

UNTERSUCHUNG FARBGEBENDER ZUSÄTZE IM MÜNSTERANER GLASBEFUND MIT HILFE OPTISCHER SPEKTROSKOPIE

Ferdinand Drünert, Doris Möncke und Peter Steppuhn †

EINLEITUNG

Der sehr umfangreiche Befund des Münsteraner Philosophicums zeigt eine beeindruckende Menge an Glasproben aus dem 12.–16. Jahrhundert.¹ Der überwiegend aus grünen Flachglasscherben in diversen Farbfacetten bestehende Befund erscheint für den Betrachter zwar homogen, aber ob die verschiedensten Glasproben aus einer Werkstatt oder aus verschiedenen Produktionsstandorten stammen, ist ohne Weiteres nicht unterscheidbar. Daher wird dieses Problem aus einer archäometrischen Perspektive untersucht: Während die quantitative Analyse der Glasproben dabei helfen soll, verschiedene Scherben in Gruppen mit ähnlicher Produktionsweise einzuordnen, werden mit Hilfe der optischen Spektroskopie semiquantitativ farbgebende Bestandteile untersucht, um über die verschiedenen Redoxzustände der farbgebenden Ionen Hinweise auf die Schmelzbedingungen im Ofen zu erhalten.

Farbige Gläser sind schon seit dem frühesten Beginn der Geschichte des Glases bekannt.² Obwohl Gläser in der Vergangenheit schon in den schillerndsten Facetten hergestellt worden sind, ist nur eine kleine Auswahl an Ionen für den Großteil der farbigen Gläser verantwortlich: Kupfer kann zu türkisen oder rot gefärbten Gläsern führen, manganhaltige Gläser sind farblos oder violett, Kobalt führt zu einer intensiven Blaufärbung und die Schattierungen eisenhaltiger Gläser reicht von braungelb über grün zu blassblau.³ Häufig ist es bei der Betrachtung mittelalterlicher Glasproben unklar, ob ein farbgebendes Ion absichtlich mit in die Glasschmelze gegeben worden ist oder ob eine Zugabe unwissentlich als Verunreinigung der

Rohstoffe erfolgte. Insbesondere Eisen ist in fast allen Rohstoffen zumindest in Spuren vorhanden, teilweise sogar im Bereich von mehreren Gewichtsprozenten.⁴ Die charakteristische blassblaue Farbe vieler Glasproben ist auf die färbende Wirkung von Fe^{2+} zurückzuführen, bei einem Anteil von Fe^{3+} oberhalb 0,5 Gewichtsprozent tritt eine grünliche Färbung auf, zurückzuführen auf die Mischung von gelber und blauer Lichtabsorption.⁵ Das Gleichgewicht zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ist sehr stark von der Glasmatrix, der Schmelztemperatur und möglichen Reaktionspartnern abhängig, sodass, um dieser Färbung entgegenzuwirken, gelegentlich Manganoxid zum Entfärben in die Glasschmelze gegeben wurde.

Da Mangan allerdings ebenfalls zu signifikanten Anteilen in Pflanzenasche enthalten ist, reicht eine einfache quantitative chemische Analyse der Bestandteile nicht aus, um eine intentionale Zugabe des Mangans zu prüfen.⁶

In dieser Arbeit soll die optische Spektroskopie genutzt werden, um das Zusammenspiel zwischen Mangan und Eisen etwas genauer betrachten zu können. Mit Hilfe des von C. Ray Bamford⁷ entwickelten Ansatzes soll das Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} abgeschätzt werden: In diesem Verfahren wird die Absorptionsbande bei 26315 cm^{-1} (entspricht 380 nm Wellenlänge) mit der Absorptionsbande bei 10000 cm^{-1} (entspricht 1000 nm Wellenlänge) verglichen und daraus das Verhältnis wie folgt berechnet.

$$\frac{P}{1-P} = 0,133 \left(\frac{\text{OD}_{1000} - R_{1000}}{\text{OD}_{380} - R_{380}} \right) (2)$$

OD beschreibt die optische Dichte einer Glasprobe bei 10000 cm^{-1} bzw. bei 26315 cm^{-1} . Der

1 Steppuhn in diesem Band.

2 Brill 1970, 107 f.; Henderson 1985, 287.

3 Vgl. Bamford 1977; Duffy 1990; Möncke et al. 2014; Ligny/Möncke 2019.

4 Vgl. Stern/Gerber 2004, 140 f.; Jackson et al. 2005, 769; Jackson/Smedley 2008, 242.

5 Zoleo et al. 2015, 327; Drünert et al. in diesem Band; Ligny/Möncke 2019.

6 Jackson et al. 2005, 769.

7 Bamford 1977, 35.

Korrekturfaktor R beschreibt die Reflexion des Lichts bei entsprechender Wellenlänge, während der Faktor von 0,133 das Intensitätsverhältnis der beiden Eisenbanden widerspiegelt. Für Glasproben, in denen die Gegenwart von Kupferionen sowie von Charge-Transfer-Übergängen im Bereich von 25000 cm^{-1} ausgeschlossen werden kann, ist diese Gleichung gut anwendbar, da die Absorptionsbanden des Kobalts und des Mangans in dem Bereich sehr geringe Intensitäten aufweisen.

EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die Glasproben des Befunds wurden zunächst anhand optischer Kriterien vorsortiert, gruppiert und anschließend so weit wie möglich gereinigt. Anschließend wurden die Proben in ihrem ursprünglichen Zustand mit Hilfe eines UV/Vis Photospektrometers (Carey 1000 Photospektrometer) analysiert. Ausgewählte Proben wurden beidseitig auf etwa 1 mm Dicke poliert und zunächst mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA – Eagle III Microröntgenfluoreszenzspektroskop mit der zugehörigen Software Visions v.2; jeweils drei Messpunkte je Glasprobe; die Auswertung erfolgte mit Hilfe von Standards) quantitativ auf die chemischen Bestandteile hin untersucht. Anschließend erfolgte eine erneute optische Analyse (UV/Vis), um fargebende Korrosionsprodukte ausschließen zu können. Die Verarbeitung der Spektren erfolgte nach dem folgenden Schema: Aus dem wellenlängenabhängigen Brechungsindex des Glases wurde zunächst die zu erwartende Reflexion an jeder Phasengrenze gemäß der Fresnel'schen Gleichung für senkrechten Strahleneinfall

$$R = \frac{n+1^2}{n-1} \quad (3)$$

berechnet und den jeweiligen Absorptionsspektren unter Berücksichtigung von drei Reflexionsvorgängen abgezogen. Anschließend erfolgte eine Normierung der Spektren auf eine Probendicke von 1 mm. Somit kann das Lambert-Beer'schen Gesetzes (2) zur quantitativen Analyse angewandt werden:

$$A = -\log \tau_\lambda = \sum \epsilon_i c_i d \quad (4)$$

mit der Absorbanz A , der Konzentration des jeweiligen farbgebenden Ions c_i und dem zugehörigen Extinktionskoeffizienten ϵ_i und der Probendicke d .

AUSWERTUNG UND DISKUSSION

Die Auswahl der Glasproben

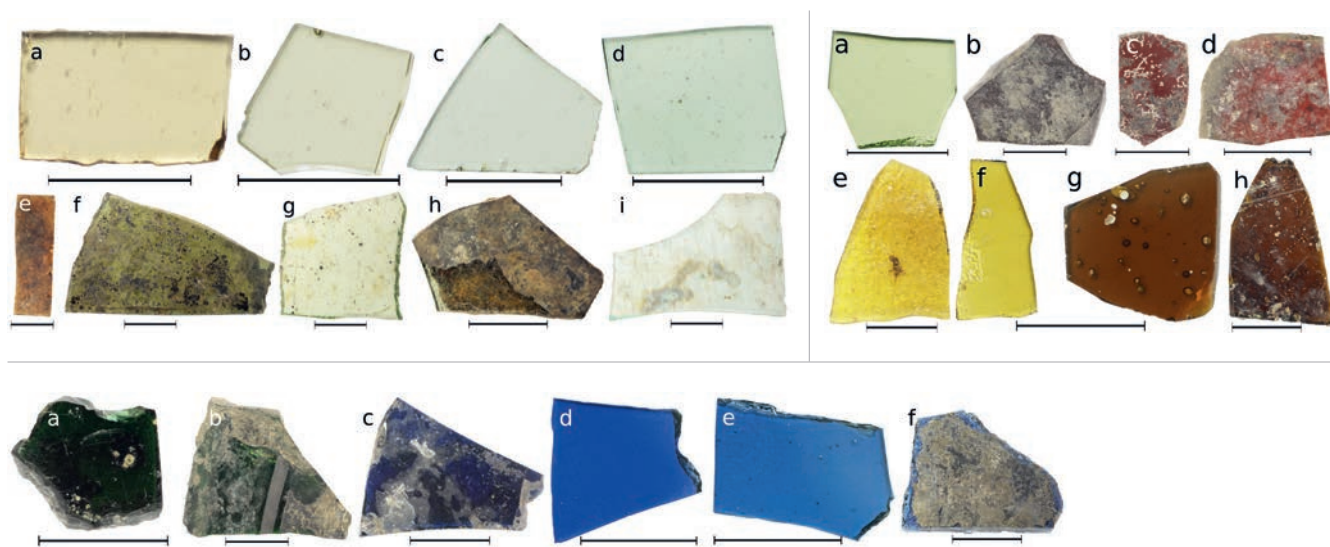
Aus dem rund 270 kg umfassenden Fundkomplex wurden einige Proben nach visuellen Unterscheidungsmerkmalen (Farbe, Bemalung) ausgewählt und gruppiert. Der gesamte Komplex wurde von Peter Steppuhn beschrieben⁸; an dieser Stelle sollen daher nur die für die archäometrische Analyse ausgewählten Proben vorgestellt werden. In den Abbildungen 1 bis 4 sind die analysierten Gruppen mit ähnlicher Färbung kurz vorgestellt. Die deutliche Mehrzahl der Glasproben (etwa 95 ma% [Massenanteil], vgl. Abb. 1) ist nur geringfügig gefärbt, wobei der Übergang von blassgelb (Abb. 1a) bis blaugrün (Abb. 1e) fließend ist. Teilweise wird der Farbeindruck durch die Korrosion derart verändert, dass die eigentliche Färbung nur nach der Politur der Proben zu erkennen ist.

Während in den nahezu farblosen Glasproben die Korrosion der Oberflächen überwiegt, zeigen dunkelgrüne Glasproben (ca. 3 % der Probenmasse) kaum erkennbare Veränderung (Abb. 3a). Die Intensität der Korrosion

1 Blassgrün bis blassgelb gefärbte Glasproben. Der Übergang der Farbe erfolgt fließend, ist aber in den stark korrodierten Glasproben (unten) nicht gut zu erkennen. Maßstabs-Linien jeweils 1 cm.

2 Dunkelgrüne (a, b) und dunkelblaue (c–f) Glasproben. Während die dunkelgrünen Glasproben überwiegend gut erhalten sind variiert die Korrosion der dunkelblauen Proben stark. Die eigentliche Farbe ist nach Politur gut zu erkennen (d, e). Maßstabs-Linien jeweils 1 cm.

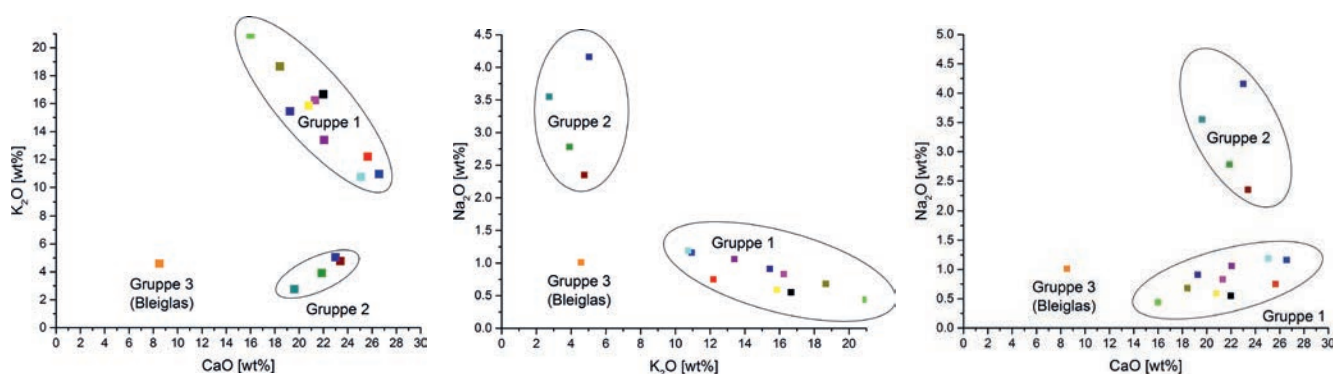
3 Rote Übergangsgläser (oben): poliertes Grundglas, Glasproben mit unterschiedlichem Erhaltungszustand. Unten abgebildet sind braune und deutlich gelb gefärbte Glasproben vor und nach Bearbeitung. Maßstabs-Linien jeweils 1 cm.



8 Steppuhn in diesem Band.

Tabelle 1 Quantitative chemische Analyse ausgewählter Glasproben des Münsteraner Befunds gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse.

Probennr	Farbe	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	PbO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO
030-1	grünes Grundglas	0,6	2,8	2,2	50,4	1,2	16,7	22,0	0,4	0,7	1,9	0,8	n.d.	0,10
031-2	roter Überfang	0,8	3,0	2,0	48,8	4,4	12,2	25,7	0,3	n.d.	1,2	0,6	n.d.	0,82
037-2	dunkelblau	0,4	1,9	3,5	52,9	1,1	21,0	16,0	0,3	0,2	0,6	1,4	0,13	0,19
216-5	dunkelblau	1,2	3,6	3,4	50,4	1,7	10,9	26,6	0,4	n.d.	1,0	0,6	0,02	n.d.
220-4	dunkelbraun	1,2	3,9	2,5	49,6	4,4	10,7	25,1	0,3	n.d.	1,2	0,8	0,05	n.d.
213-7	dunkelbraun	0,8	3,3	2,2	52,0	1,9	16,2	21,3	0,2	0,1	1,1	0,6	n.d.	0,02
213-9	hellbraun	0,6	3,1	2,1	52,5	2,3	15,9	20,8	0,3	0,7	1,1	0,5	0,02	n.d.
213-11	gelb	0,7	2,8	1,7	54,5	1,4	18,7	18,4	0,2	n.d.	0,9	0,6	0,03	n.d.
174-1	hellgrün	0,9	2,8	2,4	55,8	1,1	15,4	19,3	0,3	n.d.	1,5	0,3	n.d.	0,01
220-3	hellgrün	1,1	3,9	2,2	51,1	3,3	13,4	22,1	0,3	0,0	0,7	1,5	0,10	0,16
222-1	hellgrün	2,4	3,2	2,6	59,6	1,9	4,8	23,4	0,3	n.d.	1,1	0,6	n.d.	0,01
223-2	hellgrün	2,8	2,8	2,2	62,4	2,0	3,9	21,9	0,3	n.d.	1,0	0,6	0,04	n.d.
223-5	hellgrün	3,6	3,4	1,9	65,2	1,7	2,7	19,6	0,2	0,0	0,8	0,6	n.d.	0,01
223-7	hellgrün	4,2	4,4	4,4	53,5	2,9	5,0	23,0	0,3	n.d.	1,3	0,8	0,01	n.d.
064-1	dunkelgrün	1,0	1,2	1,6	51,9	1,9	4,6	8,5	0,2	26,9	0,5	0,3	n.d.	0,99



reicht von einer dicken dunkelgrauen Schicht (Abb. 3f) bis zu einer nahezu ursprünglichen Oberfläche (Abb. 3c). Der Anteil Letzterer im Befund beträgt etwa 0,8 %. Bei den roten Überfanggläsern ist das durch die Politur freigelegte grüne Grundglas erst jetzt deutlich sichtbar (Abb. 2a), während die dünne rote Glasschicht (Abb. 2b-d) vergleichsweise geringfügig angegriffen ist. Nur relativ selten vorhanden sind gelbe bis braune Glasproben, der Anteil beträgt etwa 0,2 ma% (Abb. 2e-h). Zur besseren Farbwahrnehmung und für die optische Analyse wurden Beispiele für jede Farbe poliert und für die weitere Analyse verwendet.

Quantitative Analyse

Die Zusammensetzung und Erscheinung ausgewählter Proben ist in Tabelle 1 gezeigt. Anhand der deutlich unterschiedlichen Anteile an Calcium-, Natrium- und Kaliumoxid (Abb. 4a-b) kann zwischen drei Gruppen von Gläsern

differenziert werden: Beim Großteil der analysierten Gläser handelt es sich um typische Kalk-Kalium-Silicatgläser mit einem konstanten Anteil von CaO + K₂O von etwa 35 ma% mit geringen Anteilen an Na₂O (Abb. 5). Das Farbspektrum dieser Gläser reicht von Kobaltblauen Glasproben, roten Überfanggläsern und Glasproben mit charakteristischem Grüntisch bis hin zu intensiv braun gefärbten Glasproben. Das Verhältnis von CaO zu K₂O schwankt in diesen Glasproben zwischen 1:1 und 1:2,4. Die Zusammensetzung dieser Glasproben ist vergleichbar mit der von Theophilus Presbyter im 12. Jahrhundert veröffentlichten Rezeptur für die Glasherstellung.⁹

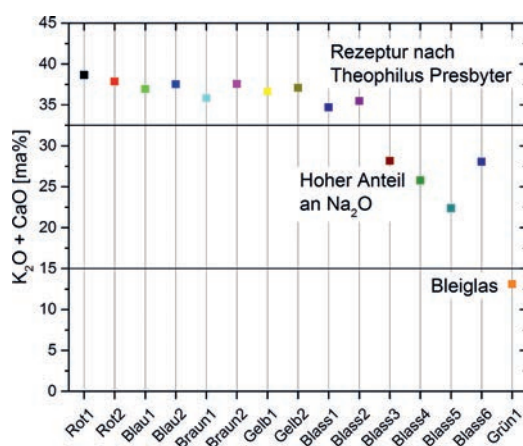
Eine zweite Gruppe besteht ausschließlich aus grünen Glasproben und weist einen deutlichen Anteil an Na₂O im Glas auf. Diese Glasproben haben im Schnitt einen deutlich geringeren Anteil an K₂O von weniger als 10 ma%, der Anteil an Calciumoxid ist in diesen Glas-

4 Anhand der Anteile an Na₂O, K₂O und CaO können die Glasproben in drei Gruppen eingeteilt werden.

9 Hawthorne/Smith 1979 sowie Wedepohl et al. 2010 sprechen diese Gläser als Holzasche-Gläser an.

Tabelle 2 Verhältnis von Fe^{2+} zum Gesamtanteil an Fe in dunkelblauen Glasproben. Die Zugabe von MnO_2 als Oxidationsmittel hat in diesen Glasproben keinen Effekt auf die Farbe.

Probe	OD380	OD1000	Fe^{2+}/Fe
037-1	0,92	0,66	16 %
037-2	0,56	0,55	12 %
037-3	0,82	0,61	15 %
037-4	0,81	0,64	14 %
216-3	0,63	0,64	12 %
216-5	0,60	0,76	10 %
216-6	0,49	0,50	12 %
Elektrischer Heizofen, 1300°C (Luft)			40 %



5 Während die Glasproben der Gruppe 1 vergleichbar mit Glasproben gemäß der Rezeptur von Theophilus Presbyter (11. Jh.) sind, ist die Zusammensetzung der anderen Glasproben insbesondere durch den hohen Na_2O -Anteil beeinflusst.

proben ebenfalls reduziert. Das Verhältnis zwischen CaO zu K_2O liegt bei diesen Glasproben im Bereich von etwa 5:1. Diese beiden Glastypeen werden auch bei anderen Fenstergläsern in Kirchen beobachtet.¹⁰

Eine separate Gruppe bilden Bleigläser mit einem signifikanten Anteil an PbO von etwa 20 ma%; diese Gläser werden üblicherweise als Holzasche-Blei-Gläser bezeichnet¹¹ und sind in zahlreichen Kirchen im deutschsprachigen Raum als Fensterglas nachgewiesen. Diese Proben zeichnen sich durch ihre intensive grüne Farbe aus. Von dieser Gruppe wurde nur eine Glasprobe quantitativ untersucht.

Qualitative Analyse

Die normierten und reflexionskorrigierten Spektren der verschieden gefärbten Gruppen sind in den Abbildungen 6–11 gezeigt. Deutlich sichtbar sind die Unterschiede zwischen den blauen (Abb. 6a) und dunkelgrünen Glasproben (Abb. 6b), den roten Überfanggläsern (Abb. 7), den braunen Glasproben (Abb. 8) und den blassgelben bis hellblauen Glasproben (ebenfalls Abb. 8) auf der anderen Seite.

Kobaltblaue und mit Kupfer gefärbte Glasproben

Vor allem die Gruppen 037 und 216 zeigen die typische, intensiv dunkelblaue Farbe Kobalt-gefärbter Glasproben (Abb. 6a). Im Vergleich zwischen polierten und unpolierten Proben ist ersichtlich, dass selbst bei hohen Korrosionsschäden (Probe 216-5) die Banden des Kobalts deutlich sichtbar sind. Der Anteil an Co^{2+} in diesen Glasproben ist mit etwa 0,1 ma% zwar relativ gering, durch den hohen molaren Extinktionskoeffizienten des Co^{2+} für eine intensive Blaufärbung allerdings deutlich ausreichend. Die Absorption des Kupfer, wo vorhanden, ist bei 12500 cm^{-1} höchstens zu erahnen, während bei etwa 1000 cm^{-1} zusätzlich zu den zu erwartenden Kobalt-Banden noch Fe^{2+} und bei etwa 26000 cm^{-1} Fe^{3+} sichtbar ist.

Durch die Überlagerung der Absorption von Co^{2+} und Fe^{2+} ist eine Berechnung des Verhältnisses von Fe^{2+} zu Fe^{3+} nach Bamford zwar eingeschränkt, aber durch die geringe Überlappung der beiden Peaks möglich. Der berechnete Anteil an Fe^{2+} zum Gesamtanteil an Eisen beträgt dabei zwischen 10 und 15 % (in einem elektrisch beheizten Ofen bei ca. 1300°C in Luft beträgt der Anteil an Fe^{2+} etwa 40 %, vgl. Tab. 2). Da die bewusste Verwendung von Reduktions- oder Oxidationsmitteln keine nennenswerte sichtbare Veränderung auf Kobalthaltige Glasproben mit sich bringt, ist die Verwendung solcher Zusätze in diesen Proben unwahrscheinlich. Aus diesem Grund kann der hier ermittelte Wert gut als Referenzwert für eisenhaltige Glasproben verwendet werden.

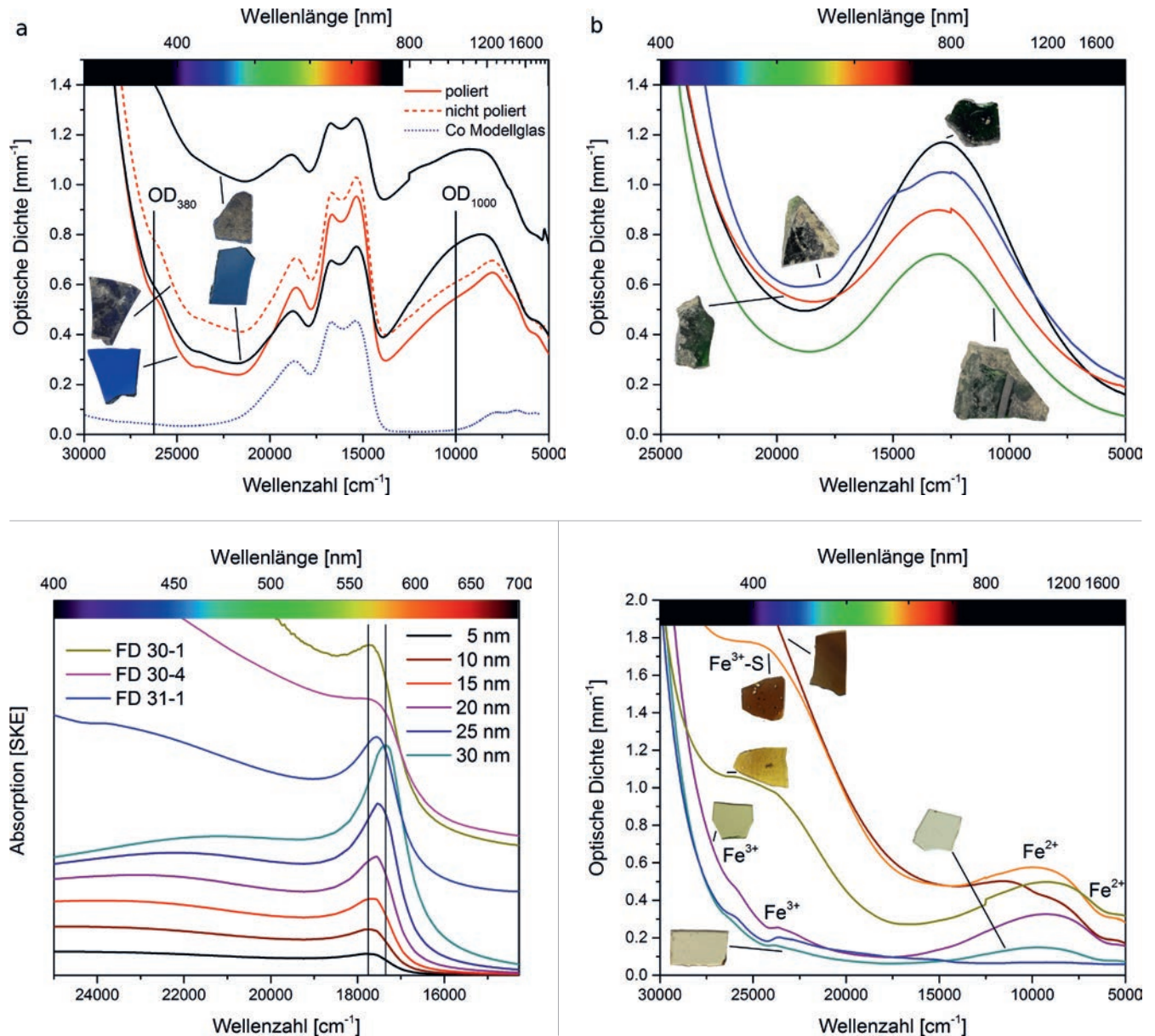
Die dunkelgrün gefärbten Glasproben der Gruppe 3, welche den Bleigläsern zugeordnet sind, zeigen alle ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum (Abb. 6b). Für die Grünfärbung ist in diesen Glasproben Cu^{2+} verantwortlich: Während in reinen Silicatgläsern das Maximum der Cu^{2+} -Bande bei etwa 12500 cm^{-1} und die UV-Absorptionskante bei etwa 30000 cm^{-1} liegt, ist die UV-Absorptionskante in stark bleihaltigen Gläsern durch die Absorption der Pb-O -Bindung auf bis zu 22500 cm^{-1} deutlich in den sichtbaren Bereich verschoben, wodurch die ursprünglich türkise Farbe nach grün verschoben wird. Etwas ungewöhnlich ist die dreigeteilte Schulter der Probe 67-4 oberhalb von 15000 cm^{-1} . Die in diesem Bereich auftretenden Signale sind sehr vergleichbar mit den Kobalt-Banden (Abb. 6 a), sodass eine Verunreinigung mit Co^{2+} -Ionen sehr wahrscheinlich ist.

Kupfer-gefärbte rote Überfanggläser

Der rote Überfang der Glasproben zu 030 und 031 zeigt in der quantitativen Analyse (Tab. 1)

¹⁰ Brill 1999.

¹¹ Mecking 2013, 651 f.



mit 0,8 ma % einen deutlich erhöhten Anteil an Kupferionen. Da Kupfer ähnlich wie z.B. Eisen oder Mangan in verschiedenen Valenzen vorkommen kann, nämlich dem türkis färbenden Cu²⁺, dem farblosen Cu⁺ und dem zur roten Kolloidbildung neigenden Cu⁰, ist eine rein quantitative Analyse der Bestandsanteile mitunter irreführend. Bereits geringste Anteile der Kupferkolloide sind in der Lage, eine sehr intensive rote Färbung hervorzurufen, während für die türkis gefärbten Glasproben durch den geringeren molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von etwa 30 L cm⁻¹ mol⁻¹ relativ große Mengen an Cu²⁺ im Glas enthalten sein müssen. Da alle Valenzen des Kupfers miteinander über ein Gleichgewicht verknüpft sind, ist eine Rotfärbung des Glases nur bei einem deutlichen Überschuss an reduzierten Kupferspezies (d.h. Cu⁺ oder Cu⁰) zu erwarten.

- 6 Optische Spektren der mit Co²⁺ (a) bzw. mit Cu²⁺ (b) gefärbten Glasproben. Durch den hohen Bleianteil der Gläser in (b) ist die eigentliche türkise Farbe ins Grüne verschoben.
- 7 Rote Übergangsgläser sind an der Plasmonenresonanz bei ca. 17500 cm⁻¹ leicht zu erkennen. Das Maximum dieser Glasproben ist vergleichbar mit dem von etwa 20 nm großen Kupferpartikeln (unten gezeigt).
- 8 Optische Spektren der braunen und blassgrünen/ blassgelben Glasproben (li); Das Verhältnis von Fe²⁺ zum Gesamtanteil an Fe korreliert nicht mit dem Anteil an MnO im Glas, sodass eine Verwendung von MnO als Glasmacherseife unwahrscheinlich ist (re).

In Abbildung 7 sind die optischen Spektren einiger Übergangsgläser abgebildet. Da sich die Farbpigmente überwiegend im sehr dünnen Übergang befinden, sind diese Spektren nicht

Tabelle 3 Anteil von Fe²⁺ am Fe-Gesamtanteil in den geringfügig gefärbten Glasproben.

Probe	OD (380nm)	OD (1000nm)	Fe ²⁺ / Fe	MnO in ma%
223-7	0,37	0,26	16 %	1,3
223-5	0,24	0,23	12 %	0,8
223-2	0,28	0,37	9 %	1,0
222-1	0,30	0,44	8 %	1,1
220-3	0,23	0,25	11 %	0,7
30-1	0,51	0,32	17 %	1,9
174-1	0,31	0,15	22 %	1,5
Elektrischer Ofen bei 1300°C an der Luft			40 %	-

auf die Dicke der Probe normiert. Die Absorption des Lichts durch Kupferpartikel ist von der jeweiligen Partikelgröße abhängig, sodass die Größe der in diesen Glasproben vorhandenen Partikel anhand der Peakposition abgeschätzt werden kann. Simulationsdaten mit Hilfe der Software MiePlot0.46 legen hierbei einen Partikeldurchmesser von etwa 20 nm nahe. Diese Werte stimmen mit den Größenordnungen roter Überfanggläser in der Literatur überein.¹²

Blassgrüne bis braune Glasproben

In den blassgrünen bis braunen Glasproben der Gruppen 1 und 2 können sowohl Eisen als auch Mangan zur Farbgebung beitragen, deren optische Spektren teilweise überlappen. In Abbildung 8a sind die Übergänge von grünen zu braunen Glasproben abgebildet. Während in den nur geringfügig gefärbten Proben die Banden des Fe³⁺ bei 24000 cm⁻¹ und 26500 cm⁻¹

gut sichtbar sind, werden diese Signale in den grünlichen bis braunen Proben durch eine sehr breite Bande bei 25300 cm⁻¹ überlagert, welche am ehesten einem Fe³⁺-S²⁻-Charge-Transfer Übergang zuzuordnen ist. Da geringste Mengen an Schwefel im Glas ausreichend sind, um diese intensive Färbung hervorzurufen,¹³ ist es auch nicht verwunderlich, dass Schwefel in der quantitativen Analyse der Glasproben unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 0,1 ma% enthalten ist. Um die Färbung hervorrufen zu können, ist allerdings die Verwendung von starken Reduktionsmitteln erforderlich, da Sulfidionen (S²⁻) in der Schmelze nicht stabil sind und schnell zum Sulfit (SO₃²⁻) oder zum Sulfat (SO₄²⁻) oxidiert werden.

Trotz der Gegenwart von 0,6–1,9 ma% Manganoxid in allen Glasproben ist ohne eine Bandenentfaltung in keiner der gemessenen Glasproben ein eindeutig dem Mn³⁺ zuzuordnendes Signal zu finden, sodass eine Verwendung als violettes Farbpigment auszuschließen ist. Statt dessen spricht der Befund mehr für einen Nebenbestandteil aus der Pflanzenasche. Ebenfalls denkbar ist die primäre Verwendung des Manganoxids als Oxidationsmittel zur Entfärbung der Glasproben. Daher sind in Tabelle 3 bzw. in Abbildung 8b die Redoxverhältnisse von Fe²⁺ zu Fe³⁺ neben dem Anteil an Manganoxid abgebildet. In Anbetracht der Annahme, dass Fe²⁺ in Gegenwart von Mn³⁺ unter Bildung von Mn²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert wird, müsste der Anteil an Fe²⁺ mit steigenden Anteilen an Manganoxid in der Glas-schmelze absinken. Ein derartiger Trend ist aus den optischen Spektren jedoch nicht zu entnehmen, weshalb die Verwendung als „Glasmacher-seife“ auszuschließen ist.

LITERATUR

BAMFORD 1977

C. R. Bamford, Colour Generation and Control in Glass. Glass Sciences and Technology 2 (Amsterdam, Oxford, New York 1977).

BRILL 1970

R. H. Brill, The Chemical Interpretation of the Texts. In: A. L. Oppenheim et al., Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia (1970) 105–128.

BRILL 1999

R. H. Brill., Chemical analyses of early glass (Corning 1999).

BRUN ET AL. 1991

N. Brun/L. Mazerolles/M. Pernot, Micro-structure of opaque red glass containing copper. Journ. Mat. Scien. Letters 10, 1991, 1418–1420.

DUFFY 1990

J. A. Duffy, Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids (New York 1990).

HENDERSON 1985

J. Henderson, The Raw Materials of Early Glass Production. Oxford Journ. Arch. 4, 1985, 267–291.

HAWTHORN/SMITH 1979

J. G. Hawthorne/C. S. Smith, Theophilus. On Divers Arts² (New York, Dover 1979).

JACKSON ET AL. 2005

C. M. Jackson/C. A. Booth/J. W. Smedley, Glass by Design? Raw Materials, Recipes and Compositional Data. Archaeometry 47, 2005, 781–795.

JACKSON/SMEDLEY 2008

C. M. Jackson/J. W. Smedley, Medieval and Post-Medieval Glass Technology. Seasonal Changes in the Composition of Bracken Ashes from Different Habitats through a Growing Season. Glass Technology, European Journ. Glass Scien. and Technol. A 49, 2008, 240–245.

LIGNY/MÖNCKE 2019

D. de Ligny/D. Möncke, Colors in Glasses. In: D. J. Musgraves/J. Hu/J. Calvez, (Hrsg.), Springer Handbook of Glass (Berlin 2019) 297–342.

MECKING 2013

O. Mecking, Medieval lead glass in central Europe. Archaeometry 55, 4, 2013, 640–662.

MÖNCKE ET AL. 2014

D. Möncke/M. Papageorgiou/A. Winterstein-Beckmann, N. Zacharias, Roman Glasses Coloured by Dissolved Transition Metal Ions: Redox-Reactions, Optical Spectroscopy and Ligand Field Theory. Journ. Arch. Scien. 46, 2014, 23–36.

STERN/GERBER 2004

W. B. Stern/Y. Gerber, Potassium-Calcium Glass. New Data and Experiments. Archaeometry 46, 2004, 137–157.

12 Brun et al. 1981, 1420.

13 Vgl. Drünert et al. in diesem Band.

WEDEPOHL/SIMON 2010

K. H. Wedepohl/K. Simon, The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Geochemistry* 70,1, 2020, 89–97.

ZOLEO ET AL. 2015

A. Zoleo/M. Brustolon/A. Barbon/A. Silvestri, Fe(III) and Mn(II) EPR Quantification in Glass Fragments from the Palaeo-Christian Mosaic of St. Proscodocimus (Padova, NE Italy). *Archaeometric and Colour Correlations. Journ. Cultural Heritage* 16, 2015, 322–328.

BILDNACHWEIS

Alle Abb.: F. Drünert

ANSCHRIFTEN DES AUTORS UND DER AUTORIN

Dr. Ferdinand Drünert
Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V. (HVG)
Siemensstr. 45
63071 Offenbach (Main)
ferdinanddruenert@yahoo.de
ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0302-9656>

Dr. Doris Möncke
Inamori School of Engineering at the New York State College of Ceramics
Alfred University
Alfred NY, 14802
USA
ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4197-5520>

ZUSAMMENFASSUNG

Die quantitative Analyse der Glasproben zeigt, dass für die Herstellung der Glasproben im Münsteraner Befund mindestens drei verschiedene Rezepturen für die Glasherstellung verwendet worden sind. Während eine Gruppe große Ähnlichkeit zu der von Theophilus Presbyter veröffentlichten Glasrezeptur hat, sind dunkelgrüne Glasproben (Gruppe drei) aus stark bleihaltigen Gläsern hergestellt worden. Die zweite Gruppe von Glasproben zeigt deutliche Anteile an Natriumoxid zwischen 1 ma% und 5 ma%, sodass entweder von Recycling durch Kalk-Natron-Silicatgläser oder von der Beimengung alternativer Rohstoffe wie z. B. Seetang zur Herstellung der Glasproben auszugehen ist. Da Glasproben der ersten und der dritten Gruppe farblich teilweise sehr deutlich überlappen, ist es wahrscheinlich, dass diese Glasproben aus unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Produktionsstandorten kommen.

Mit Hilfe der Optischen Spektroskopie ist es zusätzlich möglich, die Bandbreite an Redoxverhältnissen innerhalb mittelalterlicher Glasproben abzuschätzen. Während ein Großteil der blassgrünen Glasproben scheinbar ohne weitere Zusätze an reduzierend oder oxidierend wirkenden Glasproben hergestellt wurde und somit den Standard für Schmelzbedingungen darzustellen scheint, sind braune Glasproben gezielt reduziert worden, um den stark färbenden gelben Fe³⁺-S Charge-Transfer Übergang zu

erhalten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass Manganoxid nicht zur Färbung oder Entfärbung der Glasproben eingesetzt wurde, sondern höchstwahrscheinlich als Nebenbestandteil in der Asche in das Glas eingebracht wurde.

ABSTRACT

The quantitative analysis of glass finds that were manufactured in Münster shows the usage of no less than three different glass recipes in the manufacturing process. While one group bears a major resemblance to the glass recipe published by Theophilus Presbyter, dark green glass samples (group three) are made of glass with considerable levels of lead. The second group of glass samples shows a distinct percentage of sodium oxide between 1 ma% and 5 ma%, which suggests a recycling of lime-sodium glass or an addition of an alternative material, such as seaweed, during the glass production. Since glass samples belonging to the first and the third group vastly overlap in colour, it is probable that these glass samples originated in different, autonomous glass factories.

Optical spectroscopy was used to estimate the redox ratios of dopant species within the medieval glass samples. A majority of the light green glasses seem to not contain further additions of components that would impart a reducing or oxidising effect and therefore the samples reflect on standard melting conditions. Brown

glass samples, however, were reduced deliberately in order to maintain the transfer of the transition of Fe³⁺-S. This deliberate reduction thus resulted in a strong yellow colouring. Furthermore, it was demonstrated that manganese oxide was not used for the purpose of colouring or decolouring the glass samples, but that it was most likely introduced into the glass mixture as a secondary component of the ash used in glass production.