

# Historische Produktionsverfahren für anorganische Salze

Dr. rer. nat. Dr. sc. phil. Hans-Henning Walter,  
Straße der Einheit 24d, 09599 Freiberg/Sachsen

Im folgenden Beitrag soll ein Überblick gegeben werden über die Gewinnungsmethoden von vier anorganischen Salzen, die in Deutschland vom Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert in beträchtlichen Mengen produziert wurden:

- Alaun, sehr reines Kaliumaluminiumsulfat, nach Goethe ein "sehr nötiges Material",
- Kochsalz, nicht ganz so reines Natriumchlorid, von Goethe als "gekörnter Schnee" bezeichnet,
- Salpeter, relativ reines Kaliumnitrat, nach Mephisto im Faust II. Teil die Substanz, die man sich "von der Leimenwand" erhoffte, und
- Pottasche mit dem Hauptbestandteil Kaliumcarbonat.

## Alaun

Alaun, insbesondere der Kalialaun  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ , wurde seit Jahrtausenden für die Färberei und Gerberei benötigt. Seit dem 16. Jahrhundert kamen vielfältige weitere Einsatzgebiete hinzu, bis mit der billigen Herstellbarkeit von Aluminiumsulfat dieses den Alaun aus den meisten Anwendungsgebieten verdrängte. Entscheidend für die weite Verbreitung des Alauns in vorindustrieller Zeit war die hervorragende Möglichkeit der Herstellung sehr reiner Kristalle. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse der beteiligten Salze (Abb. 1) lassen sich aus heißen, verunreinigten alaunhaltigen Lösungen durch Abkühlungskristallisation Alaunkristalle gewinnen, ohne daß die enthaltenen Verunreinigungen mit auskristallisieren. Durch mehrfache Umkristallisation sind schöne große Alaun-Oktaeder zugänglich, die frei von färbenden Eisenionen sind.

Rohstoff für die Alaungewinnung war vom 16. bis 19. Jahrhundert in Deutschland fast ausschließlich bergmännisch abgebauter Alaunschiefer (1). Technische Denkmale sind in einigen Fällen als Schaubergwerke zugänglich (Saalfelder Feengrotten). Alaunschiefer enthält keine nutzbaren Anteile an Sulfat und Kalium. Freies Aluminiumsulfat bildet

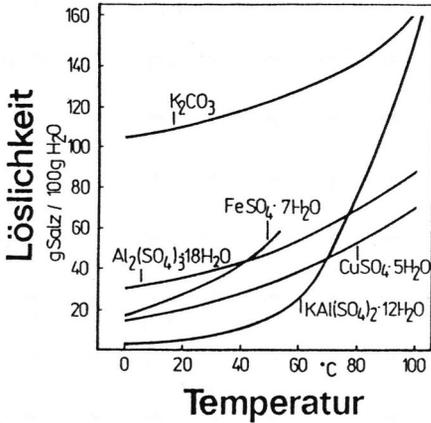


Abb. 1. Löslichkeitsverhältnisse bei der Gewinnung von Alaun und Pottasche

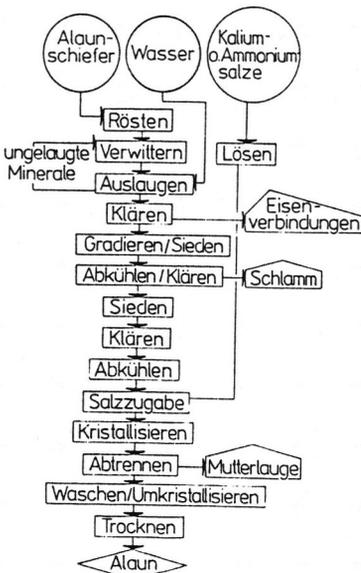


Abb. 2. Verfahrensschema der Alaunproduktion vom 16. bis 19. Jahrhundert

sich durch chemische Vorgänge beim Rösten und Verwittern (Tabelle 1), während Kalium in Form von Seifensiederlauge oder Pottasche zugefügt oder durch Ammoniumionen in Form von gefaultem Urin ersetzt wurde. In einem vielstufigem Prozeß gelangte man zu Alaunkristallen (Abb. 2).

Die beste zeitgenössische Darstellung der Alaunherstellung seit dem Mittelalter, wie sie fast unverändert bis zum 19. Jahrhundert erfolgte, stammt von Georgius Agricola (2). Zunächst wurden die bergmännisch gewonnenen Minerale nach dem Brennprozeß einige Monate der Luft ausgesetzt. In größeren Behältern folgten das Auswaschen mit Wasser

und der Zusatz von Urin. Nachdem die löslichen Bestandteile in die wäßrige Phase übergegangen waren, wurde die Lösung in einen großen Trog abgelassen. Aus diesem Klärbehälter wurde die Lösung mittels kleiner Röhren in vier-eckige Bleipfannen geleitet, das Wasser weitgehend verdampft und feste unlösliche Bestandteile entfernt. In die Erde eingegrabene Behälter dienten zur Abkühlung der Lösung, Bottiche mit hölzernen Stäben zum "Anwachsen" des Endprodukts. Schließlich folgten Waschen und Trocknen in einem warmen Raum.

Um Schlußfolgerungen über Produktionsmengen, Handel und Preise in den deutschen Territorien ziehen zu können, ist die Auswertung der Unterlagen der schätzungsweise 200 bis 300 Alaunproduktionsstätten erforderlich.

### Kochsalz

Kochsalz NaCl gehört seit dem Übergang des Menschen zu vorwiegend pflanzlicher Ernährungsweise zu den physiologisch notwendigen Bestandteilen der Nahrung (3) und diente in vorindustrieller Zeit zur Konservierung der Lebensmittel. Die Produktion lag vom 16. bis zum 18. Jahrhundert in Deutschland bei rund 100 000 t im Jahr und stieg im 19. Jahrhundert mit der Entwicklung der chemischen Industrie sprunghaft an (4). Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts dienten in Deutschland fast ausschließlich natürlich vorkommende Quellsolen zur Salzgewinnung, die bereits Natriumchlorid enthalten. Die Konzentration der Quellsolen lag allerdings oft sehr niedrig, so daß bereits im Mittelalter vor dem eigentlichen Siedeprozess Anreicherungsverfahren zur Anwendung kamen. Zunächst ließ man salzhaltige Abfälle von der Sole auslaugen und ging seit dem 16. Jahrhundert zur "Gradierung" der Solen mittels Verdunstung unter Einwirkung von Wind und Sonnenwärme über. Bei dieser Methode ließ man die Solen über Strohbüschel, seit dem 18. Jahrhundert über Schwarzdornzweige rieseln, um eine feine Verteilung zu erreichen. Gleichzeitig erfolgte infolge Entfernung gelösten Kohlendioxids und Zersetzung gelöster Hydrogencarbonate eine Fällung schwerlöslicher Carbonate sowie eine Auskristallisation von Gips auf den Dornen. Im 19. Jahrhundert gingen die Salinen zunehmend zur Erschließung gesättigter Solen durch Tiefbohrungen über. Der Siedeprozess in der Siedepfanne verlief in zwei Phasen (Abb. 3). Die Trennung des NaCl von den Fremdsalzen erfolgte auf Grund der geringen Temperaturabhängigkeit der NaCl-Löslichkeit (Abb. 4) durch Verdampfungskristallisation.

Bei sorgfältiger Arbeit der Salzsieder bildeten sich große, gut ausgebildete Kristallaggregate von hohlpyramiden-

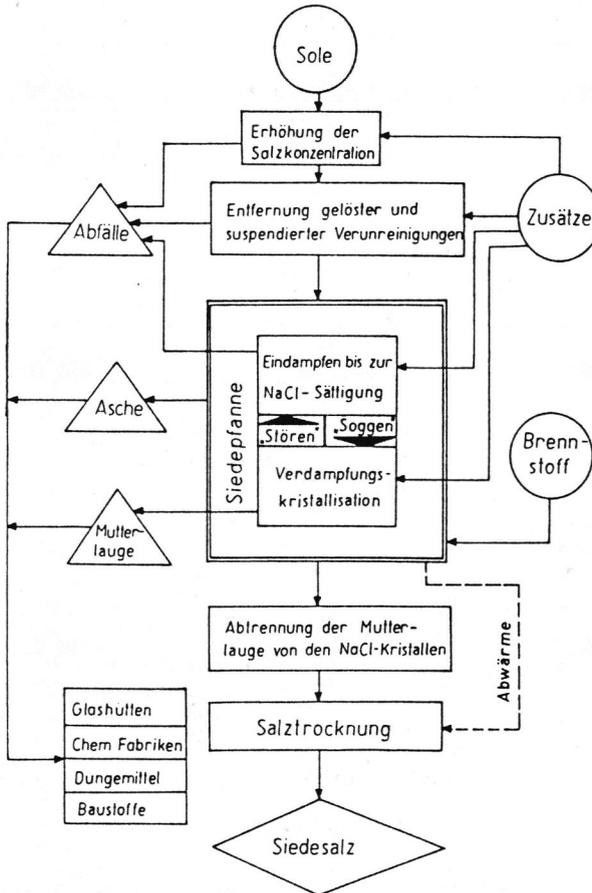


Abb. 3. Verfahrensschema der Siedesalzproduktion vom Mittelalter bis zum 19./20. Jahrhundert

ähnlicher Form, von denen die Mutterlauge gut abrinnen konnte und die sich schnell trocknen ließen. Die Mutterlauge diente, ebenso wie die anderen Abprodukte der Salzsiedung, als Ausgangsstoff für die Herstellung von Nebenprodukten.

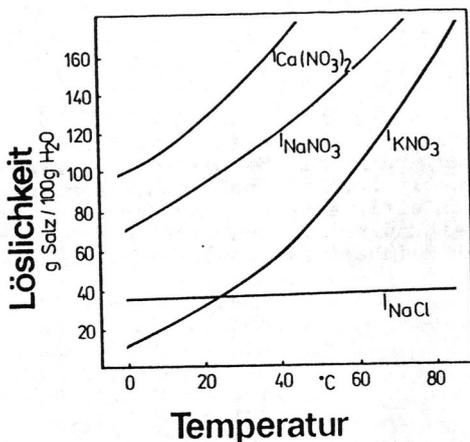


Abb. 4.  
 Löslichkeitsverhältnisse bei der Gewinnung von Kochsalz und Salpeter

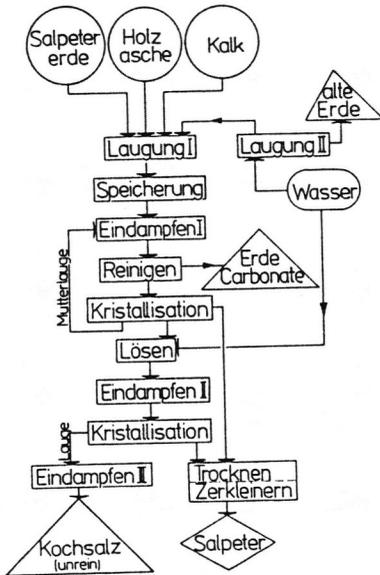
Die Arbeit der Salzsieder seit dem 16. Jahrhundert hat vielfältige bildliche Darstellungen gefunden (5). Im Vergleich zu anderen historischen Produktionsmethoden existieren für die frühere Siedesalzproduktion wesentlich mehr technische Denkmale, da im 19. Jahrhundert in zahlreichen Salinenorten die Salzproduktion vom Solebadebetrieb abgelöst wurde (6). In diesen Kurorten fühlt man sich der Traditionspflege in besonderem Maße verpflichtet. Zur Höhe der Salzproduktion, zum Salzhandel und zu den Salzpreisen liegt eine umfangreiche Literatur vor (7).

### Salpeter

"Die Erziehung des Salpeters hat, von der Zeit der Entdeckung des Schießpulvers, bey allen Staaten Europens die größte Bemühung nach sich gezogen" - heißt es in einer 1786 herausgegebenen Schrift (8). Gegenüber dem Einsatz des Kalisalpeters im Schwarzpulver (75 % KNO<sub>3</sub>, 15 % Holzkohle, 10 % S) hatten andere Anwendungsgebiete so gut wie keine Bedeutung.

Nitrate werden als Minerale in der Natur kaum gefunden. In Stoffgemischen, die organische Substanzen enthalten, können sich bei günstigen Bedingungen durch bakteriell geförderte Verwesung und Nitrifikation Nitrationen bilden. Da in Böden, Mauerwerk und ähnlichen Substraten die Calciumionen überwiegen, kommt es meist zu Ausblühungen von

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Mauersalpeter). Seit dem Ende des Mittelalter nutzte man in Mitteleuropa diese natürlichen Vorgänge zur Salpeterproduktion. Da die Nitrate von Na, Ca und Mg wegen ihrer Hygroskopizität nicht für die Schießpulverbereitung in Betracht kommen, war die Gewinnung von  $\text{KNO}_3$  unumgänglich, die auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse auch mit einfachen Methoden in hoher Reinheit gelingt (Abb. 4). Die bei der Auslaugung der Salpetererde fehlende Kaliumkomponente wurde in Form von Holzaschenlauge zugesetzt. Damit war gleichzeitig eine Fällung der Calcium- und Schwermetallionen verbunden. Ein mehrstufiges Verfahren führte zu  $\text{KNO}_3$  hoher Reinheit (Abb. 5).



Anschauliche bildliche Darstellungen der vom Mittelalter bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts betriebenen Salpetergewinnung finden sich bei L. Ercker (9). Die in Viehställen, Kellern und Gewölben gesammelte oder in "Salpeterplantagen" durch Übergießen der "Wellerwände" oder "Leimenwände" mit Fäkalien erzeugte Salpetererde mit 0,75 bis 1 % Nitratgehalt wurde in kleinen Hütten ausgelaut und die Lösung zu Salpeter weiterverarbeitet. Die Gütekontrolle erfolgte durch Geschmackskontrolle und Erhitzen des festen Kaliumnitrats bis zum Schmelzpunkt, wobei man neben einem Feuchtigkeitsgehalt auch unzulässig hohe

Abb. 5. Verfahrensschema der Salpeterproduktion vom Mittelalter bis zum 18./19. Jahrhundert

$\text{NaCl}$ -Anteile erkennen konnte, die sich durch "Spratzen" zu erkennen gaben.

Die Herstellung des Salpeters fand die besondere Aufmerksamkeit der Landesherren, die Salpetersieder genossen vielfältige Privilegien. Die in diesem Zusammenhang ent-

standenen umfangreichen Aktenbestände in den Staatsarchiven der Territorialstaaten sind bisher so gut wie nicht ausgewertet. Auch eine Lokalisierung der Produktionsstandorte steht noch aus, während die zahlreiche zeitgenössische Literatur zur Salpeter-Technologie kritisch gesichtet wurde (10). Im 19. Jahrhundert verlor die beschriebene Technologie mit der Verfügbarkeit des Chilesalpeters und der Entwicklung der Kaliindustrie (11) völlig an Bedeutung. Technische Denkmale der Salpetersiederei existieren nicht.

## Pottasche

Die aus Pflanzenasche gewonnene Pottasche  $K_2CO_3$  war vom Mittelalter bis hinein in das 19. Jahrhundert die einzige nennenswerte Alkaliquelle. Kalium und Carbonate waren anderweitig kaum verfügbar. Viele Gewerbe, wie Glasmacherei, Seifensiederei, Salpetergewinnung und Textilherstellung benötigten die Kaliumkomponente oder die alkalischen Eigenschaften. Pottasche war in den walddreichen Gebieten Mittel-, Ost- und Nordeuropas durch Verbrennen von Holz (12) verfügbar, das bei der Kultivierung von Ackerflächen anfiel oder eigens für die Pottaschegewinnung geschlagen wurde. Nach dem drastischen Rückgang der Waldfläche und dem im 18. Jahrhundert immer stärker fühlbaren Holzmangel setzte der Import von Pottasche aus Kanada ein, wobei jedoch in einigen Gegenden Deutschlands noch im 19. Jahrhundert die Holzasche aus den Haushaltungen gesammelt wurde.

Die Technologie der Pottaschegewinnung ist recht einfach (Abb. 6), wobei bei geringeren Reinheitsanforderungen auch noch auf das Lösen der Holzasche und das Filtrieren der Lösung verzichtet wurde. Auf Grund der hohen Wasserlöslichkeit (Abb. 1) und der schlechten Kristallisierbarkeit des Kaliumcarbonats kommt für die Darstellung mit einfachen technischen Mitteln nur die vollständige Eindampfung bis zur Trockne in Betracht. Diese erfolgte in großen eisernen Kesseln (Pöten), woraus wahrscheinlich auch der Name Pottasche herzuleiten ist. Die Entfernung der harten Substanz aus den Eindampfkesseln stellte eine sehr arbeitsaufwendige Tätigkeit dar.

Angaben zu Preisen, Handel und Produktionshöhe sind vor allem aus Untersuchungen zu den Anwendungsgebieten der Pottasche zu erwarten. Hierzu liegt eine umfangreiche Literatur vor, die jedoch bisher noch nicht unter dem Gesichtspunkt der Pottascheproduktion zusammengefaßt worden ist (13).

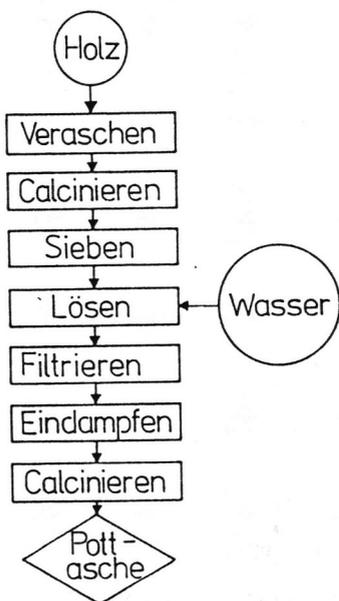


Abb. 6.  
Verfahrensschema der Pottascheproduktion vom Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert

### Vergleichende Betrachtungen

An den untersuchten Produktionsmethoden werden einige Besonderheiten vorindustrieller chemisch-technischer Verfahren deutlich. Allein durch "Versuch und Irrtum" und die jahrhundertelange Ansammlung von Erfahrungen gelangten unsere Vorfahren zur Herstellung bemerkenswert reiner Salze in technischem Maßstab. Sehr wenig ist heute darüber bekannt, wie es im späten Mittelalter zur Herausbildung solch komplizierter Verfahrensschritte wie der Unterscheidung der Siedephasen "Stören" und "Soggen" bei der Siedesalzproduktion, dem Rösten und Verwittern von Alaunschiefer bei der Alauntechnologie oder der Behandlung von Rohsalpeterlösungen mit Holzasche zur Gewinnung von Kalisalpeter gekommen ist. Kenntnisse darüber sind insbesondere aus der Erforschung weiterer Produktionsstandorte und aus Untersuchungen über den Technologietransfer zu erwarten.

Die untersuchten Verfahren sind durch eine meist extrem geringe Raum-Zeit-Ausbeute gekennzeichnet. Teilweise verursacht durch "biotechnologische" Verfahrensschritte, wie

der Synthese von Nitrationen aus organisch gebundenem Stickstoff oder möglicherweise auch der Oxydation des Schwefels im  $\text{FeS}_2$  zu Sulfat, nahm die Erzeugung der Salpetererde in den Salpeterplantagen mehrere Jahre und das Verwittern der Alaunschiefer viele Monate in Anspruch. Mehrere Tage dauerte das Verbrennen des Holzes für die Pottaschegewinnung, und auch der Siedeprozess in den Salzpflanzen währte meist tagelang für die Störperiode und viele Stunden für die Soggephase. Auch die meisten anderen Verfahrensstufen, wie Zusatz von Lösungen, Abkühlvorgänge, Umkristallisationen oder Trockenprozesse, nahmen wesentlich mehr Zeit in Anspruch als vergleichbare Stufen in heutigen Verfahren. Der außerordentlich große Flächenbedarf ist besonders bei der Salpeter- und Pottascheproduktion augenfällig, aber auch die Alaunwerke und die Salinen beanspruchten viel Platz inner- und außerhalb der Städte.

Bei der Betrachtung der Verfahrensfliessbilder wird eine bemerkenswert lineare Prozeßgestaltung deutlich. Verzweigungen und komplizierte Stoffströme waren in vorindustrieller Zeit nicht zu beherrschen. Die benötigten Stoffe wurden oft zu Beginn des Verfahrens zugesetzt. Die teilweise erstaunliche Wirksamkeit der Stofftrennprozesse wurde also nicht durch eine ausgeklügelte Verfahrensführung erreicht, sondern ist darauf zurückzuführen, daß sich eben nur solche Verfahren in der Praxis durchsetzen konnten, bei denen auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse oder anderer unbewußt genutzter physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten eine gute Stofftrennung gewährleistet ist.

Umweltbelastungen durch die untersuchten Verfahren resultierten vor allem aus dem extrem hohen Holzverbrauch für die Siede- und Glühprozesse. Dies führte zur Abholzung ausgedehnter Waldgebiete mit den entsprechenden ökologischen Folgen. Zeitgenössische Klagen beziehen sich darüber hinaus auf die starke Rauchbelästigung in der Nähe der Salinen oder auf Beeinträchtigungen der Natur durch die ausgedehnten Salpeterplantagen. Alaun- und Pottascheproduktion fand dagegen meist weitab von bewohnten Gegenden statt. Die geringe Menge der Abprodukte bei den betrachteten Verfahren verursachte kaum Probleme. Die Holzasche wurde weiter verwendet, die bei der Siedesalzproduktion in nennenswerten Mengen anfallende Mutterlauge, der Pfannenstein und der Dornstein aus den Gradierwerken dienten insbesondere seit dem 17. Jahrhundert als Düngemittel und zur Herstellung von Chemikalien.

Der Niedergang der untersuchten Verfahren resultierte im 19. Jahrhundert insbesondere aus der Bereitstellung ausreichender Mengen anorganischer Salze durch die Kaliindu-

strie (11) und aus der Entwicklung der chemischen Industrie, die ihren Ursprung in Deutschland auch in einigen Salinen hatte (4). Kaliumcarbonat, Alaun und Kalisalpeter konnten nun mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute aus leicht zugänglichen Rohstoffen hergestellt werden.

Überarbeitete Fassung eines Vortrages, gehalten auf der Tagung der Fachgruppe "Geschichte der Chemie" der GdCh am 19. März 1993 in Jena.

- (1) Hans-Henning Walter, "Die Alaunproduktion in Deutschland vom Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert", *Der Anschnitt*, 41 (1989), 2-18.
- (2) Georgius Agricola, "Vom Bergwerck XII Bücher", Basel 1557, Reprint Leipzig 1985, 467-471.
- (3) Derek Denton, "The Hunger for Salt", Berlin/Heidelberg/New York 1982.
- (4) Hans-Henning Walter, "Zur Entwicklung der Siedesalzgewinnung in Deutschland von 1500 bis 1900 unter besonderer Berücksichtigung chemisch-technologischer Probleme", Dissertation Bergakademie Freiberg 1985.
- (5) Hans-Heinz Emons, Hans-Henning Walter, "Alte Salinen in Mitteleuropa", Leipzig 1988.
- (6) Hans-Henning Walter, "Von Holzmangel, Gradierwerken und Solebädern", Schönebeck 1990.
- (7) Jean-Claude Hocquet, Jacqueline Hocquet, "The history of a food product: Salt in Europe. A bibliographic review", *Food and Foodways*, 1 (1987), 425-447.
- (8) C. W. Fiedler, "Gründliche Anweisung zur vortheilhaften Salpetererzeugung nach reinen chemischen Grundsätzen", Cassel 1786.
- (9) Lazarus Ercker, "Beschreibung Aller furnemisten Mineralischen Ertz unnd Bergwercks arten", Franckfurt am Mayn 1580, 5. Buch, 125-134.
- (10) Heinz Prinzler, "Pyrobolia - Von griechischem Feuer, Schießpulver und Salpeter", Leipzig 1981; Hans-Henning Walter, "Zur Kalisalpetergewinnung in

Deutschland bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts", Publikation in Vorbereitung.

- (11) Karl von Delhaes-Guenther, "Kali in Deutschland - Vorindustrien, Produktionstechniken und Marktprozesse der Deutschen Kaliwirtschaft im 19. Jahrhundert", Köln/Wien 1974.
- (12) Rolf Peter Sieferle, "Der unterirdische Wald", München 1982.
- (13) So ergab eine Untersuchung des Verfassers zur Ermittlung der Standorte der Glasproduktion eine Anzahl von fast 1 000 historischen Glashütten in den deutschen Territorien. Bei weiterer Untersuchung dieses Pottasche-Hauptverbrauchers sind interessante Resultate zu erwarten.

Tabelle 1. Vergleichende Übersicht der Produktionsverfahren

	Alaun	Kochsalz
<b>Ausgangsstoff</b>	Alaunschiefer	Quellsole
<b>Erzeugung des gewünschten Werkstoffes</b>	Rösten, Verwitterung; Bildung von $H^+$ und $SO_4^{2-}$ aus $FeS_2$ , $H_2O$ und $O_2$ ; Auslaugung von $Al^{3+}$ aus dem Tonmineralgitter durch $H^+$	in der Sole als $Na^+$ und $Cl^-$ enthalten
<b>Zwischenprodukt</b>	gerösteter und verwitterter Alaunschiefer	Sole
<b>Anreicherung des gewünschten Stoffes</b>	Auslaugen der Schiefer mit $H_2O$ ; Absetzen unlöslicher Beimengungen, Sieden bis zur Alaunsättigung	Abdunsten von $H_2O$ (Gradiieren) und Sieden bis zur $NaCl$ -Sättigung (Stören), dabei Absetzen unlöslicher Stoffe
<b>Kristallisationsmethode</b>	Abkühlungskristallisation, Umkristallisation an Impfkristallen	Verdampfungskristallisation (Soggen)
<b>Abprodukte</b>	ausgelaugte Schiefer, Mutterlauge	Mutterlauge, Pfannenstein, Dornstein
<b>Reinheit des Endprodukts</b>	sehr hoch	meist um 95 % $NaCl$ mit 4 % $H_2O$ und 1 % Fremdsalzen
	<b>Salpeter</b>	<b>Pottasche</b>
<b>Ausgangsstoff</b>	Substrate mit Alkalitionen und organischer Substanz	Holz
<b>Erzeugung des gewünschten Werkstoffes</b>	Bildung von $NO_3^-$ aus organischen N-Verbindungen durch bakterielle Nitrifikation; Zusatz von K- oder $NH_4$ -haltigen Stoffen (Seifensiederlauge, Holzasche, Urin)	Verbrennung, teilweise Umwandlung von Kaliumsalzen in $K_2CO_3$ durch $CO_2$ der Luft
<b>Zwischenprodukt</b>	Salpetererde	Holzasche
<b>Anreicherung des gewünschten Stoffes</b>	Auslaugen der Erde; Zusatz von Kalium (Holzaschenlauge); Filtration; Sieden bis zur $KNO_3$ -Sättigung	Auslaugen der Holzasche mit sehr wenig Wasser, Filtrieren
<b>Kristallisationsmethode</b>	Abkühlungskristallisation, Umkristallisation	Eindampfen bis zur Trockne
<b>Abprodukte</b>	ausgelaugte Erde, Mutterlauge	fast keine
<b>Reinheit des Endprodukts</b>	hoch bis sehr hoch	relativ gering; um 50 %, max. 75 % $K_2CO_3$