

## Kapitel III.

# Platin.

### 1. Geschichtliches, Verbreitung, Produktion.

Das Platinmetall war als „plumbum candidum“ vielleicht schon Plinius bekannt. Sicher kannten es die spanischen Bergleute Kolumbiens des 17. Jahrhunderts, die es als eine unangenehme und lästige Verunreinigung des Goldes betrachteten und ihm daher die wegwerfende Bezeichnung „platina“ (Diminutivform von plata = Silber) beilegen. Damals mußte sogar gefundenes Platin, um die Verfälschung des Goldes mit dem schwereren Metall zu verhindern, im Atratoflusse versenkt werden. Im 18. Jahrhundert widmete man ihm gesteigerte Aufmerksamkeit und erkannte seine wertvollen Eigenschaften. Die technische Verwertung gelang erst im Beginne des 19. Jahrhunderts, als man lernte, daraus Gegenstände herzustellen.

Bis zum Jahre 1819 stammte das gewonnene Platin ausschließlich aus Kolumbien, das heute wieder das bedeutendste Produktionsland ist und es voraussichtlich auch noch längere Zeit bleiben wird. In diesem Jahre entdeckte man die Lager im mittleren Ural (Gouvernement Jekaterinburg), die dann bis 1914 93% des gesamten Platins lieferten; indessen ging ihre Produktion während und nach dem Kriege auf ca.  $\frac{1}{10}$  zurück und wird sich wegen starker Erschöpfung wohl auch nicht wieder zu der früheren Bedeutung erheben. Seit 1923 sind im östlichen Transvaal (hauptsächlich Distrikt Lydenburg) sehr bedeutende Funde gemacht worden, über deren Einfluß auf die Weltproduktion man sich jedoch noch durchaus im unklaren ist. Neuerdings hört man auch von sehr reichen Vorkommen in Abessinien. Demgegenüber treten andere Fundstätten stark in den Hintergrund, so Britisch-Kanada (Vorkommen von Sperrylit), Kalifornien (goldführende „black sands“), Neusüdwaless, Sumatra und Borneo. Von noch geringerer Bedeutung sind Brasilien, der Altai, Japan, Algier, Spanien, wichtiger die aus den Schlämmen der Goldscheidung auch in Deutschland gewonnenen Mengen. Auch in den Grauwacken des Sauerlandes ist es nachweisbar, jedoch ist die Menge nicht abbauwürdig.

Die Produktion Rußlands schwankte bis 1914 zwischen 5500 und 7000 kg jährlich; genaue Zahlen ließen sich nicht angeben wegen der auf mindestens 1000 kg geschätzten, auf illegalem Wege (Diebstahl, unkonzessionierte Wäscherei) gewonnenen Menge; diese ist seit Einführung vollkommenerer Gewinnungsmethoden sicher bedeutend zurückgegangen. 1920 betrug die russische Produktion nur noch 500 kg, 1924 1240 kg. Dagegen war die Gewinnung

Kolumbiens von 274 kg (1908) auf 1048 kg (1922), 1240 kg (1923) und 1395 kg (1924) gestiegen. 1922 produzierten außerdem die Vereinigten Staaten 32 kg, Neusüdwales (einschließlich Osmiridium) 36 kg.

Seit der russischen Revolution liegt die Platingewinnung dieses Landes in den Händen eines staatlichen Unternehmens mit einer eigenen Raffinationsanlage in Jekaterinburg.

## 2. Ausgangsmaterialien.

Auch das Platin kommt, ähnlich dem Golde, meist in gediegenem Zustande vor, und zwar sowohl für sich als auch als Begleiter anderer Edelmetalle, vor allem des Silbers, so daß man wohl sagen kann: alles nicht aus der Scheidung stammende Silber ist platinhaltig.

Auf primärer Lagerstätte ist gediegen Platin außerordentlich verbreitet; in basischen Eruptivgesteinen, in olivin- und serpentinhaltigen Gesteinen ist es fast immer nachweisbar; das Muttergestein des Vorkommens im Ural ist Peridotit. Begleitminerale: Magnetit, Chromit usw. Bis auf einen Teil der oben erwähnten neuen südafrikanischen Cu-Ni-Kies-führenden Vorkommen, die einen Gehalt von 3,5 bis 5,8 (bis 18) g/t besitzen, sind die primär nachgewiesenen Mengen jedoch stets so gering, daß an einen Abbau nicht gedacht werden kann; ein solcher ist wegen der erforderlichen Gewinnungs- und Zerkleinerungskosten erst von einem Durchschnittsgehalt von  $4\frac{1}{2}$  g/t ab rentabel.

Von wesentlich größerer Wichtigkeit waren daher bis heute die sekundären Lagerstätten, d. h. die infolge natürlicher Anreicherung entstandenen Aufbereitungsprodukte, welche man „Seifen“ (russ. peskis) nennt. Diese besitzen im Ural eine Mächtigkeit von 0,5 bis 1,0 m und sind häufig von einer tauben Geröldecke von mehreren (bis zu 30) m Dicke bedeckt. Naturgemäß sind diese Lager im Oberlauf und Quellgebiet der in Betracht kommenden Flüsse am reichsten, die Gehalte nehmen außerdem von oben nach unten in senkrechter Richtung zu, so daß die tiefsten, auf den sog. bed rocks liegenden Schichten am ertragreichsten sind. Es ist so gelungen, Seifen mit einem Pt-Gehalt bis zu 150 g/t festzustellen; doch ist man infolge der Notwendigkeit der Ausdehnung des Abbaues auf weiter talabwärts liegende Lagerstätten bedeutend bescheidener geworden und durch Verbesserung der Apparatur heute in der Lage, Seifen bis herab zu 1 g/t noch mit Gewinn zu verarbeiten. Natürlich hängt auch hier, wie stets, die Abbauwürdigkeit eines Lagers von dem Verhältnis der Kosten zu dem Wert des gewinnbaren Metalles ab.

Das Metall ist in diesen Seifen in Gestalt von kleinen Körnern und Blättchen, selten in größeren, bis zu 9 kg schweren Klumpen enthalten. Seine Hauptverunreinigungen sind andere Metalle der Platingruppe, so Iridium (bis 27,8%), Palladium, Osmium, Osmiridium usw., ferner Gold, Silber, Eisen (bis 19%), Kupfer usw., mit denen es legiert ist.

Die einzige natürlich vorkommende Verbindung ist der Sperrylit,  $PtAs_2$ ; er ist im allgemeinen sehr selten, hat aber neuerdings große Bedeutung in den primären, Kupfer und Nickel führenden Magnetkieslagerstätten von Lyden-

burg (Transvaal) erlangt; diese enthalten teilweise ca. 5 bis 10 (bis 20) g/t Pt an Arsen gebunden. Daneben spielt ein ähnliches kleineres Vorkommen in Sudbury (Kanada) mit ca. 24 g/t Pt + Pd eine nur untergeordnete Rolle.

### 3. Für die Gewinnung wichtigste Eigenschaften des Platins.

Spez. Gewicht 21,4: gestattet weitgehende Anreicherung durch nasse Aufbereitung.

Schwache Magnetisierbarkeit: ermöglicht Magnetseparation von Quarz und anderen nicht magnetisierbaren Mineralien.

Schmelzp.  $1775^{\circ}$ ; vermag bereits von  $1000^{\circ}$  ab merklich, von 1300 bis  $1500^{\circ}$  ab, also schon unterhalb des Schmelzpunktes, recht bedeutend zu verdampfen: Verlustquelle. Andere Platinmetalle, besonders Iridium, in geringerem Maße Rhodium, erhöhen den Verdampfungsverlust beträchtlich, Eisen dagegen soll ihn vermindern.

Mit Quecksilber ist Platin nicht legierbar und kann infolge dieser Eigenschaft leicht von geringen Gold- und Silbermengen getrennt werden; ist dagegen gleichzeitig Zink oder Zinn vorhanden, so kann Amalgamation erfolgen, desgleichen in Anwesenheit von Säuren und Kupfersulfat.

Reines Platin ist gegen Luft auch bei den höchsten Temperaturen unempfindlich; geschmolzen vermag es wie Silber Sauerstoff zu absorbieren und unter Spratzen beim Erstarren wieder abzugeben. Auch durch Säuren wird es nicht oder kaum angegriffen, nur langsam durch freies Chlor enthaltende Lösungen (Königswasser, Chlorwasser); es bildet sich Platinchlorid,  $PtCl_4$ , das beim Erhitzen auf  $580^{\circ}$  in das Chlorür,  $PtCl_2$ , übergeht. Beim Eindampfen mit HCl zur Trockne entsteht daraus (gelbe) Chloroplatinsäure oder Platinchloridchlorwasserstoff,  $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ , der ebenfalls in Wasser leicht löslich ist.

Zum Unterschied von Gold oxydiert sich Platin in Berührung mit Salpeter in der Hitze und mit geschmolzenem Alkali an der Luft, außerdem verbindet es sich leicht mit Schwefel, Silicium, Phosphor, Arsen und Kohle in der Hitze.

Mit anderen Metallen, wie Silber, Kupfer, Blei usw., legiertes Platin wird verhältnismäßig leicht durch  $HNO_3$  aufgelöst.

Aus  $H_2PtCl_6$  fällt Salmiak gelbes Ammoniumplatinchlorid, den sog. Platinsalmiak,  $(NH_4)_2PtCl_6$ , aus, der beim Glühen, wie übrigens auch die übrigen Platinsalze, in fein verteiltes Metall übergeht, das dann Platinschwamm oder Platinmohr, Platinschwarz genannt wird.

Der Sperrylit,  $PtAs_2$ , verspritzt schwach beim Erhitzen; an der Luft gibt er dabei As ab, das zu  $As_2O_3$  oxydiert, und schmilzt schließlich unter Hinterlassung von porösem Platinmetall. In  $HNO_3$  ist er fast unlöslich, langsam löslich in heißer HCl, leichter in Königswasser.

Infolge der großen Affinität zu As kann es aus der als Sammler dienenden Speise nur mit großen Kosten und Verlusten gewonnen werden. Deshalb ist die wirtschaftliche Gewinnung aus Sperrylit neben Nickel enthaltenden Erzen, wie z. B. aus dem Lydenburger Vorkommen, ein bis heute noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem. Im folgenden ist daher nur von den Gewinnungsmethoden aus den das Platin in gediegener Form enthaltenden Erzen die Rede.

## 4. Gewinnungsmethoden.

Die direkte Gewinnung des Platins erfolgte bisher ausschließlich aus Platinseifen; außerdem wird es als Nebenprodukt der Gold- und Silbergewinnung dargestellt, da sich die geringen, in anderen (Blei-, Kupfer- usw.) Erzen vorhandenen Mengen in diesen Edelmetallen ansammeln bzw. mit diesen zusammengehen. Ein besonders guter „Sammler“ ist ferner die Speise — sehr zum Leidwesen des Hüttenmannes; ihre Bildung ist daher und wegen der kostspieligen und umständlichen Gewinnung der Edelmetalle daraus nach Möglichkeit zu vermeiden, was durch Fernhalten Ni + Co- bzw. As-haltiger Materialien zu erreichen ist. Bei der Zinkentsilberung platinhaltigen Werkbleies geht dieses Metall zusammen mit Gold und Kupfer in den ersten Schaum und kann aus dem daraus gewonnenen Guldischsilber abgeschieden werden.

Die Trennung des Platins von den anderen Edelmetallen erfolgt stets auf nassem Weg.

### Die Verarbeitung der Platinerze.

Sie zerfällt in zwei scharf getrennte Prozesse: die Herstellung eines Konzentrationsproduktes durch Verwaschen bzw. Aufbereitung und die Weiterverarbeitung dieses Konzentrates auf Reinmetall auf nassem Wege.

#### a) Die Herstellung eines Konzentrates

sei, da strenggenommen kein metallhüttenmännisches Verfahren, hier nur kurz behandelt. Sie besteht in einem heute zum Teil noch sehr primitiven Verwaschen der Seifen, wobei die groben, tauben Kiesel sowie die leichten, tonigen und quarzigen Bestandteile der Alluvionen von dem schweren, schwarzen, sog. Platinsand abgeschieden werden. Anschließend erfolgt dann im Falle eines Goldgehaltes dessen Herauslösen mit Quecksilber und schließlich zur Abscheidung von Magnetit Magnetseparation mit schwachem Magnetfeld.

Das primäre Vorkommen von Lydenburg hat man nach vorhergehender starker Ausmahlung versucht, nach den verschiedensten Verfahren aufzubereiten, doch ist es bis heute noch nicht gelungen, eine zufriedenstellende Konzentration der Sperrylit enthaltenden Erze zu erzielen.

Die modernsten Anlagen des Ural und Kolumbiens arbeiten seit 1900 mit den schon von der Gewinnung des Goldes her bekannten Schwimmbaggern (vgl. Fig. 71 und Tafel II, S. 51), denen natürlich eine Einrichtung zur Plattenamalgamation fehlt; außerdem müssen sie wegen der groben hier in Betracht kommenden Gerölle sehr stark konstruiert sein. Die Pontons sind daher trotz der höheren Kosten, vor allem für die Fracht, meist aus Eisen, ebenso wie die übrige Tragkonstruktion. Die Fördereimer besitzen ein Fassungsvermögen bis zu je 0,2 cbm. Das geförderte Gut passiert eine zylindrische, schwach geneigte Siebtrommel aus parallelen Eisenstäben oder perforiertem Blech, die in der Längsrichtung des Baggers angebracht ist und das Unterkorn in ein senkrecht dazu liegendes Geflüder austrägt; manchmal stecken mehrere Trommeln teleskopartig ineinander. Sieblochdurchmesser am Eintragsende 7,5 bis 8 mm, am Austragsende 12,5 bis 15 mm. Länge der Trommel 5,20 bis 18,30 m, meist zwischen 7,60 und 9,15 m, Durchmesser 1,20 bis 2,75 m; 7 bis 12 Umdrehungen in der Minute. Das erforderliche Wasser (das 10- bis 12fache der durchgesetzten Menge) wird der Trommel zentral unter starkem Druck zugeführt.

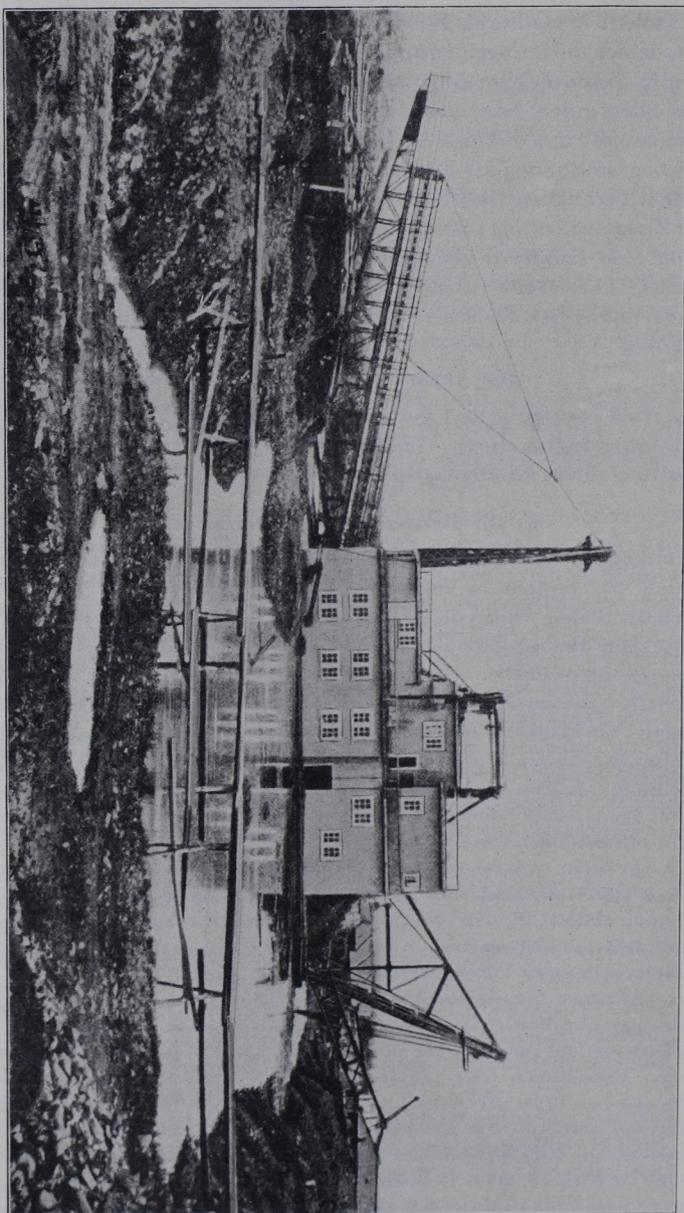


Fig. 71. Ansicht eines Schwimmbagers, Modell Marion, mit 0,2-cbm-Förderweimern. (Aus Duparc et Tikonowitsch, Le Platine.)

Das Gefluder, über welches die die Trommel passierende Trübe läuft, besteht aus einer geneigten Holzrinne, auf deren Grunde eine Kokosmatte mit Hilfe eines starken grobmaschigen Drahtgitters befestigt ist; die schweren Metallteilchen werden von der rauhen Oberfläche der Kokosmatte festgehalten und sammeln sich hier und hinter Querleisten des Gefluders und der daran anschließenden Rinne an, während die leichteren Bestandteile der Trübe weitergeschwemmt werden.

Der Austrag der groben Gerölle aus der Siebtrommel erfolgt durch eine wesentlich schwächere Eimerleiter als die Förderung oder durch ein Transportband (Gurtförderer) von 50 bis 60 cm Breite aus mit Kautschuk überzogenem Segeltuch, das im Ural zum Schutze gegen vorzeitige Zerstörung infolge Gefrierens durch eine Dampfleitung warmgehalten werden kann. Die in kleinen Bassins sehr wichtige Entfernung des Schlammes geschieht mittels einer Schlammpumpe.

Kraftverbrauch je nach Leistung und Kübelinhalt 50 bis 700 PS; Antrieb durch Dampf, Dieselmachine oder (neuerdings) elektrischen Strom von einer Zentrale aus. Leistung je Tag (20 Stunden) bis zu 1180 cbm.

Die Schwimmbagger werden häufig auch zum nochmaligen Durcharbeiten alter, früher in primitiver Weise bereits ausgebeuteter Vorkommen benutzt. Sie erfordern die Investierung großer Mittel und können daher nur von kapitalkräftigen Gesellschaften angeschafft werden, bieten dafür aber auch Gewähr für weitgehende Ausbeutung des Lagers; die tiefsten, reichsten Schichten allerdings wird man schließlich noch von Hand sauber abtragen müssen, will man nicht von dem tauben Liegenden, den „bed rocks“, unverhältnismäßig viel fördern.

Auch die übrigen heute noch am Ural in Anwendung stehenden primitiveren Apparate (transportabel: russ. Motila, Stanok; stationär: Amerikanka, Buronka, Butara, Tschatschka) bestehen im wesentlichen aus einem Sieb und einem Gefluder; auf dem feststehenden oder als Trommel ausgebildeten Sieb werden die Gerölle von Hand mit Hilfe von Holzschaukeln oder mechanisch mit viel Wasser verrührt, das Unterkorn gelangt auf das unter Umständen sehr lange Gefluder, das im oberen Teil ebenfalls mit Kokosmatten, Heidekrautbüscheln oder Moos bedeckt ist, im unteren, als Ablaufrinne dienenden, nur Querleisten trägt und, wenigstens bei den größeren Anlagen, breitere Querrinnen, sog. Taschen für das Auffangen des Platinsandes besitzt.

Bei all diesen Einrichtungen ist Vorsorge getroffen, daß die Gefluder, wenigstens in ihrem oberen Teile, verschleißbare Deckel zur Verhinderung von Diebstählen besitzen; manche Anlagen befinden sich in einem vollkommen abgeschlossenen Gebäude derart, daß die Aufgabe von außen erfolgen kann, während das Konzentrat sich innerhalb des Gebäudes ansammelt.

Als Beispiel sei hier eine sog. Butara beschrieben, die heute noch verbreitetste derartige Apparatur zur Verarbeitung normaler Seifen mit geringem Tongehalt. Sie besteht aus einem Trommelsieb von ähnlicher Konstruktion, wie beim Schwimmbagger beschrieben, jedoch konisch; Länge 3,5 bis 5 m, Durchmesser 1,10 bis 1,30 m bzw. 1,40 bis 1,50 m. Durchmesser der Sieblöcher 10 bis 30 mm.

Manchmal sind zwei Trommeln ineinander angeordnet, von denen dann die innere, das Material zunächst aufnehmende, wegen des starken Verschleißes aus Eisenstäben, die äußere aus gelochtem Blech besteht.

Beschickung bei kleineren Anlagen von Hand, bei großen durch ein Becherwerk. Auch hier erfolgt der Austrag des feinen Unterkornes auf ein Gefluder bereits beschriebener Konstruktion, das quer zur Längsachse der Trommel verläuft, anfangs so breit, wie diese lang, sich allmählich verjüngend, durch Längswände in mehrere Rinnen unterteilt.

Die abfließenden Schlämme passieren noch Spitzkästen, in denen eine teilweise Entwässerung erfolgt.

Die Antriebsmaschine besitzt bei größeren Anlagen eine Stärke von ca. 100 PS. Leistung: 91 bis 273 cbm/Tag, gewöhnlich 136 bis 182.

Die weitere Konzentration des so in dem einen oder anderen Apparat gewonnenen Sandes erfolgt derart, daß man ihn über ein kleines offenes HilfsgefäÙ, häufig mit Aufgabesieb, schickt und hier mit Hilfe einer flachen Holzschaufel mehrere Male einem schwachen Wasserstrahl entgegen bewegt. Die Wirkung entspricht ungefähr der eines Dorr-Classifier.

Meist findet sich das Platin zu weit über 90% im obersten Teil der GefäÙ, vor allem in der ersten Tasche, während in den unteren Teilen sich mehr das Gold absetzt.

Bei sämtlichen hier erwähnten Methoden sind die Verluste an Platin, das in Form von sehr fein verteiltem Metall wegschwimmt, ziemlich hoch; daher wäre die Aufstellung moderner Aufbereitungsanlagen sicher empfehlenswert, wenigstens bei denjenigen Fundstellen, die noch nicht in absehbarer Zeit erschöpft sind. Aufbereitungsversuche, zum Teil mit sehr gutem Resultat, sind veröffentlicht worden; wieweit in größerem Maßstab in dieser Richtung gearbeitet wird, entzieht sich der Kenntnis des Verfassers.

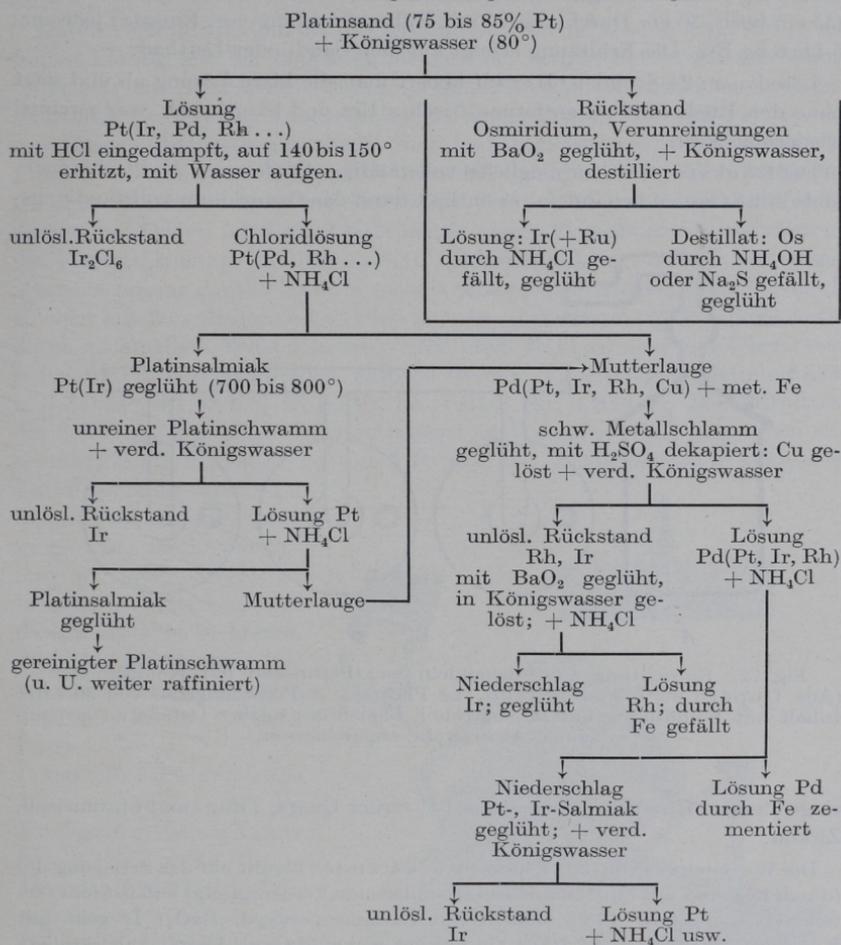
Die Weiterbehandlung des Platinsandes besteht, soweit er goldhaltig ist, in einem Verreiben mit Quecksilber in Holz-, Eisen- oder Porzellanschalen. Auch kann man durch Behandeln in einem Magnetseparator mit sehr starkem Magnetfeld (nach Abtrennung von Magnetit und etwa vorhandenem Abfalleisen im schwachen Feld) eine Trennung der schwach magnetisierbaren Bestandteile Chromit, Ilmenit, Granat, Olivin und der Hauptmenge des Platins von den nicht magnetisierbaren (Quarz, Gold, Osmiridium) herbeiführen; dieses Produkt ist, da die anderen schweren Bestandteile entfernt sind, leicht durch nasse Aufbereitung weiter konzentrierbar.

#### b) Die Gewinnung von Reinplatin aus den Konzentraten (vgl. Stammbaum).

Der rohe Platinsand mit 75 bis 85% Pt enthält neben den genannten nicht-metallischen Verunreinigungen das Platin als Legierung mit anderen Platin- und Edelmetallen, ferner mit Eisen, evtl. auch Kupfer und Nickel. Die Verarbeitung geschieht heute ausschließlich auf nassem Wege; die Einzelheiten der Verfahren werden zum Teil ängstlich geheimgehalten, da sie auf wertvollen Erfahrungen der betreffenden Firmen beruhen.

In groben Umrissen besteht der Prozeß zunächst in einem Auflösen der Metalle (mit Ausnahme des Osmiridiums) in Königswasser, Ausfällen des Pt als Platinsalmiak und dessen Überführung in „Platinschwamm“ durch Glühen, der dann noch in kompakte Form überzuführen ist. Natürlich beschränkt sich die Arbeit nicht auf die Gewinnung des Platins allein, sondern es sollen die mehr oder weniger wertvollen anderen Platinmetalle (Palladium, Osmium, Iridium, Rhodium, Ruthenium) neben Gold und Silber ebenfalls in möglichst reiner Form dargestellt werden. Diese den analytischen nachgebildeten Methoden können hier naturgemäß nur sehr kurz gestreift werden.

## Stammbaum der Platiningewinnung auf nassem Wege.



## 1. Auflösen in Königswasser.

Es erfordert infolge der geringen Löslichkeit von Pt viel Zeit und Säure. Als Lösungsmittel verwendet man ein Gemisch von 3 Vol. Salzsäure von 20° Bé (= 1,163 spez. Gewicht entsprechend 32% HCl) und 1 Vol. Salpetersäure von 35° Bé (= 1,32 spez. Gewicht entsprechend 50% HNO<sub>3</sub>). Temperatur: 80°. Auf 1 kg Rohmetall braucht man 4 l Säure. Infolge starker Entwicklung von Stickoxyden müssen die Lösungsgefäße durch Rohre aus Steinzeug an einen gut ziehenden Abzug angeschlossen sein. Als solche benutzt man in Frankreich und England zylindrische Porzellangefäße von 30 l Inhalt mit eingeschlifften Deckel, in dem sich Öffnungen zum Füllen und zum Abziehen der Gase befinden (Fig. 72).

Eintrag jedesmal 3 kg Erz, 12 l Säure. In Rußland zieht man größere Gefäße (55 cm hoch, 36 cm Durchmesser) mit Röhreinrichtung vor. Einsatz: jedesmal 5 bis 6 kg Erz. Die Erhitzung erfolgt auf dem Sand- oder Luftbad.

Lösedauer: 24 Stunden. Hierauf hebert man die klare Lösung ab und setzt ohne den Rückstand zu entfernen frisches Erz und Säure nach, was zweimal wiederholt wird.

Der Rückstand ist zur möglichst vollständigen Entfernung des Platins nochmals mit Säure zu behandeln; er enthält dann das Osmiridium vollständig, ge-

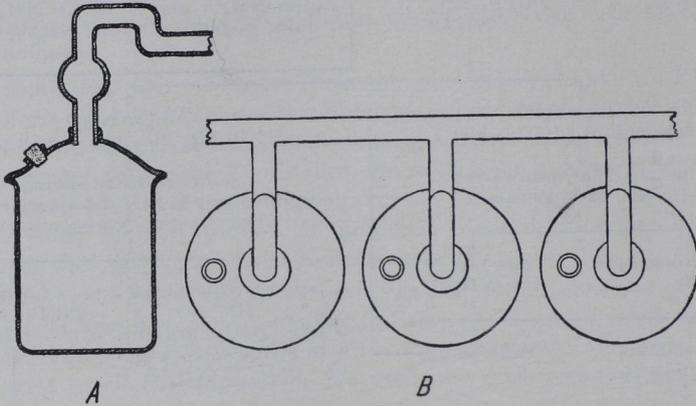


Fig. 72. Einrichtung zum Behandeln von Platinsand mit Königswasser. (Aus Duparc et Tikonowitsch, Le Platine.) *A* Porzellangefäß von 30 Liter Inhalt mit Füllöffnung und Abzugsrohr; *B* mehrere solcher Gefäße an gemeinsames Abzugsrohr angeschlossen.

ringe Mengen Rh, meist noch etwas Pt, ferner Quarz, Titan- und Chromeisen, Zirkon.

Die Weiterverarbeitung dieses Rückstandes beruht auf der Zerlegung des (durch Legieren mit Zink und dessen anschließende Verdampfung) äußerst fein verteilten Osmiridiiums durch Glühen mit Bariumsuperoxyd,  $\text{BaO}_2$ ; Ir geht mit Königswasser ( $15 \text{ HCl} + 2 \text{ HNO}_3$ ) in Lösung, während Os als Peroxyd abdestilliert werden kann. Die Osmiumsäure wird durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Osmamid oder durch  $\text{Na}_2\text{S}$  als Sulfür ausgefällt, Ir (zusammen mit Pt) durch Salmiak. Beide Niederschläge führt man durch Glühen in die betreffenden Metalle über.

Die Lösung enthält fast das gesamte Platin, ferner Pd, Ir, Rh, Ru, Au usw. Man dampft sie zunächst zur Überführung aller Verbindungen in Chloride unter Salzsäurezusatz ein und verwandelt das wasserlösliche  $\text{IrCl}_4$  durch längeres Erhitzen auf 140 bis 150° in wasserunlösliches  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ; dieses bleibt beim Wiederaufnehmen mit kochendem Wasser ungelöst zurück.

Aus der wässrigen Lösung ausfallender Schlamm besteht aus Au und Platinchlorür, die geglüht, in Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen der HCl mit  $\text{NaHSO}_4$  behandelt werden: Au fällt aus, Lösung mit anderen Pt-Lösungen vereinigt.

## 2. Ausfällen des Platins und Erzeugung des Platinschwammes.

Durch Versetzen der auf  $30^\circ$  Bé verdünnten, von der Hauptmenge des Ir befreiten Lösung mit der doppelten Menge einer konzentrierten Salmiaklösung unter starkem Rühren fällt Platin als kanariengelber Niederschlag aus (einschließlich Auswaschen braucht man 30 l Salmiaklösung auf 1 kg Pt); den so gewonnenen Platinsalmiak wäscht man in Saugfiltern aus Steingut oder in Filtersäcken so lange aus, bis mit Kaliumferrocyanid keine Reaktion mehr eintritt, und erhitzt ihn darauf in zylindrischen Gefäßen (30 cm hoch, 20 cm Durchmesser) aus Quarz, mit Deckel versehen, in einem Flammofen mit reduzierender Flamme langsam auf  $700$  bis  $800^\circ$ ; Erhitzungsdauer: 8 Std. Der so gewonnene unreine Platinschwamm enthält noch geringe Mengen Eisen, die durch Kochen mit 20% -HCl gelöst werden können, und bis zu 1% Ir. Dieses kann durch nochmaliges Behandeln mit verdünntem Königswasser und Wiederausfällen des Pt, falls erforderlich, entfernt werden. So gereinigtes Platin enthält z. B. 99,23% Pt, 0,32% Ir, 0,13% Rh, 0,04% Ru, 0,20% Fe. Beim Erhitzen des Schwammes in einem Schamottetiegel im Windofen erhält man einen zusammengesinterten Block, der durch Pressen bzw. Ausschmieden in kompakte Form gebracht wird. Da er, will man ihn schmelzen, zu groß ist, um ihn auf einmal in einen Tiegel zu bringen, so sintert man in diesem Falle in mehreren, durch Filtrierpapier getrennten Schichten, die sich nachher leicht trennen lassen.

Das Schmelzen des Platins erfolgt in der Knallgasflamme nach einer bereits 1856 von Ste. Claire Deville und Debray angegebenen Methode im (gebrannten) Kalkblock oder bei größeren Mengen in einem Tiegel nach Fig. 73.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß Platin genau wie Silber im geschmolzenen Zustand Sauerstoff aufnimmt und diesen beim Erstarren unter „Spratzen“ wieder ausstößt. Am Ende der Schmelzperiode muß daher der Sauerstoff des Knallgasgebläses abgedrosselt und mit Wasserstoffüberschuß gearbeitet werden; man erreicht damit, daß der aufgenommene Sauerstoff wieder herausbrennt.

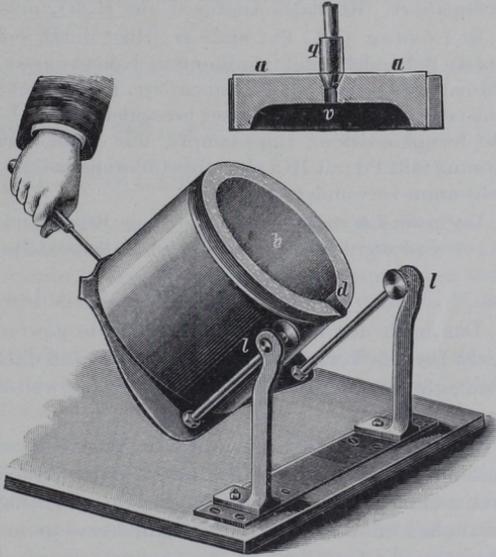


Fig. 73. Schmelztiegel zum Schmelzen von 15 bis 20 kg Platin im Knallgasgebläse. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. II.) Der Tiegel *b* ist mit gebranntem Kalk ausgekleidet; das Gasgemisch wird durch eine Düse *q* im Deckel *a* eingeführt.

Verbrauch an Sauerstoff: 60 bis 70 l je kg Platin; erforderlicher Druck: 12 bis 15 cm Quecksilbersäule.

Die Gießformen bestehen aus Eisen, an der Oberfläche oxydiert und mit Graphit eingerieben oder innen mit Platin überzogen, auch solche aus (gebranntem) Kalk sind zu gebrauchen.

Beim Schmelzen verdampft noch etwa vorhandenes Osmium als Osmiumsäure, Kieselsäure wird durch CaO verschlackt.

### 3. Weiterbehandlung der Mutterlaugen vom Ausfällen des Pt.

Diese Lösungen enthalten noch sehr geringe Mengen Pt (infolge einer geringen Löslichkeit des Pt-Salmiak), ferner alles Pd, etwas Ir und Rh, Cu.

Zunächst fällt man alle diese Metalle nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  durch met. Fe (evtl. auch Zn) aus: erster schwarzer Schlamm („premier noir“). Nach dem Rösten auf dem Scherben im Muffelofen und nach Behandeln (Dekapieren) mit  $H_2SO_4$  zum Lösen des Cu behandelt man mit verdünntem Königswasser:

A. Unlöslicher Rückstand (Rh, Ir): mit  $BaO_2$  geglüht, in Königswasser ( $15 HCl + 2 HNO_3$ ) gelöst, Ba durch  $H_2SO_4$ , Ir als schwarzviolett Ammoniumchloroiridat durch  $NH_4Cl$  abgeschieden, dieses durch vorsichtiges Erhitzen in Metall übergeführt. Rh nach Ansäuern mit  $H_2SO_4$  mittels Fe ausgefällt.

B. Lösung (Pd, Pt, Spur Ir, Rh): durch Salmiak Pt + Ir ausgefällt, beide durch Behandeln mit verdünntem Königswasser, in dem Ir unlöslich, getrennt. Pd-haltige Lösung mit Fe zementiert, Fe-Überschuß durch HCl gelöst; Rückstand mit verdünntem Königswasser behandelt; Pd in Lösung, diese bei schwacher Hitze auf Sirupkonsistenz eingedampft, mit Ammoniak aufgenommen; aus der klaren Lösung fällt Pd mit HCl als gelbes Chloropalladium aus, durch Glühen in Palladiumschwamm verwandelt.

Der nach Lösen des Pd verbleibende Rückstand enthält Rh und geringe Mengen Ir, er wird wie der Rückstand unter A. behandelt.

### 4. Die Raffination des Platins.

Das nach der beschriebenen Methode gewonnene gereinigte Platin genügt nicht für alle Verwendungszwecke und muß daher, z. B. wenn daraus Thermo-elemente gemacht werden sollen, einem weiteren Raffinationsprozeß unterworfen werden.

Nach dem Verfahren von Ste. Claire Deville und Debray legiert man mit der 10fachen Menge Blei und erhitzt während 4 bis 5 Stunden auf ca.  $1000^\circ$ ; wenn man die aus dieser Legierung durch Eingießen in Wasser hergestellten Granalien mit stark verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt, geht alles Pd zusammen mit dem Pb, Fe, Cu und geringen Pt- und Rh-Mengen in Lösung, während die Hauptmenge des Pt im Rückstand bleibt. Behandelt man diesen mit verdünntem Königswasser ( $8 HCl, 2 HNO_3, 90 H_2O$ ), so löst sich Pt, während Ir und Ru ungelöst bleiben; aus der Lösung kann man Pt durch  $NH_4Cl$  in Gegenwart von NaCl (um Rh in Lösung zu halten) ausfällen. Durch Glühen des Niederschlags erhält man ein Produkt mit 99,98% Pt, je 0,01% Rh und Ag.

Durch wiederholtes Auflösen in Königswasser und Ausfällen durch Salmiak kann man noch größeren Reinheitsgrad erzielen.

Beim Umschmelzen im Kalkblock ist besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, daß hierbei eine Aufnahme von Calcium vermieden wird. Diese ist sehr gering, wenn die Knallgasflamme oxydierend, dagegen ziemlich stark, wenn sie reduzierend brennt. Eine Reduktion von CaO wird vollkommen vermieden bei Verwendung eines elektrischen Induktionsofens; es ist dann möglich, ein Platin mit 0,0001% Ca herzustellen.

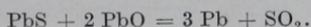
Die reinsten heute hergestellten Platinsorten (von Heraeus, Hanau) enthalten 99,99% Pt, 0,001% Fe.

Ältere Verfahren der Weiterverarbeitung des Platinkonzentrates sind:

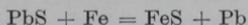
Das Verfahren von Ste. Claire Deville und Debray (1856):

Direktes Verschmelzen in einem ausgehöhlten Block aus gebranntem Kalk oder in dem Fig. 73 dargestellten Tiegel in der Knallgasflamme, evtl. unter Zusatz von Ätzkalk. Die meisten Verunreinigungen werden verschlackt und als Schlacke von dem porösen Kalk aufgesaugt oder bei der herrschenden Temperatur verflüchtigt. Natürlich gelang es so nur, ein sehr unreines Platin herzustellen, das hauptsächlich noch durch Ir und Rh verunreinigt war.

Das Verschmelzen mit Bleiglanz und Glätte mit nachträglichem Abreiben des Bleies. Die Abscheidung des Bleies erfolgte hier nach der Gleichung:



Enthielt der Platinsand, wie dies häufig der Fall ist, metallisches Eisen, so wirkte dieses nach den Gleichungen:



und



Das Blei wirkte also auch hier als Sammler, der Pt und die meisten anderen Platinmetalle mit Ausnahme des Osmiridium aufnimmt; die sehr spröde Legierung wurde in einem Treibofen (s. d.) abgetrieben, wobei die übrigen Verunreinigungen verschlackten; der so gewonnene noch bleihaltige Platinkönig wurde dann im Kalkgebläseofen weiter gereinigt.

Wegen der Unmöglichkeit, auf diese Weise ein den heutigen Ansprüchen genügendes Platin herzustellen und die übrigen Platinmetalle zu gewinnen, sind diese Verfahren inzwischen wieder aufgegeben worden.

Die Gewinnung des Platins und seiner Begleiter aus den Gold-Silber-Legierungen, die man schließlich bei der Verarbeitung edelmetallhaltiger Erze und Krätzen auf trockenem oder nassem Wege erhält, erfolgt in der Weise, daß man zunächst nach einer der bereits im Abschnitt „Gold-Silber-Scheidung“ des Kapitels „Silber“ geschilderten Methoden das Gold und Silber (elektrolytisch oder durch Affination) trennt, wobei die Platinmetalle mit dem Gold zusammengehen. Die hierbei gewonnene Gold-Platin-Legierung wird der Goldelektrolyse (s. S. 139) unterworfen, wobei sich das Gold kathodisch abscheidet, während Platin und Palladium anodisch in Lösung gehen und die übrigen Platinmetalle einen unlöslichen Schlamm bilden, aus dem sie durch sinngemäße Anwendung der obengeschilderten Verfahren zu gewinnen sind. Aus dem an Platin und Palladium angereicherten Elektrolyten fällt man Pt durch Salmiak und kann das Pd im Filtrat durch Fe niederschlagen.

### 5. Literatur.

Duparc et Tikonowitsch, Le Platine et les Gîtes platinifères de l'Oural et du Monde. Genf 1920, Impil. „Sonor“. (Enthält gute Abbildungen und Beschreibungen der verwandten Apparatur.)

Ullmann in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 9, Berlin-Wien 1921, Urban & Schwarzenberg.

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie Bd. 5 III. Heidelberg 1915, Carl Winter. (Alle drei enthalten ausführliche Literaturangaben; solche finden sich außerdem in L. Howe a. H. C. Holtz, „Bibliography of the Metals of the Platinum Group“. Bull. 694 der Publikationen des Bureau of Mines, Washington 1919.)

---