

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der gemahlene Trockenschlamm eine gute stickstoffhaltige Grundlage für die Herstellung eines Volldüngemittels abgibt, das man durch Zumischung von Kali und Phosphat leicht herstellen kann. Ein solches Düngemittel wird dann zu M 168—200 für die Tonne (zu 907 kg), an den Landwirt verkauft.

Praktische Düngungsversuche sind bisher nur in verhältnismäßig geringem Umfange durchgeführt worden, wie Kadish auf der Internationalen Konferenz der Gesundheits-Ingenieure 1924 berichtete; aber sowohl die im Gewächshaus wie die im freien Felde durchgeföhrten Versuche waren erfolgversprechend. Die mit Trockenschlamm hergestellten Düngermischungen zeigten gleich günstige Erfolge, wie diejenigen, bei denen der Stickstoff in Form von getrocknetem Blut, von Ammonsulfat oder als Mischung von Ammon- und Natronsalpeter zugegeben worden war. Ganz besonders geeignet scheint der Schlamm für die Düngung von Wiesen, Parkgrasflächen und Golfplätzen zu sein. Über die Düngung von Obstbäumen auf sandigem Boden sind Versuche im Gange.

#### Zur Kostenfrage.

Über die so wichtige Rentabilitätsfrage der Schlamm-trocknung stehen mir auch nur verhältnismäßig wenig Angaben zur Verfügung<sup>3)</sup>.

Man erwartet in Milwaukee, daß der Absatz des gemahlenen Trockendüngers die Kosten der Trocknung decken wird, nachdem man erst die Kreise der Landwirte genügend über den Dungewert desselben aufgeklärt haben wird. Das Düngepulver selbst wird für M 92,60 pro Tonne, das sind M 9,30 pro Doppelzentner verkauft. Da man mit 900—1000 dz täglicher Erzeugung rechnet, würde — guten Absatz vorausgesetzt — mit einer täglichen Bruttoeinnahme von M 8400—12600 zu rechnen sein.

Die Baukosten betragen bisher M 54,60 auf den Kopf der angeschlossenen Bevölkerung.

Man ist sich völlig klar darüber, daß sich die Verhältnisse von Milwaukee — einer Stadt mit etwa 600 000 Einwohnern mit vielen Gerbereien und sonstigen organischen Industrieabwässern, nicht ohne weiteres auf deutsche Verhältnisse übertragen lassen, wie denn überhaupt meines Erachtens alle Abwasserfragen nach den örtlichen Verhältnissen individuell zu behandeln sind. Es muß auch die Rentabilität der Schlamm-trocknung trotz der ganz außerordentlich eingehenden und sorgsamen Versuche auch dort erst noch in einem längeren Zeitraum geprüft werden. Anderseits ist aber auch für zahlreiche deutsche Großstädte die Möglichkeit einer rationellen Schlamm-beseitigung die Kernfrage der ganzen Abwasserfrage. Stehen in solchem Falle genügende Wärmequellen, wie z. B. Turbinenabdampf zur Verfügung, die die Vor-entwässerung des Schlammes erleichtern können, so sollte immerhin die Frage der Schlamm-trocknung einmal von seiten der zuständigen Ingenieurstellen rechnerisch genau durchgeprüft werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß ja kein Gewinn mit der Trocknung erzielt zu werden braucht, sondern daß die Städteverwaltungen unter Umständen auch gewisse Zuschüsse leisten würden, wenn es nur gelingt, den lästigen Schlamm einwandfrei los zu werden und die in ihm enthaltenen Dungewerte der Wirtschaft zu erhalten. An schwierigsten dürfte bei unserer jetzigen Wirtschaftslage die Beschaffung des großen Anlagekapitals sein, das die maschinellen Einrichtungen einer solchen Schlamm-trocknungsanlage erfordern.

Jedenfalls ist die Schlamm-trocknung in Milwaukee

<sup>3)</sup> Diese werden ergänzt durch neuere Angaben von Mr. T. Ch. Hatton, die demnächst in dem Sonderheft der Fachgruppe für Wasserchemie mit veröffentlicht werden.

sowie überhaupt die großzügige Lösung, die dort die Abwasserfrage gefunden hat, ein neuartiges, bewunderungswürdiges Unternehmen, das seinen Schöpfern alle Ehre macht. Hierüber war sich auch der Internationale Kongreß der Gesundheits-Ingenieure in London 1924 einig. Wir müssen daher die dortigen Erfahrungen mit größter Aufmerksamkeit weiter verfolgen, um das für unsere Verhältnisse Brauchbare zu verwerten.

Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Chef-Ingenieur T. Chalkley Hatton, dem Erbauer der Kläranlage von Milwaukee, für seine Bereitwilligkeit, mit der er mir alle gewünschten Informationen gegeben hat, für die Besichtigung und Führung auf der Kläranlage, sowie für die freundliche Überlassung von Lichtbildern herzlich zu danken.

[A. 187.]

## Platin und die Tentelewsche Chemische Fabrik

von Dr. H. Rabe, Berlin-Charlottenburg 4.

Vortrag gehalten im Märkischen Bezirksverein am 21. Juni 1926.

(Eingeg. 24. Juni 1926.)

Wer jemals zur jetzigen Jahreszeit auf dem 60. Breitengrade in Petersburg am Newa-Delta die „weißen Nächte“ erlebt hat mit ihrem geheimnisvollen Flimmern, mit dem deutlich sichtbaren Herumwandern der Sonne unterhalb des Horizontes in der kurzen Entfernung des Unterganges bis zum Wiederaufgang, dem bleibt die nordische Sommerstimmung ewig im Gedächtnis haften. Ähnlich geht es dem Chemiker, der das Glück gehabt hat, mit dem russischen Platin in so nahe Berührung zu kommen wie der Vortragende. Da wir uns heute nicht mehr dieses idealen chemischen Werkstoffs erfreuen können, dürfte es von großem Interesse sein, aus der märchenhaften „Platinzeit“ einiges hier zu hören. Meine früheren Kollegen, die Herren Harmuth, Kordes, Adolph, besonders aber der frühere Direktor Wegener, haben mir wertvolle Beiträge für meine heutigen Ausführungen gegeben. Ich danke ihnen daher auch an dieser Stelle. Da heute die Urkunden schwer zugänglich sind, so mögen die seiner Zeit gemachten Notizen einen ungefähren Begriff von der Entwicklung der Platin-industrie ergeben<sup>1)</sup>.

Das Platin wollen einige Philologen bereits in der Iliade Homers, im Plinius und Pausanias angedeutet finden, aber aus dem Altertum sind wohl viele Erzeugnisse aus Gold erhalten, aber keins aus Platin. Das alluviale Gold ist sehr oft von geringen Mengen Platin begleitet; man muß daher annehmen, daß die hellen Körner und Flitter des mit dem Waschgold zusammen vorkommenden Platins den Goldwäscheren des tiefsten Altertums wohl bekannt gewesen sind, aber sie wurden nicht als selbständiges Metall erkannt und einfach mit dem Gold zusammen verschmolzen. Jedenfalls ist sämtliches alte Gold mehr oder weniger platinhaltig, was den großen Goldscheideanstalten der Neuzeit bekannt sein dürfte. Die Forschungen der letzten Jahre haben ergeben, daß das „weiße Gold“ — Aurum album — der Alten eine Legierung von Gold mit Silber war<sup>2)</sup>. Daß man im 18. Jahrhundert in Spanisch-Kolumbien und auch

<sup>1)</sup> Eine sehr vollständige Angabe über die alte Literatur des Platins vom Jahre 1750 bis 1861 findet sich in der Broschüre: Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle von C. Clauß, St. Petersburg 1883, Ausgabe der Akademie der Wissenschaften.

<sup>2)</sup> Dr. E. von Lippmann: a) Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin 1919; b) Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Berlin 1923; c) Chemikerzeitung 1924, S. 29.

später im Ural in Rußland oft genug die mit dem Golde zusammen erwachsenen Platinkörner mit dem Golde verschmolz, d. h. das Gold damit fälschte, ist eine historische Tatsache. Die spanische Regierung selbst hat diese Praxis ausgeführt. Doch als auch Private sich dieser Manipulation bedienten, verbot sie die Gewinnung des Platin und erließ ein strenges Gesetz, das Platin zu vernichten<sup>3)</sup>, d. h. ins Meer zu werfen! Sehr genau wurde dieses Gesetz nicht befolgt, es genügte aber, den Chemikern, die das Studium des neuen Metalles begonnen hatten, das Weiterarbeiten sehr zu erschweren. Es trat ein Mangel an Material ein, da andere Quellen für das Platin damals nicht bekannt waren, und in der Erforschung des Platinis mußte ein Stillstand eintreten.

Die ersten glaubwürdigen Nachrichten über das eigentümliche weiße Metall, welches mit dem Golde zusammen in Mexiko und Darien (Neu-Granada) gefunden wurde, tauchen in den Werken von J. C. Skaliger, geboren zu Padua 1481 und gestorben in Agen (Südfrankreich 1558) auf<sup>4)</sup>. 1748 veröffentlichte der spanische Physiker Don Antonio de Ulloa eine Beschreibung einer Reise, die er 1743 in Gesellschaft französischer Mathematiker und Astronomen durch Südamerika zum Zwecke der Meridianmessung unternommen hatte. Er beschreibt als Augenzeuge die Goldwäscherei bei El Choko am Flusse San-Juan, wobei reichliche Mengen eines weißen, in keinem Feuer schmelzbaren Metalls gefunden wurden. Er berichtet auch über ein „großes Stück des geschmolzenen Erzes“, welches im Tempel der Eingeborenen Gegenstand religiöser Verehrung war. Ob dieses große Stück wirklich geschmolzenes Erz vorstelle oder ein großer Platinfindling war, wie solche im Ural bis zu 9,5 kg Gewicht gefunden worden sind, bleibt unaufgeklärt.

Die erste fachmännische Kunde über das neue Metall und dessen chemische Eigenschaften stammt vom Chemiker Brownrigg<sup>5)</sup>, welcher 1750 einen Bericht nebst Proben des neuen weißen Metalls an den Sekretär der Royal Society Watson<sup>6)</sup> in London sandte. Er hat das Erz 1741 von einem Metallurgen Wood aus Jamaika erhalten mit der Angabe, daß es aus Sta-Fe in Cartagena in Neuspanien stamme, wo es die Spanier durch ein geheimes Verfahren schmelzen und zu allerlei Schmucksachen wie Schnallen, Ringen und Tabakdosen verarbeiten. Vermutlich haben die geschickten Nachkommen der Inkas und die spanischen Goldschmiede das Platinerz mit Arsen, Zink oder Blei zusammengeschmolzen und diese „Flußmittel“ alsdann durch dauerndes starkes Glühen verflüchtigt oder abgetrieben. Selbstverständlich war das auf diese Weise erhaltene Metall kein reines Platin, sondern enthielt Iridium, Palladium und Rhodium, während das Osmium und das Ruthenium sich verflüchtigten. Diese geheime Kunst der spanischen Goldschmiede ist dann auf irgendeine Weise nach Europa gelangt und wurde gegen Ende des 18. Jahrhunderts an verschiedenen Stellen ausgeübt, namentlich in Paris von Goldschmied Jeanty, der die besagte Kunst selbständig erfand und zu hoher Entwicklung brachte. Dieser wurde mit dem Platin durch den Franzosen Chabanaud, Lehrer der Chemie in Spanien, bekannt, der ihm in Paris einige Barren Platin zur Verarbeitung auf mehrere Schmucksachen übergab. Die Er-

folge Jeantys in der Verarbeitung von Platinerz und seine hieraus hergestellten hochkünstlerischen Gegenstände erregten das allgemeine Interesse und Bewunderung in dem Grade, daß die Pariser Akademie der Wissenschaften eine Kommission, bestehend aus Berthollet und Pelletier, ernannte. Ihr Bericht — eine der schönsten Abhandlungen über die Geschichte der Platinbearbeitung — fiel zugunsten Jeantys aus, daher wurde eine nationale Belohnung für ihn beauftragt<sup>6)</sup>.

Nach Stockholm brachte 1745 der Schwede Rudenthal das erste Platin aus Madrid. Man erkannte es als selbständiges Metall auf der Stockholmer Königlichen Münze unter Leitung des Direktors Scheffer<sup>7)</sup>. Er nannte es „Aurum album“, während Lewis in England, welches zu gleicher Zeit dasselbe Material untersuchte, es „Platina di Pinto“ nannte, d. h. den spanischen Namen beibehielt<sup>8)</sup>. Von dieser Zeit ab ist das spanische Platinerz von sehr vielen hervorragenden Chemikern nach Maßgabe des spärlich zur Verfügung stehenden Materials untersucht worden<sup>9)</sup>. Auch die Metallurgie des Platin schritt allmählich vorwärts. Bereits 1798 hatte Morveau für seine analytischen Arbeiten Gefäße aus Platin zur Verfügung<sup>10)</sup>. Schon 1774 hatte de l'Isle in Paris in seiner Fabrik die Scheidung des Platinis von den Begleitmetallen auf nassem Wege nach dem damaligen Stand der Wissenschaft eingeführt und erzielte ein weit reineres Produkt als Jeanty. Um dieselbe Zeit wurde eine große Anlage für Platinbearbeitung von Bréant und Vauquelin errichtet, die ihr Verfahren streng geheimhielten. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts gründete Wollaston in London eine Platinaffinerie, aus welcher 25 Jahre lang die berühmten Platingerätschaften hervorgingen. Wollaston arbeitete in seinem Laboratorium stets allein, niemand hatte Zutritt. Erst kurz vor seinem Tode 1829 enthüllte er seine Methode der Royal Society<sup>11)</sup>. Er entdeckte 1803 das Palladium<sup>12)</sup> und 1804 das Rhodium<sup>13)</sup>. Im gleichen Jahre wurden das Iridium und das Osmium von S. Tenant entdeckt<sup>14)</sup>. Das Ruthenium wurde erst 1844 von C. Claus, damals in Kasan, später in Dorpat, entdeckt<sup>15)</sup>.

Bis zur Entdeckung der Lagerstätte des Platin im Ural in Rußland versorgte den Weltmarkt mit dem Roherze fast ausschließlich die Provinz Kolumbien in Amerika, wo nach einer Schätzung von A. v. Humboldt, der dort 1816—1820 weilte, jährlich 550 kg Erz gewonnen wurden. Der Preis eines Kilogrammes Roherz betrug damals an Ort und Stelle — 17 Dollar! Die Produktion fiel von Jahr zu Jahr und betrug z. B. im Jahre 1890 nur noch 125 kg. Die Durchschnittsproduktion von Kolumbien

<sup>6)</sup> Berthollet et Pelletier, *Annales de chimie* 14, 20 [1792].

<sup>7)</sup> Scheffer, *Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften* 14, 275 [1755].

<sup>8)</sup> Lewis, *Philosophical Transactions* 48, 638 [1754].

<sup>9)</sup> Fragment einer Monographie des Platinis von C. Claus, 1883.

<sup>10)</sup> Guiton Morveau, *Annales de chimie* 25, 5 [1793].

<sup>11)</sup> Wollaston, *Philosophical Transactions* 119, 1 [1829]; Schweiggers Annal. 57, 69; Poggendorffs Annal. 16, 42.

<sup>12)</sup> Wollaston, *Philosophical Transactions*, S. 419 [1804].

<sup>13)</sup> Wollaston, *Philosophical Transactions*, S. 316 [1805].

<sup>14)</sup> Smithson Tenant, *Philosophical Transactions*, S. 441 [1804].

<sup>15)</sup> C. Claus, *Bulletin phys. math. de l'Academie des sciences de St. Petersbourg* III, 311 [1844].

<sup>3)</sup> Akademiker B. Jacoby (russisch): Über das Platin und seine Verwendung zum Prägen von Münzen. St. Petersburg 1860. Ausgabe der Akademie der Wissenschaften.

<sup>4)</sup> Brownrigg, *Philosophical Transactions* 46, 584 [1750].

<sup>5)</sup> Watson, *Philosophical Transaction* 46 [1750].

betrug für 155 Jahre etwa 116 kg Roherz. Nachdem im Jahre 1819 im Ural das Platin gefunden und 1823 als solches festgestellt worden war, fing man dort eifrig nach Platin zu schürfen an und entdeckte Lagerstätten von großer Reichhaltigkeit. In den 81 Jahren von 1824—1904 hat Rußland laut offiziellen Daten 179 433 kg Rohplatin dem Weltmarkt geliefert, d. h. rund 2215 kg jährlich. In den Jahren 1901—1904 war die Produktion laut offiziellen Daten 6070 kg pro Jahr. Hierzu muß bemerkt werden, daß die offiziellen Daten mit der Wirklichkeit niemals übereinstimmen, man kann nach Sachverständigen-Berechnungen mindestens 50% zuschlagen. Bis zum Jahre 1914 mögen sie mindestens ebenso hoch gewesen sein. In Rußland selbst wurden jährlich etwa 300 kg affiniert. Alles übrige ging ins Ausland, legal oder illegal. Eine Zeitlang war beabsichtigt, die Affinerie für Rußland zu monopolisieren und nur das Metall zur Ausfuhr zuzulassen, aber der für Rußland verbliebene Gewinn wäre bei der Unmöglichkeit der genauen Ausfuhrkontrolle sehr unsicher geblieben.

Kehren wir nun zum Jahre 1823, der Entdeckung des Platins in Rußland, zurück! Die damalige Regierung Nikolaus I. war außerordentlich bestrebt, dem Platin neue und ergiebige Absatz- und Verwendungsmöglichkeiten zu erschließen. Besonders der Finanzminister Graf G. Cancrien widmete sich dieser Frage ganz energisch. Platin verbrauchende Industrien gab es damals nicht, Schmucksachen aus Platin waren nicht in der Mode. Das Metall war „zu billig“. Es hatte nicht einmal einen „Protzwert“, war es doch 5—7 mal billiger als Gold. Dem Platin fehlt das faszinierende Gleissen des Goldes. Nur der Chemiker sehnte sich in der Stille seines Laboratoriums nach dem Aschenbrödel unter den edlen Metallen. Die Begleitmetalle des Platins fanden 1823 überhaupt keine Verwendung, nur als hochinteressante Objekte für ihre Studien konnten sie ihnen dienen. Da beschritt die russische Regierung den einzig richtigen Weg zur „Popularisierung“ des Platins, indem sie mit großer Freigebigkeit das im Ural gefundene Rohplatin einer Reihe hervorragender Chemiker in bedeutenden Mengen kostenlos zur Verfügung stellte. Auf diese Weise erhielt auch Berzelius in Stockholm ein reiches Material für seine klassischen Arbeiten über das Platin, die grundlegend für alle weiteren Forschungen geblieben sind<sup>16)</sup>. Auch viele andere bedeutende Chemiker haben sich dann dem Studium des russischen Platinerzes mit mehr oder weniger Erfolg gewidmet. In diese Zeit fällt die Entdeckung des Platinmohres durch E. Davy und die des Platinschwamms durch Doeberleiner — nach Berzelius die interessanteste Entdeckung des Jahrhunderts! Sie erregte damals sehr großes Aufsehen durch die Popularisierung des Doeberleiner'schen Feuerzeuges und war der erste sinnfällige Beweis für die Kontaktwirkung des Platins, welche später in der chemischen Industrie eine so große Rolle zu spielen berufen war.

Um die Platinreichtümer des Ural gut auszunutzen und die Energie der Platinwäscherien zu heben, faßte Graf Cancrien die Idee, aus dem russischen Platin Münzen zu prägen. Der Gedanke war nicht neu; denn schon in Spanisch-Kolumbien hatte Dr. Böllmann versucht, Platinmünzen herzustellen und auch einige Probestücke angefertigt. Die spanische Regierung verhielt sich aber ablehnend, und auch die französische wies um 1860 den Vorschlag des russischen Akademikers Jacoby zurück, wozu die wenig ermutigenden Erfahrungen Rußlands beitrugen. Auf Veranlassung Kankrins wurde A. v. Humboldt 1827 um ein

Gutachten gebeten, an Hand von 615 g Roherz, die man ihm übersandte, sich über die Frage der Verwendung zu Münzen zu äußern. Humboldt riet in einem sehr ausführlichen, hochinteressanten Schreiben vom 19. Nov. 1827 von der Münzprägung ab, folgte aber einer kaiserlichen Einladung zum Besuch Rußlands im Jahre 1829 zusammen mit seinen gelehrten Freunden Ehrenberg und G. Rose<sup>17)</sup>. Die lange, damals ziemlich beschwerliche Reise wurde dank der Fürsorge der russischen Regierung in aller nur erdenklichen Weise erleichtert und gefördert. Die Reisenden durften alle Orte, die sie für notwendig hielten, aufsuchen. Im Altaigergebirge in Miask feierte Humboldt am 14. Sept. seinen 60. Geburtstag. Die ganze Reise dauerte von 20. Mai bis 13. Sept. 1829, in den 23 Wochen wurden 16 500 km meist zu Pferde zurückgelegt. Die wissenschaftlichen Resultate der Reise wurden von G. Rose niedergelegt in dem Buche „Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural und Altai und dem kaspischen Meere“, Berlin, 1837—1842.

Trotz der durchaus ablehnenden Haltung Humboldts zur Idee der Prägung von Platinmünzen wurden diese dennoch in Rußland geprägt, und zwar vom Jahre 1828—1845, wo die Prägung eingestellt wurde, da der erhoffte Erfolg ausblieb. In diesen 18 Jahren sind im ganzen an Platinmünzen geprägt worden (Basis Silberwährung!):

3-Rubelmünzen, insgesamt . . .	4121073 Rubel
6-Rubelmünzen, insgesamt . . .	89082 Rubel
12-Rubelmünzen, insgesamt . . .	41688 Rubel
im ganzen 4251843 Rubel.	

Das Gewicht einer 12-Rubelmünze betrug 41,4133 g  
Das Gewicht einer 6-Rubelmünze betrug 20,7065 g  
Das Gewicht einer 3-Rubelmünze betrug 10,3533 g

Das Gesamtgewicht des dafür aufgewendeten Platins betrug 14 573,57 kg. Das Metall wurde auf der Münze in Petersburg im Laufe der 18 Jahre nach dem Verfahren von Doeberleiner, teils nach einer von Sobolewsky modifizierten Methode Wollastons hergestellt<sup>18)</sup>. Das Metall war nach unseren heutigen Begriffen kein reines Platin, sondern enthielt etwa 93—95% Platin, der Rest bestand aus Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium neben Eisen, Kupfer und Spuren von Blei<sup>19)</sup>.

Die Platinmünzen sind schon längst aus dem Verkehr geschwunden und in die Auflösegefäße der Affinerien der ganzen Welt gewandert. Sie sind heute numismatische Seltenheiten; besonders hoch werden die Münzen der Jahre 1839, 1840, 1844 und 1845 geschätzt, weil damals nur eine ganz geringe Zahl geprägt wurde. Nach der Einstellung der Münzprägung wurde am 29. Mai 1867 die Affinage des Platins und der Handel damit freigegeben. Es entstanden in Petersburg zwei Affinerien, die eine, Kolbe & Lindfors, stellte ihre Tätigkeit schon vor dem Kriege ein, die andere, die Tentelewsche Chemische Fabrik hat in 40 jähriger Tätigkeit ganz Hervorragendes geleistet.

Wenn man sonst von einem goldenen Kern spricht, so muß bei der Tentelewschen Chemischen Fabrik von einem Platinkern mit vollem Recht gesprochen werden.

<sup>17)</sup> „Im Ural und Altai“, Briefwechsel zwischen Alexander von Humboldt und Graf Georg von Cancrien, aus den Jahren 1827 bis 1832. Leipzig. F. A. Brockhaus 1869. Diese Briefsammlung ist außerordentlich interessant, sie ist von F. Russow und Dr. W. von Schneider herausgegeben und mit Erläuterungen versehen worden.

<sup>18)</sup> Annalen der Chemie und Pharmazie 13, 47—52 [1835].

<sup>19)</sup> Dr. Woldemar von Schneider, Inaugural-dissertation Dorpat: „Über Abscheidung des reinen Platins und Iridiums“, 1868.

<sup>16)</sup> Berzelius, Poggendorffs Annal., Bd. 13 u. 15 [1828].

Von ihren beiden Gründern Dr. W. v. Schneider<sup>20)</sup> und Dr. A. v. Bagh hat der erstere in Heidelberg bei Bunsen 1867 mit einer Arbeit über Platin promoviert, noch heute ist die Schneider'sche Trennungsmethode des Platins und Iridiums ein wertvoller Beitrag zur Platinwissenschaft. Auch einige Jahre später in Dorpat unter Claus widmete er sich der Erforschung der Platinmetalle. So wurde sein Name in den damaligen leitenden Kreisen der russischen Regierung bekannt, und die Berufung auf den Posten des Chefs der Abteilung für Goldscheidung an der Kaiserlichen Münze in Petersburg war die Folge davon. Doch blieb er hier nur von 1872—1875. Die Einengung in ein, wenn auch hochangesehenes Amt befriedigte ihn nicht auf die Dauer. Er erkannte die hohe Bedeutung der chemischen Industrie für den völlig nach alter Weise bebauten, an Naturschätzen reichen Boden Rußlands — war er doch auch mit J. v. Liebig in engere Beziehung getreten — und entschloß sich zusammen mit seinem Freunde v. Bagh am 1. Okt. 1875 zur Gründung der Tentelewschen Chemischen Fabrik. Der Name röhrt von dem südwestlich von Petersburg liegenden Vorort Tentelewo her. Der Anfang der Fabrik war überaus bescheiden. 100 000 Rubel und 17 Arbeiter waren die Grundlage. Die Platinaffinerie bildete den Ausgang, war sie ihm doch von seinen Studien her sowie von seiner Tätigkeit an der Petersburger Münze durchaus geläufig. Aber um Platinerz zu verarbeiten, dazu gebrauchte man Salzsäure und Salpetersäure, und für diese wieder Schwefelsäure. So wurde denn, zunächst natürlich in sehr primitiver Weise, die Fabrikation von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure aufgenommen und nach Absatzquellen hierfür gesucht. Das war nicht so einfach in einem Lande, das bisher ganz auf das Ausland angewiesen war, dessen Transportverhältnisse, dessen Bedürfnisse, kurz dessen Kultur sich in den einfachsten Verhältnissen hielt, aber dank seiner bewunderwerten Energie gelang es Schneider, im Laufe der Zeit die überaus günstig gelegene Fabrik allmählich zu hohem Ansehen zu bringen und die Produktion zu steigern. Nicht zum wenigsten trugen hierzu seine guten Beziehungen zu den regierenden Kreisen, besonders zum Finanzminister Bunge bei, der die Bedeutung einer wissenschaftlich geleiteten chemischen Industrie rechtzeitig erkannte und in jeder Weise unterstützte. Doch die Schwefelsäureherstellung war nicht nur die Grundlage für die Aufschlußsäuren des Platins, sie benötigte auch dieses für die Konzentration, um sie transportfähig zu machen und unter andern für die Raffinierung der allmählich aufblühenden Petroleum- und Schmieröllindustrie zu verwenden. So wurde das aus dem Roherz hergestellte Platin in die Form der Konzentrationsschalen, Hauben und Kühler gebracht und die russische chemische Industrie dadurch unabhängig von den europäischen Affinerien in Hanau, Paris und London. Die von Sainte-Claire-Deville und Debray 1859 eingeführte Schmelzung des Platins machte erst die Verarbeitung des Platinschwamms zu kompakten Massen möglich. Die russischen Platinmünzen waren seiner Zeit durch Zusammenpressung (Schweißung) des Platinschwamms hergestellt worden. Man erkannte die Möglichkeit, Platin wie Blech zu Schmiedeeisen zu verarbeiten, lernte später die homogene Verschweißung, ohne das Platin brüchig zu machen, und so die Herstellung von Apparaten beliebiger Form ausführen. Daneben war die Lötung mit Gold im Gebrauch, die keine so hohe Temperatur verlangte und da-

her auch von weniger geübten Kräften ausgeführt werden konnte.

Zur Gewinnung des Platins aus den etwa 83 % enthaltenden Roherzen<sup>21)</sup> wurde dieses mehrere Male in großen Porzellanschalen auf dem Wasserbade mit Königswasser digeriert, die Lösung mit Salzsäure bis zur Vertreibung der Salpetersäure erhitzt und nach Wiederaufnahme mit Wasser mit Salmiaklösung versetzt. Der hellgelbe Niederschlag (rötliche Färbung deutet auf Iridiumgehalt) wurde dekantiert, auf der Nutsche mit konzentrierter Salmiaklösung gewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und in einer Platinschale geglättet. Der entstehende Platinschwamm wurde behufs Entfernung mitgerissenen Iridiums eventuell mit Königswasser bestimmter Grädigkeit und Temperatur behandelt und die Lösung von neuem wie oben verarbeitet. Für Konzentrationsschalen legte man aber keinen besonderen Wert darauf, die geringen Iridiumreste abzuscheiden, ja suchte sie ausdrücklich mitzufassen, um die Angreifbarkeit durch die konzentrierte siedende Säure herabzusetzen. Die Schalen wurden aus einem Stück durch Ziehen und Hämmern hergestellt. Wiederholtes Glühen erwies sich als notwendig, um die durch das Hämmern entstehende Härte zu mildern. Die Rohre z. B. für die Kühlung der die Platinpfanne verlassenden Schwefelsäure wurden durch homogenes Verlöten der Ränder von zusammengebogenen Blechstreifen hergestellt, wobei die Verdickung durch das Lot weggehämmert wurden. Natürlich war das Ziehen der Rohre durch immer enger werdende Mundstücke ebenfalls im Gebrauch. Die Konzentrationskühler waren etwa 8 mm weite Platinrohre von 1 mm Wandstärke, entweder zickzackförmig horizontal ausgestreckt oder horizontal spiralfederartig verlaufend. Sie wurden in das Kühlwasser versenkt und von der heißen Säure durchflossen. Auch topfartige Kühler, die innen und außen vom Kühlwasser bespült wurden, waren im Gebrauch. Es mögen etwa sieben Platin-Konzentrationsysteme — zwei parallel geschaltete Schalen und ein Kühler — im Betrieb gewesen sein. Daß im Laufe der Zeit das Platin angegriffen wurde, daß man aber den Angriff durch Zersetzung der etwa in der Kammeräure verbliebenen Stickstoffverbindungen mittels Ammoniak (in Form von schwefelsaurem Ammonium) verringern konnte, mit diesem Umstande mußte man rechnen, man nahm diesen Umstand in Kauf, obwohl man durch Überziehen des Platins mit Gold nach dem Verfahren von Heraeus hätte das Platin vollkommen schützen können. Die Wiederverwendung zu neuen Schalen hätte eine neue Scheidung nötig gemacht. Leider hatte die Platin-Konzentration den nicht nur für russische Verhältnisse hervortretenden Fehler, daß sie die Arbeiter und die mit ihnen in Berührungs kommenden Elemente zu Diebstählen verleitete. Es wird wohl keine einzige chemische Fabrik geben, die nicht, besonders bei Betriebsstillständen, Platin eingebüßt hat. Auch der Vortragende ist davon nicht verschont geblieben. Und zwar waren es meist Arbeiter, die ihm unterstellt waren und in der Nacht oder Sonntags die wertvollen Platingeräte entfernten. Das Wiedersehen der sofort nach dem Diebstahl in kleine Schnitzel verteilten oder zerdrückten Apparate war selten, aber kam doch mitunter vor.

Natürlich war auch das Laboratorium mit Schalen, Tiegeln, Pinzetten, Zangen, Blechen, Drähten aus Platin reichlich ausgestattet. Wurden doch diese Geräte in der eigenen Werkstatt angefertigt ganz nach Wunsch und Laune und, falls im Laufe der Zeit schadhaft geworden,

<sup>20)</sup> E. Wegener, Ch.-Ztg., S. 225 [1914].

<sup>21)</sup> W. Adolphi, Ch.-Ztg., S. 232 [1926].

durch Umschmelzen und Umarbeiten schnell ersetzt. So wurden viele Versuchsapparate, für die man heute Porzellan, Quarzglas, Jenaer Glas, Kupfer, Nickel, Chrom-Nickelstahl, Hartgummi usw. benutzt, aus Platin hergestellt und das Arbeiten unter sonst erschwerenden Umständen überaus erleichtert. Absorptions-, Glüh-, Röst-, Reinigungseinrichtungen, deren Bezug aus dem Auslande zeitraubend und kostspielig gewesen wäre, waren ein äußerst bequemes Hilfsmittel für die Ausarbeitung von Verfahren, wovon sich nur derjenige eine Vorstellung machen kann, der die Schwierigkeiten kennengelernt hat, die Laboratoriumsversuche auf den Großmaßstab umzusetzen oder vollkommen exakte Resultate zu erzielen. Platin in Form von Roherz stand genügend zur Verfügung. Dazu kamen noch die mannigfachen Platinabfälle, die aufgearbeitet wurden. Die russischen Platinmünzen spratzten stark beim Schmelzen, da sie — nur zusammengeschweißt — Gase okklidiert enthielten, die damals viel gebrauchten Platinstifte für die Befestigung der künstlichen Zähne, die Einschmelzdrähte der Kohlefadenglühlampen, die Abfälle der Schmucksachen, Drähte usw. bildeten die gewöhnliche Ergänzung des Roherzes. Ein ganz besonderes Schausstück der Platinscheidung war das Schmelzen der Abfälle oder des Platinschwammes im Kalktuffofen mittels Knallgas — wofür zur Not Leuchtgas ausgereicht hätte — und das Ausgießen des geschmolzenen Platins in die Form des Barrens. Bekanntlich hat Violette hierauf eine Lichteinheit gegründet. Der allmähliche Übergang der Weißglut in Kirschrot bleibt dem Beobachter unvergeßlich, er wurde daher bei vielen Besichtigungen der Platinaffinerie vorgeführt. Das Hämimern, Walzen und Schmieden des Platins erregten ebenfalls großes Interesse bei den Besuchern. Die Tentelewsche Chemische Fabrik stellte das Platin in jeglicher Gestalt dar, für die Heilkunde, für den Blitzschutz, für die Physik, in erster Reihe aber für die chemische Industrie und Wissenschaft. Ihre Platingeräte wurden auf den Ausstellungen in Rußland (Nischni Nowgorod) und im Ausland mit genügender Achtung bewundert. Dank der Tüchtigkeit des während des Krieges verstorbenen Werkmeisters Studt zeichneten sie sich durch Sauberkeit und Exaktheit in der Anfertigung aus und brauchten den Vergleich mit den ausländischen Affinerien nicht zu scheuen. In den 40 Jahren bis 1915 wurde die Affinerie nur von vier Herren geleitet, von dem Mitgründer der Fabrik v. B a g h und den Herren J a c o b i , K o c k und A d o l p h i . Als im Kriege die Deutschen in Eilmärschen auf Petersburg loszogen, aber in Narwa Halt machten, wurde das Platin nach Moskau überführt, und die Affinerie geschlossen.

Die Tentelewsche Chemische Fabrik stellte aber nicht nur das Platinmetall her, sondern auch seine Salze. Besonders wurde davon Gebrauch gemacht, als die schon von Doeberin erkannte katalytische Wirkung des fein verteilten Platins in Form von Mohr oder Schwarz eine Rolle in der chemischen Großindustrie zu spielen begann, so in der Herstellung von Schwefelsäure-anhydrid und rauchender Schwefelsäure. Beide wurden zunächst nach dem W o l t e r s c h e n Verfahren hergestellt durch Erhitzen von Pyrosulfat in Gußeisenretorten. Aber der große Aufwand von Retortenmaterial, von Brennstoff und von Arbeit sowie von Bedienung, zumal diskontinuierlich gearbeitet werden mußte, machten es für den dringenden Bedarf für die Reinigung von Petroleum, Schmieröl und Vaselin zu teuer. Und diese Produkte, die auf dem Wege zu Hauptexportartikeln Russlands waren, beanspruchten die Herstellung in großen Mengen zu erschwinglichen Preisen. So wurde zunächst

nach dem W o l t e r s c h e n Kontaktverfahren die Schwefelsäure zersetzt und die in molekularem Verhältnis entstehenden Gase schweflige Säure und Sauerstoff durch Platinkontakt wieder vereinigt. Der Vortragende hatte die Aufgabe übernommen, die Reaktionsbedingungen eingehend zu studieren, doch war dies ohne umfangreiche Verwendung von Platin undurchführbar. Gebrauchte doch schon die Zersetzung der Schwefelsäure bei Weißglut ein völlig widerstandsfähiges, gasdichtes Material, das auch beträchtlichen Temperaturänderungen gegenüber durchaus standhielt, die Wärme gut leitete und sich auch leicht kühlen ließ. So wurden der Zersetzung- und der Kontaktapparat aus Platin hergestellt, natürlich auch die Kontaktmasse. Eisen mußte damals ausscheiden, weil der Einfluß etwaiger Verunreinigungen erst erforscht werden mußte. Jedenfalls konnte nur ganz systematisch vorgegangen werden, d. h. durch vergleichende Gegenüberstellung der einzelnen Baumaterialien und der absolut reinen und der technischen Gase. Erst viel später ist der Öffentlichkeit bekannt geworden, mit welch geringen Mengen Verunreinigungen bereits schädliche Wirkungen erzeugt werden. Man ersieht daraus die Wichtigkeit, von vollkommen reinen Materialien aus bei der Erforschung der Reaktionen den Ausgang zu nehmen. Es ist hier nicht der Ort, eingehendere Angaben über die damaligen Versuche zu machen. Es mag genügen, daß auf Grund derselben das W o l t e r s c h e Verfahren in die Technik eingeführt werden konnte, dessen praktische Schwierigkeiten gar nicht so leicht behoben wurden. Handelte es sich doch um die Widerstandsfähigkeit der Baumaterialien gegenüber weißglühenden stark ätzenden Gasen, die auch gasdicht abgeschlossen werden mußten. Auch hier half wieder das Platin aus, was in anderen Werken nicht möglich gewesen wäre. War es doch der ideale Stoff wenigstens an den Übergangsstellen von einem Baumaterial zum anderen. Wenn einmal eine Enzyklopädie über die chemischen Werkstoffe geschrieben wird, wird des Platins unbedingt gedacht werden müssen.

Doch das W o l t e r s c h e Verfahren, so einfach es später in der Durchführung der Zersetzung und der Wiedervereinigung sich gestaltete, erwies sich auf die Dauer nicht als genügend rentabel, brauchte es doch als Ausgangsprodukt konzentrierte Schwefelsäure und zur Verdünnung sogenanntes Schwefelsäuremonohydrat (etwa 97%), ergab ferner einen zwar nicht bedeutenden, aber immerhin ins Gewicht fallenden Teil von verdünnter Schwefelsäure, der weiter verarbeitet werden mußte, also der Ausbeute Abbruch tat. So gingen denn die Versuche planmäßig weiter, indem man die bei der Abrostung der Kiese entstehenden Gase der Kontaktreaktion unterwarf. Man suchte also den beim Kammerprozeß verwendeten Sauerstoffüberträger die Salpetersäure durch Platin zu ersetzen. Da erstere zum Teil mit den Endgasen verloren ging, das Platin aber auf dem Kontaktträger festgehalten wurde, konnte die Verwendung eines viel teureren Hilfsmaterials um so weniger zurückschrecken, als man die Schwefelsäure als Anhydrid erhielt, während die mit Salpetersäure erhältliche Kammersäure nur etwa die Hälfte davon aufweist, aber in mehr oder weniger unreiner Form, besonders verunreinigt mit Arsen. Es zeigte sich bald bei der Durchführung, welche ungeheuren Schritte noch in der Erkenntnis der Kontaktreaktion gemacht werden mußten, wollte man zu einem wirtschaftlichen Ergebnis gelangen. Und auch hier waren es wieder die Platingeräte in erster Reihe, die erst den Grund schufen, alle die einzelnen Faktoren zu erkennen und richtig zu bewerten. Da das

heutige Schwefelsäurekontaktverfahren an den einzelnen Fabrikationsstätten von verschiedenen Gesichtspunkten aus eingehend durchstudiert worden ist, wäre es möglich, die sämtlichen Betriebserfordernisse darzulegen und die Ergebnisse der einzelnen Durcharbeitungen miteinander zu vergleichen. Aber man kann es den Firmen, die sehr viel Geld und Arbeit auf die Ausarbeitung verwendet haben, nicht verdenken, wenn sie mit der Bekanntgabe ihrer Erfahrungen zurückhaltend sind. Der Fachmann weiß natürlich, welchen Wert er den einzelnen Veröffentlichungen beizulegen hat. Dem Vortragenden war es möglich, an der Erforschung der Reaktionsbedingungen mitzuarbeiten sowie an ihrer Übertragung auf die Technik. Besonderes Verdienst hat sich auf der Tentelewischen Fabrik Herr H a r m u t h erworben in der Ausbildung der Apparatur des Tentelewischen Verfahrens. Die Kontaktanlagen haben im Kriege, wo sie in erster Reihe für die Sprengstoffe hochkonzentrierte Schwefelsäure in beiden Lagern, in Deutschland, Österreich-Ungarn, auf der einen Seite, in Frankreich, Rußland, Italien, England, Amerika, Japan, auf der anderen Seite dazu beitragen helfen, die Rüstungen zu vervollkommen. Und wenn man erfährt, mit welchen Mitteln unsere Gegner zu verhindern suchten, daß unsere Seite auf dem Laufenden über das Tentelewische Verfahren gehalten wurde, wird man dessen Wert nicht hoch genug einschätzen können. Eine wesentliche Rolle spielte beim Kontaktverfahren die Kontaktsubstanz, das Platin und ihr Träger. Sie konnte so vorzüglich ausgebildet werden, daß sie über 10 Jahre ihre Wirksamkeit behielt. Wer weiß, von welcher Bedeutung dieser Punkt bei allen Kontaktprozessen, besonders beim Schwefelsäurekontaktprozeß für die Rentabilität und den Betrieb ist, wird daraus erkennen können, daß die Affinerie durchaus auf der Höhe stand. Aber auch die Durchbildung des Verfahrens wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht immer wieder das Platin als Hilfsmaterial die Untersuchungen unterstützt hätte bei der ungemein schwierigen absoluten Reinigung der Röstgase und ihrer sonstigen Vorbehandlung. Schneller, sicherer und dauerhafter als die immerhin nur für einen beschränkten Kreis von Aufgaben bestimmten Glasapparate — von Porzellan und Quarzglas erst gar nicht zu sprechen — ließen sie sich anfertigen und verwenden. Es lohnt sich nicht, die verschiedenen, der Öffentlichkeit nicht bekannt gewordenen Platingeräte zu beschreiben, da das Material zu teuer geworden ist und mittlerweile verschiedene Ersatzstoffe gefunden worden sind, die wenigstens in mancher Beziehung an die Stelle des Platins treten können. Doch will ich nicht unerwähnt lassen, daß ich mich sogar eines Platinventilators bedienen konnte für die Technik, nicht etwa bloß für das Laboratorium, dessen Flügelrad etwa 2 kg wog und durchaus einwandfrei arbeitete, aber leider nur so lange, bis er eines Tages — oder richtiger in einer Nacht — gestohlen wurde, ohne daß man weiter von ihm etwas erfuhr.

Das Platin hat Anfang der achtziger Jahre einen Wert von etwa 0,60 M. für 1 g inkl. Formkosten gehabt, heute rechnet man für das unverarbeitete Platin etwa 17 M. für 1 g<sup>22)</sup>, trotzdem alles Platin, das früher für irgendwelche Zwecke verwendet wurde, mobil gemacht worden ist. Leider geht das für die künstlichen Zähne verwendete Platin mit dem Tode durch das Beigräbnis verloren, man schätzte es früher auf ein Drittel der Jahresproduktion. Hierbei erhebt sich die Frage, ob die zahlreichen Roherzproben aus den verschiedenen Lagerstätten des Ural, die zusammen mit den 38 Medail-

<sup>22)</sup> In der jüngsten Zeit wird M 10,— angegeben.

len und Gussstücken im Petersburger Münzhof aufbewahrt wurden, heute noch vorhanden sind. Erstere finden sich bis zu 10 kg Gewicht vor, letztere sind von Prof. Jacoby 1860 in Paris bei S a i n t e - C l a i r e - D e v i l l e unter dessen Leitung bei interessanten Versuchen über die Métallurgie des Platins hergestellt<sup>23)</sup> und dann der Petersburger Münze überwiesen worden. Sie sollten 1900 meistbietet verkauft werden, wurden aber dank der eifrigen Bemühungen der Herren W e g e n e r, B e i l s t e i n und des Großfürsten K o n s t a n t i n der Kaiserlichen Eremitage überwiesen. Für Schmucksachen ist Platin eigentlich nur in Verbindung mit Brillanten am Platze, um deren Glanz zu erhöhen. Massive Platin geschmeide sehen gegenüber Gold minderwertig aus, halten sich auch nicht vollkommen glänzend an der Luft. Der Goldpreis von etwa 2,80 M. für 1 g beträgt etwa nur den sechsten Teil.

Die Frage, wie lange die gegenwärtigen Platinverhältnisse andauern, hat die beteiligten Kreise lebhaft interessiert. Man muß glauben, daß das Platin in abbauwürdigen Mengen auf unserer Erde nur selten vorkommt, trotzdem es reichlicher gefunden wird, als man früher annahm. Im Ural wurden etwa 95 % des Platins gefunden, der Rest hauptsächlich in Kolumbien. Die ansehnende Erschöpfung im Ural hat sich bei weiterer Schürfung gewöhnlich durch neue Fundstätten ausgleichen lassen. An allen diesen Stätten handelt es sich um sekundäre Lagerstätten, also um Auswaschung des schweren Erzes in ungeheuren Zeiträumen aus den ursprünglichen Lagerstätten. Neuerdings hat man in Transvaal<sup>24)</sup> primäre Fundstätten erforscht. Doch läßt sich heute noch nicht sagen, ob hierdurch ein Ersatz für das Uralplatin geschaffen ist. Spielt doch hierbei eine große Rolle die Extrahierung aus dem Erz, die nach den bisherigen Erfahrungen ganz anders vorgenommen werden muß. So bleibt das weitere Schicksal des Platins und speziell die Frage, ob für die chemische Industrie auch weiterhin genügend oder reichlicher als bisher das Platin zur Verfügung steht, offen.

[A. 173.]

## Die Tabula smaragdina

von Prof. R. WINDERLICH in Oldenburg i. O.

(Eingeg. 13. Juli 1926.)

Bis in die Zeiten hinein, in denen die Chemie zu einer exakten Wissenschaft wurde, hat die smaragdene Tafel des H e r m e s T r i s m e g i s t o s, „die Apokalypse, das Symbolum, der Kanon und wahre Prüfstein der göttlichen Kunst“, auf die Alchemisten einen bannenden, fesselnden, unentrinnbaren Zauber ausgeübt; ihre Geschichte war mit einem undurchdringlichen Geheimnis umwoben, das jetzt erst gelüftet werden konnte. Im 18. Jahrhundert war der lateinische Text mit seinen ganz charakteristischen, auffallenden Sätzen aufgetaucht, ohne daß innerhalb der griechisch erhaltenen Alchemisten-Literatur eine Vorlage dafür aufzufinden war. „Obgleich mittelalterliche Chemiker hervorhoben, daß die smaragdene Tafel außerordentlich alt ist, haben einige moderne Geschichtsforscher geglaubt, daß sie eine europäische Fälschung sei. Es ist deshalb nicht wenig beachtenswert, daß G a b i r eine verstümmelte Lesart mitteilt; er gibt an, daß er sie aus einem Buche des A p o l l o n i o s v o n T y a n a anführe<sup>1)</sup>“. Das erwähnte Buch des A p o l l o n i o s v o n T y a n a hat R u s k a gefunden<sup>2)</sup> und eingehend untersucht. Er gibt nicht bloß Über-

<sup>23)</sup> Siehe Bemerkung zu Nr. 3.

<sup>24)</sup> Vortrag M e r e n s k y, Ch.-Ztg., S. 298 [1926].

<sup>1)</sup> H o l m y a r d, „Chemistry to the time of Dalton“, London 1925, S. 44; ausführlich in „The Emerald Table“ Nature 1923, II. Halbband, S. 525.

<sup>2)</sup> J. R u s k a, „Tabula Smaragdina“. Ein Beitrag zur Geschichte der hermetischen Literatur. Arbeiten aus dem Insti-