

Georg Schwedt

WILEY-VCH

Chemische Experimente in naturwissenschaftlich- technischen Museen

Farbige Feuer und feurige Farben



Georg Schwedt

**Chemische Experimente
in naturwissenschaftlich-technischen Museen**

Chemie macht Spaß!

G. Schwedt

Chemische Experimente in Schlössern, Klöstern und Museen

Aus Hexenküche und Zauberlabor

2002, ISBN 3-527-30669-2

G. Schwedt

Experimente mit Supermarktprodukten

Eine chemische Warenkunde

Zweite, aktualisierte und korrigierte Auflage

2003, ISBN 3-527-30988-8

G. Schwedt

Noch mehr Experimente mit Supermarktprodukten

Das Periodensystem als Wegweiser

2003, ISBN 3-527-30809-1

F. R. Kreißl, O. Krätz

Feuer und Flamme, Schall und Rauch

Schauexperimente und Chemiehistorisches

1999, ISBN 3-527-29818-5

H. W. Roesky, K. Möckel

Chemische Kabinettstücke

Spektakuläre Experimente und geistreiche Zitate

1996, ISBN 3-527-29426-0

Georg Schwedt

Chemische Experimente in naturwissenschaftlich-technischen Museen

Farbige Feuer und feurige Farben



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

Prof. Dr. G. Schwedt

Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Paul-Ernst-Str. 4
38678 Clausthal-Zellerfeld

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers.

Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Satz TypoDesign Hecker GmbH, Leimen

Druck Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach

Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH, Heppenheim

Umschlagsgestaltung Gunter Schulz, Fußgönheim

ISBN 3-527-30810-5

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XIII

1. Die Farben des Berges mit Feuer und Flamme 1

- Aus der Geschichte des Bergbaus im Rammelsberg* 1
- Erze aus dem Rammelsberg – zur Geologie und Mineralogie* 3
- Über die Gewinnung der Vitriole* 5
- Silber aus dem Rammelsberg* 7
- Exp 1 Versuchsreihe zur Chemie des Silbers 7
- Die Farben des Berges – Pigmente* 8
- Exp 2 Versuchsreihe zu den Farben der Kupferverbindungen
– ausgehend vom Kupfervitriol 10
- Exp 3 Zementierung von Kupfer mit Eisen 11
- Exp 4 Versuchsreihe zu den Farben der Eisenverbindungen
– vom Eisenvitriol ausgehend 13
- Exp 5 Umwandlung von Bleiweiß in Mennige 14
- Exp 6 Versuchsreihe zur Bildung von »Metallbäumen« 15
- Exp 7 Versuchsreihe zu silicatischen Metallvegetationen 17
... mit Feuer und Flamme 21
- Exp 8 Schwarzpulver – historisch 24
- Aus der Geschichte des Schwarzpulvers* 24
- Farbige Feuer* 26
- Exp 9 Flammenfärbungen 29
- Exp 10 Versuchsreihe farbige Flammen 30
- Literatur 31

2. Vom Erdöl zum Arzneimittel – Experimente zur Erdölchemie 33

- Einleitung* 33
- Exp 1 Brechung einer Öl-in-Wasser-Emulsion
im Modellversuch 36
- Exp 2 Tenside oder Seifen? 37
- Historisches zum Erdöl* 38

Erdöl als Licht- und Energiequelle – aus der Wirtschaftsgeschichte 39
 Exp 3 Untersuchung der Brennbarkeit von Erdöl und seinen Produkten 40
 Exp 4 Rußen bei der Verbrennung von Benzin – Vergleich zum Spiritus 41
Erdölprodukte – Petrolchemie 43
 Exp 5 Alkohole – Umsetzung mit Kaliumpermanganat 46
Phenol – aus der Oxidation von Toluol 47
 Exp 6 Sublimation und Basisreaktion des Phenols mit Eisen 48
 Exp 7 Synthese eines Farbstoffes 48
 Exp 8 Synthese eines Kunststoffes – von Polyurethan 50
Pharmazeutische Produkte 52
 Exp 9 »Schwarze Salbe« Ichtholan mit dem Wirkstoff Ammoniumbituminosulfonat 53
 Exp 10 Salicylsäure, Resorcin und auch Vanillin – aromatische Verwandte des Phenols 54
 Exp 11 Salicylsäure in der Aspirin-Tablette 55
 Literatur 56

3. Chemische Experimente rund um das Salz 57

»Salz« im Deutschen Wörterbuch der Brüder Grimm 57
Die Salzgewinnung bei Agricola 59
Aus der Geschichte der Lüneburger Salzgewinnung 63
Kochsalz = Natriumchlorid 67
 Exp 1 Nachweis von Chlorid mit Silbernitrat 67
 Exp 2 Flammenfärbung durch Natriumchlorid 68
Bittersalz 68
 Exp 3 Nachweis von Magnesium mit Titangelb 69
Glaubersalz 69
 Exp 4 Nachweis von Sulfat 70
Iodsatz 71
 Exp 5 Iodat-Nachweis in iodiertem Speisesalz 71
 Exp 6 Fluoridnachweis 72
Diätsalze 72
 Exp 7 Nachweis von Kalium 73
 Exp 8 Nachweis von Silikat 73
 Exp 9 Nachweis von Phosphaten 74
Badesalze 74

Exp 10	Nachweis der Brom-Salze in »Original Totes Meer Bade-Salz«	75
Exp 11	Synthetische Badesalze – neutral oder basisch	76
Exp 12	Badesalz-Ingredientien – Reaktion mit Kaliumper- manganat	76
Literatur		77

4. Analysen mit einem historischen chemischen Probierkabinett 79

	<i>Aus der Geschichte des Museums</i>	79
	<i>Der Arzneischatz – die »Materia medica«</i>	80
	<i>Die Vorratshaltung der Apotheke</i>	81
	<i>Das Apothekenlabor – von der Alchemie zur pharmazeutischen Chemie</i>	81
	<i>Das Apothekenlabor der Neuzeit</i>	83
	<i>Göttlings chemisches Probierkabinett</i>	84
4.1	»Die Aechtheit pharmaceutisch-chemischer Zubereitungen bey Visitation der Apotheken zu entdecken«	87
	<i>Sedativsalz = Borsäure</i>	87
Exp 1	Borsäure	87
	<i>Weinsteinsalz = Kaliumcarbonat</i>	87
Exp 2	Kaliumcarbonat	88
	<i>Trockenes flüchtiges Laugensalz = Ammoniumcarbonat</i>	89
Exp 3	Ammoniumcarbonat	89
	<i>Hirschhornsalz</i>	90
Exp 4	Hirschhornsalz	90
	<i>Salmiak = Ammoniumchlorid</i>	90
Exp 5	Ammoniumchlorid	91
	<i>Glaubersalz</i>	91
Exp 6	Natriumsulfat – Glaubers Wundersalz	92
	<i>Blättererde = Kaliumacetat</i>	93
Exp 7	Kaliumacetat	93
	<i>Bittersalz = Magnesiumsulfat</i>	93
Exp 8	Magnesiumsulfat	95
4.2	Mineralwasseranalytik und künstliche Mineralwässer	95
	<i>Geschichtliches</i>	95
	<i>Darstellung</i>	101
	<i>Selters</i>	101
	<i>Mineral- und Tafelwasser-Verordnung</i>	101
Exp 9	Zur Enteisung von Mineralwässern	103

- Exp 10 Hohe Calciumgehalte im Mineralwasser – ohne freie Kohlensäure 104
- Exp 11 Das Verhalten von Mangan(II)-Ionen im Mineralwasser 105
- Literatur 106

5. Alltagschemie und Tintenchemie 107

- 5.1 Alltagschemie – Säuren und Laugen 108
 - Historisches* 108
 - Produktbeispiele aus dem Supermarkt* 112
 - Exp 1 Sauer – neutral – basisch: Rotkohlsaft als Indikator 116
 - Exp 2 Andere Säure-Base-Indikatoren und ihre Geschichte 117
 - Historischer Exkurs* 118
 - Exp 3 Metalle lösen sich in Säuren 119
 - Exp 4 Aluminium löst sich auch in Laugen 119
 - Exp 5 Der spezifische Säurerest in Salzen – Nachweisreaktionen (Carbonat, Sulfat, Chlorid und Phosphat) 120
 - Exp 6 Flüchtige Säuren 121
 - Exp 7 Die anorganische Säure aus Kohlenstoff 121
 - Exp 8 Fruchtsäuren entdecken 122
 - Exp 9 Ungesättigte organische Säuren 122
 - Exp 10 Säuren als Kalklöser – und der Saure Regen 123
 - Exp 11 Die schweflige Säure im Haushaltsessig 124
 - Exp 12 Reaktionen der Salicylsäure mit einem Eisen(III)salz 124
 - Exp 13 Brausepulver – selbst hergestellt 125
- 5.2 Tintenchemie 125
 - Exp 1 Schwarze Tinte 127
 - Exp 2 Rote Fuchsinintinte 130
 - Exp 3 Carmintinte 132
 - Exp 4 Orangefarbene Tinte 133
 - Exp 5 Violette Tinte 134
 - Blaue Tinten* 135
 - Exp 6 Indigocarmin-Tinte 136
 - Exp 7 Grüne Tinte 136
 - Exp 8 Zur Stabilität der Tinten – Fleckenentfernung für die Praxis 137

<i>Tintenfarbstoffen analytisch auf der Spur</i>	138
Exp 9 Trennungen der Farbstoffe aus Faserschreibern auf Papier – 1. Variante	138
Exp 10 Trennungen der Farbstoffe aus Faserschreibern auf Papier – 2. Variante	139
Exp 11 Trennung der Farbstoffe aus Faserschreibern – 3. Variante	139
Exp 12 Dünnschicht-Chromatographie an Aluminiumoxid	140
Literatur	141

6. Vom Getreide zum Brot – Experimente um Backmittel und Zutaten 143

<i>Museum der Brotkultur Ulm</i>	143
<i>Aus der Geschichte des Brotbackens</i>	145
<i>Aus dem »Brockhaus« von 1837</i>	146
<i>Brot – Definition im Brockhaus (seit 1796) Ausgabe 2001</i> – zum Vergleich	147
<i>Das Brotsortiment heute</i>	147
<i>Die Vorgänge beim Brotbacken</i>	148
Exp 1 Hefe und Gärung	149
Exp 2 Teigauftrieb	150
Exp 3 Mehlsorten	150
Exp 4 Backoblaten	152
Exp 5 Stärkeabbauprodukte – Beispiel Maltodextrine	153
Exp 6 Stärkeverkleisterung	154
Exp 7 Mineralstoffe im Mehl	155
Exp 8 Kleber-Nachweis	156
Exp 9 Backpulver – von Liebig bis heute	157
<i>Historischer Exkurs</i>	158
Literatur	163

7. Bausteine des Lebens – Experimente mit Kalk und Naturfarbstoffen 165

<i>Aus der Geschichte des Museums</i>	165
<i>Fuhlrott – der Entdecker des Neanderthalers</i>	166
7.1 Kalk als Baustein des Lebens	166
Exp 1 Goethes Experiment mit Kalk und Schwefelsäure im Roman »Die Wahlverwandschaften«	173
Exp 2 Die verschiedenen Formen des Kalks: Eierschale, Muschel, Perlmutter, Kreide, Marmor – Verhalten in Essigsäure	174

- Exkurs: Biomineralisation* 175
- Exp 3 Gips und Schulkreide – Verhalten im Zitronensäurebad (Entkalker) 175
- Exp 4 Betrachtungen unter dem Mikroskop:
Kristallformen 177
- Exp 5 Calcium im Mineralwasser (Ausfällung mit Soda) 178
- Exp 6 Auflösung von Calciumcarbonat in Kohlensäure (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) – mit und ohne Indikator 178
- Exp 7 Gebrannter Kalk (Vergleich mit Kalk) 179
- Historischer Exkurs: Kalkbrennen bei den Römern und heute* 180
- Exp 8 Kalkwasser 183
- Exp 9 Kalkstein und »Kalklöser« – ein Alltagsproblem 184
- Exp 10 Mörtel – Baustoff, Vorgang des Abbindens 184
- Exp 11 Kalk als Düngemittel 186
- Exp 12 Kalkseifen 186
- Exp 13 Kalkfarben 187
- 7.2 Naturfarbstoffe im chemischen Experiment
(für Lippenstift und Gummibärchen) 188
- Exp 1 Anthocyane im Rotkohlsaft – das vegetabilische Chamäleon 188
- Exp 2 Betenrot in Gummibärchen 190
- Exp 3 Chlorophylle und Xanthophylle im Blattgrün 191
- Exp 4 Safran oder Curcuma? Nachweis einer Verfälschung 191
- Exp 5 Die Geschichte vom Lackmus 192
- Exp 6 Carotinoide – nicht nur im Karottensaft (Beispiel: Paprika) 196
- Exp 7 Blauholz und seine Färbestoffe 197
- Exp 8 Alizarin und Alaun zum Färben 199
- Exp 9 Indigo – eine schnelle Synthese aus seiner pflanzlichen Vorstufe 200
- Historisches* 201
- Exp 10 Vom Indigo zum Indigocarmin 203
- Exp 11 Purpur aus Schnecken – oder Murexid 204
- Exp 12 Anthra- und Naphthochinone – im Rhabarber und im Senneblätterttee 206
- Exp 13 Morin – der Farbstoff des Gelbholzes 207
- Exp 14 Gallotannine und ihre Reaktion mit Eisensalzen 207
- Exp 15 Carmin – der Farbstoff der Cochenille-Schildlaus 209

Exp 16 Hennafarbstoffe 210
Literatur 211

Register 213

Vorwort

Seit mehr als 200 Jahren bilden Experimentierbücher den Schlüssel zur Beschäftigung mit den sich rasch entwickelnden Naturwissenschaften – sie tragen auch zur Popularisierung der Chemie bei.

In einer Ausstellung im Deutschen Museum München wurden 2002/2003 unter dem Titel »Zur Belustigung und Belehrung« Experimentierbücher aus zwei Jahrhunderten« 56 ausgewählte Werke gezeigt. (Katalog Helmut Hilz und Georg Schwedt, GNT-Verlag/Deutsches Museum, Berlin/München/Diepholz 2002)

Als Einleitung haben wir unter der Überschrift »Experimentierbücher – Schlüssel zur Popularisierung der Naturwissenschaften« u.a. geschrieben:

»Das Popularisieren einer Wissenschaft wurde von dem Philosophen Friedrich Nietzsche (1844–1900) als das ›berüchtigte Zuschneiden des Rocks der Wissenschaft auf den Leib des gemischten Publikums‹ (1874) verspottet. Der Baseler Kunsthistoriker Jacob Burckhardt (1818–1897) hatte dagegen wenige Jahre zuvor in einem Kolleg ein anderes Verständnis der Vermittlung von Wissenschaft zum Ausdruck gebracht: ›In den Wissenschaften kann man nur noch in einem begrenzten Bereich Meister sein, nämlich als Spezialist ... Soll man aber nicht die Fähigkeit der allgemeinen Übersicht, ja der Würdigung

derselben einbüßen, so sei man noch an möglichst vielen anderen Stellen Dilettant.«

Die Kernaussage hat heute – über hundert Jahre nach dem Kolleg Burckhardts – mehr denn je ihre Richtigkeit. Der Dialog zwischen Wissenschaft und Gesellschaft wird inzwischen von allen Wissenschaftsorganisationen unter der Federführung des Stifterverbandes für die Deutsche Wissenschaft gefordert und gefördert.«

Bereits 1779 erschien im Verlag des Friedrich Nicolai (1733–1811) das Werk *Johann Martius Unterricht in der natürlichen Magie, oder zu allerhand belustigenden und nützlichen Kunststücken*. Nicolai gilt als ein Vermittler im gelehrten und literarischen Leben der Spätaufklärung und war einer der führenden Persönlichkeiten des deutschen Buchhandels. 1783 bis 1787 gab Johann Samuel Halle (1727–1810), Professor für Geschichte in der Kadettenanstalt Friedrich des Großen, seine vierbändige *Magie, oder, die Zauberkräfte der Natur, so auf den Nutzen und die Belustigung angewandt worden* heraus. Wichtigste Ziele waren ihm die »Befriedigung der Wissbegierde« und die »vernünftige Belustigung« sowie die Tatsache, dass der Autor die Versuche erprobt, neueste Versuche berücksichtigt und trotz aller Wissenschaftlichkeit das »Wunderbare« nicht aus den Augen verloren hat. Wir würden heute formulieren, dass es

ihm auf die Phänomene im Zusammenhang mit der praktischen Anwendung ankam.

Der erfolgreichste Experimentierbuchautor auf dem Gebiet der Chemie war in den 1930er Jahren wie auch in der frühen Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg der württembergische Chemielehrer Hermann Römpp (1901–1964). Sein Name ist bis heute mit dem führenden Chemie-Lexikon, dem Römpp, verbunden. Mit seinen Bestsellern *Chemie des Alltags* (1936), *Chemische Experimente die gelingen* (1939) und *Organische Chemie im Probierglas* (1940) erreichte er ein breites Publikum. Die von ihm beschriebenen Experimente waren jedoch häufig nicht ungefährlich.

Mit Beginn der 1970er Jahre verschwanden diese Bücher, auch aufgrund der einsetzenden Umweltschutzbewegung, vom Markt. Die Folge war aber auch ein gegenüber früheren Generationen verringertes Verständnis für die Grundlagen (und auch für die Wurzeln) der Chemie. Dafür entwickelte sich ein umfangreiches Sortiment an Taschenbüchern, in denen die negativen Auswirkungen chemischer Stoffe im Alltag dargestellt wurden.

Im letzten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts entstand eine neue Art von Experimentierbüchern, in denen auf spielerische Weise einfache Experimente (auch mit Show-Effekten) vermittelt werden. Die Experimentierbücher unserer Zeit sollten zweierlei Ziele verfolgen, die sich auf angenehme Weise miteinander verbinden lassen: die Experimente sollen unterhaltend und belehrend zugleich sein – und sie sollen möglichst ungefährlich sein, was die meisten Versuche in den Experimentierbüchern bis in die Zeit von Hermann Römpp nicht waren. Es gilt aber auch heute

noch die Aussage eines adeligen Alchemisten, des Grafen Wolfgang II. von Hohenlohe in Schloss Weikersheim um 1600: sie sollen Lust machen zu eigenen chemischen Experimenten (nach: Helmut Hilz und Georg Schwedt – s.o. – aus dem Text des Ausstellungskataloges).

Im Jahre 2000 zeichnete der »Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft« mein Projekt *Chemische Experimente mit Supermarktprodukten* im Rahmen seines 1999 ausgeschriebenen Förderprogramms PUSH (public understanding of science and humanities) mit einem Preis aus: Daraus entwickelte ich das *Clausthaler SuperLab* als Schülermitmachlabor im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal und das Buch *Experimente mit Supermarktprodukten. Eine chemische Warenkunde* (2001). 2003 erschien eine 2. Auflage und ein weiteres Buch zum Thema mit dem Titel *Noch mehr Experimente mit Supermarktprodukten. Das Periodensystem als Wegweiser*. Ausgewählte Experimente mit Supermarktprodukten wurden auch in dem im *Jahr der Chemie 2003* durch Deutschland tournden »Chemie-Truck« durchgeführt.

2002 erhielt mein Projekt *Chemische Experimente in Schlössern, Klöstern und Museen* ebenfalls einen Preis des Stifterverbandes. Insgesamt konnte ich 50 Experimentalvorträge an 30 Orten in den Bundesländern Brandenburg, Berlin, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Hessen und vor allem Baden-Württemberg (Schwerpunkt des Förderpreises) mit zusätzlicher Förderung durch die »Stiftung Niedersachsen« und den »Fonds der Chemischen Industrie« durchführen. Es entstand das gleichnamige Buch mit dem Untertitel *Aus Hexenküche und Zauberküche*.

Im Jahre 2003 erhielt ich eine finanzielle Förderung durch die »Robert Bosch Stiftung« in Stuttgart, durch die für sieben ausgewählte naturwissenschaftlich-technische Museen ihren Themenschwerpunkten entsprechende Experimentalprogramme entwickelt und erprobt werden konnten. Sie können ab 2004 von Museumspädagogen der jeweiligen Museen im Rahmen eigener Mitmachlabore, von Sonderführungen oder Sonderveranstaltungen angeboten werden. Die Museen werden in diesem Buch zusammen mit den Experimentalprogrammen ausführlich vorgestellt.

Alle Experimente in diesem Buch sind auf einfache Weise durchführbar. Alltagsprodukte werden vor allem in den Kap. 3, 5.1, 6 und 7.1 verwendet. Experimente mit farbigen Flammen sind in Kap. 1, mit feurigen Farben in Kap. 5.2 (Tintenchemie) und 7.2 (Naturfarbstoffe) zu finden.

Alle Projekte und Bücher verfolgen das Ziel, die Chemie als wesentlichen Teil unseres Alltags (»Supermarktprodukte«), unserer Kulturgeschichte (»... in Schlössern und Klöstern«) sowie der Technik- und Wissenschaftsgeschichte (»Museen«) zu vermitteln.

im Mai 2003

Georg Schwedt

1. Die Farben des Berges mit Feuer und Flamme

Weltkulturerbe Rammelsberg

Museum und Besucherbergwerk,
Bergtal 19, D-38640 Goslar
Tel.: 05321/750-0, www.rammelsberg.de,
E-Mail: info@rammelsberg.de



Übertage:

Kulturhistorische Dauerausstellung im ehemaligen *Magazingebäude* und *Grubenbahnhof*, Rammelsberger Erdgeschichte (Geologie und Mineralogie) im Gebäude der *Erzaufbereitung*, wechselnde Ausstellungen zur Industriekultur in der *Kraftzentrale*, Museumsveranstaltungen in *Schlosserei* und *Schmiede*.

Untertage (Temperatur im Berg ca. + 12 °C):

Der im 12. Jahrhundert aufgefahrene *Rathstiefste Stollen* (»Abenteuer Mittelalter«) mit farbenprächtigen Mineralen (Vitriole), der *Roeder-Stollen* (200 Jahre alt mit gewaltigen

Wasserrädern), Einfahrt mit der *Grubenbahn* (Maschinen der Bergbautechnik), per *Seilfahrt* von unter Tage bis zum höchsten Punkt der Aufbereitungsanlage, Sonderprogramme und thematische Führungen.

Aus der Geschichte des Bergbaus im Rammelsberg

1992 wurde das Erzbergwerk Rammelsberg zusammen mit der Altstadt von Goslar in die Liste des Weltkulturerbes der UNESCO aufgenommen. Neueste Analysen verschiedener Metallfunde aus dem Gräberfeld Müllingen bei Hannover lassen anhand des charakteristischen Blei-Isotopen-Verhältnisses vermuten, dass Rammelsberger Erze schon um 1000 v. Chr. abgebaut und in der vorrömischen Eisenzeit zu bronzenen Schmuckscheiben bzw. Armringen verarbeitet wurden. Archäologische Forschungen haben gezeigt, dass Erze aus dem Rammelsberg im 4. Jahrhundert n. Chr., zum Ende der römischen Kaiserzeit, an einen Ort des westlichen Harzrandes, nach Düna bei Osterode, gelangt sind. Es handelte sich um silberhaltige Bleierze. Erste schriftliche Quellen über den Rammelsberger Bergbau stammen aus dem 10. Jahrhundert: Die Chroniken des Widukind von Corvey (um 925 bis nach 973) und des Thietmar von Merseburg (975–1018) berichten über den Fund von Silberadern (*venas argenti*) im Sachsenland zur Zeit Otto des

»Ungeflört ertönt der Berge
 »Irrt Zauberwort: Glück auf!«



Abb. 1 Der Bergmann unter Tage – mit dem Gruß *Glückauf* (aus: Friedrich Schödler, *Das Buch der Natur*, 1846)

Großen (912–973). Im nördlichen Europa waren so genannte Sachsen- oder Otto-Adelheid-Pfennige als Silbermünzen im 10. Jahrhundert weit verbreitet.

Der Sage nach wurde das Erzvorkommen am Rammelsberg, das sogenannte Alte Lager, durch einen Ritter mit dem Namen Ramm im 10. Jahrhundert aufgefunden. Dieser hatte sein Pferd beim Rasten im Wald an einen Baum gebunden, der sich auf einem sogenannten »Ausbiss des Lagers« befand. Das ungeduldige Pferd soll eine Erzstufe freigescharrt haben, die der Ritter Ramm seinem Kaiser Otto übergab. Dieser beauftragte Bergleute mit einer näheren Erkundung. Das Erzlager soll dann zu Ehren des Entdeckers Rammelsberg genannt worden sein.

Bis 1235 waren Bergbau und Metallgewinnung am Rammelsberg königliches Vorrecht. Zunächst konnte man die Erze oberirdisch gewinnen. Bergherren, welche die Be-

rechtigung zum Abbau vom König gegen Abgabe des Zehnten erhielten, brachten den Bergbau zusammen mit den Hüttenherren zu hoher Blüte. Infolge eines Streites zwischen Herzog Heinrich dem Löwen (von Braunschweig) und Kaiser Friedrich I. Barbarossa wurden 1180 die Hütten zerstört. 1235 erhielten die welfischen Herzöge die Berghoheit vom Kaiser Friedrich II., veräußerten sie aber schon bald an die Goslarer Bergherrenfamilien. Im 13. und 14. Jahrhundert führte die gewonnene Macht der Stadt zu einem Erwerb der Rechte und zu einem Ausbau. Um 1360 verzeichnet die Geschichte einen Niedergang und eine Krise in der Kupfergewinnung. Mehr als 100 Jahre ruhte der Bergbau im Rammelsberg, nach 1400 erfolgte eine Wiederbelebung, der eine Blütephase von 1470 bis 1525 folgte. Konflikte zwischen der Stadt Goslar und dem Welfenherzog Heinrich dem Jüngeren (regierte 1514–1568)

fürten zu einer Übernahme des Bergbaus durch den Fürsten im Jahr 1552. Damit kam das Bergwerk unter die Verwaltung des landesfürstlichen Bergamtes (bis 1635). Mit der Aufteilung des Herzogtums nach dem Tod des Herzogs Friedrich Ulrich der Linie Braunschweig-Wolfenbüttel 1634 entstand die Kommunionverwaltung, eine gemeinschaftliche Verwaltung durch die Linien Wolfenbüttel und Celle-Calenberg (später Hannover) bis 1763. Bis 1810 entwickelte sich ein frühindustrieller Betrieb – 1775 wurde die Bergakademie und heutige Technische Universität Clausthal gegründet. Der Übergang in das Industriezeitalter war durch die Reformen vom Oberbergmeister Johann Christoph Roeder (s. auch weiter unten; nach dem ein Stollen benannt wurde) bestimmt. Neueste Techniken wie die Förderung mit Drahtseilen (ab 1838) und der Einsatz von Förderwagen auf Eisenbahnschienen (1836) wurden eingesetzt. 1859 wurde das Neue Lager entdeckt – ein mächtiges Erzvorkommen mit reichen Blei- und Kupfererzen. 1874 kam der Rammelsberg als Staatsbetrieb unter preußische Herrschaft. Als moderner Industriebetrieb existierte das Erzbergwerk Rammelsberg trotz der 1958 beginnenden Krise bis 1988. Am 30. Juni 1988 wurde der Erzabbau im Rammelsberg von der Preussag AG Metall eingestellt.

Erze aus dem Rammelsberg – zur Geologie und Mineralogie

Das an Metallerzen reiche Lager des Erzbergwerks Rammelsberg befindet sich in einer Mitteldevon-Schicht (Mitteldevon: Erdzeitalter vor 350 Millionen Jahren), im mit etwa 40° nach Südosten einfallenden sogenannten Wissenbacher Schiefer. Hier befanden sich

etwa 27 Millionen Tonnen Roherz. Der Rammelsberg war eine der größten Kieslagerstätten der Welt, d.h. eine Lagerstätte sulfidischer Erze. Der durchschnittliche Metallgehalt der beiden genannten Lager wird mit 7 % Blei, 18 % Zink, 12 % Eisen, 1 % Kupfer sowie je Tonne Fördergut 120 g Silber und 1 g Gold angegeben. Außerdem enthalten die Erze geringe Mengen an Antimon, Arsen, Cadmium, Kobalt, Bismut, Zinn, Quecksilber, Nickel, Indium und Thallium. 20 % des Erzes bestehen aus Schwerspat (Bariumsulfat).

Das häufigste Mineral im Rammelsberg ist Markasit FeS_2 . Es bildet sich bei Temperaturen zwischen 225 und 250 °C, bei höheren Temperaturen wandelt es sich in Pyrit um. Auch Kupferkies CuFeS_2 bildete sich bei diesen relativ niedrigen Temperaturen, welche die Feinkörnigkeit des Rammelsberger Bleiglanzes PbS zur Folge haben. Der Gehalt an den sogenannten Buntmetallen Kupfer, Blei und Zink betrug mehr als 8 Millionen Tonnen. Der Erzabbau begann an der Erdoberfläche des Alten Lagers, am sogenannten Ausbiss, im Tagebau: »Zum einen waren in dem Bereich die erzhaltigen Gesteine durch die Verwitterungseinflüsse aufgelockert und leicht abbaubar. Zum anderen hatte sich dort eine so genannte *Reicherzone* gebildet. Das war folgendermaßen geschehen: Durch die Aufnahme von Luftsauerstoff wandelten sich die Sulfide unedlerer Metalle zwischen der Erdoberfläche und dem Grundwasserspiegel in wasserlösliche Sulfate um und wurden forttransportiert. Ihre Anteile an Silber und Kupfer schlugen sich dabei als gediegene Metalle nieder. Die Sulfide dieser edleren Metalle blieben erhalten. Dadurch stiegen die Gehalte an Kupfer und Silber.« (Doris Kla-



Abb. 2 Anlagen des Erzbergwerkes Rammelsberg /Goslar um 1910 übertage (aus: Die Gartenlaube, Nr. 17 (1910), S. 367)

ßen-Geers in: »Der Rammelsberg«, Band 2, 2001)

Die Hauptminerale des Rammelsberges sind neben Pyrit und Kupferkies Bleiglanz, Schwerspat, Zinkblende ZnS und Kalkspat $CaCO_3$, als Gangart. Durch stoffliche Umsetzungen sind als weitere Minerale Vitriole und Kupferrauch entstanden.

»Sie entstanden infolge des Feuerzusetzens, ein Verfahren, das schon im vorgeschichtlichen Bergbau angewandt wurde. Dazu wurden große Holzfeuer vor den Erzwänden entfacht, um diese durch Hitzeeinwirkung mür-

be zu machen und zum Abplatzen zu bringen. Neben den abgeplatzen Erzbrocken blieben Asche, Holzkohlestaub und sulfidhaltige kleinere Erzpartikel zurück. Viele kleine Erzpartikel haben insgesamt eine größere Oberfläche als eine entsprechende Menge Erz in großen Stücken und bieten damit auch chemischen Einflüssen eine entsprechend größere Angriffsfläche.« (D. Klaßen-Geers)

Das feuchtwarme Klima in den Gruben untertage begünstigte die Bildung schwefelsaurer Lösungen aus den Sulfiden von Eisen,

Kupfer, Zink und Mangan. Hierbei wirkten auch Mikroorganismen der Gruppe *Thiobacillus ferrooxidans* mit, die im Rahmen der Erzaufbereitung zur natürlichen Laugung Verwendung finden. Die gesättigten Lösungen der Sulfate sickerten durch Risse und Klüfte in Orte alter bergbaulicher Tätigkeit ein, kristallisierten unter Luftzutritt aus und bildeten an den Stollenwänden große Flächen an Vitriolen. 1563 bis 1568 wirkte der in Annaberg in Sachsen um 1530 geborene Lazarus Ercker (gest. 1594 in Prag) als Münzmeister in Goslar und beschrieb die Rammelsberger Vitriole 1565 in seiner Schrift »Vom Rammelsberg«. Urkundlich erwähnt wurden sie bereits 1353.

Im Rathstiefsten Stollen können heute die bunt schimmernden, prachtvollen Vitriolbildungen im Rahmen einer Führung bewundert werden. Die Stollenwände sind mit weißem Zinkvitriol, Goslarit genannt, mit dem grünen Eisen(II)vitriol Melanterit, dem blauen, manchmal türkisfarbenen schimmernden Kupfervitriol, dem Chalkanthit, und braunen Krusten aus Eisen-Mangan-Hydroxiden bedeckt. Beim Feuersetzen wurden die wasserhaltigen Vitriole (allgemeine Formel $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entwässert. Es bildeten sich harte Krusten von so genanntem *Kupferrauch* (auch *Atramentstein* genannt). Wird fein zerkleinerter Kupferrauch in Wasser gelöst und eingeeengt, so kristallisiert ein grünes Mischvitriol, ein kupfer- und zinkhaltiges Eisenvitriol aus. Zementkupfer wurde schon im 17. Jahrhundert aus Grubenwässern mit Kupfersulfat durch Einbringen von Eisenschrott gewonnen. Von 1901 bis 1930 wurden auf diese Weise etwa 400 Tonnen Kupfer gewonnen.

Die Kupfer-Gewinnung wurde Mitte der 1950er Jahre aufgegeben.

Über die Gewinnung der Vitriole

Im Brockhaus (»Bilder-Conversations-Lexikon für das deutsche Volk. Ein Handbuch zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse und zur Unterhaltung«) von 1841 ist über Vitriole zu lesen:

Man gibt diesen Namen den schwefelsauren Salzen mit metallischen Basen oder in andern Worten, den Verbindungen der Vitriol- oder Schwefelsäure mit verschiedenen Metalloxyden, nach denen sie auch sowie nach der Farbe näher bezeichnet werden. Die Benennung Vitriol soll von der Ähnlichkeit mit dem Glase, lat. vitrum, hergenommen sein. Ihre Benutzung finden diese Salze in den Färbereien und chemischen Fabriken, bei der Firnisbereitung, in Apotheken u.s.w., und als Handelswaare kommen vorzüglich in Betracht: der Eisenvitriol, grüner Vitriol, grünes Kupferwasser, ein schön grünes Salz mit glasglänzendem Bruche und säuerlichem zusammenziehenden Geschmacke. Der Luft ausgesetzt, überzieht er sich durch Aufnahme von Sauerstoff allmählig mit einem gelben Staube, welcher aus schwefelsaurem Eisenoxyd besteht. Bereitet wird der Eisenvitriol aus Schwefel und Eisenkiesen (Erzen), welche geröstet, dann in Haufen der Luft ausgesetzt werden, aus der sie Sauerstoff aufnehmen, der mit dem Schwefel Schwefelsäure, mit dem Eisen Eisenoxydul bildet, welche sich beide zu Vitriol vereinigen. Dieser wird durch Wasser ausgezogen (ausgelaugt), die erhaltene Lauge geklärt und zuletzt eingesotten, bis sie krystallisirt. In Pfannen einer starken Hitze ausgesetzt, zergeht der Eisenvitriol und die Destillation der erhaltenen Flüssigkeit gibt gemeine Schwefel- oder Vitriolsäure; (...)



Abb. 3 Ritter Ramm entdeckt das von seinem Pferd aufgescharrte Erz (Federzeichnung von A. Busch 1915 – aus: R. Roseneck (Hrsg.), *Der Rammelsberg*, Goslar 2001)

Der Chemnitzer Stadtarzt und Bürgermeister Georg Agricola (1494–1555) verfasste die erste systematische Abhandlung über den Bergbau und die Hüttenkunde – mit dem Titel: *De re metallica libri XII*, erschienen 1556 in lateinischer Sprache, ein Jahr später auch in Frühneuhochdeutsch. Im *Libri* (Kapitel) 12 berichtete er auch über die Vitriolgewinnung:

»Vitriol kann nach vier Verfahren gewonnen werden; nach zwei Verfahren aus Vitriolwasser, nach einem aus Lösungen, die grauen, schwarzen oder roten Vitriol enthalten, und schließlich nach einem Verfahren aus vitriolhaltigen Erden, Steinen oder gemischten Mineralien. Vitriolwasser wird in Behältern gesammelt; und wenn es von da nicht abgeleitet werden kann, so schöpfen es die Arbeiter mit Eimern heraus und gießen es in warmen Gegenden und im Sommer auf Plätze, die unter freiem Himmel etwas vertieft angelegt sind, oder man bringt das Vitriolwasser

mit Hebezeugen aus den Schächten heraus und leitet es durch Rinnen in die Gruben, in denen es durch die Sonnenwärme verdichtet wird.

In kalten Gegenden und im Winter wird Vitriolwasser und süßes Wasser zu gleichen Teilen zuerst in viereckigen Bleipfannen eingekocht und dann nach dem Abkühlen in Kufen oder Tröge gefüllt, die Plinius hölzerne Fischbehälter nennt, an denen oben eine Art Rost oder Gitterwerk befestigt ist. Von ihm hängen Schnüre herab, die durch kleine Steine gespannt werden; an den Schnüren setzt sich die eingedunstete Flüssigkeit an und verdichtet sich zu durchsichtigen Vitriolwürfeln und Beeren, die sich in Form von Trauben ansetzen.«

H. Spier berichtet auch über die »Vitriolgewinnung aus Kupferrauch« (in: *Der historische Rammelsberg*, Wieda 1988). In der Stadt Goslar wurde aus dem in Holztonnen geförderten Gruben-Kupferrauch (entstan-