

# Miszelle

## Die Probierkunst

### Probierer und Schmelzer als montanistische Experten in den Harzer Schmelzhütten des 17. Jahrhunderts

VON HANS-JOACHIM KRASCHEWSKI

#### Überblick

Welche Qualifikationen und Erfahrungen wiesen Probierer und Schmelzer auf, um eine effektivere Verhüttung unterschiedlicher Erzsorten zu realisieren? Mangels moderner physikalisch-chemischer Messgeräte und Methoden musste eine Fülle von Verfahrensweisen eingesetzt werden, die heute auch den Fachleuten der Hüttentechnik nicht mehr ohne Weiteres geläufig sind. Eine deutliche Beschleunigung dieses langfristigen Prozesses ergab sich aber – wie im Folgenden deutlich gemacht werden soll –, durch die erweiterten empirischen Kenntnisse chemischer Zusammenhänge als metallurgischer Teil des Verfahrens.<sup>1</sup> Denn für den Vorgang des Probierens selbst waren außer Erfahrungen in der Wägetechnik vor allem Kenntnisse der Metallurgie bedeutsam.

Der arbeits- und produktionstechnische Alltag der Probierer und Schmelzer ist ein Gegenstand, der im montanhistorischen Schrifttum nur selten aufgegriffen wird. Die hier vorgelegte Untersuchung dieser Vorgänge basiert auf Archivmaterial, dementsprechend ist sie in Form und vielfach auch in einer Diktion dargelegt, die einerseits nur unzureichend in die Gegenwartssprache zu übertragen ist, andererseits eine Vielzahl an Detailinformationen über die Denk- und Vorgehensweisen und die Stellung und Wissensbasis der technischen Experten im Hüttenwesen der Frühen Neuzeit vermittelt.

#### 1. Schmelzhütten

Aus heutiger Sicht ist eine zielorientierte Steigerung (Ressourceneffizienz bzw. Wirtschaftlichkeit der Prozesse und Verbesserung der Produktqualität) oder Neubewertung von Metallen ohne Kenntnis der physikalischen und chemischen Hintergründe nicht denkbar. Im 17. Jahrhundert galten diese naturwissenschaftlich-technischen Parameter in dieser Form noch nicht. Denn hier ging es nicht um die in Metallen ablaufenden Umwandlungen und Reaktionen, auch nicht um Strömungs- und Materialflussvorgänge, sondern

---

1 Robert James Forbes, *Metallurgy*, in: Charles Singer u. Trevor Williams (Hg.), *A History of Technology*, Bd. 2, *The Mediterranean Civilizations and the Middle Ages, c. 700 B.C. to A.D. 1500*, Oxford 1956, S. 41–80.

um Empirie und Beobachtung in der metallurgischen Prozesstechnik. Entsprechend spielte die Methodik in Gestalt der praxisrelevanten Simulation oder im Umgang mit Experimenten, die reproduzierbare, messbare Vergleiche erlaubten, eine gewichtige Rolle. Bedeutsam für die laufenden materiellen und finanziellen Aufwendungen der Hütten war es, gewonnene Erkenntnisse der Probierer und Schmelzer mit Anwendung zu verbinden, um zu ökonomisch vorweisbaren Ergebnissen zu gelangen.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Erze, sinkender Metallgehalt, steigende Nachfrage nach Rohstoffen und Engpässe in der regionalen Energieversorgung (Holz/Holzkohle) zwangen nach 1650 zur Entwicklung variabler Schmelztechniken und verbesserter Verhüttungsverfahren mit Hilfe erprobter Schmelzmethoden. Es ging um die Ermittlung effektiver Verhüttungsergebnisse bei Erzen mit geringem Silbergehalt. Diese optimal aus den analytischen, experimentellen und empirischen Prozessdaten der Hüttenwerke zu gewinnen, waren im 17. Jahrhundert treibende Momente, um neue sinnvolle Arbeitsschritte mit Hilfe der Seigertechnik<sup>2</sup> bei der Bearbeitung anfallender Nebenprodukte (Schlacken, Herdblei, Krätze) produktiv zu nutzen.<sup>3</sup>

Ohne hüttentechnisch-historischen Vorlauf war diese Entwicklung nicht denkbar. Bereits im 16. Jahrhundert gaben schmelztechnische Handschriften und die gedruckte einschlägige Literatur Auskunft über Ursachen von Erfolg oder Misserfolg einzelner Hüttenwerke oder größerer Reviere mit deren Innovationen, Personalien, Hüttenbediensteten und Gewerken sowie ihren eingesetzten Arbeitsmitteln. Desgleichen informierten sie über technische und soziale Aspekte des Hüttenwesens. Sie bildeten *ein Netzwerk sich ergänzender Elemente* mit hervorragenden Möglichkeiten einander auszutauschen,<sup>4</sup> Erfah-

- 2 Die ausschlaggebende innovative Voraussetzung für den Anstieg der Silber- und Kupferproduktion in dieser Phase europäischer Montangeschichte war und blieb die technologische Vervollkommnung der Verhüttung von Kupfer durch das Seigerverfahren: Als großtechnische Methode der Kupferentsilberung, die weit bis in die Neuzeit Bedeutung hatte, führte sie zur Verhüttung bis dahin wenig genutzter Vorräte von sulfidischen, polymetallischen Erzen. Im Prinzip handelt es sich bei der Kupferseigerung um eine Umkristallisation des silberhaltigen Rohkupfers (Cu + Ag) im Lösungsmittel Blei (Pb), verbunden mit einem thermischen Abtrennen der niedriger schmelzenden Komponente, nämlich der neu gebildeten Silber-Blei-Legierung (Pb + Ag). Vgl. Lothar Suhling, *Der Seigerhüttenprozeß. Die Technologie des Kupferseigerns nach dem frühen metallurgischen Schrifttum*, Stuttgart 1976.
- 3 Christoph Andreas Schlüter, *Gründlicher Unterricht von Hütte-Werken*, nebst einem vollständigen Probier-Buch, Braunschweig 1738; zu Schlüter: Horst-Rüdiger Jarck (Hg.), *Braunschweigisches Biographisches Lexikon*, 8. bis 18. Jahrhundert, Braunschweig 2006, S. 620f.
- 4 Lothar Suhling, „Artzschmelzen zu grossenstein“ im Jahre 1540: Technologisches aus einem Fuggerschen Hüttenwerk in Tirol, in: Christoph Bartels u. Markus A. Denzel (Hg.), *Konjunkturen im europäischen Bergbau in vorindustrieller Zeit. Festschrift für Ekkehard Westermann zum 60. Geburtstag (VSWG Beihefte 155)*, Stuttgart 2000, S. 189–201, der darauf hinweist, dass bei allem Gewicht, das dem Argument der Geheimhaltung zukommt, es nicht zu übersehen ist, dass reiches Erfahrungswissen in den Schmelzhütten, dessen Weiterverbreitung die Gewerken zu verhindern suchten, keineswegs schriftlos geblieben ist. Das belegen eine Reihe schmelztechnischer Handschriften (S. 191).



Abb. 1: Rösten außerhalb der Hütten, Rösten im Brennofen, Schmelzhütten. Quelle: Georg Engelhardt Löhneiß, Gründlicher und ausführlicher Bericht vom Bergwerk, Zellerfeld 1617.

rungen zu vermitteln und metallurgische Vergleiche durchzuführen – ohne Rücksicht auf sorgsam gehütete Betriebsverfahren.<sup>5</sup>

Den Bedarf an gründlicher Unterweisung im Hüttenwesen belegt das *Schwazer Bergbuch* (Mitte des 16. Jahrhunderts), als die zentraleuropäische Montanwirtschaft in vielen Revieren unter konjunkturellen Wechsellagen zu leiden begann.<sup>6</sup> Es ging darum, chemische Prozesse in der Schmelztechnik mit hinreichender Genauigkeit einschätzen zu können, wozu Kapital gebraucht wurde. Diese Ressource ersetzte nicht die Arbeitskräfte und veränderte auch nicht die gewinnbringende Tätigkeit der Hüttenleute, sondern ermöglichte die Anwendung neuer Techniken der Aufbereitung und Niederschlagsarbeit.<sup>7</sup> Um das zu erreichen, zirkulierten die Hüttenleute in den zentraleuropäischen Revieren. Aufgrund dieses regen Austauschs von Kenntnissen der Hüttentechnologie gab es nach dem Dreißigjährigen Krieg konkrete Lösungsansätze, den benannten Herausforderungen im Rückgriff auf und durch Verbesserung bewährter Gewinnungsverfahren schrittweise (als iterativer Prozess) wirksam zu begegnen.

- 5 Lothar Suhling, Georgius Agricola und die Hüttentechnik seiner Zeit: Die „De re metallica libri XII“ im Kontext metallurgischer Handschriften (frühneuzeitlicher Schmelzbücher), in: Friedrich Naumann (Hg.), *Georgius Agricola – 500 Jahre*, Basel u.a.O. 1994, S. 453–464.
- 6 Christoph Bartels, Andreas Bingener u. Rainer Slotta (Hg.), *Das Schwazer Bergbuch von 1554*, 3 Bde., Bochum 2006.
- 7 Hans-Joachim Braun, *History of Technology in Germany. A Success Story?* In: *History of Technology* 22, 2000, S. 255–264; Martina Heßler, *Kulturgeschichte der Technik*, Frankfurt a.M., New York 2012.

## 2. Probierer und Schmelzer – Expertenkompetenz

Die im Vergleich zur Grubenarbeit vielfältigen Anforderungen stellten die Hüttenprozesse in einen eigenen Kontext von Schwierigkeiten. Sie waren in horizontale Arbeitsstufen gegliedert – Rösten,<sup>8</sup> Schmelzen, Treiben und Frischen. Jede Stufe hielt spezifische Arbeitsaufträge bereit, die nach Maßgabe der Hüttenanlagen und Logik der Arbeitsverfahren von dem jeweiligen Hütenteam ausgeführt wurden. Die Schmelzverfahren bildeten eine besondere Herausforderung, denn ihre Praxis war ein komplexer, energieaufwändiger und somit kostenintensiver Prozess. Je nach Aufgabe der einzelnen Hütte (auf Blei- oder Silberarbeiten) waren von den Hüttenleuten Ablauf-Geschwindigkeit, Genauigkeit und verfeinerte Methoden des Ausschmelzens zu beachten. Je genauer Niederschlagsarbeit und Schmelzmethode aufeinander abgestimmt waren, desto effektivere Ergebnisse konnten erzielt werden.

An ihrem jeweiligen Arbeitsplatz gaben Probierer und Schmelzer letztlich ein qualifiziertes Urteil darüber ab, ob Bergbau auf bestimmte Erze in einem Revier profitabel war. Die Genauigkeit der Methode des Probierens, nämlich des Schmelzens auf kleinem Feuer (Laboratorium), und die Effizienz der Schmelzverfahren im großen Feuer (Schmelzhütte) bildete die metallurgisch relevante Analytik, die über das Resultat der Hüttenarbeit und damit über den Betrieb eines Bergwerks entschieden. Probierer und Schmelzer verfügten über Entscheidungsoptionen und Kompetenz, wobei die Verfahrensabläufe im Ergebnis zunächst offen blieben. Die Entscheidungsgewalt über die technische und soziale Organisation, über Investitionen und Produktionsziele der Schmelzhütten lag zwar bei den Landesherrschaften. Sie bildeten die Machtressourcen der Leitung, denn sie setzten durch und nahmen Einfluss, z.B. auf die Gestaltung von Betriebsordnungen und Arbeitsbedingungen. Doch der Modus der Arbeit und die Sonderstellung der zumeist größeren technischen Schemata dieses Montanbereichs standen landesherrlicher Einbindung entgegen. Probierer und Schmelzer verließen sich bei ihren Operationen nicht auf Vorgaben der Landesherrschaften, die eine erfolgreiche Arbeit nicht sicherstellen konnten. Sie orientierten sich am Verhältnis der aufgewendeten Arbeit zum Ergebnis dieses Aufwands und reproduzierten sich damit im Hüttenwerk selbst.

Die Schmelzhütten in europäischen Bergbaurevieren blieben autonome Einheiten in einer kooperativen, jahrzehntelangen Entwicklung mit schmelztechnischer Verflechtung und bei wirkungsvoller Aufsicht durch die landesherrlichen Bergämter. Auch das war kein Widerspruch, der das Handlungsmodell des Schmelzbetriebs in seiner Eigenständigkeit ignoriert hätte: Die Interaktion zwischen staatlicher und regional-betrieblicher Ebene funktionierte, um Innovationen dauerhaft zu vermitteln. Das wiederum er-

8 Rösten, Abrösten: Vorgang der Entschwefelung sulfidischer Erze durch Abtrennen des Schwefels unterhalb der Schmelztemperatur der Metalle bzw. Metallverbindungen unter Luftzutritt. Hierbei entweicht jeweils ein Teil des Schwefelgehalts in Form von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>). Der entschwefelte metallische Anteil bleibt als festes Oxid zurück.

mögliche schmelztechnische Zusammenhänge so zu koppeln, dass sie auf größere Versuchsreihen des Schmelzens (Probeschmelzen)<sup>9</sup> ausgriffen und damit weiter gespannte, auf die Zukunft gerichtete Ergebniserwartungen der Landesherrschaften weckten.

Die durch Probieren ermittelten Zusammensetzungen der Erze und ihrer Schmelzprodukte bildeten die Grundlage für

- Verbesserungen der Schmelzmethoden,<sup>10</sup>
- die Struktur der Hüttenoperationen,<sup>11</sup>
- die Größe und Bauart der Öfen,<sup>12</sup>
- die Schmelzgattierungen<sup>13</sup> und damit für
- die Art und Menge der Zuschläge.<sup>14</sup>

Wie vollzog sich dieser Prozess, welche Stufen lassen sich differenzieren? In der Metallproduktion wurden schrittweise praxisrelevante, anwendungsfähige

- 
- 9 Hans-Joachim Kraschewski, Zur Arbeitsorganisation der Schmelzhütten des Kommunion-Harzes in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts, in: Niedersächsisches Jahrbuch für Landesgeschichte 70, 1998, S. 237–272, bes. S. 260–264.
  - 10 Es ging um die *firmaße*, d.h. um die Zusammensetzung der Chargen, denn auch die verfahrenstechnische Verbindung einzelner Stufen der Schmelzprozesse und die Rückführung anfallender Zwischenprodukte in den Schmelzablauf bzw. deren abgetrennte Aufarbeitung trugen zur Steigerung der Arbeitsergebnisse bei.
  - 11 In der Metallurgie gab es drei grundlegende Verfahren der Gewinnung von Blei aus Bleiglanz: 1. das Röstreduktionsverfahren, nach dem der Bleiglanz zuerst geröstet werden musste, um anschließend das Oxid zu reduzieren, 2. das Röstreaktionsverfahren, eingesetzt bei hochgradig mit PbS angereicherten Bleierzen, und 3. das Niederschlagsverfahren, bei dem Bleiglanz mit Eisen vermischt wurde, um es zur Reaktion zu bringen.
  - 12 Unter den Schmelzschachtöfen können folgende Varianten (nach ihrer Funktion und speziell nach ihrer Höhe) unterschieden werden: Sumpfüfen als Schachtöfen (Halbhochöfen), Krummöfen als Schachtöfen sowie Halbhochöfen und Hochöfen bei niedriger Leistungsfähigkeit, Spuröfen als Schachtöfen, aus denen die Schlacken kontinuierlich in den Vorherd ausliefen, und Tiegelöfen als Schachtöfen mit geschlossenem Schlackenabstrich. Carl Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde, Berlin 1903, S. 402–405.
  - 13 *Gattieren* (möllern, legieren): das Vermischen von ärmeren Erzen mit reicheren, um die Schmelzmasse auf einen mittleren Gehalt zu bringen oder das Vermischen von Erz mit Zuschlägen, die mit den verschiedenen Gangarten (Nebengestein) Schlacken zu bilden vermochten.
  - 14 Die Beschickung der Schmelzöfen erforderte den Zusatz von Flussmitteln, um den Schmelzvorgang einzuleiten und zu befördern, wenn Erze anfielen, die ohne Vorschläge nicht hätten geschmolzen werden können. Einerseits benutzten die Schmelzer möglichst geringe Mengen von Schlacken aus eigenen Arbeitsvorgängen, denn diese reicherten sich nach und nach mit Blei an (mit bis zu 20 Anteilen) und wurden infolge ihres hohen Kieselsäuregehalts, der von der Asche des Brennmaterials herrührte, recht zähflüssig. Andererseits mussten die Frischschlacken (durch Schlackenfahren beauftragter Fuhrleute bzw. Bauern) als Zuschläge durch basische Schlacken vom Kupfererzschmelzen ersetzt werden. Durch Zuführen passender Schlacken und der notwendigen Zugabe von Schlackenbildnern (z.B. Sand) konnte eine größere Leichtflüssigkeit der (breiigen) Schmelzmasse erreicht werden. Schlacken bildeten den Fluss, über deren Einsatz der Schmelzer zu entscheiden hatte, nämlich ob sie flüssig oder streng waren.

Neuerungen in den mitteleuropäischen Revieren entwickelt und führten vor 1750 zu bemerkenswerten vorindustriellen Veränderungen, die für die nachfolgende Phase der Industriellen Revolution von Bedeutung waren. Diese Entwicklung beeinflusste den Effekt der eingesetzten betrieblichen Arbeit, indem Fachkräfte gezielt und aufgabenbezogen ausgebildet wurden, die die Arbeitsteilung beim Schmelzprozess unterstützten und die organisatorische Verbesserung der Relation von Arbeitsaufwand und Ertrag förderten.<sup>15</sup>

### 3. Probier- und Experimentierkunde – zwei analytische Verfahren

Was die Probierkunst von der Experimentierkunst unterschied, war fehlende systematische Arbeitsteilung der Experimentierkunde und damit die Eigenständigkeit ihrer Arbeitsweise gegenüber der chemisch-metallurgischen praktischen Arbeit, aber auch fehlende neue Inhalte. In der Probierkunst wirkte insofern ein wissenschaftlicher Geist und eine wissenschaftliche Methode, als sie Fragen an die Natur stellte und versuchte, durch gezielte Analysen Antworten zu bekommen, aus denen eine Anschauung oder ein Modell oder gar eine Theorie von den tatsächlichen Vorgängen und Stoffumwandlungen gewonnen werden konnten.<sup>16</sup>

Insofern verfolgte die Probierkunst das primäre Ziel, die Eigenschaften der Stoffe zu ermitteln. Durch Untersuchungen und Analysen sollten Befunde erzielt werden, um neue Kenntnisse über die Stoffe selbst und ihre konkreten Umwandlungsmöglichkeiten zu beschaffen. Dazu bedurfte es genauer Kenntnisse der jeweiligen Substanzen, ihrer verschiedenen Reaktionen auf andere Stoffe und spezifischer Verfahren oder Operationen und entsprechender Arbeitsgeräte.<sup>17</sup>

### 4. Zur Methode des Probierens

Die Probier-Kunst oder -Kunde verfolgte das mengenmäßige Ermitteln von Bestandteilen in Erzen und metallischen Legierungen,<sup>18</sup> aber auch in Verbin-

15 Hüttenarbeit verlangte Funktionsvielfalt bei arbeitsintensiven Schrittfolgen. Insofern war es konsequent, dass eine berufliche Eingangsqualifikation für Schmelzer und Probierer in Form einer regulären zweijährigen Ausbildungszeit eingeführt wurde, an der sich die Landesherrschaften finanziell beteiligten. Niedersächsisches Landesarchiv, Hauptstaatsarchiv, Bergarchiv Clausthal-Zellerfeld; fortan: NLA HStA BaCl, Hann. 84b, Acc. 1 Nr. 452, Bergamtsprotokoll vom 24.12.1681.

16 Pamela H. Smith, Vermilion, Mercury, Blood and Lizards: Matter and Meaning in Metal Workings, in: Ursula Klein u. Emma Spary (Hg.), *Materials and Expertise in Early Modern Europe: Between Market and Laboratory*, Chicago 2010, S. 29–49.

17 Hans-Gert Bachmann, Goldscheide- und Probierkunst von den Anfängen bis zur Neuzeit, in: *Mitteilungen der Gesellschaft für Salzburger Landeskunde* 141, 2001, S. 81–88.

18 Am Rammelsberg bei Goslar betrug der Silbergehalt 1:10.000 der gesamten Erzmasse: 1 ctn Erz (100 lb) enthielten 1 Quint = 0,01% (= 0,32 Lot), also 100 ctn Erz > 1 Pfund Silber. Der seit 1558 dort tätige Probierer, Berg- und Münzmeister Lazarus Ercker (*Aula subterranea* nebst einem vollständigem Probierbuch 1580) machte seine Erfahrungen der Schmelzversuche in Goslar für die Aufarbeitung silberarmer Erze in Freiberg nutzbar. Paul Reinhard Beierlein, Lazarus Ercker. Bergmann, Hüttenmann und Münzmeister im 16. Jahrhundert,



Abb. 2: Darstellung eines Probierers bei der Laborarbeit mit Probierwaage. Quelle: Titelbild des *Probierbüchleins* von 1520/24.

dungen wie Mineralen und Salzen, aus der sich später die Analytische Chemie entwickelte.<sup>19</sup> Das Abtrennen von Verunreinigungen bildete die Voraussetzung für die anschließende Gehaltsbestimmung. Das Probieren auf trockenem Wege (Kupellenprobe) war eine verlässliche Technik der quantitativen Untersuchung von Silberlegierungen, um den tatsächlichen Feingehalt anhand einer geringen Menge von Probiermaterial zu bestimmen.

Zu den Instrumenten des Probierers gehörte die selbst gefertigte Probierwaage mit Probiergewichten. Diese dienten mit genauer Abstufung der Ermittlung von Verhältniswerten nicht zur Anpassung an gängige Marktgewichte, auch wenn die Einteilung der Probiergewichte entsprechend den Handelsgewichten erfolgte. Als Probiergewichte gab es z.B. den Probierzentner,<sup>20</sup> das Probierpfund und die Probiermark, die in ihrer Masse jedoch nicht den Marktgewichten entsprachen.<sup>21</sup>

Berlin 1955, S. 22. Lazarus Ercker gehörte neben Georg Agricola und Vannocci Biringucci zu den Autoritäten der Metallurgie und der metallischen Technik des 16. Jahrhunderts. Sie waren "the three leading men whose books represent sixteenth-century technology". George Sarton, *Six Wings. Men of Science in the Renaissance*, Bloomington 1957, S. 119.

19 Carl Schiffner, *Einführung in die Probierkunde. Zum Gebrauch beim Unterricht an Bergakademien, technischen Hochschulen, Berg- und Hüttschulen und verwandten Anstalten*, Halle/Saale 1925.

20 1 Probierzentner =  $\frac{1}{4}$  Lot = 100 Pfund à 32 Lot = 3,65 Gramm.

21 Vgl. dazu Konrad Schneider, *Scheiden, Zementieren und Färben – Rezepte eines rheinischen Wardeins aus der Zeit um 1450*, in: *Der Anschnitt* 56, 2004, S. 212–224; ders. *Schmelzzettel, Münzpässe und Wardierzettel. Regulierung des Verkehrs mit Edelmetall und Münzgeld durch die Stadt Frankfurt a.M.*, in: *Scripta Mercaturae* 36, 2002, S. 79–119.

16 Lot	1 Mark	100 %	= 288 Grän	
8 Lot		50 %		
4 Lot		25 %		
2 Lot		12,5 %		
1 Lot	4 Quint	6,25 %	= 18 Grän	= 32 Heller
	2 Quint	3,125 %		
	1 Quint	1,6 %	= 4 Pfennig	= 8 Heller
	1 Pfennig	0,4 %		= 2 Heller
	1 Heller	0,2 %		

Tab. 1: Probiemark entsprechend dem Pfenniggewicht (mit der Einteilung in *Grängewicht* ließe sich der Gehalt genauer bestimmen). Die zusätzliche Angabe der Werte in historischen Messgrößen in Tausendstel (für den Feingehalt in Karat, Lot oder Grän) ist sinnvoll, um unterschiedliche Quellenangaben einander gegenüber zu stellen. Ob damit auch Rechen- und Übertragungsfehler eliminiert werden konnten, bleibt eine Frage der empirischen numismatischen Praxis.

Hinzu kamen Probiernäpfchen und die Probiernadeln.<sup>22</sup> Die Verwendung dieser Probiernadeln diente der quantitativen Bestimmung einzelner wertvoller oder für die Verarbeitung wichtiger Bestandteile von Erzen (Silber). Es war eine besondere Kenntnisse und Fertigkeiten erfordernde Technik der Analytik, die Georg Agricola detailliert beschreibt: ein Satz umfasste 24 Probiernadeln, von denen bei der Silberprüfung z.B. 23 aus einer Silber-Kupfer-Legierung mit einem Goldanteil von 1 bis 23 Karat bestanden, während die letzte reinem Gold von 24 Karat entsprach.<sup>23</sup> Die Prüfung des Metalls geschah auf einem Probiestein (Basalt/Kieselschiefer<sup>24</sup>), auf den der Probierer neben den Abstrich der Probe die Striche der verschiedenen Nadeln setzte und diese dann miteinander verglich. Die Koinzidenz des Abriebbildes der Probe mit einer der 24 Probenadeln war dann das eigentliche analytische Ergebnis.<sup>25</sup>

22 Die *Probiernadeln*, die zur optischen quantitativen Gehaltsbestimmung der Bestandteile in Legierungen, Lösungen oder Verbindungen dienen, beschreibt Georg Agricola, 12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Vollständige Ausgabe nach dem Original von 1557, Leipzig 1557/ND 1985, 7. Buch, S. 219. Die Abbildung einer Probierraage zeigt Ercker (wie Anm. 18) in seinem Großen Probierebuch von 1580, auch bei Agricola sind drei kleine Waagen zum Abwiegen der Erze, Metalle und Zuschläge abgebildet. Agricola (wie Anm. 22), S. 229.

23 Ebd.

24 William Andrew Oddy, *The Touchstone. The Oldest Colorimetric Method of Analysis*, in: *Endeavour. A Review of the Progress of Science and Technology in Service of Mankind* 10, 1986, S. 164–166.

25 Zu dieser *Strich-* oder *Streichprobe*, die verlässliche Werte nur dann lieferte, wenn sie von einem Sachverständigen mit großer Sorgfalt und technischem Können durchgeführt wurde, vgl. Gerald Stefke, in: Reiner Cunz, Ulf Dräger u. Monika Lücke (Hg.), *Interdisziplinäre Tagung zur Geschichte der neuzeitlichen Metallproduktion. Projektberichte und Forschungsergebnisse* (Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft 61), Braunschweig 2008, S. 411–464, hier S. 413. Der Autor spricht von einer *kolorimetrischen Technik*, d.h. einem optischen Farbenvergleich.

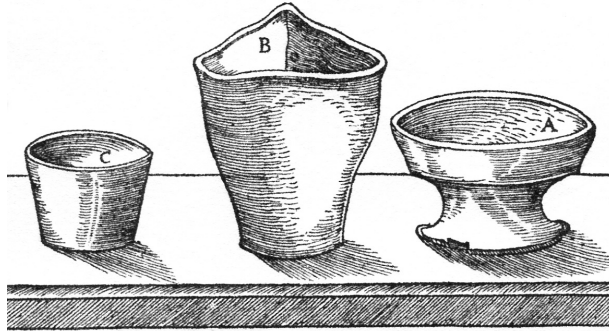


Abb. 3: Darstellung von Arbeitsgeräten des Probierers: A Scherben, B Dreieckiger Tiegel, C Aschkapelle. Quelle: Georg Agricola, 12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Vollständige Ausgabe nach dem Original von 1557, Leipzig 1557/ND, 7. Buch, S. 188.

Die genannten Arbeitsgeräte zählten zu den sorgfältig gehüteten Instrumenten des Probierers.<sup>26</sup> Zentrum des Arbeitsraums war der Herd oder Ofen mit verschiedenen Funktionen zur Erzeugung unterschiedlich hoher bzw. niedriger Temperaturen (Schmelzofen) oder zu Destillationen (Destillationsherd). Als besondere Kunst galt unter den Experten, das Feuer dem Gegenstand adäquat zu regulieren, um z.B. Silberverluste durch Verbleiben im Blei oder Verunreinigungen durch Blei im Silber zu vermeiden.<sup>27</sup>

Beim Probieren waren Durchführung und chemische Reaktionen die gleichen wie bei der Verhüttung – allerdings kleinmaßstäblich angelegt. „Die Probierkunde muß im Kleinen die Gründe angeben, wornach man im Großen auf den Hütten arbeitet“, heißt es bei von Trebra, und im Probieren sah der Bergmeister den entscheidenden Unterschied zwischen Berg- und Hüttenmann.<sup>28</sup> Eine Probe galt dann als richtig, wenn das Gewicht der einzelnen Bestandteile (bis zu 100 oder mehr Teile) in der Summe dem Gewicht des probierten oder analysierten Körpers entsprach. In diesem Kontext spielte die *Alchemia* von Andreas Libavius (1597) eine richtungweisende Rolle, denn dieses erste Lehrbuch der Chemie (mit dem irreführenden Titel „Alchemia“) fasste den chemischen Wissensstoff seiner Zeit methodisch zusammen und

26 Gerhard Pfeiffer, Technologische Entwicklung von Destilliergeräten vom Spätmittelalter bis zur Neuzeit, Regensburg 1986.

27 Lothar Suhling, Der Seigerhüttenprozeß von Agricola bis Karsten, in: Hans-Henning Walter (Hg.), Carl Johann Bernhard Karsten 1782–1853, Chemiker, Metallurge, Salinist und preußischer Bergbeamter, Freiberg 2004, S. 221–236.

28 Friedrich Wilhelm Heinrich von Trebra, Bergmeisters Leben und Wirken in Marienberg, Freiberg 1818, S. 284f. Von Trebra (1740–1819) hatte 1766–1767 als erster Student die Bergakademie Freiberg besucht. Nach verschiedenen Tätigkeiten in Bergrevieren wurde er 1801 als sächsischer Oberberghauptmann nach Freiberg berufen. 1786 hatte er mit dem österreichischen Wissenschaftler Ignaz von Born eine Societé der Bergbaukunde als eine Akademie der Bergbauwissenschaften gegründet, in der sich Montanwissenschaftler aus Österreich-Ungarn, Frankreich und Deutschland in Glashütten bei Schemnitz gelegentlich austauschten.

behandelte die „chemische Kunst“ als einen Vorgang, „der durch die praktische Erfahrung der Scheidekünstler erprobt“ war.<sup>29</sup>

Libavius teilte seine *Alchemia* in zwei Teile, in eine ‚Handgrifflehre‘ (*Encheiria*) und die eigentliche Chemie (*Chymia*), in der es um metallurgische Operationen und chemische Kleinkunst bis hin zu Versuchen der Metalltransmutation geht. Er verteidigte zwar die Möglichkeit der Metalltransmutation, entfernte sich aber zugleich in seiner wissenschaftlichen Haltung von der Alchemie, so dass er als einer der ersten Chemiker gilt.<sup>30</sup> Zudem hat Libavius die Arbeitsmittel der Chemie – Öfen, Geräte, Werkzeuge, Operationen und Substanzen – beschrieben und einen Grundrissentwurf für ein chemisches Institut vorgelegt.

Nach Lazarus Ercker<sup>31</sup> – das gilt auch für Agricola<sup>32</sup> – war das Probieren eine Kunst, die lehrte, welche und wie viel an Metallen die Erze enthielten, wie die Metalle zu trennen und Verunreinigungen zu entfernen waren: „Auch bei den Münzwerken, dort also, wo aus Gold und Silber Geld gemacht wird, ist dem Probieren neben den scharfsinnigen, dazu gehörigen Berechnungen keineswegs zu entraten, sondern höchst notwendig.“<sup>33</sup> Denn das Probieren zeigte dem Wardein<sup>34</sup>, dass die Silberverteilung in einer Münze wie auch in verschiedenen Münzen ungleich sein konnte und folglich eine Granulation, das Aushämmern und weiteres Probieren notwendig machte, was wiederum eine hohe Genauigkeit der Analyseergebnisse garantierte.<sup>35</sup>

## 5. Zum Probieren im kleinen Feuer

Der Probierer, speziell der Bergprobierer, nahm – in unmittelbarer Analogie vergleichbar mit dem Schmelzer, da beide die Grenze der Differenz von

29 Andreas Libavius (Andreas Libau), *Alchemia*, Frankfurt a.M. 1597 (2. Aufl. ebd. unter dem Titel „Commentarium Alchymia“ 1606), pag. IXf., XII. Vgl. dazu Friedemann Rex (Hg.), *Die Alchimie des Andreas Libavius*, Deutsche Übersetzung und Kommentar, Weinheim 1964.

30 Claus Priesner u. Karin Figala (Hg.), *Alchemie*, München 1998, S. 222.

31 Ercker (wie Anm. 18), betont im Titel seines Werkes, dass es den *jungen Probierern und Bergleuten zumutze* sein möge. Die Notwendigkeit sachgerechter Unterweisung über die Schmelz- und Probierkunst war insofern zwingend, als die mitteleuropäische Montanwirtschaft in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts und nach dem Dreißigjährigen Krieg (nach 1650) unter tiefgreifenden Krisenerscheinungen zu leiden hatte; zur Fülle der seit der Mitte des 16. Jahrhunderts gedruckten *Berg-, Probier- und Kunstbüchlein* vgl. Ernst Darmstaedter, *Berg-, Probier- und Kunstbüchlein*, München 1926. Diese *Kunstbüchlein* waren schmelztechnische Sammelwerke von Handschriften, Kompendien, die chemisch-technische Rezepturen enthielten und miteinander verwandt waren. Ein großer Teil von ihnen findet sich auch im *Schwazer Bergbuch*, Bartels et al. (wie Anm. 6).

32 „Das Probieren der Erze, welches zur Ermittlung des Metallgehaltes dient, unterscheidet sich von dem Verschmelzen der Erze durch die geringere Menge des verwendeten Gutes [...]. Die Methoden indes sind die gleichen.“ Agricola (wie Anm. 22), 7. Buch, S. 189.

33 Lothar Suhling, *Hüttenwesen der Agricola-Zeit: Probieren und Aufbereiten*, in: Bernd Ernsting (Hg.), *Georgius Agricola, Bergwelten 1494–1994*, Chemnitz, Bochum 1994, S. 172–174.

34 *Wardein*: ein Beamter, der Erze oder Münzen auf ihren Gehalt überprüfte.

35 Zur Probenahme vgl. Peter Hammer, *Probiertechnik bei Georg Agricola und Lazarus Ercker*, in: Cunz et al. (wie Anm. 25), S. 399–410.



Abb. 4: Ein Probierer bei seiner Arbeit am rechteckigen Probierofen: „Item ain Probierer soll sein ain Person des Probieren auf Silber, Kupfer, Gold, Eisen, Plei und annder Metall geschickt und erfaren.“ Quelle: Schwazer Bergbuch 1554, Bd. II, Bochum 2006, S. 117.

unbestimmter und bestimmter Komplexität ihrer Stoffe zu ermitteln suchten und beurteilten – eine Schlüsselstellung im gesamten Produktionsablauf des Bergbaus und der Metallgewinnung ein. Er war in der Regel ein gut ausgebildeter Praktiker mit Rechenschaftspflicht für das Geschehen in den Schmelzhütten und Münzstätten, wo er zusammen mit dem Münzmeister die Zusammensetzung der Münzen zu überwachen und Unterschleife (Betrug) zu verhindern hatte.

Das Probieren im kleinen Feuer als das Ausschmelzen von Metallen aus Erzen diente der *Analyse* mit allen notwendigen Elementen der Analytik wie Kontrolle der Trennvorgänge, genaues Ein- und Endwägen mit entsprechenden Berechnungen und identischen Probenahmen aus verfahrenstechnisch-methodischer Sicht. Darin unterschied es sich von der Verhüttung im Schmelzprozess des großen Feuers, in dem das Ausschmelzen unter wirtschaftlichen, d.h. produktionsorientierten Gesichtspunkten betrieben wurde. Ziel der basalen Operation des Probierens war Erkenntnisgewinn, sie produzierte Erkenntnisse aus Erkenntnissen und qualifizierte das Ergebnis mit Recht als anwendungsfähigen Erkenntniszuwachs. Damit erzeugte diese Art von Stoffen ihre eigene ökonomische Einheit, war kein rein analytisches oder klassifikatorisches Kunstgebilde.<sup>36</sup>

36 Carl Albrecht Max Balling, Die Probirkunde. Anleitung zur Vornahme docimastischer Untersuchungen der Berg- und Hüttenproducte, Braunschweig 1879. Balling war ordentlicher Professor der Probier- und Hüttenkunde an der k. und k. Bergakademie zu Pörfraam und stammte aus einer bedeutenden böhmischen Chemiker-Familie, deren Mitglieder u.a. über die Eisenerzeugung in Böhmen gearbeitet haben.

Vom Probieren des Metallgehalts der Erze hing die Entscheidung über deren Abbauwürdigkeit und damit die Rentabilität der nachfolgenden Arbeitsschritte ab. Die Definition (*constitutio*) der quantitativen Zusammensetzung der Erze war maßgebend für die Zusammenstellung (*compositio*) der Zuschläge beim Schmelzvorgang.<sup>37</sup> Deshalb konnte das Bergamt den Bergprobierer oder Schmelzer veranlassen, Beschickungsrechnungen aufzustellen.<sup>38</sup> Mit der Kontrollfunktion über die Zusammensetzung von Metall-Legierungen während des Schmelzprozesses lag es auch in deren Verantwortung, den möglichen Erfolg dieses Arbeitsgangs der Metallgewinnung zu evaluieren bzw. so zu bewerten, dass Klarheit im Ergebnis vorlag.

## 6. Scheideverfahren

Beim Scheiden (*segregatio*) oder Probieren im Arbeitsraum (*laboratorium*)<sup>39</sup> bedienten sich die Probierer beim quantitativen Ermitteln bestimmter Bestandteile in den Erzen traditionell „trockener“, d.h. pyrotechnischer Scheideverfahren, zuweilen auch „nasser“ mit Hilfe von Scheidewasser.<sup>40</sup> Beide Arbeitsverfahren verlangten von den Probierern beträchtliche Geschicklichkeit, viel Erfahrung, Kenntnisse und große Sorgfalt im Umgang mit ihren Materialien.

Die chemische Laborarbeit des 17. Jahrhunderts (im Vergleich zu der im 16. Jahrhundert) war weder vom Zufall bestimmt noch erfolgte sie ohne Zielvorstellung, sondern ging systematisch vor und wurde von in sich schlüssigen theoretischen Ansätzen geleitet.<sup>41</sup> Dabei war die Auflösung, das Schmelzen eines festen Stoffes (*solutio*), die wichtigste Einzeloperation. Das Prinzip bestand darin, eine oder mehrere gewogene Proben einer größeren Silbermenge schmelztechnisch von anderen, unedlen Bestandteilen zu trennen. Der Vergleich des Eingangsgewichts mit dem Endgewicht ließ eine Aussage zum Feingehalt des Silbers zu. Die Erwärmung oder Erhitzung spielte eine zentrale Rolle, wobei unterschiedliche Arten von Öfen die eigentlichen Wärmequellen waren. Als problematisch galt die angemessene Temperaturregelung. Der

37 Neben den Wertinhalten wie Blei, Zink und Kupfer spielten die Verunreinigungen wie Schwefel und Minerale wie Schwerspat eine wichtige Rolle für die Bewertung des Rohstoffs, da diese Elemente durch mehrfaches Abrösten und Aufbereitungszuschläge (z.B. Eisengranalien) zu erhöhtem Aufwand bei der Verarbeitung führten.

38 NLA HStA BaCl, Hann. 84a, Acc. 7 Nr. 504, Acta betr. Bestrafungen wegen der beim Probieren der Schliege und Erze vorgekommenen Differenzen, Extractus Clauthalisches Bergamts Protocol Trinitatis 1679.

39 Seit der frühen Neuzeit existierten Laboratorien in Klöstern, an Fürstenhöfen und in bürgerlichen Privathäusern. Hermann Peters, Die Chemie des Markgrafen Friedrich I. von Brandenburg, in: Mitteilungen aus dem Germanischen Nationalmuseum, Nürnberg 1893, S. 98–108; Katrin Cura, Von Alchemisten, Apothekern und Probierern. Praktische Alchemie, Pharmazie und Metallurgie, in: Andrea Kramarczyk (Hg.), Das Feuer der Renaissance (Georgius Agricola Ehrung 2005), Chemnitz 2005, S. 83–91.

40 Suhling (wie Anm. 33), S. 172–174.

41 Ursula Klein, Die technowissenschaftlichen Laboratorien der Frühen Neuzeit, in: NTM 16, 2008, S. 5–38.

Probierer benutzte entweder variables Brennmaterial (Holzkohle, Dung bzw. Torf)<sup>42</sup> oder steuerte seine Arbeitsabläufe durch ein unterschiedlich zugeführtes Quantum an Energie. Außerdem unterschieden die Scheidekünstler zwischen verschiedenen Holzarten und deren differenten Wirkungen. Zur Erzeugung großer Hitze diente hartes Holz (Buchenholz), um geringere Temperaturen zu erreichen, wurde weiches Holz (Nadelholz der Fichte) eingesetzt. An den Öfen gab es Aschenklappen, die der Probierkünstler öffnen oder schließen konnte, um die Luftzirkulation zu regulieren. Das Abkühlen der Temperatur überließen die Probierer dem Selbstlauf des Feuers.

Bei den „trockenen“ Operationen galt das Feuer als das wichtigste Arbeitsmittel. Für die „nassen“ Methode war charakteristisch, dass sie durch chemische Substanzen (Scheidewasser bzw. Mineralsäuren) erreicht wurde, die der Probierer mit dem Destillierkolben nach eigenen Rezepten herstellte und gezielt aufeinander einwirken ließ.<sup>43</sup> Unter den Mineralsäuren wird vor allem die stark wirkende Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) immer wieder genannt, die als Scheidewasser mit großer Aggressivität und oxidierender Wirkung zur Reinigung und Trennung des Silbers von unedlen Metallen diente.<sup>44</sup> Als Mineralsäuren konnten regelmäßig auch schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und im 17. Jahrhundert auch Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) eingesetzt werden.<sup>45</sup> Bei den Arbeitsabläufen waren die metallurgischen Substanzen – die Erze – Arbeitsgegenstand und Arbeitsmittel zugleich. Was in dieser Analyse­methode als ‚Fortschritt‘ zu bezeichnen ist, war die Entdeckung der Reaktionsmöglichkeiten der Metalle und ihr Verhalten gegeneinander. Ob damit zugleich eine angemessene Kenntnis oder Anschauung über die Metalle (und ihre Reaktionen) gewonnen wurde, muss offen bleiben. Als standardisiert können hingegen die beim Probieren angewandten Begriffe und die Vorgehensweise bei bestimmten Abläufen gelten, die den Probierern geläufig waren. Andreas Libavius hatte eine einheitliche Nomenklatur vorgelegt.

Je genauer Niederschlagsarbeit und Schmelzmethode aufeinander abgestimmt waren, desto effektivere Ergebnisse konnten erzielt werden. Während diese Zielvorstellung als theoretische Vorgabe alle Beteiligten wie Landes-

42 *Torf* wurde wegen seiner gleichmäßig-ruhigen Brennweise eher bei der Destillation verwendet.

43 Ein *Destillierkolben* war ein bauchiges Glasgefäß mit langem Hals, in dem die zu destillierende Flüssigkeit erhitzt wurde.

44 Die Mischung aus Salpeter- und Salzsäure war schon vor der Entdeckung der Salzsäure bekannt (*Königswasser* als Gold auflösendes *Wasser*). Der für die Schießpulverbereitung unentbehrliche Salpeter ( $\text{KNO}_3$ ) konnte bis Mitte des 19. Jahrhunderts in Mitteleuropa in einem mehrstufigen Prozess aus *Salpetererde* gewonnen werden. In den einschlägigen Lehrbüchern der Metallhüttenkunde, z.B. Schnabel (wie Anm. 12) wird darauf hingewiesen, dass die trockene Methode bequemer und billiger gewesen sei als die mehrfach erprobten nassen Prozesse.

45 Libavius (wie Anm. 29), beschreibt in der *Alchemia*, Pars primum, deren Bereitung: die Darstellung erfolgt hier durch Glühen einer Mischung von Kochsalz und Ton (Salzsäure als eine Lösung von Chlorwasserstoffgas [ $\text{HCl}$ ] in Wasser, bekannt als *rauchende Salzsäure*).

herrschaften und Bergbeamte in ein reges Austauschverhältnis einband und zu ständigen Erörterungen in den Bergämtern führte, probierten die Hüttenleute ihrerseits in praktischen Versuchsanordnungen wechselnde Verfahrensweisen aus.

## 7. Kupellation

Die nicht erst seit dem 16. Jahrhundert vielfach angewandte Methode, um auf ökonomisch sinnvolle Art und Weise den Edelmetallgehalt des Erzes zu bestimmen, waren die *Kupellationsmethode* oder das *Probieren im Feuer*. Beide Verfahren, das Probieren mittels der Kupellation und die schmelzmetallurgische Silbergewinnung, werden in der Regel als Entsprechung angesehen.<sup>46</sup> Dabei wurden vor allem unterschiedlich gradige Sorten von Erz oder Metall mit Blei, abhängig von deren Silbergehalt, gelegentlich auch unter Zusatz von *Salz* oder *Bleiglätte*, mit weiteren Zutaten gemischt, indem der Probierer die Fluss- und Reduktionsmittel in einen Tontiegel einführte. Anschließend wurde dieses Gemisch in speziellen Tiegeln oder Schälchen (*Scherbe*) geschmolzen.<sup>47</sup> Probiernäpfchen oder Ansiedescherven bestanden aus einer festen, silikatischen Keramik. In ihnen wurden kleine Proben der Erze oder Metalle, deren Silbergehalt bestimmt werden sollte, zunächst mit Blei verschmolzen. Das Metall wirkte als Sammler und löste das Silber aus der Probe heraus und band unbrauchbare Bestandteile in einer Schlacke, die dann abgetrennt werden konnte.<sup>48</sup>

In der Regel sollte die Erzprobe im reduzierenden Tiegel, der nicht aus Metall hergestellt wurde, sondern aus keramischer Massenproduktion stammte,<sup>49</sup> mit Bleioxid durchgeführt werden. Schmelztiegel gehörten gleichfalls zur Grundausrüstung eines Probierer-Laboratoriums oder einer Münzstätte, um den Gehalt von Silber oder anderen Stoffen zu prüfen.

Schließlich erfolgte in einem Probieröfchen, dem Muffelofen,<sup>50</sup> bei einer zwischen 460 und 960°C gesteuerten Temperatur die Reduktion des Bleioxids

46 Friedrich Freiherr von Schrötter (Hg.), Wörterbuch der Münzkunde, Berlin 1930, S. 334.

47 *Probiernäpfchen* oder *Ansiedescherbe*: flache, offene Schalen aus silikatischer Keramik, die zur oxidierenden Ansiedeprobe dienten. Nicht zu verwechseln mit „Kapellen“ oder „Kupellen“, die den Ansiedescherven zum Verwechseln ähnlich sehen konnten, aber statt aus Keramik aus gepresstem Tierknochenmehl hergestellt wurden. Vgl. dazu Thilo Rehren, Tiegelmatalurgie. Tiegelprozesse und ihre Stellung in der Archäometallurgie, TU Bergakademie Freiberg 1998.

48 Vgl. das Prinzip der Seigertechnologie als das selektive Ausschmelzen von Silber aus metallischem Kupfer unter Zusatz des Treibmittels Blei auf dem Seigerherd. Die Seigerhütten nutzten den niedrigen Schmelzpunkt des Bleis, um beim Arbeitsablauf das Silber in dem silberhaltigen Kupfer zu isolieren; Suhling (wie Anm. 2).

49 Hans Georg Stephan, Schmelztiegel, ein wenig beachtetes Thema der Metallurgie, in: Cunz et al. (wie Anm. 25), S. 349–390. Stephan untersucht vor allem die Tiegelmacherei im Raum Großalmerode/Kassel und Hafnerzell bei Passau in der Frühneuzeit.

50 „Muffel: Ist ein von Erde gebranntes Gewölbe, so im Probier-Ofen über die Probier-Scherben oder Capelle als ein Dach derselben gesetzt wird, damit vom Feuer keine Asche oder Kohlen auf die Capelle fallen könne.“ Christian Berward, Interpres Phraseologiae Metallurgicae,

zu Blei.<sup>51</sup> Das sich bildende Bleioxid, die *Bleiglätte*, musste kontinuierlich abgetrennt werden, so dass sich das Metall ständig mit Silber anreicherte, da das gesamte Blei oxidierte. Das Werkblei oxidierte durch die Zufuhr von Sauerstoff und wurde von den Gefäßwänden der Kapelle aufgesogen oder teilweise verflüchtigt. Bei diesem Vorgang wurden die Edelmetalle vom Blei als *Sammler* aufgenommen. Nach Erkalten des Tiegels entnahm der Probierer die Schlacke und den entstandenen Bleiregulus aus dem Schmelzgefäß und trennte sie.<sup>52</sup>

Der Regulus wurde anschließend auf einer Kapelle<sup>53</sup> *getrieben*, einem porösen Schälchen, in dem silberhaltige Proben mit Blei unter Luftzutritt geschmolzen wurden. In der zum Glühen gebrachten Kapelle schmolz diese Probe mit dem Probierblei recht schnell. Es verblieb ein Klümpchen des mehr oder minder reinen Metalls, *König* genannt, weil es den wertvollen Kern darstellte. Der Name „Bleikönig“ für das edelmetallhaltige Bleiprodukt weist hin auf die zentrale Funktion des Metalls Blei.

Die Kapelle (*Kupelle/Kupellation*) war ein zum Probieren des Silbers oder zum Abtreiben (*Kupellieren*)<sup>54</sup> des Kupfers und Bleis vom Silber dienendes Gefäß in der Form eines abgestumpften Kegels und aus Material gepresst, das möglichst wenig auf das aggressive Bleioxid reagierte. Es war innen flach kugelförmig und hatte einen Durchmesser von ca. 2 bis 3cm. Die Masse der Kapelle bestand aus pulverisiertem Calciumphosphat, das aus Holz- und Knochenasche, die, mit Wasser zu einem Brei angerührt, in einem hohlen Messingkegel (*Nonne*) geformt wurde. Die Vertiefung erhielt die Kapelle durch einen auf den Teig gedrückten halbkugeligen Stempel (*Mönch*).

Zur Prüfung des Silbergehalts diente eine Probe Bleistein (Oxid-Erz). Durch das Erhitzen des Regulus im Schmelzofen wurde das gesamte Blei abgetrieben, so dass das nahezu reine Edelmetall am Boden des Tiegels weißglühend zurückblieb, während die Bereiche des Tiegels, in die das Blei mit den Verunreinigungen eingezogen war, am Rand dunkler erschienen.<sup>55</sup>

Frankfurt a.M. 1673, S. 30. Das Silber sollte beim Reinbrennen unter der Abdeckung sauber bleiben.

51 Der Schmelzpunkt des Metalls Blei liegt bei 334°C, der Siedepunkt bei heller Weißglut. Die Dämpfe gelten als sehr schädlich.

52 *Regulus*: Bezeichnung für den durch Schmelzreduktion erhaltenen Schmelzkörper. Es bedeutet *kleiner König* oder *Metallkönig*, nämlich das regulinische Metall (Silber): das reine Metall im Gegensatz zu vererztem, sowohl das von Natur gediegene als auch das Schmelzprodukt; Berward (wie Anm. 50), S. 30.

53 *Kapelle* oder *Kupelle*: „Das Silber gehet auff der Capelle ab: Ist, es wird in derselben vom Zusatz geschieden.“ Ebd.

54 Vergleichbar mit dem *Abdarren*, dem pyrotechnischen Abtrennen von silberhaltigem Blei aus verbleitem Kupferstein mittels metallischem Kupfer: der Stein verarmte beim Umschmelzen im Blei- und Silbergehalt, vgl. Johann Bernhard Karsten, *Das System der Metallurgie* geschichtlich, statistisch, theoretisch und technisch, Bd. 5, Berlin 1832, S. 513–520.

55 Ulrich Sieblist, Die „trockene“ Silberprobe, in: Cunz et al. (wie Anm. 25), S. 391–398.

Der Silberverlust der Probe betrug, so wird es in der Fachliteratur dargestellt, zwischen 6 und 16%, d.h. infolge der Flüchtigkeit und leichten Verschlackung des Bleis und seiner Verbindungen ließ sich auf trockenem Weg der Gehalt nicht schärfer bestimmen. Die Prüfung der Bruchfestigkeit bestand in der Anzahl der geführten Schläge, bis der Probekörper (*König*) zerbrach. Das Bruchbild konnte aufgrund visueller Erfahrungen beurteilt werden. Zurück blieb das erwähnte Gesamtedelmetallkorn. Diese direkten physikalischen Bestimmungen ergänzten indirekte chemische Analysen zur Feststellung von Beimengungen im Bleistein. Mit Schliegproben<sup>56</sup> beschickte Tiegel setzte der Hüttenreiber in den glühenden Muffelofen ein, erhitze sie bei geschlossener Muffelmündung eine knappe halbe Stunde bis zum Einschmelzen, anschließend dampften sie ab, um erneut erhitzt zu werden. Auf diesem zweifachen Weg sollte das Erz entschlackt werden. Das Auswiegen der Könige war dann der letzte Schritt der effektiven Probiermethode.

Die Anfänge dieser hoch entwickelten Probierkunde reichen bis in die griechisch-römische Antike zurück.<sup>57</sup> Sie war als Arbeitsmethode unter dem Namen *Dokimasie* (Prüfung)<sup>58</sup> bekannt und stellte für den wolfenbüttelschen Oberverwalter des Harz-Reviere, Christoph Sander, im 16. Jahrhundert eine zentrale Entscheidungsstelle dar.<sup>59</sup> Sie besaß entsprechende Wertschätzung.

Das Verfahren der Kupellation, das Probieren auf trockenem Weg als Methode zur Edelmetallbestimmung, hat bis heute seine Bedeutung beibehalten, indem es in abgewandelter Form im metallurgischen Labor angewandt wird.<sup>60</sup>

- 56 *Schlieg*: durch Aufbereitung (in den *Pochwerken*) gewonnenes Erzkonzentrat. Durch visuelle Vorsecheidung von Hand wurde die Aufbereitung für unterschiedliche Erzsorten soweit wie möglich getrennt durchgeführt. Gelegentlich klagte der Hüttenreuter, „daß die Ertz, so die Woche zu den Hütten gebracht, fürm Berge nicht rein geschieden.“ NLA HStA BaCl, Hann. 84a, Acc. 1 Nr. 369, 22. Februar 1668.
- 57 Das Prinzip der Trennung des Silbers vom Kupfer mit Hilfe von Blei erwähnt z.B. Plinius der Ältere in seiner Schrift *Naturalis Historia*. Beim Erhitzen von Blei (*nat. 34, 156–178*) empfahl er, die Atemwege zu schützen, andernfalls atmeten die Hüttenleute den schädlichen und ungesunden Dunst der Bleiöfen ein. Silber kann nur mit Blei ausgebracht werden oder mit Bleierz. Seit dem Frühmittelalter kam dieses Verfahren wieder zur Anwendung. Projektgruppe Plinius (Hg.), Werkhefte, Naturwissenschaften 10, Tübingen 1989, S. 21. Werner Kroker (Red.), Silberbergbau und -verhüttung in der Antike nach Texten von Plinius, Diodor und Dioskurides (Die Technikgeschichte als Vorbild moderner Technik 22), Georg Agricola Gesellschaft, Bochum 1998. Gegenüber älteren Ansichten, die den Ursprung der betriebsmäßigen Anwendung der Kupferseigerung als selektives Ausschmelzen von Silber aus metallischem Kupfer mit Hilfe von Blei (vgl. Anm. 2) Venedig zuordneten, galt die Kupferseigerung auch als mittel- bzw. oberdeutsches Innovationsverfahren (Nürnberg). Doch für beide Standorte fehlt es an einschlägigen Belegen.
- 58 *Dokimasia*: Staatlich angeordnete Prüfung von Personen oder Gegenständen. Maße, Gewicht und Geld unterlagen in der attischen Polis ebenso der Musterung wie Ritter und Pferde auf ihre Tüchtigkeit. Der Kleine Pauly, Lexikon der Antike, Bd. 2, München 1979, Sp. 113.
- 59 Zu Christoph Sander (d.Ä.) vgl. Jarck (wie Anm. 3), S. 607f.
- 60 Eine solche Kontinuität in der Entwicklung von Technik und Naturwissenschaft – hier Chemie – ist nur selten anzutreffen. Dokimastische Edelmetallbestimmungen (Gold, Silber) werden auch heute in gleicher Weise bei der Bewertung eines Rohstoffs (z.B. Kupfer)

Das standardisierte Verfahren wurde besonders wegen der Genauigkeit der erzielten Ergebnisse geschätzt. Es war ein technisches Verfahren, das aufgrund seiner Leistungsfähigkeit jenseits des Verfahrens der Silberproduktion durch das Abtreiben mit Blei im 17. Jahrhundert die optimale Ziel-Mittel-Relation gewährleistete.

## 8. Bergprobierer

Innerhalb dieser Systematik mit ihren einzelnen methodischen Schritten fertigten die Hüttenfachleute die genannten Probierschalen an, um den Erzgehalt der Grubenerträge zu untersuchen. Sie beobachteten „bey der kleinen Probe“, was an Silber-Gehalt im Schlieg und Werk vorhanden war. So sollte z.B. 1683 am Rammelsberg in der Teufe auf der unteren Kunststrecke und auf den oberen Gruben Stufferz<sup>61</sup> abgeschlagen und dem Hüttenreuter<sup>62</sup> Christoph Andreas Schlüter zum Probieren gegeben werden, um den Gehalt zu erfahren, zumal die in der Teufe stehenden Erze dem Vermuten nach *besseren Gehalts* sein sollten als andere.<sup>63</sup> Desgleichen gehörte es zu den Aufgaben des Hüttenchreibers, nicht nur die Berg-Arten der metallischen Erze unterscheiden zu können, die Feuer-Arbeit und deren Regelung zu verstehen, sondern die Probierkunst *aus dem Fundament* gelernt zu haben. In Zweifelsfällen sollte er mit der genannten kleinen Probe den Gehalt des Schliegs oder Werks nachprüfen und beobachten, dass der Schmelzer nichts im Stein, in Ofenbrüchen oder im Herd zurückließ. Falls im Verlauf der Schmelzarbeit im Vergleich zur kleinen Probe beim Ergebnis eine Diskrepanz auftrat, hatte er zu untersuchen, wo der Mangel steckte und nicht eher zu ruhen, bis dieser beseitigt wurde (*remediret*), und wenn in Relation zur kleinen Probe ein Überschuss an Silber erschmolzen wurde, war dieser vollständig mit dem Zehnten zur Waage zur liefern und auf die Röste<sup>64</sup> zur Weiterarbeit zu verteilen.

Bei der Anlieferung zum Schmelzen wurde der Zentner Schlieg auf seinen Gehalt probiert: mit einem eisernen Löffel nahm der Hüttenmeister

---

durchgeführt: Hierbei wird die Probe mit Bleioxid, einem Flussmittel und Weinsäure als Reduktionsmittel in einem Tontiegel gemischt, anschließend erfolgt in einem Muffelofen bei ca. 1000°C die Reduktion des Bleioxids zu Blei. Bei diesem Vorgang werden die Edelmetalle vom Blei als Sammler aufgenommen. Der weitere Vorgang verläuft wie oben dargestellt.

- 61 Der Bergprobierer hatte beim Einsortieren der Erze im Pochwerk anwesend zu sein, um die von den verschiedenen Strossen und Gruben abgeschlagenen Stufen (Handstücke von Gestein oder Erz) nach dem Probieren entsprechend dem Erzgehalt zu klassifizieren.
- 62 Der Hüttenreuter wurde vom Bergamt vereidigt und allen ihm nachgestellten Bediensteten und Arbeitern vorgestellt, damit sie ihn respektierten und sich allen *Zanckens, Fluchens und Saufens* auf ihrer Hütte enthielten. Er hatte die Hütte an allen Arbeitstagen zu visitieren, die Schmelzvorgänge zu beobachten und ggf. Verbesserungsvorschläge zu machen.
- 63 NLA HStA BaCl, Hann. 84a, Fach 70, Nr. 3, Acta betreffend verschiedene Nachrichten über den Grubenbau am Rammelsberg, 21. März 1683.
- 64 *Rost, Röstung*: in der Metallurgie ist das Rösten die Oxidation von sulfidischen Erzen durch Erhitzen an der Luft zur Entfernung von Schwefel im Röstofen. *Rost, Röste*: hier Gewichtseinheit für Schlieg (ca. 33 ctn).

eine Probe. Diese wurden auf einem reinen Blech getrocknet und gewogen, anschließend legte er sie in ein bereit gestelltes Gefäß. Aufgrund der Differenz (Vorher-Nachher-Vergleich) war zu beurteilen, ob der Schlieg mehr Wasser als zulässig enthielt. Der Bemessungsspielraum war so groß, dass statt des Quentins ein halbes oder ganzes Lot genommen werden konnte. Was hier auf den Blei- und Silbergehalt unter Mikrobedingungen probiert wurde, konnte anschließend beim Ausbringen auf der Makroebene durch den Schmelzer kontrolliert werden.

Diese Probe-Entnahme auf Silber, weder auf Blei noch auf Kupfer, führte er solange fort, wie die betreffende Erzsorte geliefert wurde. Für eine zweite Sorte war ein weiteres Gefäß vorhanden, d.h. bei zwei Rösten mit viererlei Erzsorten insgesamt vier Proben-Gefäße. Die Gefäße wurden vom Hüttenwächter mit Zetteln markiert, auf denen Name, Zahl, Nummer der Röste, das Nässegewicht, der Nässeabzug und das trocken berechnete Gewicht verzeichnet waren.<sup>65</sup> Vor dem Probieren mussten die entnommenen Erze, falls sie noch Nässe aufwiesen, völlig getrocknet werden, ehe sie in die Probefüchsen gefüllt, beim Hüttenmeister aufbewahrt und an Probiertagen (zweimal wöchentlich) – auf kleine Büchsen abgefüllt und vermischt –, zum Bergprobierer und Berggegenprobierer gebracht werden konnten. Nur der Pochschreiber probierte auf der Hütte.<sup>66</sup>

Es kam immer wieder vor, dass unterschiedliche Silbergehalte als Resultat des Probierens beklagt wurden. So hatte der Bergprobierer sein Ergebnis 1 Lot höher angesetzt als der Hüttenwächter – und das auch bei Wiederholung der Probe. Der Bergprobierer führte ein Versehen im Bleikorn an: Zur Probe wog er zwei Lot gekornes Blei ein, das exakt bestimmt werden musste, weil ein kleiner Mangel oder Überschuss eine falsche Silber-Angabe verursachte, was er zu Protokoll gab.<sup>67</sup> Diese zwei Lot Blei reichten dann aus, wenn die

65 Der natürliche Wassergehalt der Erze betrug zwischen 5 und 30% des Gewichts.

66 Die Schilderung der Schliegprobe differiert bei Schlüter (wie Anm. 3), S. 180, wenn es dort heißt: „Von zwei Rösten werden in dem Clausthalischen 4 Büchsen angefüllt“, das trifft nur zu, wenn es sich um eine Sorte Erz handelte, waren es aber vier, so wurden 16 Büchsen gefüllt. Einen Hinweis auf Ursachen für *discrepante Schliech-Proben* gibt Hüttenwächter Brauns (Zellerfeld), wenn er im Februar 1713 von der Untersuchung einer Schliegprobe auf der Clausthalischen Hütte berichtet: Eingefunden hatten sich Pochverwalter Illing, Hüttenwächter Iffert, Bergprobierer Singer, Berggegenprobierer Bernsbach und er selbst, Brauns. Von den 35 Schliegproben kamen 1/3 aus Clausthal und 2/3 aus Altenau. Sie wurden zu 123 lb eingewogen. Beim Abtreiben stellte sich heraus, die mit Füllung unsachgemäße Auskleidung des Probierofens führte durch unkontrollierbare Hitze zur Fehlsteuerung der Proben: aufgrund der nicht vorhandenen Ofenbacken fielen die Kohlen hinab und verhinderten einen gleichmäßigen Energiestrom und damit ein reguläres Ausschmelzen der Schliege. NLA HStA BaCl, Hann. 84a, Acc. 7 Nr. 504, 1713.

67 NLA HStA BaCl, Hann. 84a, Acc. 7 Nr. 504, 1682. Die *discrepante Probe* wurde durch eine Schiedsprobe untersucht: Hüttenmeister, Hüttenwächter und Bergprobierer machten ihre Probe an einem Tag und gaben den probierten Gehalt umgehend weiter, um keine Zeit durch Diskussion zu verlieren oder durch vorzeitiges Vergleichen zu beeinflussen.

Erze viel Blei enthielten und wenig abgebautes taubes Gestein (Berg). Arme Erze wurden in der Regel nur einfach probiert, reiche hingegen dreifach und der Gehalt von jedem Korn auf den Probierzetteln notiert. Es war noch nicht Usus, drei unterschiedliche Gehalte zu addieren, zu dividieren und den Quotienten als Hauptgehalt zu setzen.<sup>68</sup>

Die Proben von einer Erzsorte konnten recht unterschiedlich sein. Ursache hierfür war das Pochen der Schlämme,<sup>69</sup> in denen Erz und Berg nur dann durch optische Wahrnehmung geschieden werden konnten, wenn sie grobkörnige, relativ reine Erze aufwiesen und sich damit vom bloßen Berg absetzten.<sup>70</sup>

Es gab kein besonderes Probierblei, sondern das Blei wurde beim Glättefrischen aus dem Stichherd geschöpft und gekörnt. Damit der Abzug für das Bleikorn stets korrekt blieb, hinterlegten die Probierer bei jeder Probierbüchse ein neues Probierblei, ein Vorgang, der an jedem Probiertag wiederholt werden musste: Zwei Lot gingen auf eine Kapelle und das erhaltene Silberkorn wurde zum Gewicht gelegt. Die Kapellen fertigten die Probierer selbst an und galten als *vortrefflich*, ebenso ihre schnellen Waagen, mit denen auf den *Quint genaue* Ergebnisse erzielt wurden.

Festzuhalten ist indessen, dass auf dem Weg zur effektiven Hüttenarbeit über die Kette der betriebswirtschaftlichen Aufgaben und technischen Aktionsfelder (wie Erzgewinnung, Gewinnung der Brenn- und Zuschlagstoffe, Aufbereiten von Erz und Zuschlägen sowie Transport der Ausgangsstoffe zu den Hütten) das Probieren den entscheidenden Aufbereitungsschritt vor dem Schmelzen mit effektivem Ergebnis darstellte.

## 9. Fazit

Integrierte Schmelzhütten verarbeiteten unterschiedliche Erzkonzentrate aus verschiedenen Quellen (Gruben) und wechselnde Vorstoffe (Sekundärmaterialien oder *Zuschläge*). Je nach Aufgabe waren rasche Entscheidungen, Genauigkeit oder sensible Methoden gefordert. Diese Schmelzprozesse verlangten eine höhere Analytik der Wertstoffe als Schmelzhütten, die sich vorwiegend aus einem Bergwerk mit Erz versorgten und deren Zusammensetzung der Rohstoffe sich im Laufe der Zeit relativ wenig änderte. Auch die Bestimmung der Schadstoffe (Schwefel, Antimon, Arsenik) erforderte einen größeren Aufwand bei der Verarbeitung und eine aufwändigere Kontrolle der Schmelzprozesse. Denn bei der Verarbeitung unterschiedlicher Rohstoffe

68 Diese Regelung erfolgte erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts.

69 Die *Aufbereitung* als Konzentration des Mineralinhalts eines Erzes war die manuell-mechanische Aussonderung der den Oberharzer Erzen beigemengten Gangarten durch nasse oder trockene Pocharbeit (*Pochen/Puchen*). Nasspochwerke und Trockenpochwerke waren vergleichbar eingerichtet.

70 Eine Hauptschwierigkeit bot die Bestimmung des Metallgehalts der aufzubereitenden Erze, denn in der Regel waren Erz und Berg gemischt. Hinzu kam, dass schwere Körner auf den Boden des Pochtrogs fielen, während die leichten oben blieben. Insofern konnte eine falsche Probe zu den Probierern gelangen und zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

musste ein Endprodukt erzeugt werden, das eine gleich bleibende hohe Qualität aufwies: die möglichst hohe Reinheit und ergiebige Menge des erzeugten Silbers, Bleis oder des Kupfers. Insofern waren die Verfahrensabläufe durch Betriebsüberprüfungen differenziert zu steuern, um zukünftige Erwartungen einzulösen. Die Zuverlässigkeit der Methode des Probierens, nämlich des Schmelzens auf kleinem Feuer, und die Effizienz der Schmelzverfahren im großen Feuer waren die relevanten Faktoren, die über das Resultat der Hüttenarbeit und damit über die Rentabilität der Montanproduktion entschieden.

Ständig ging es um die Gestaltung verbindlicher Gewichts- und Mengenrelationen, eine Aufgabe, die Bergprobierer und Schmelzer mit ihrem Sachverstand und durch verlässliche Organisation der Schmelzabläufe zu leisten verstanden. Probierer und Schmelzer waren ausgewiesene Fachleute: bei hoher, durch Nachahmen und Probieren erworbener Leistungsfähigkeit, verbunden mit Sachkenntnis und manueller Geschicklichkeit, die noch nicht von Maschinen gestützt wurde, besaßen sie entsprechend ihrem Tätigkeitsprofil bemerkenswerte dokimastische Fähigkeiten zur Bestimmung kleinster Edelmetallmengen. Über eigene Produktionsmittel verfügten sie nicht, sie verfügten nur über ihre körperlichen Kräfte und handwerkliches Geschick. Ihre Tätigkeit war Ausdruck der Verflechtung von technisch-chemisch-metallurgischen Anlagen, Arbeitsmitteln und Prozessen, deren Größenordnung und Verfahrensabläufe sich über Jahrzehnte Schritt für Schritt veränderten, indem sie komplexer wurden. Probierer und Schmelzer qualifizierten sich in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts zu einer *species sui generis*. Sie bildeten eine Eliteschicht innerhalb der Berg- und Hüttenarbeiter.

Als rational antizipierende Akteure beobachteten Probierer und Schmelzer vergleichbare Systeme auf Übertragungs- und Austauscheffekte in mitteleuropäischen Revieren, um durch zweckbezogenes Handeln metallurgisch-technisch Einfluss auf ihre eigene Arbeit zu nehmen. Die Input-Output-Relationen bei unterschiedlichen Rohstoffen und unterschiedlichen Risikoarten wurden in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts optimiert und diese Zieleinlösung und Ergebnissicherung als Basis für zukünftige Entwicklungen genutzt.

Anschrift des Verfassers: Dr. Hans-Joachim Kraschewski, Friedrichsplatz 11, 35037 Marburg, Email: [hans.krasch@t-online.de](mailto:hans.krasch@t-online.de)