet:

0,07 KNaO, 0,03 MgO, 0,90 CaO, 0,30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,21 SiO<sub>2</sub>

für Steinzeugtemperaturen.

Nach Weiß G./ Hinz W.: „Silikatlexikon“. Akademie-Verlag Berlin 1985.