

# Zur Erzeugung von chemischen Grundstoffen in Österreich im 18. und 19. Jahrhundert

Alfred Weiß, Neuberg a. d. Mürz

## Ausgangslage

Die Herstellung chemischer Grundstoffe wie Schwefel, Arsenik, Vitriol oder Alaun aus Erzen, Kohlen und Pyrit führenden Gesteinen gewann ab dem ersten Viertel des 18. Jahrhunderts bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung. Der Wert dieser Produkte übertraf mitunter sogar den Wert der aus Erzen hergestellten Metalle oder der Kohlen.

Die Erzeugung von Schwefel, Vitriol und Alaun hatte für das Stift Admont große Bedeutung, „Admonter Vitriol“ war lange Zeit eine Qualitätsbezeichnung für kupferhaltiges Eisenvitriol; der aus Erzen der stiftseigenen Bergbaue hergestellte Schwefel galt als arm an Arsen.

Im Jahr 1725 veröffentlichte der Freiburger Arzt und Montanist Johann Friedrich Henckel (auch Henkel) sein

Hauptwerk mit dem Titel „*Pyritologia, oder Kieß=Historie ...*“ (HENCKEL 1725). Er gilt als Begründer der „*chemischen Mineralogie*“. Das Wort „*Kies*“ oder seine Mehrzahl „*Kiese*“ ist eine Sammelbezeichnung für nebeneinander auftretende Sulfide wie Pyrit, Markasit, Magnetkies u.s.w. Henckel weist erstmals nach, dass Schwefel-, Kupfer- und Arsenkies chemische Verbindungen von Eisen mit Arsen bzw. Schwefel sind, mit Beimengungen von Kupfer, Silber und Gold. Er vertrat die Auffassung, dass im Gestein durch „Gärung“ Dämpfe entstehen, die durch Einwirkung auf ihre Umgebung Erze bilden (FISCHER 1961, S. 328-329).

Das Frontispiz (Abb. 1) des Buches zeigt einen rauchenden Vulkan; am Hang dieses Berges sind kleine Hütten für die Herstellung von Schwefel, Vitriol und Arsenik gruppiert.



Abb. 1: Titelblatt und Frontispiz des Werkes „Kieß=Historie“ des Freiburger Arztes D. Johann Friedrich HENCKEL. Die Abbildung zeigt einen rauchenden Vulkan als Symbol für die Bildung von „Kieslagerstätten“, ein Bergwerk, Anlagen zur Destillation von Schwefel und Arsentrioxyd sowie das Laugen von Kiesabbränden und eine Vitriolsiederei.

Das Werk Henckels war ein wichtiges Handbuch für alle, die Schwefel, Vitriol oder Arsenik gewerbsmäßig darstellten und erlebte zwei deutsche, eine englische und eine französische Auflage (HENCKEL 1725; HENCKEL 1754, 1757 und 1760; vgl. auch KUHNER et al., 1980).

Die Rohstoffe für die Erzeugung von Schwefel, Vitriol, Alaun und Arsenik waren Pyrit, Kupferkies, Magnetkies, Zinkblende und Arsenkies, die in zahlreichen Vorkommen in den Alpen auftreten und bergmännisch genutzt wurden. Daneben wurde auch versucht, elementaren Schwefel aus bituminösen Schiefen zu gewinnen.

Die Ursache für die Aufwärtsentwicklung der Produktion von „chemischen Grundstoffen“ ab dem ersten Viertel des 18. Jahrhunderts war vor allem der Bedarf der neu entstehenden Manufakturen und Fabriken an Chemikalien. Kupferkies und mit ihm einbrechender Pyrit boten sich zur Erzeugung von Schwefel, Eisenvitriol und Doppelvitriolen an, Magnetkies zur Erzeugung von Eisenvitriol.

Die steigende Nachfrage nach Vitriolen, Schwefelsäure und Alaun rief zahlreiche Spekulanten auf den Plan, die sich Vorkommen von Schwefelkiesen bergrechtlich sicherten. Das zu Aufschluss, Abbau und Verarbeitung benötigte Kapital versuchte man durch die Gründung von Gewerkschaften aufzubringen. Die Anteile – Kuxe – wurden vielfach von Gewerken erworben, die über keinerlei einschlägiges Wissen verfügten und oft den Bergbau nur vom Hörensagen kannten.

Größere Anlagen zur Erzeugung von Schwefel und Vitriolsiedereien hielten sich lediglich in alten Bergbaurevieren wie Großarl, Mühlbach im Oberpinzgau, Schladming, Walchen bei Öblarn und Kalwang. Auf Kohlevorkommen basierende Alaunsiedereien entstanden im 18. Jahrhundert in Thallern an der Donau und in Wartberg im Mürtal sowie 19. Jahrhundert Anlagen in der Umgebung von Fohnsdorf, in Steyeregg und in Parschlug.

Die Vitriol- und Alaunsudwerke waren der übermächtigen Konkurrenz der großen Werke in Böhmen und in Mähren ausgesetzt, konnten sich jedoch infolge der guten Qualität ihrer Produkte – „Salzburger Vitriol“, „Admonter Vitriol“ – halten.

## Schwefel

Schwefel wurde vor allem zur Erzeugung von Schießpulver, des weiteren zur Herstellung von Heilmitteln und gegen Ende des 18. Jahrhunderts auch von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren verwendet. Bekannt war auch die desinfizierende, konservierende und bleichende Wirkung der schwefeligen Säure.

Im Handel wurden zahlreiche Sorten je nach Herkunft bzw. Reinheit und Beschaffenheit unterschieden (SAUER 1869, S. 18-19; SCHWARZKOPF 1855, S. 696-699) wie etwa:

- Rohschwefel, in großen braun- bzw. schmutziggelben Stücken;
- Geschmolzener Schwefel in Stücken und Klumpen von gelber Farbe;
- Stangenschwefel, in nasse Formen gegossener, geläuteter Rohschwefel, in klingenden Stangen;
- Schwefelblumen, die durch Sublimation von Schwefeldämpfen gewonnen wurden;
- „Rohschwefel“, der Rückstand bei der Raffination von Schwefel.

Begehrt waren arsenfreie hellgelbe Sorten.

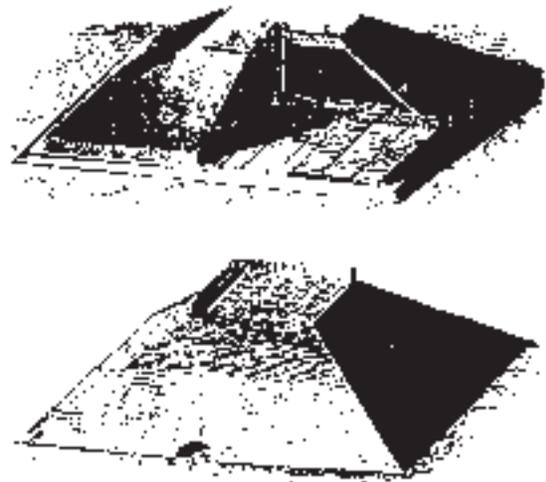


Abb. 2: Rösthaufen; in den Grübchen an der abgeflachten Oberfläche sammelte sich während des Prozesses der Rohschwefel (nach PLATTNER 1856).

Die Gewinnung des Rohschwefels aus sulfidischen Erzen wie Kupferkies oder Pyrit erfolgte ursprünglich durch Destillation in Retorten aus Ton oder durch Rösten in Haufen (Abb. 2), wobei sich der Schwefel in Gruben an der Oberfläche der Haufen sammelte. Diese Verfahren wurden vom Rösten in Öfen mit angeschlossenen Kondensationsräumen wie „Böhmischen Stadeln“ (Abb. 3) oder „Steirischen Stadeln“ abgelöst.

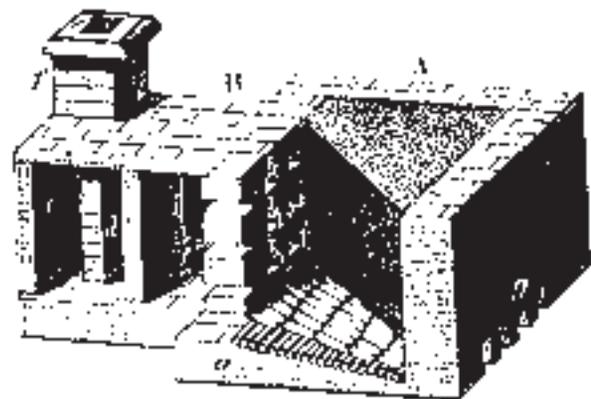


Abb. 3: Böhmischer Stadel (nach PLATTNER 1856).

Die Rohstoffe zur Schwefelerzeugung waren Kupferkies und Pyrit. Die Erze wurden erhitzt, hierbei ging etwa Pyrit, wenn man ihn nicht vollkommen abröstete, unter der Abscheidung von Schwefel in Magnetkies über –  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{S} + \text{FeS}$  (SOUKUP 2007, S. 181).

Zur Gewinnung größerer Schwefelmengen wurden Erze in Stadeln mit Kondensationskammern schonend geröstet. Den Vorgang beschreibt Carl Friedrich Plattner im Jahr 1856 ausführlich: „...Werden kiesige Erze in Stadeln (in mit Mauern zum Theil, oder ganz, umschlossenen Räumen) geröstet, so lässt sich ebenfalls derjenige Theil des Schwefels, welcher bei der Röstung dampfförmig entweicht, durch Condensation gewinnen, sobald die Dämpfe so heiss in die Verdichtungsräume treten, dass der sich condensierende Schwefel eine mehr oder weniger vollkommen flüssige Masse bildet; treten dagegen die Dämpfe mit einer niedrigen Temperatur in die Condensatoren, so verdichten sich dieselben leicht zu staubförmigem Schwefel, der durch die unzersetzt durch den Rost gehende atmosphärische Luft, nebst dem Stickstoffgas der, zur Röstung verbrauchten, atmosphärischen Luft, ferner durch die gasförmige schwefelige Säure und die dampfförmig entweichende Schwefelsäure leicht mechanisch mit fortgerissen wird, und sich daher nur zum Theil absetzt. ....“ Diese Schilderung zeigt, wie schwierig die Steuerung des Prozesses war. Plattner erwähnt auch das Lehrbuch der Prober- und Hüttenkunde von Wehrle, in welchem dieser im Jahr 1844 die Bauart des „Steirischen Röststadel’s“ publizierte (PLATTNER 1856, S. 373). Ein Röstvorgang dauerte 15 bis 20 Wochen.

In den Werken in der Walchen, in der Innerfragant und in Mühlbach im Pinzgau wurden „Steyerische Stadel“ verwendet. Nach Bruno Kerl war ein derartiger Ofen 17 m lang, 4,2 m breit und 2,5 m hoch und von 1,56 m starken Mauern umgeben. In den langen Seiten der Umfassungsmauern waren acht, in den kurzen Seiten jeweils zwei Kondensationskammern von 0,78 m Länge, 0,78 m Breite hinten und 1,0 m Breite vorne ausgespart. Die Sohle des Ofens war durch fünf dachartige Erhebungen gegliedert. Von den jeweils tiefsten Stellen der Ofensohle und den Kondensationskammern führten Kanäle zu zwölf Sumpfen, aus welchen der flüssige Rohschwefel geschöpft werden konnte (Abb. 4); der Ofen war überdacht. Diese Ofenart wurde unter der Bezeichnung „Öblarner Schwefelöfen“ oder „Steyerische Stadel“ der Fachwelt bekannt gemacht (KERL 1879, S. 214; STEINLECHNER 1858; WEHRLE 1844, I. S. 225 und S. 345).

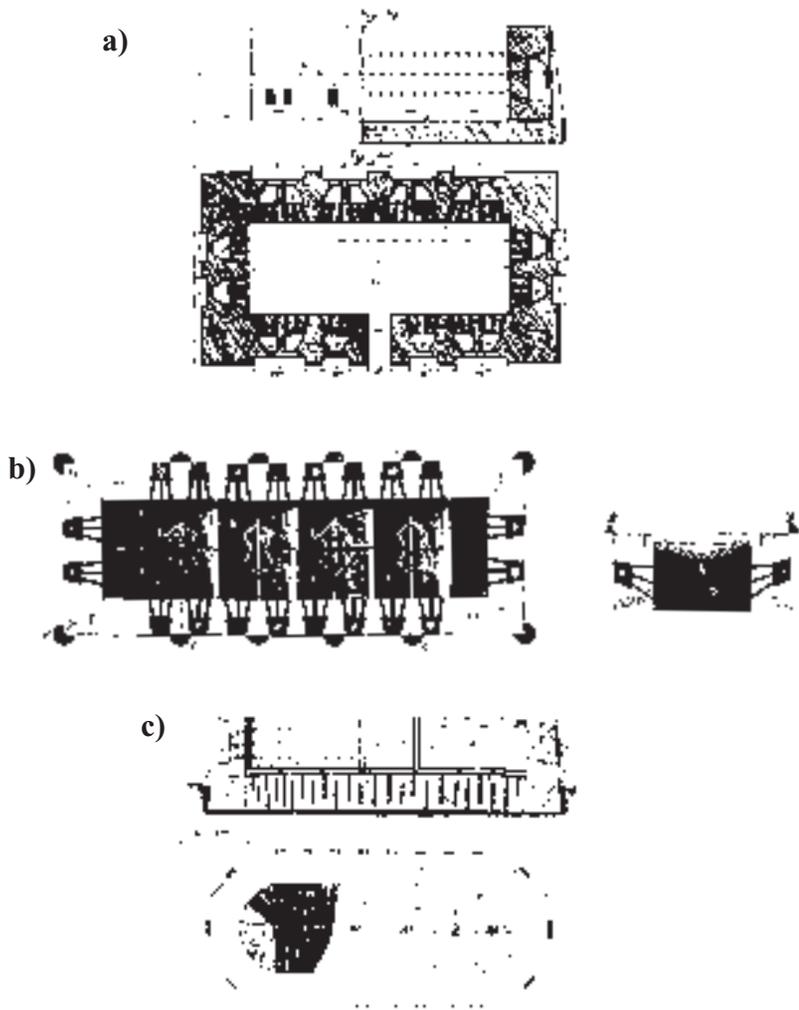


Abb. 4: Steirischer Stadel a) nach WEHRLE 1844, b) nach KERL 1879, c) nach SCHNABEL 1894.

Der Schemnitzer Hüttenmeister Eduard Widakiewitz beschrieb im Jahr 1853 die damals bereits ruinösen Schwefelöfen von Mühlbach im Pinzgau (WIDAKIEWITZ 1853). „...Zur Verröstung der Schwefel- und Vitriolkiese von der Grube Brenthal in Mühlbach sind steirische Röstöfen in Anwendung. Die Gewinnung einer größeren Menge von Schwefel als es bei einer Haufen=Reinröstung möglich wäre, ist der Grund dieser Art von Verröstung.- Die Basis so eines Röstofens ist ein längliches Rechteck, das von 8-6 Fuß dicken und nach innen senkrechten Umfassungsmauern eingeschlossen wird. In den Ecken der Umfassungsmauer sind die Pfeiler zum Tragen des Dachstuhles entweder eingemauert, daß sie mit denselben ein Ganzes bilden, oder sie werden ganz freistehend gelassen.

Die Umfassungsmauern werden aus Bruchsteinmauerwerk aufgeführt, wobei Kalkmörtel das Bindemittel ist, und enthalten wie bekannt, die sogenannten Ventillöcher samt den Schwefelkammern, die Sohle hingegen wird bei diesen Öfen mit Lehm fest ausgeschlagen, und in denselben mit Steinplatten die Luftkanäle, die durch die Umfassungsmauer nach Außen münden, ausgehalten. Der innere Raum wird nachdem die Luftkanäle mit Steinplatten zugedeckt, die Sohle mit Holz belegt, und die Lutten in

den Kreuzungspunkten der Kanäle aufgesetzt sind, mit Kiesen gefüllt, und durch die Lutten angezündet. – Durch das Rösten blähen sich die Kiese, die ein inniges mechanisches Gemenge von Eisenkies  $Fe_2O_3$  und etwas Kupferkies mit mehr oder weniger Bergart sind, in dem Volumsverhältnisse beinahe wie 4 : 5 auf, und drücken da durch die so starken Ofenwände auseinander, und machen sie in kurzer Zeit baufällig.

Ich habe dabei Folgendes beobachtet

1. Als man im Sommer des Jahres 1853 ein altes Ofenmauerwerk zusammensriß um Fundamente für einen neuen zu graben, waren die Steine im Inneren des alten Ofens so leicht auseinander zu bringen, als wenn sie kein Bindemittel hätten, und statt dem erhärteten Mörtel fand man nur eine pulvrige Masse zwischen den Steinfugen, während das Lehmputzwerk der Sohle so fest blieb, daß man es nur mühselig mit eisernen Keilen auseinander zu trennen im Stande war.
2. Bei einem neu aufgeführten Ofen zeigten sich im Verlauf von ein paar Jahren in den oberen Theilen der Umfassungsmauer und den damit verbundenen Pfeilern Sprünge, die auf eine stattgefundene Erweiterung im oberen Theile, ..., hindeuten, ferner wären die Sprünge in den Eckpfeilern nach Außen weiter, und verschneiden ganz nach Innen zu. – Die Last des Dachstuhles und die Expansionskraft im Inneren des Ofens waren die Ursache dieser Art von Sprüngen in den Eckpfeilern.
3. In einem alten Schwefelofen, dessen Wände durch den Druck schief wurden, und nur durch den hölzernen Dachpfeiler zusammengehalten wurden, ... brennt man viele Jahre Kiese beim ersten Anblick einem vorkommt, als wenn das Ganze von sich selbst auseinander gehen würde, geschweige denn auch Druck auszuhalten ...“.

Diese Beschreibung wird auch von Kerl zitiert (KERL 1879, S. 214). Widakiewitz schlug auch eine entsprechend widerstandsfähige Ofenkonstruktion vor. Diese Anregungen wurden später von Schnabel umgesetzt, dessen Lehrbuch die Abbildung eines steirischen Stadels mit ovalem Grundriss enthält (SCHNABEL 1894, 1, S. 44).

In Kalwang erfolgte die Röstung in einem böhmischen Stadel, der 2000 Zentner (112 t) Kiese fasste, wobei ein Röstvorgang 14 bis 16 Wochen dauerte (CANAVAL 1895, S. 91).

Den Rohschwefel unterwarf man in der Läuterhütte durch Umschmelzen einem Raffinationsprozess (Abb. 5). Der Rückstand im Läuterkessel, der „Roßschwefel“, enthielt neben Arsen auch Schwermetalle und wurde in der Volks-

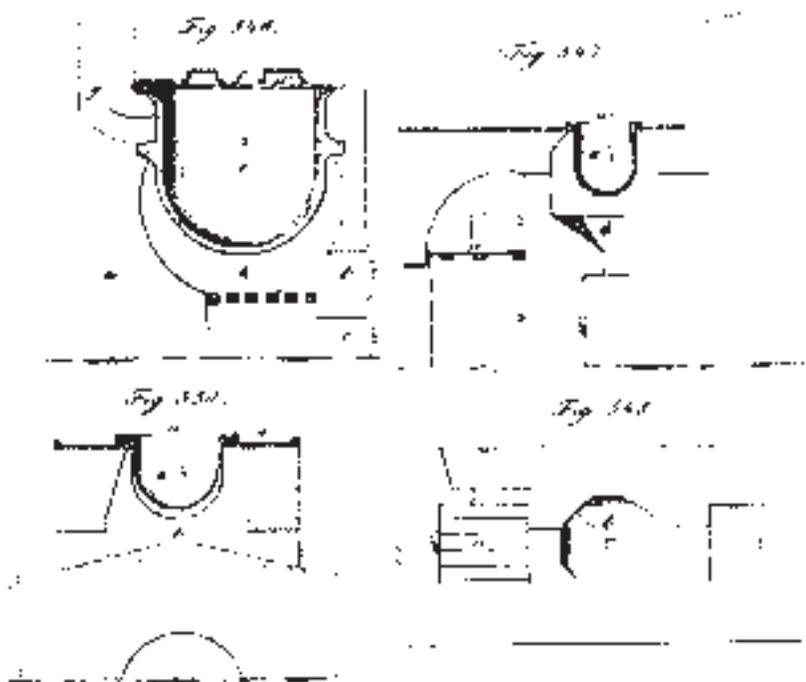


Abb. 5: Kessel zur Läuterung von Rohschwefel (nach WEHRLE 1844).

medizin bei Menschen und Tieren innerlich und äußerlich angewendet. Er galt auch als Einstiegsdroge für „Arsenesser“ (SAUER 1869, S. 18).

Bezüglich der drei steirischen Schwefelwerke – Kalwang, Öblarn und Schladming – wird erwähnt, dass die Erzeugung sowohl in Meilern als auch durch Destillation in Retorten und in Öfen erfolgte. Der Kalwanger Schwefel wurde als gut bezeichnet, jener von Öblarn und Schladming als arsenhaltig. Ab dem Jahr 1817 durfte arsenhaltiger Schwefel nicht mehr zur Erzeugung von Schießpulver verwendet werden (KEES 1823, I., S. 670.).

Zu Beginn des 18. Jahrhunderts war die Hütte des Kupfererzbergbaus in der Großfragant, sie stand am Ragga-bach (Flattach), ein bedeutender Schwefelproduzent. Nach Wießner waren die Schwefelöfen mit Kondensationskammern an den Längsseiten ausgestattet. Die jährliche Erzeugung betrug 448 Ct. (25.090 kg) Stücker Schwefel, 470 Ct. (26.320 kg) Stangenschwefel und 4 Ct. (224 kg) Staubschwefel. Der Schwefel aus dieser Kupferhütte war weitgehend frei von Arsen und damit vielseitig verwendbar (WIESSNER 1951, S. 236-237).

Ende des 18. Jahrhunderts errichtete Leopold von Schratzenbach in Nußdorf bei Wien eine Schwefelsäurefabrik, in welcher das Bleikammervfahren zur Anwendung kam. Die Fabrik wurde im Jahr 1801 vom Aerar angekauft und bedeutend erweitert. Als Rohstoff bezog man arsenfreien Schwefel von der Lagerstätte Szwosowice bei Krakau bzw. von Radoboy in Kroatien (KEES 1823, S. 369-370; KOLBE 1950; SLOKAR 1914, S. 563-564).

Der Bedarf an arsenfreiem Schwefel dürfte der Anlass zu Schürfungen im Bereich von Wörschach gewesen sein. Im Bereich von Wörschach führen bituminöse Mergel der Gosau unregelmäßige Massen von Schwefel (HATLE

1885, S. 1; STUR 1871, S. 497). Dieses Vorkommen wurde von Franz Ritter von Friedau, der auch in der Walchen bei Öblarn die Gewinnung von Schwefel betrieb, abgeschlossen (GÖTH 1843, S. 55).

Der Schurfbau wurde im Jahr 1843 unter Leitung ihres Lehrers Peter Tunner von den Eleven der Montanlehranstalt in Vordernberg besucht und wie folgt beschrieben (N.N. 1847, S. 61-62):

*„...Die Untersuchungsbaue der Schwefelablagerung bei Wörschach sind erst vor Kurzem begonnen worden, obwohl die kalte Schwefelquelle von Wörschach schon lange bekannt war. Es ist hier in den Vertiefungen, und um den Fuß des Alpenkalkes herum, wahrscheinlich dieselbe tertiäre Bildung von bituminösem Schiefer mit Schwefel, wie zu Radoboje in Kroatien. Die Bildung ist ziemlich mächtig und soll sich morgenseitig längs des Alpenkalkes bis gegen Weißenbach, über 1 Stunde verfolgen lassen. Ob sich der Schwefel wirklich an einer oder mehreren Stellen bis zur Bauwürdigkeit angesammelt findet, muß die Untersuchung lehren. Die hiesige Schwefelquelle ist wahrscheinlich nichts als Tagwasser, das sich bei seinem Durchsickern in diesem von Schwefel imprägnierten Schieferthon und Sandstein, mit Schwefelwasserstoff schwängert. ...“*

### Vitriole

Mit der Bezeichnung „*Vitriol*“ wurden Sulfate von Eisen, Kupfer und Zink und ihre Gemische belegt. Die bei der Verarbeitung von Schwefelkiesen anfallenden Vitriole waren überwiegend Eisensulfat –  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – mit wechselnden Gehalten an Kupfer- bzw. Zinksulfat –  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Je nach ihrer Herkunft und ihrem Gehalt an Kupfersulfat wurden Vitriole als „*Salzburger Vitriol*“, „*Admonter Vitriol*“ oder „*Doppelvitriol*“ bezeichnet. Eine weitere im Handel gebräuchliche Bezeichnung war auch „*Adlervitriol*“, nach den in die Böden der Fässer eingebrannten Doppeladlern. Die kupfervitriolärmste Sorte wurde mit einem Adler, die kupfervitriolreichste Sorte mit drei Adlern bezeichnet. Vitriole dienten zur Herstellung von Farben, als Konservierungsmittel, zum Vergolden und Bronzieren und vielen anderen Zwecken. Bedeutung hatte auch die Erzeugung von rauchender Schwefelsäure, die man durch Destillation aus Vitriolen, vorwiegend Eisenvitriol, gewann (KEES 1823, S.654-664; SAUER 1869, S. 40).

Die Kiese wurden einer Röstung unterzogen. Die Röstrückstände bestanden größtenteils aus Eisensulfid, untergeordnet aus Kupfersulfid; der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt lieferten sie Eisenvitriol und Kupfervitriol –  $\text{FeS} + 2\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuS} + 2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (SOUKUP 2007, S. 181-182).

Zur Herstellung von Vitriol wurden die Röstrückstände in aus Lärchenpfosten hergestellten Ablaukästen mit kaltem bzw. warmem Wasser ausgelaugt. Die Rohlauge wurde geklärt und in Bleipfannen eingedickt. Der Bodensatz wurde in der Walchen in einem kleinen Flamm-

ofen zu „*Engelrot*“ gebrannt, in Kalwang dem Schmelzgut zugesetzt. Die konzentrierte Lauge gelangte zur Kristallisation in Bottiche. Die entstandenen Kristalle wurden getrocknet, sortiert in Fässer verpackt und in den Handel gebracht. Die bei den Vitriolwerken Walchen, Kalwang, Mühlbach und Großarl angewandten Verfahren waren nahezu ident (CANAVAL 1895, S. 91; GÜNTHER 2007, S. 244-245; STEINLECHNER 1857; WEISS 2001).

Schwierigkeiten bereitete die in der Lauge enthaltene freie Schwefelsäure. Sie behinderte das Kristallwachstum und führte zu kleinen weichen Kristallen (CANAVAL 1895, S. 91); dieses Problem war schon im 16. Jahrhundert bekannt. Bereits im Jahr 1579 erteilte Erzherzog Karl von Steiermark dem Niclas Arardi und dem Bartholomäus von Glöß auf mehrere Jahre ein ausschließendes Privileg auf die Erfindung den „*wilden und wegen seiner allzuätzenden Schärfe bisher nicht überall brauchbaren Vitriol so zu läutern und zu verfeinern, daß er dem römischen Vitriol ganz gleich kam, und zur Färbung von schwarzen und allen anderen dunkelfarbigen Tüchern mit bestem Erfolge gebraucht werden konnte*“. Darüber hinaus sollten auch aus dem Vitriol bzw. aus Vitriollösungen „*gut gediegen und geschmeidig Kupfer mit Eisen und anderen Metallen gezogen werden können*“. Die beiden Erfinder mussten vom Gewinn einen Zehent abliefern (MUCHAR 1837, S. 16).

Ende des 18. Jahrhunderts bestand im Mosinggraben bei Spitz an der Donau eine Vitriolsiederei, in welcher Kupfervitriol erzeugt wurde. Im Jahr 1784 erwarben der Bergmann Josef Ritzl und der Gastwirt Adolph Hauser einen Schurfbrief zur Aufsuchung von Vitriolrohstoffen im „*Michaeler Gebirg*“. Die Schurfarbeiten verliefen offenbar erfolgreich, denn bereits im Jahr 1791 wird eine Vitriolsiederei erwähnt (OTRUBA 1987, S. 196 und 216). Diese beschrieb der Augustiner-Chorherr und Direktor der k.k. Naturaliensammlung, Andreas Stütz (STÜTZ 1807, S. 327): „*... Die ärmeren Erze wurden dem Wetter ausgesetzt, und wenn die Verwitterung hinlänglich auf sie eingewirkt hatte, sammt dem in den Stollen, wo die Luft hingelangen konnte, ausgewitterten natürlichen Vitriol ausgelaugt, und die Lauge in kupfernen Kesseln, die den Braukesseln ähnlich, nur weniger tief waren, gesotten, dann zum Anschließen hingestellt. Die nach dem Anschließen übrig gebliebene Mutterlauge, das ist die mit unreiner Erde vermischte Feuchtigkeit, wurde abgegossen, und nochmal gesotten, da sie noch den schönsten Vitriol gab. Ja, die von diesem zweyten Sude übrig gebliebene Lauge wurde sogar noch verwendet, indem man sie in die frische Erde goß, in der sich nach einigen Jahren neuer Vitriol erzeugte ...*“.

Zinkvitriol, „*Weißes Vitriol*“ oder „*Goslaer Vitriol*“, fiel auch als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von Zinkblende führenden Bleierzen an. Nach einer oxidierenden Röstung wurde das den Schmelzprozess störende Zinksulfat durch Laugung und anschließendes Eindampfen gewonnen. Die Hoffnung, Zinksulfat bei der Messingerzeugung einsetzen zu können, erfüllte sich nicht (WEISS 2005, S. 7).

Erhebliche Mengen an Zinkvitriol wurden im Schladminger Revier in Mandling erzeugt. Die Hütten im Umkreis von Schladming belieferten aerarische Messinghütten mit Kupfer. Als der Vorsteher der Messinghütte Annaberg in Niederösterreich mit der Leitung des Schladminger Bergamtes im Jahr 1770 betraut wurde, trachtete er, auch Galmei bzw. Ersatzstoffe für Galmei zu liefern, um die Wirtschaftlichkeit des Abbaues von Kupfererzen zu erhöhen. In der Folge verarbeitete die Vitriolhütte von Mandling Zinkblenden zu Zinkvitriol. Die Versuche, dieses bei der Messingerzeugung einzusetzen, schlugen fehl (WEISS 2008).

Zinkvitriol fiel bei Bleierzbergbau im Karwendelgebirge und in Großkirchheim an. Darüber hinaus wurde bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts in Raibl immer wieder Zinkvitriol hergestellt. Die Produktion wurde wegen Unwirtschaftlichkeit eingestellt (WIESSNER 1951, S. 185-186).

### Alaune

Alaune (**Abb. 6**) sind Kristallwasser hältige Doppelsalze und bestehen aus dem Sulfat eines III-wertigen Elementes und dem Sulfat eines I-wertigen Elementes. In Öster-



**Abb 6:** Alaunkristalle, vermutlich vom Alaunwerk Parschlug im Mürztal/Smk. (Montanbehörde Süd, Leoben; Foto: Alfred WEISS 2008).

reich wurden sowohl Kalialaun –  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  – als auch Ammoniumalaun –  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  – hergestellt. Alaun fand Verwendung in der Färberei, Zeugdruckerei und Gerberei, bei der Herstellung von Lacken,

als Klärungsmittel, beim Leimen von Papier, zur Herstellung von Heilmitteln und in vielen anderen Gewerbezweigen (WEISS 1970).

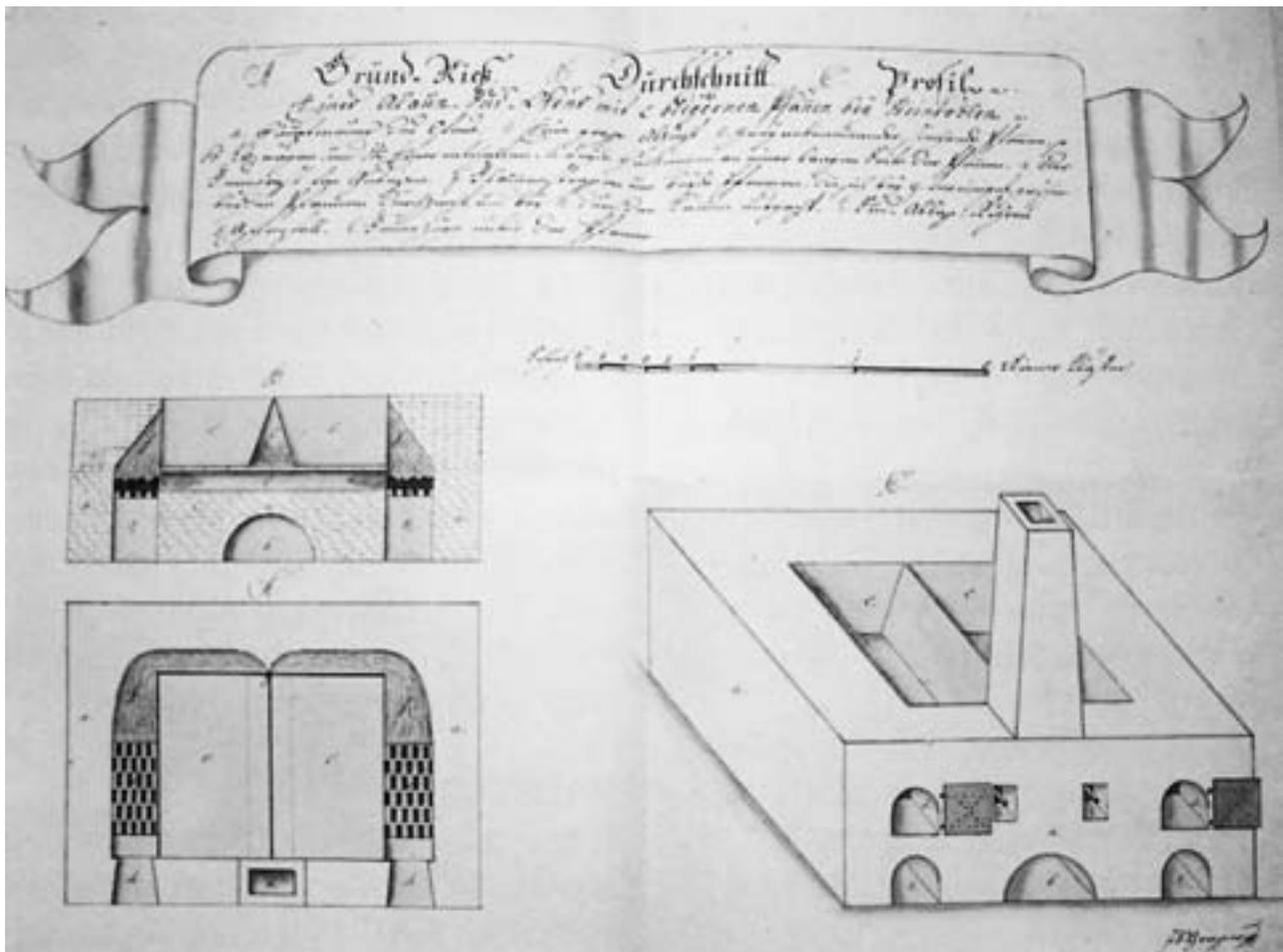
Eine Sonderstellung unter den Alaunsiedereien nehmen die Anlagen im Oberhausgraben bei Haus im Enntal und im Alauntal bei Krems/Donau ein. In der erstgenannten Siederei wurden mit Pyrit imprägnierte Phyllite, in der anderen an Pyrit reiche Graphitschiefer verarbeitet.

Die Rohstoffe zur Alaunerzeugung waren aluminiumsilikat- und schwefelkiesreiche Schiefer wie Serizitschiefer oder Graphitschiefer sowie asche- und schwefelkiesreiche Kohlen und Kohlenschiefer. Die chemische Umwandlung des Schwefelkieses zu Sulfat lief bereits bei der Verwitterung unter dem Einfluss von Wasser und Luftsauerstoff ab –  $2 FeS_2 + 2 H_2O + 7 O_2 = 2 FeSO_4 + 2 H_2SO_4$ . Die bei diesem Prozess entstandene Schwefelsäure wirkte auf die aluminiumhaltigen Minerale ein und löst Aluminiumionen aus dem Aluminiumsilikatgittern. Diese Vorgänge wurden durch vorherige Röstung beschleunigt, zumal die Erwärmung über  $500^\circ C$  die Aluminiumsilikatgitter in eine Form überführt, die den Säureangriff wesentlich unterstützt, darüber hinaus wurde die Schieferstruktur gelockert. Beim Rösten laufen auch chemische Reaktionen ab, bei denen der Schwefelkies mit den Aluminiumsilikaten unter der Bildung von Eisensulfat und Aluminiumsilikat reagiert (WALTER 1989).

Die Alaunerzeugung erfolgte in einem mehrstufigen Röst-, Laugungs- und Eindickungsprozess (**Abb. 7**). Das durch Verwittern und Rösten aufgeschlossene Material wurde in Bottichen ausgelaugt, die Rohlauge durch Eindampfen konzentriert. Zur Herstellung von Kalialaun wurde die Lauge mit Pottasche, zur Herstellung von Ammoniumalaun mit „gefaultem“ Urin versetzt. Der ausfallende Rohalaun wurde gewaschen und anschließend aufgelöst. Die Lösung wurde im „Garsudkessel“ konzentriert und nach einer neuerlichen Klärung in Bleipfannen versotten. Die konzentrierte Lauge wurde zum „Anschließen“ in Bottiche gebracht. Die an den Bottichwänden und an eingehängten Zweigen abgesetzten Kristalle wurden gewaschen und getrocknet in den Handel gebracht (LACKNER 1979; WALTER 1989; WEISS 1970).

Schwierigkeiten bereitete die Abscheidung von Eisensulfat- und Schwefelsäureresten. Die Zersetzung von Eisensulfatresten wurde durch Zusatz von „Alaunschlamm“ aus der Sudhütte zur Rohlauge gefördert (WEISS 1970, S. 107). Wurde die Lauge vor dem Anschließen zu hoch konzentriert nahmen die Alaunkristalle Eisensulfat auf, das zu einer unerwünschten Grünfärbung führte. Die Reinheit des Endproduktes hing somit vom Können des Sudmeisters ab.

Im Jahr 1835 erhielt der k.k. priv. Großhändler Josef Griebler aus Graz auf 10 Jahre ein Privileg auf seine Erfindung, „... mittelst Dampfanwendung Alaun ohne Verlust zu läutern, eisenfrei zu machen und bei strengstem Winter, ohne dass die Flüssigkeit gefriert abzulaugen, so wie auch Vitriol ohne Zerstörung der Laugengefäße zu läutern. ...“ (HLUBEK 1860, S. 314).



**Abb. 7: Sudöfen mit Kohlenheizung für Alaun bzw. Vitriol mit zwei bleiernen Pfannen. Die Anlage sollte nach dem Jahr 1802 im Auftrag des Stiftes Admont im Fohnsdorfer Kohlenrevier errichtet werden. Sudöfen ähnlicher Bauart waren auch im Raum Schladming im Einsatz (Stiftsarchiv Admont F-153).**

Über die Ausstattung des Alaunwerkes im Alauntal bei Krems und das dort angewandte Verfahren informieren eine alte Zeichnung im Oberösterreichischen Landesarchiv und eine Schilderung von Andreas Stütz. Der Rohstoff zur Alaunerzeugung war ein Grafit und Schwefelkies führender Schiefergneis (MICHEL 1921).

Das Vorkommen wurde durch einen Stollen aufgeschlossen; die Gewinnung erfolgte in Weitungsbauen. Die „Alaunerze“ wurden zu Haufen aufgeschichtet und mehrere Jahre lang der Witterung ausgesetzt. Der Inhalt der jeweils am stärksten verwitterten Haufen wurde in aus Holzbohlen hergestellten Kästen, die in den Boden versenkt waren, mit Wasser versetzt. Die Laugung erfolgte im Gegenstromprinzip, wobei ein drehbares Pumpwerk die Zirkulation des Wassers regelte. Das wahrscheinlich mit zwei Pfannen ausgestattete Sudwerk war in einem Haus mit zwei Dampfhauben untergebracht; ein Teil des Sudhauses war offenbar als Trockenkammer eingerichtet (MAYERHOFER 1958; STÜTZ 1807, S. 279-282).

In seiner Schilderung beklagt sich Stütz über die Geheimniskrämerei rund um den Sud: „... Man liess mir, und dem Herrn Professor Jordan, den ich begleitete, die Oefen, worin man den Alaun siedet, nicht sehen; eine Ge-

heimniskrämerei, gegen welche ich das so oft bestätigte Vorurtheil sage, dass der Vorgesetzte solcher Anstalten entweder ein elender Emyriker sey, oder dass er seine Handgriffe für ein wirkliches Geheimniss hält, das indessen anderwärts die Sperlinge schon von den Dächern predigen. ...“ (STÜTZ 1807, S. 282).

#### Literatur und Quellen:

Richard CANAVAL: Das Kiesvorkommen von Kallwang in Obersteier und der darauf bestehende Bergbau, in: Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 31, S. 3-120, Graz 1895.

Günther DEMBSKI und Hans Jörg KÖSTLER: Die Erzröstanlage („Schwefelofen“) in der Walchen bei Öblarn, in: Da schau her, 26/3, S. 17-19, Trautenfels 2005.

Walter FISCHER: Gesteins- und Lagerstättenbildung im Wandel der wissenschaftlichen Anschauung, Stuttgart 1961.

Wilhelm GÜNTHER: Salzburgs Bergbau und Hüttenwesen im Wandel der Zeit, Leogang o. J. (2007).

Georg GÖTH: Das Herzogthum Steiermark; geographisch=statistisch=topographisch dargestellt und mit geschichtlichen Erläuterungen versehen, 3, Gratz 1843).

Eduard HATLE: Die Minerale des Herzogthums Steiermark, Graz 1885.

- Johann Friedrich HENCKEL: Pyritologia, oder Kieß=Historie, Als des vornehmsten Minerals, ..., Leipzig 1725.
- Johann Friedrich HENCKEL: Pyritologia oder Kieshistorie als des vornehmsten Minerals, ..., Leipzig 1754.
- Johann Friedrich HENCKEL: Pyritologia: or, A History of the pyrites, the principal body in the mineral Kingdom, ..., London 1757.
- Johann Friedrich HENCKEL: Pyritologie, ou Histoire naturelle de la pyrite, anorage dans lequel on escamine l' origine, le nature ..., Paris 1760.
- Franz X. HLUBEK: Ein treues Bild des Herzogthumes Steiermark, Gratz 1860.
- Stefan v. KEES: Darstellung des Fabriks= und Gewerbewesens im österreichischen Kaiserstaate, 1, Wien 1823.
- Bruno KERL: Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde, 2. Auflage, Leipzig 1879.
- Josef Carl KINDERMANN: Repertorium der Steiermärkischen Geschichte, Geographie, Statistik und Naturhistorie, Graz 1798.
- E. A. KOLBE: Zur Geschichte der ehemaligen Staatlichen Schwefelsäurefabrik in Wien Heiligenstadt und der ehemaligen k.k. Salmiakfabrik in Nußdorf, in: Blätter für Technikgeschichte, 12, S. 75-90, Wien 1950.
- Hans Jörg KÖSTLER: Der „Schwefelofen“ in der Walchen bei Öblarn (Steiermark) – Eine montangeschichtliche Kostbarkeit, in: res montanarum, 37, S. 10-16, Leoben 2006a.
- Hans Jörg KÖSTLER: Die österreichischen Kupferhütten seit dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, in: res montanarum, 38, S. 79-95, Leoben 2006b.
- D. KUHNER, T. RIZZO, C. St. SMITH: The Herbert Clark Hoover Collection of Mining & Metallurgy, Claremont 1980.
- Helmut LACKNER: Die Anwendung der steirischen Kohle bis 1842; in: Blätter für Heimatkunde, 53, S. 81-90, Graz 1979.
- R. J. MAYRHOFER: Designé par O. H. 1764, in: Kulturberichte aus Niederösterreich. Beilage der „Amtlichen Nachrichten der N. Ö. Landesregierung“, 8, S. 57-59, Wien 1958.
- H. MICHEL: Der alte Bergbau im Alauntale bei Krems, in: Mitteilungen der Wiener Mineralogischen Gesellschaft, 83, S. 28-33, Wien 1921.
- Albert v. MUCHAR: Die ältesten Erfindungen und die frühen Privilegien für industriellen Fleiß in Innerösterreich, in: Steiermärkische Zeitschrift, Neue Folge, 4/2, S. 3-19, Grätz 1837.
- N. N.: General-Bericht über die berg- und hüttenmännischen Hauptexkursionen in den Jahren 1843 bis 1846, in: Die steiermärkisch-ständische montanistische Lehranstalt zu Vordernberg, III – VI (1843-1846), Wien 1847.
- Günter OTRUBA: Überblick der Entwicklung des niederösterreichischen Bergbaus von seinen Anfängen bis zur Gegenwart, in: Studien und Forschungen aus dem niederösterreichischen Institut für Landeskunde, 10, S. 61-310, Wien 1987.
- Peter PASCHEN und Jörg WALLNER: Hüttenprozesse in der Walchen, in: res montanarum, 37, S. 17-23, Leoben 2006.
- Carl Friedrich PLATTNER: Die metallurgischen Röstprozesse theoretisch betrachtet, Freiberg 1856.
- Carl SAUER: Grundriß der allgemeinen Waarenkunde, Wien 1869.
- Carl SCHNABEL: Handbuch der Metallhüttenkunde, 1, Berlin 1894.
- S. A. SCHWARZKOPF: Lehrbuch der Drogenwaarenkunde, Leipzig 1855.
- J. SLOKAR: Geschichte der österreichischen Industrie und ihrer Förderung unter Kaiser Franz I., Wien 1914.
- Rudolf Werner SOUKUP: Chemie in Österreich, Wien 2007.
- Leopold STEINLECHNER: Gedenkschrift Uiber den Betrieb der uralten Gold- und Silber-hältigen Kupferbergbaues in der Walchen bei Oeblarn im Ennsthale und dessen Schmelzmanipulation, Registratur der Montanbehörde Süd, Leoben, in: Befahrungsbuch „Schwefel- und Kupferkiesbergbau Walchen“ (GZ. 2361/1897).
- Dionys STUR: Geologie der Steiermark, Graz 1871.
- Andreas STÜTZ: Mineralogisches Taschenbuch, S. 214-217 u. 218-221, Wien 1807.
- Hans-Henning WALTER: Die Alaunproduktion in Deutschland vom Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert, in: der Anschnitt, 41/1, S. 2-18, Bochum 1989.
- Alfred WEISS: Die steirischen Alaunwerke des 19. Jahrhunderts, in: Montan Rundschau, 18, S. 107-112, Wien 1970.
- Alfred WEISS: Eine bemerkenswerte „Gedenkschrift“ vom Bergbau Walchen bei Öblarn/Steiermark, in: res montanarum, 26/2001, S. 27-37, Leoben 2001.
- Alfred WEISS: Schladming, ein Zentrum der Montantechnologie im 18. Jahrhundert, in: Katalog vom Kobalterz- zum Braunkohlenbergbau, S. 14f, Schladming 2005.
- Alfred WEISS: Zur Geschichte der Nutzung von Erzen im Raum Schladming, in: Da schau her, 29, S. 16-20, Trautenfels 2008.
- Aloys WEHRLE: Lehrbuch der Probier- und Hüttenkunde als Leitfaden für akademische Vorlesungen, 2 Bde., Wien 1844.
- Jacob WICHNER: Kloster Admont und seine Beziehungen zum Bergbau und zum Hüttenbetrieb, in: Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, XXXIX, S. 111-176, Wien 1891.
- Hermann WIESSNER: Geschichte des Kärntner Bergbaues (=Archiv für vaterländische Geschichte und Topographie, 36/37), II., Klagenfurt 1951.
- Eduard WINDAKIEWITZ: Beobachtungen bei den steirischen Röstöfen oder Schwefelöfen schlechweg, in Mühlbach /:Salzburg:/, in: Ritteringer P. v. (Hrsg.): Zusammenstellung der Beobachtungen, Versuche und neuen Einführungen der k. k. Montanbeamten, auf dem Gebiete des Berg- und Hüttenmännischen Maschinen- und Bauwesens, und der nassen Aufbereitung, III, Wien 1853.