

Über die Herstellung und Zusammensetzung der ersten Platinmünzen in Rußland

71

E. Auer, Th. Rehren, A. von Bohlen, D. Kirchner & R. Klockenkämper

Einleitung

In den Jahren 1828 bis 1845 wurden in Rußland Platinmünzen zu drei, sechs und zwölf Rubel geprägt, die heute als numismatische Besonderheit bei Sammlern beliebt sind (Abb. 1). Wegen ihrer offiziellen Einziehung Ende 1845 und der damit einhergehenden Verknappung auf dem Sammlermarkt wurde schon früh von der in Rußland bis 1890 bestehenden Möglichkeit Gebrauch gemacht, sich von fehlenden Stücken in der St. Petersburger Münzstätte Nachprägungen von Originalstempeln (sog. Novodel-Prägungen) zu bestellen. Auch ein Fälscher aus dem Libanon belieferte über lange Zeiträume den Sammlermarkt mit hochwertigen Repliken (Fuchs 1992: 10). Da das Platin der Originalmünzen zwar in einem aufwendigen, aber offenbar unvollständigen naßchemischen Reinigungsvorgang und einem anschließenden pulvermetallurgischen Prozeß verarbeitet wurde, unterscheidet es sich metallurgisch deutlich von dem über einen Schmelzprozeß gewonnenen, technisch reinen "modernen" Platin für die Nachprägungen und Fälschungen.

Abb. 1: Vorder- und Rückseite von zwei der untersuchten Drei-Rubel-Münzen. Oben Novodel-Prägung von 1828, unten eine Prägung von 1838.



Die wenigen bisher vorliegenden Analysen sind widersprüchlich. Danach hatte das vermünzte Platin eine Reinheit von nur 96,1 % (Rest: 1,2 % Iridium, 0,25 % Palladium, 0,5 % Ruthenium, 1,55 % Eisen und 0,4 % Kupfer, Kaim 1982: 111 und Fuchs 1992: 7, 10 und 11) bzw. von rund 99 % (Rest 0,5 % Eisen, 0,2 % Chrom und je 0,1 % Palladium und Rhodium, Bachmann & Renner 1984: 129). In jüngerer Zeit wurden zudem viele russische Platinmünzen bekannt, die auf einen starken Magneten reagieren und zum Teil sogar angehoben werden. Diese Eigenart zeigte sich unabhängig bei Drei-, Sechs- und Zwölf-Rubelmünzen (Auer 1994) und paßt nicht in das bisherige Bild von einer technisch reinen Zusammensetzung des Platins. Eine im Handel (Künker 1994) aufgetauchte Drei-Rubel-Platinmünze aus dem Jahre 1838, die einen mit dem bloßen Auge sichtbaren Goldkorneinschluß enthält, verstärkte den Zweifel an der durchgehenden Anwendung des aus der Literatur bekannten Reinigungsprozesses für das russische Münzplatin. Durch eine Reihe von eigenen Analysen sollten die Ursachen dieses Magnetismus sowie die Spannbreite der chemischen Zusammensetzung des Münzmetalls festgestellt werden.

Auslöser für diese Arbeit war das Bestreben, eine Erklärung für die offenkundige Diskrepanz zwischen publizierten Informationen über den durchgeführten Reinigungsprozeß vor der Herstellung der Münzen und der Zusammensetzung des überlieferten Münzmaterials zu finden. Durch die Auswertung zeitgenössischer Berichte in deutschsprachigen Journalen und der an mehreren Originalmünzen unterschiedlicher Jahrgänge durchgeführten Analysen wurde deutlich, daß es eine einheitliche Reinigungsmethode über die ganze Prägeperiode von 18 Jahren und damit eine gleichbleibende Qualität des gereinigten Platins nicht gegeben hat. Darüber hinaus belegen die hier vorgestellten umfangreichen analytischen Untersuchungen einiger Drei-Rubelmünzen, daß damals in Rußland neben den veröffentlichten Methoden zumindest gelegentlich noch andere, nicht bekannt gewordene Praktiken angewandt worden sein müssen.

Die Vorgeschichte

Nachdem im Jahre 1824 im Ural eigentliche Platinvorkommen entdeckt wurden und das Metall nun nicht mehr nur als Nebenprodukt verschiedener Goldwäschen (z.B. in Kolumbien; aber auch andernorts im Ural) anfiel, sah sich Rußland unverhofft im Besitz der reichsten Platingruben der Welt. Die bis dahin dem Markt zur Verfügung stehende Menge von weltweit etwa 500 kg/Jahr (1822) stieg nun auf bis zu 1800 kg/Jahr (1834) an (Sobolewsky 1835: 43). Zwar war schon vor 1824 das Platin von Chemikern und Physikern als wertvolles Material für Tiegel, Schalen und Instrumente bereits reichlich in Gebrauch genommen worden (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 481), doch ein Bedarf in dieser neuen Dimension bestand nicht.

Der russische Staats- und Finanzminister des Zaren Nikolaus I. (1825 bis 1855), Graf Georg von Cancrin, nahm sich der gewinnbringenden Verwertung des neuentdeckten Platinerzes besonders an und beauftragte das Bergcorps in St. Petersburg, ein Verfahren zu entwickeln, um es schmied- und hämmerbar zu machen. Dies war eine notwendige Voraussetzung für die Verarbeitung zu chemisch-technischen Geräten. Der hohe Schmelzpunkt (1770 °C) und die hohe Beständigkeit des Platins gegenüber chemischen Angriffen waren für seine Verwendung zwar der große Vorteil, für seine Reinigung und Bearbeitung aber auch gleichzeitig das große Problem.

Ein erstes Reinigungsverfahren wurde schon 1800 von Knight in London bekanntgegeben (Karmarsch 1872: 295), und von Barruel (1822) war ein ganzer quantitativer Trennungsgang für das Rohplatin im Labormaßstab veröffentlicht worden, der vereinfacht auch im Großen angewandt werden konnte (Karsten 1824). In Frankreich lieferte Bréant seit 1821 vermutlich nach dieser Methode gereinigtes Platin für Geräte der Schwefelsäuremanufakturen (Anon. 1821). Wollaston (1829), der in England bereits seit 1804 Platin reinigte und später große Mengen verarbeitete, veröffentlichte sein Verfahren, das diesem im Prinzip sehr ähnlich, im Detail aber überlegen war, erst im Jahre 1828 kurz vor seinem Tode. Er dominierte daher lange Zeit den Markt für verarbeitetes Platin (Kronberg *et al.* 1984) und gilt daher auch als Erfinder des pulvermetallurgischen Reinigungsprozesses, was für einzelne Verfahrensschritte sicher berechtigt ist. Alle diese Verfahren wurden überwiegend an Platin aus Südamerika entwickelt, doch konnten sie auch auf das russische Platin übertragen werden.

Das Platin des Urals

Im Ural fand man Platin zuerst 1819 in den Goldwäschen und dann ab 1824 in den vorwiegend Platin

führenden Seifen an verschiedenen Stellen im Sand mehrerer Flüsse nördlich von Jekaterinburg (Swerdlowsk). Es ließ sich seiner hohen Dichte wegen wie Gold durch Auswaschen gewinnen (Rainer 1902; Bachmann 1988). Bis zum Jahr 1845 stammte der weitaus größte Teil (ca. 95 %) des russischen Platins aus dem südlicheren Revier, der Demidoff'schen Domäne Nischni-Tagilsk (Sobolewsky 1835: 45; Rainer 1902: 5).

Das als Platinerz oder gediegen Platin bezeichnete Rohplatin hatte eine relativ breit streuende Zusammensetzung, die nicht nur von Fundort zu Fundort, sondern auch innerhalb einer Fundstelle stark variierte. Der in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts aus der Affinage russischen Platinerzes ermittelte Gehalt von 80-85 % Pt (Adolphi 1926) lag vor 1845 im Durchschnitt nur bei 75 %, da das Platinerz der damals noch ergiebigen Wäschen des Bezirks Nischni-Tagilsk stark eisen- und kupferhaltig war (Rainer 1902: 15; Duparc 1926: 1000). Als weitere Verunreinigungen traten Osmium, Iridium, Ruthenium, Palladium sowie beigemengte oder eingeschlossene Körner von Gold, Osmiridium (eine natürliche Legierung aus etwa gleichen Teilen Osmium und Iridium) und Sand auf.

Die folgende Durchschnittsanalyse von Platinerz aus Nischni-Tagilsk mag einen Eindruck über die Größenordnung der Begleitsubstanzen geben:

Tabelle 1a: Durchschnittsanalyse russischen Platinerzes (Waschkonzentrate, Rainer 1902: 15)

| | | | |
|-----------|--------|------------|--------|
| Platin | 76,4 % | Eisen | 11,7 % |
| Osmium | – | Kupfer | 4,1 % |
| Iridium | 4,3 % | Osmiridium | 0,5 % |
| Ruthenium | 0,3 % | Gold | 0,4 % |
| Palladium | 1,4 % | Sand | 1,4 % |

Der hohe Eisengehalt führte dazu, daß manche Platinerze vom Magneten angezogen wurden, d.h. magnetisch waren. Sie werden als Ferro-Platin bezeichnet (Duparc 1926: 980). Berzelius analysierte magnetische und nicht magnetische Platin Körner von Nischni-Tagilsk, die beide ähnlich hohe Eisengehalte aufweisen:

Tabelle 1b: Analysen unmagnetischer und magnetischer Rohplatin-Körner (Anon. 1828: 316)

| Bestandteil | Unmagnetische Körner | Magnetische Körner |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| Platin | 78,94 | 73,58 |
| Iridium | 4,97 | 2,35 |
| Rhodium | 0,86 | 1,15 |
| Palladium | 0,28 | 0,30 |
| Eisen | 11,04 | 12,98 |
| Kupfer | 0,70 | 5,2 |
| Osmium-Iridium in Körnern | 1,00 | – |
| Osmium-Iridium in Flitterchen | 0,96 | – |
| Ungelöstes | – | 2,30 |

Die Eigenschaft magnetisch/unmagnetisch ist also nicht direkt mit dem Eisengehalt der Platinminerale korreliert.

Das St. Petersburger Reinigungsverfahren

An den Versuchen zur Reinigung des Platins im Laboratorium des Bergcorps zu St. Petersburg war von Anfang an Oberst Sobolewsky beteiligt. Er prüfte und verglich dazu die bis dahin bekanntgewordenen Verfahren (Sobolewsky 1835: 46). Bereits im April 1828 wurde in Paris ein Bericht "Über eine bei dem Corps des Mines in St. Petersburg gemachte Erfindung, das Platin schmiedbar zu machen" (Eichfeld 1828) veröffentlicht, der in knapper Form die wichtigsten Details der dort angewendeten Methode enthielt. Viele Parallelen zeigen, daß dabei das Verfahren von Barruel (1822) als Grundlage gedient hatte.

Das von Oberst Sobolewsky weiterentwickelte Verfahren und seine Durchführung im Einzelnen erläuterte er selbst am 18. September 1834 auf der öffentlichen Sitzung der Naturforscher und Ärzte in Stuttgart in einem Vortrag über "Das Ausbringen des Platins in Rußland" (Sobolewsky 1835). Gemäß seinen Ausführungen wurde das rohe Platin in der Wärme in Königswasser gelöst, das aus drei Teilen Salzsäure 25° Bé (das entspricht einer Dichte von 1,205 g/cm³, ca. 40 %ig, 13,2 molar) und einem Teil Salpetersäure 40° Bé (Dichte=1,387 g/cm³, ca. 64 %ig, 14,1 molar) bestand. Die Auflösung erfolgte in offenen Porzellanschalen von ca. 25-35 russ. Pfund Inhalt (10-14 kg) in einem Sandbad, in dem 30 Schalen Platz hatten. Das Sandbad war in einem gläsernen Kasten mit verschiebbaren Fenstern untergebracht, der mehrere Abzüge ins Freie hatte, so daß sich im Labor keine sauren Gase verbreiten konnten. Die Auflösung eines Teiles Platinerz erforderte je nach Größe der Körner 10 bis 15 Teile Königswasser (je größer die Körner, desto mehr Königswasser war nötig) und dauerte etwa 8 bis 10 Stunden.

Nach Beendigung der Auflösung und Absitzenlassen wurde die Flüssigkeit in große "Zuckergläser" abgegossen und mit Salmiaksalz (Ammoniumchlorid, NH₄Cl) versetzt. Es war wichtig, von der Auflösung her noch einen Überschuß an Salzsäure vorliegen zu haben, damit beim Ausfällen mit Salmiaksalz das Iridium in Lösung blieb. Durch den Zusatz von Salmiaksalz bildete sich ein Niederschlag von Platinsalmiak [Ammoniumhexachloroplatinat, (NH₄)₂PtCl₆], der mehrere Male durch Dekantieren mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das Auswaschen mußte sehr sorgfältig erfolgen, um nachher ein reines, schmiedbares Platin zu erhalten.

Das gründliche Auswaschen stellte einen gewissen Aufwand dar, da die Waschwässer zur Rückge-

winnung von darin wiederaufgelöstem Platinsalmiak vollständig eingedampft werden mußten. Die dabei erhaltenen Rückstände wurden gegläht und ähnlich dem Rohplatin mit Königswasser behandelt. Das darin enthaltene Iridium war nun nicht mehr mit Platin legiert und daher in Königswasser unlöslich. Es wurde separat gesammelt.

Der ausgewaschene Niederschlag von Platinsalmiak wurde getrocknet und anschließend in Platinschalen gegläht. Dabei wurde er zersetzt und man erhielt auf diese Weise metallisches Platin in schwammigem Zustand.

Dies war jedoch nicht die durchgehend angewendete Methode. Einzelne Schritte wurden vielmehr mit fortschreitender Erfahrung den vorherrschenden Bedürfnissen angepaßt und entsprechend variiert. So wurde z.B. die Auflösung in Königswasser anfänglich in gläsernen Retorten vorgenommen, die mit einer Vorlage verbunden waren (Sobolewsky 1835: 48; Marshall 1832: 205). Hier hinein gelangte das Osmium in Form seines leichtflüchtigen, unangenehm riechenden Tetroxids (daher sein Name von griechisch osme "Geruch"). Da es aber für das Osmium keine Verwendung gab, wurde später auf seine Gewinnung verzichtet, und statt der zerbrechlichen Retorten konnten robustere Porzellanschalen eingesetzt werden.

Die von dem unlöslichen Rückstand abgegebene Auflösung in Königswasser wurde ursprünglich vollständig zur Trockene eingedampft, mit Regenwasser wieder aufgelöst, filtriert und dann erst mit Salmiaksalz versetzt (Eichfeld 1828: 477; Marshall 1832: 205).

Die Abtrennung des Iridiums durch einen Überschuß an Salzsäure während der Fällung des Platinsalmiaks, wie Sobolewsky sie beschreibt, wurde später durch Döbereiners Methode ersetzt (Rabe 1926: 1408; Schneider 1868: 118). Döbereiner fand, daß aus den Chloriden der Platinmetalle mit Kalk die Oxide ausgefällt werden. Geschieht dies bei Ausschluß von Licht, fällt das Platin als Oxid nicht mit, bleibt also als einziges in Lösung. Später zeigte sich, daß doch geringe Mengen an Platin mitgefällt werden. Der anschließende Platinsalmiakniederschlag ist aber besonders rein, was sich an einer hellgelben Farbe zeigt. Ein Rot- oder Oranigestich rührt immer von mitgefälltem Iridiumsalmiak ((NH₄)₂IrCl₆) her.

Die thermische Zersetzung des Platinsalmiaks geschah anfangs in "thönernen Gefäßen" (Eichfeld 1828: 477), dann in rotglühenden gußeisernen Pfannen (Marshall 1832: 205) und danach ging man zu Platinschalen über. Der technische Prozeß war 1834 so eingespielt, daß arbeitstäglich ein Pud (16,381 kg) rohes Platin gereinigt und das daraus erhaltene Platin zu Barren geschmiedet werden konnte (Sobolewsky 1835: 52).

Mengenbilanz

Rohplatin

Zur Auflösung in Königswasser notwendig für :

| Produkt | Atom- bzw. Molekular- gewicht | Gewichts- % | Menge in kg | Gramm- atome Metall | Produkt | Gramm- atome aktives Chlor | Gramm- atome Chlorid |
|--------------------------|--|----------------|----------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Platin | 195,1 | 76,4 | 12,515 | 64,1 | H ₂ PtCl ₆ | 256,4 | 128,2 |
| Iridium | 192,2 | 4,3 | 0,704 | 3,7 | H ₂ IrCl ₆ | 14,8 | 7,4 |
| Ruthenium*) | 101,1 | 0,3 | 0,049 | 0,5 | H ₂ RuCl ₆ | 2 | 1 |
| Palladium | 106,4 | 1,4 | 0,229 | 2,2 | H ₂ PdCl ₆ | 8,8 | 4,4 |
| Eisen | 55,8 | 11,2 | 1,835 | 32,9 | FeCl ₃ | 32,9 | 65,8 |
| Kupfer | 63,5 | 4,1 | 0,672 | 10,6 | CuCl ₂ | | 21,2 |
| Gold | 197,0 | 0,4 | 0,066 | 0,3 | HAuCl ₄ | 0,9 | 0,3 |
| Osmiridium | 191,2 | 0,5 | 0,082 | 0,4 | | | |
| Sand (SiO ₂) | 60,1 | 1,4 | 0,229 | 3,8 | | | |
| Summe | | 100,0 | 16,381 | | | 315,8 | 228,3 |

*) erst 1844 entdeckt und nach Rußland = Ruthenenland benannt

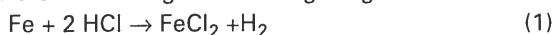
Die Chemie des Reinigungsverfahrens

Für die Rekonstruktion der chemischen Reaktionen und des Verbleibs der einzelnen Verunreinigungen des Rohplatins im Verlauf der St. Petersburger Reinigungsprozesses wurden auch die Beschreibungen jüngerer ähnlicher Verfahren ausgewertet (Duparc 1926). Dabei zeigte sich, daß zeitaufwendige und arbeitsintensive Operationen, die im Labormaßstab für ein quantitatives Arbeiten unerlässlich sind, in Rußland vereinfacht oder ganz weggelassen wurden. Da die hierdurch verbleibenden Verunreinigungen das vorgegebene Ziel, prägbares Platin zu erzeugen, nicht beeinträchtigt haben, ist diese Vorgehensweise bei einem technischen Prozeß sinnvoll. Die analytischen Befunde (s.u.) bestätigen eine "großzügige" Arbeitsweise.

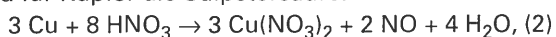
Für eine Mengenbilanz wurde ein Platinerz der o.g. beispielhaften Zusammensetzung zugrunde gelegt. Um auf eine Summe von 100 % zu kommen, wurde der Eisengehalt auf 11,2 % reduziert. Als Einheit wurde die Tagesleistung von 1 Pud Rohplatin verwendet.

Bei der Auflösung in heißem Königswasser blieben der Sand, das Osmiridium (teilweise) und das ggf. aus der Aufarbeitung der Waschwässer eingebrachte reine Iridium ungelöst und wurden separat aufgearbeitet. Alle übrigen Metalle gingen als Chloride in Lösung.

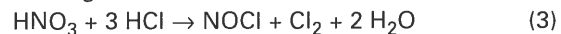
Für die Auflösung von Eisen genügt die Salzsäure :



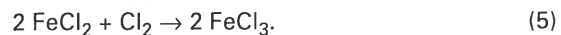
und für Kupfer die Salpetersäure:



während für die Auflösung der übrigen Metalle die Wirkung des Königswassers nach folgenden Reaktionsgleichungen (nur am Beispiel Platin aufgezeigt) notwendig ist:



Das aktive Chlor aus Gleichung (3) wirkt aber auch auf das Eisen(II)-chlorid :



Es sind daher gemäß obiger Mengenbilanz 315,8 Grammatome aktives Chlor notwendig, die gemäß Gleichung (3) aus der 1,5-fachen Menge (= 473,7 Grammatome) Chlorwasserstoff entstehen. Dazu kommen 228,3 Grammatome Chlorid, so daß 702 Grammatome Chlorwasserstoff für die Auflösung gebraucht werden. Diese sind in 63,8 kg 40 %iger Salzsäure enthalten (702 Mol : 13,2 Mol/l x 1,2 kg/l). Dazu kommen im Verhältnis 3 zu 1 (63,8 : 3 =) 21,3 kg 64 %ige Salpetersäure, so daß theoretisch 85,1 kg Königswasser zur Auflösung eines Pud Platinerzes notwendig wären. Das ist ein Mengenverhältnis von ca. (85,1 : 16,381 =) 5,2 Teilen Königswasser auf 1 Teil Platinerz. Wenn nach Sobolewskys Angaben 10-15 Teile Königswasser gebraucht wurden, ist der größte Teil der Säuren in der Hitze ungenutzt verdampft worden.

Wollaston (1829:1; vgl. auch Kronberg *et al.* 1984 für die Entwicklung und Rekonstruktion der verschiedenen von Wollaston verwendeten Verfahren) arbeitete anders. Er setzte das Königswasser im Unterschluß ein, zudem war sein Königswasser näher an dem optimalen Mischungsverhältnis von Salpeter- und Salzsäure. Dafür brauchte er aber 3 bis 4 Tage zum Auflösen des Platinerzes.

Daß für Sobolewsky eine Zeitersparnis Vorrang vor einer Materialersparnis hatte, liegt vermutlich an der Notwendigkeit, möglichst große Mengen an Platin durchzusetzen. Um die Säureverluste bei vergleichsweise kurzer Einwirkungszeit zu verringern, haben spätere Autoren das Auflösen in Königswasser unter einem Druck von 1-2 m Wassersäule durchgeführt (Dullo 1860).

Beim weiteren Eindampfen werden die Nitrats in Chloride überführt, so daß letzten Endes die gesamten eingesetzten 40 bis 60 kg 64 %iger Salpetersäure in die Atmosphäre verdampft wurden. Das entspricht einer Emission von ca. 16 bis 24 kg Stickoxiden täglich, die heutzutage nach der gültigen Straßenverkehrszulassungsordnung im Jahresmittel täglich von etwa 770 bis 1150 Autos freigesetzt werden dürfen (0,5 g Stickoxide pro Kilometer bei einer angenommenen Fahrleistung von 15.000 km/Jahr).

Nach der Behandlung mit Königswasser lagen Platin, Iridium, Ruthenium, Palladium, Eisen, Kupfer und Gold als Chloride bzw. Chlorokomplexe in der höchsten Oxidationsstufe in der Lösung vor. Osmium, sofern es nicht als Osmiridium ungelöst blieb, ist als Tetroxid verflüchtigt worden. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene und Abrauchen wird Iridiumtetrachlorid teilweise (ab 130 °C quantitativ) zum Trichlorid reduziert und ist dann durch Salmiaksalz nicht mehr fällbar (Duparc 1926: 990). Diese Möglichkeit zur Abtrennung des Iridiums kannte Sobolewsky nicht. Er nutzte vielmehr die Beobachtung, daß aus salzsaurer Lösung der größte Teil des Iridiums nicht als Ammoniumsalz ausgefällt wird (Sobolewsky 1835: 48), bevor zu der ebenfalls nicht quantitativen Döbereinerschen Methode (s.o.) übergegangen wurde (Rabe 1926: 1408, Schneider 1868: 118). Auf diese Weise konnte er ein energieaufwendiges Eindampfen der Lösung vermeiden.

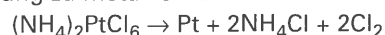
Nach dem Absitzenlassen des ungelösten Rückstandes wurde die Lösung in "große Zuckergläser" abgegossen (Sobolewsky 1835: 49) und mit einer Lösung von Salmiaksalz versetzt. In welcher Konzentration Sobolewsky die Ammoniumchloridlösung zugesetzt hat, geht aus seinen Ausführungen nicht hervor. Barruel (1822: 233 u. 235), an den er sich stark anlehnte, verwendete eine gesättigte (ca. 26 %ige) Lösung, während Wollaston eine nur ca. 17 %ige Lösung (Wollaston 1829: 2) nahm.

Durch das Ammoniumchlorid wird das Platin als schwerlösliches Ammoniumhexachloroplatinat ausgefällt. Der gelbe, durch das teilweise mitgefällte entsprechende Iridiumsalz leicht orangefarbene Niederschlag wurde durch mehrfaches Dekantieren mit kaltem Wasser ausgewaschen. Auf diese Operation weist Sobolewsky (1835: 49) besonders hin. Von ihrer sorgfältigen Durchführung mit einer großen Menge Wasser hängt seinen Ausführungen zufolge die

spätere Schmiedbarkeit des gereinigten Platins im wesentlichen ab. Da das Waschwasser eine geringe Menge des Niederschlages wieder auflöst, muß es zur Vermeidung von Platinverlusten vollständig eingedampft werden, was einen großen Aufwand darstellt. Ein Kriterium für das Ende des Auswaschens nennt Sobolewsky nicht. Barruel (1822: 236) beendet das Auswaschen, wenn "das ablaufende Wasser nur mehr eine sehr blaß gelbliche Farbe" hat. In späteren Publikationen wird das eigentliche Kriterium genannt: "bis zum Verschwinden der Eisenreaktion" (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 487; Duparc 1926: 990f). Offensichtlich wird Eisen mitgefällt oder am Niederschlag adsorbiert. Das in den Münzen analytisch nachweisbare Eisenoxid belegt, daß das Auswaschen nur bis zu einem gewissen Grade durchgeführt wurde, der vermutlich einen Kompromiß zwischen den Kosten für das Eindampfen des Waschwassers und der notwendigen Reinheit des Platins darstellt. Offensichtlich wurde soviel Eisen toleriert, wie die angestrebte Schmiedbarkeit zuließ. Selbst Wollaston findet trotz guten Auswaschens auf seinem geschmiedeten Platin "eisenhaltige Schüppchen" (Wollaston 1829: 5), die vor dem Weiterverarbeiten abgebeizt werden müssen.

Über den Verbleib der Mutterlauge der Hexachloroplatinatfällung gibt Sobolewsky ebenfalls keine Auskunft. Es war aber bekannt, daß die darin noch gelösten Edelmetalle mit Eisen (Barruel 1822: 238; Wollaston 1829: 2), Zink (Karsten 1824) oder Kupfer (Schneider 1868) zementiert und auf Palladium, Iridium und Gold weiterverarbeitet werden konnten. Die verbleibende, eisenhaltige Flüssigkeit wurde vermutlich verworfen (Barruel 1822: 238).

Der ausgewaschene "Platinsalmiak"-Niederschlag wurde getrocknet und in Platinschalen geglüht. Dabei zersetzt er sich gemäß folgender Reaktionsgleichung zu metallischem Platin :



Der Beschreibung dieses Schrittes mißt Sobolewsky keine Bedeutung bei. Dieser auch als Kalzination bezeichnete Vorgang wird aber an anderen Stellen kommentiert. Barruel (1822: 236) kalzinieren in einem Tiegel bei Rotglut eine Stunde lang, wobei er darauf achtet, den Tiegel oben zuerst zu erhitzen, damit sich kein Teil des Salzes verflüchtigt, ohne vorher zersetzt worden zu sein. Wollaston (1829: 2) erhitzt in einem Graphittiegel mit äußerster Vorsicht und nur so stark, daß aller Salmiak ausgetrieben wird und die Platinteilchen möglichst wenig zusammensintern. Jaquelin (1840: 50) empfiehlt, die Zersetzung in kleinen Portionen vorzunehmen, indem man auf das bereits zersetzte Salz wieder frisches auflegt, da man sonst Gefahr läuft, einen mit unzersetztem Chlorid verunreinigten Platinschwamm zu erhalten. Nach neueren Angaben (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 487) wird am

besten in Keramik- oder Quarzriegeln 8 Stunden lang auf 700-800 °C erhitzt. Daß das Ausglühen in St. Petersburg nicht immer vollständig war, ergibt sich aus der Beobachtung, daß beim Einschmelzen von Platinmünzen mitunter ein weißer Salmiaknebel auftrat (Adolphi 1926: 232).

Ursprünglich wurde der erhaltene Platinschwamm noch mit verdünnter Salzsäure gekocht (Eichfeld 1828: 477), um ihn von anhaftenden Eisen(oxid)spuren zu befreien (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 487; Jaquelain 1840: 50). Wollaston (1829: 3) wäscht den zu feinem Pulver zerriebenen Platinschwamm so gründlich mit Wasser aus und schwemmt auf diese Weise "erdige Teile" ab, daß sich aus dem Platinpulver mit Schwefelsäure nur noch weniger als 0,1% Eisen extrahieren lassen. In Sobolewskys Vortrag ist von einer chemischen Behandlung des Platinschwamms keine Rede mehr.

Die Herstellung der Platinbarren

Der im Laboratorium des St. Petersburger Bergcorps durchgeführte Herstellungsprozeß für das zu vermünzende Platin bestand aus zwei Einzelschritten, dem oben beschriebenen chemischen Reinigungsverfahren bis zum Platinschwamm und der Erzeugung eines für die Münzprägung geeigneten Platinbleches.

Um aus dem gereinigten, aber schwammigen Platin ein kompaktes Metall zu erhalten, standen zu der Zeit prinzipiell drei Methoden zur Verfügung: 1) Schmelzen, 2) Legieren mit einem Stoff, der den Schmelzpunkt herabsetzt und nachher wieder verflüchtigt werden kann, und 3) Schmieden in der Glühhitze (Gmelin 1951: 7).

Das Schmelzen des Platins gelang Maquer und Baumé bereits 1758 im Brennpunkt eines Hohlspiegels (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 480). Platin in Öfen zu schmelzen, gelang hin und wieder, aber das erhaltene Metall war häufig spröde und brüchig. Vor einer mit reinem Sauerstoff gespeisten Gasflamme wurde Platin in kleinen Mengen bereits 1779 von Achard geschmolzen (Gmelin 1951: 7), doch zu technischer Anwendung kam dieses Verfahren erst ab 1847 nach der Verbesserung eines Knallgasgebläseofens durch R. Hare und H. Saint-Claire Deville (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 484).

Durch Legieren mit Arsen, Formgebung und anschließendem Verflüchtigen des Arsens wurde 1779 von Achard der erste Platintiegel überhaupt hergestellt und diese Methode blieb bis etwa 1810 die gebräuchliche (Gmelin 1951: 8). Dann setzte sich immer mehr die 1800 von Knight erfundene Methode des Schmiedens und Schweißens des pulverförmigen, gereinigten Platins durch (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 481).



Abb. 2: Darstellung einer Münzpresse aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, wie sie vermutlich auch für die Verdichtung des Platinschwamms gedient hat.

Für dieses pulvermetallurgische Verfahren entschied sich auch Oberst Sobolewsky, da es unter den damaligen Verhältnissen am ökonomischsten war. Er beschreibt es in seinem Vortrag (Sobolewsky 1835: 51) folgendermaßen:

Der in dem Reinigungsprozeß erhaltene Platinschwamm wurde in einem Messingmörser mit einem Messingpistill zerrieben und anschließend gesiebt. Das durchgesiebte Pulver füllte man in einen gußeisernen Zylinder von 4 Zoll Durchmesser (ca. 10,2 cm) und preßte es mit einem Stahlstempel unter einer starken Schraubenpresse (Abb. 2) so stark zusammen, daß es einen zusammenhängenden Körper bildete, der nur durch einen harten Schlag zerbröckelt werden konnte. Wenn genügend dieser etwa dreiviertel Zoll (ca. 1,9 cm) hohen Scheiben (Volumen also ca. 155 cm³) zusammengekommen waren, wurden sie in einem Porzellanofen für etwa eineinhalb Tage geglüht. Sie schrumpften dabei durch Zusammensintern im Durchmesser um etwa dreiviertel Zoll (also auf ca. 8,3 cm) und in der Höhe um etwa einviertel Zoll (also auf ca. 1,3 cm) (Volumen also ca. 70 cm³). Der geglühte runde Platinkuchen wurde anschließend zu Barren geschmiedet und zu Blechen gewünschter Dicke ausgewalzt.

Überträgt man die Angaben von Wollaston (1829: 6) auf St. Petersburg, so dürfte der zusammengesinterte Kuchen eine Dichte von 17 bis 17,7 g/cm³ gehabt haben, mithin etwa 1,2 kg gewogen haben. Nach dem Schmieden wurde eine Dichte von 21,25 g/cm³ erreicht.

Nach Marshall's Bericht (1832: 206) wurde in St. Petersburg vor 1832 der Platinschwamm in einer

Menge von drei Pfund (1,228 kg) in einem eisernen Mörser zerrieben. Die dabei erzeugte Glättung der Platinpulverteilchen beeinträchtigte entgegen den Erfahrungen von Wollaston (1829: 2), der eine hölzerne Reibschale mit hölzernem Pistill verwendete, den Zusammenhalt und die anschließende Verschweißung des gepreßten Platinpulvers nicht. Das Zusammenpressen geschah, wie auch Sobolewsky beschreibt, in einem dicken eisernen Ring (Zylinder) unter einer starken Schraubenpresse. Diese Schraubenpresse war offensichtlich von Anfang an dabei (Eichfeld 1828: 477; Marshall 1832: 206). Vermutlich handelte es sich dabei um eine zweckentfremdete Münzprägemaschine, wie sie schon von Barruel (1822: 237) und Karsten (1824: 393) angewendet wurde. Der zusammenhängende Kuchen wurde nun in einem Holzkohlefeuer rotglühend gemacht und wieder (dieses Mal heiß) unter die Presse gebracht. Das Ganze wurde mehrmals wiederholt und der runde Platinkuchen anschließend in dem kaiserlichen Eisenwerk auf Walzwerken zu dünnen Stangen ausgewalzt.

Nach Sobolewskys Angaben wurden bis zum 1. Januar 1834 insgesamt 476 Pud (7.797,4 kg) reines Platin erhalten. Dabei fielen 150 Pud (2.457,1 kg) Abfälle an (Sobolewsky 1835: 52), das Rohplatin hätte also einen durchschnittlichen Gehalt von 76 % Platin gehabt, was mit anderen Angaben im Einklang ist.

Bis zum Ende der Platinmünzprägung 1845 wurden auf pulvermetallurgischem Wege insgesamt etwa 14.700 kg münztaugliches Platin hergestellt (Fuchs 1992: 9). Es ist bemerkenswert, daß die für eine beabsichtigte Wiederaufnahme der Platinprägung 1862 im Auftrag der russischen Regierung durchgeführten Versuche von Saint-Claire Deville und Debral nicht zur Herstellung eines für die Münze tauglichen Metalls führten, obwohl inzwischen längst der Schmelzprozeß Eingang in die Platin-Technologie gefunden hatte (Russow & Schneider 1869: 143).

Preise und Kosten zur Zeit der Münzprägung

Für den Vergleich der in der zeitgenössischen Literatur gemachten Preisangaben muß berücksichtigt werden, daß in Rußland von 1780 bis 1848 neben dem Silberrubel auch auf Rubel lautende Staatsbankzettel (Assignationen) ausgegeben wurden, deren Wert im Laufe der Zeit von dem der Silberrubel immer mehr abwich. 1827 war ein Rubel Silber gleichwertig mit 3,6 Rubel Papier (banco). Am 1.7. 1839 wurden 3 1/2 Rubel Papier gegen durch Silber gedeckte Depositenscheine zu 1 Rubel getauscht (Meyer's 1885, Stichwort: Assignation). Außerdem bestanden auf-

grund schwankender Wertrelationen geringfügige Unterschiede zwischen Rubel Gold und Rubel Silber. So war z.B. 1839 die 10-Rubel-Goldmünze (Imperial genannt) in Silbergeld 10 Rubel 30 Kopeken wert (Mayer 1893: 15).

Um die Angaben in verschiedenen Währungen dennoch einigermaßen miteinander vergleichen zu können, wurde die Anzahl der Währungseinheiten, die aus 1 kg Feinsilber geprägt wurde, gleichgesetzt (Berechnungen siehe Anhang), was zwar mit einem kleinen aber hier vernachlässigbaren Fehler behaftet ist. Alle Preise wurden dann auf die ungewöhnliche, aber hier sinnvoll erscheinende Basis Silberrubel/kg umgerechnet.

Vor der Entdeckung der russischen Platinvorkommen kostete 1 kg Rohplatin in Kolumbien an Ort und Stelle 17 Dollar, das waren ca. 22 Rubel (Rabe 1926: 1407). In London kostete 1828 südamerikanisches Rohplatin 92 Rubel/kg (Schneider 1904) und russisches 67 Rubel/kg (zum Vergleich: Silber war etwa 55,5 Rubel/kg wert). Für Platinerz bestand kein eigentlicher Markt. Abnehmer waren die wenigen, die das Platin reinigen und verarbeiten konnten. Später zogen diese Unternehmen den Platinhandel an sich und bestimmten die Preise. Für die Reinigung von 1 kg Platinerz wurden 1829 in London 201,5 Rubel und in Paris 258 Rubel (Schneider 1904) berechnet. Für fertige Platingegenstände wurden dann etwa 315 Rubel/kg verlangt. Große Umsätze wurden aber offensichtlich zu der Zeit nicht getätigt.

Rußland bot bereits 1827 schmiedbares Platin in Form von Barren, Stangen und Draht in Europa zu 5 Rubel pro Solotnik (4,265 g) an, entsprechend 325,5 Silberrubel/kg (Eichfeld 1828). Das Platin konnte beim Bergcorps in St. Petersburg bezogen werden. Eine nennenswerte Nachfrage bestand jedoch nicht. Um neue Einsatzmöglichkeiten zu erschließen, wurde es gleichzeitig einer Reihe von bedeutenden Chemikern kostenlos zur Verfügung gestellt (Rabe 1926: 1408), so z.B. auch Berzelius in Stockholm.

Den Goldwäschern zahlte die Regierung 60 Kopeken für den Solotnik Rohplatin (also ca. 140,7 Rubel/kg). Dabei wurden aber gleich 10 % Steuern und 15 % Besitzabgabe in natura (also Rohplatin) einbehalten (Rainer 1902: 4; Sobolewsky 1835: 45), so daß den Grubenbesitzern nur ca. 105,5 Rubel/kg Rohplatin von der Krone ausbezahlt wurden, und zwar in Form der ausgeprägten Platinrubel (Russow & Schneider 1869). Die Kosten für das Reinigen und Bearbeiten gibt Sobolewsky mit "nahe" 29 (Papier-)Rubel je Pfund geschmiedeten Platins an (Sobolewsky 1835: 52), das entspricht etwa 20 Silberrubel/kg. Bei einer Ausbeute von ca. 75 % reinem Platin aus dem Platinerz wäre der Gestehpreis etwa $(105,5 : 0,75 + 20 =) 160,7$ Silberrubel/kg geschmiedeten Platins. Der oben genannte doppelt so hohe Verkaufspreis von

1827 für 325,5 Silberrubel/kg (Eichfeld 1828) ist offensichtlich frei kalkuliert und sicherlich nicht realisierbar gewesen.

Die russischen Platinmünzen und die weitere Platinpolitik Rußlands

Um die russischen Platinreichtümer verwerten zu können, faßte der Finanzminister des Zaren Nikolaus I. (1825 bis 1855), Graf Georg von Cancrin, den Entschluß, aus dem Platin Münzen zu prägen. Er wandte sich im August 1827 an Alexander von Humboldt um dessen Meinung zu diesem Vorhaben zu erfahren (Russow & Schneider 1869). In seiner Antwort vom 19. November 1827 riet Humboldt von der Münzprägung ab. Seiner Ansicht nach würde das Platin niemals die monetäre Bedeutung des Goldes oder Silbers erlangen, sondern immer eine Ware bleiben mit stets schwankendem Preis. Die Münze könnte im Wert sinken und, falls sie nach Westeuropa gelangt, zu dem von der Regierung festgesetzten Wert mit Gewinn wieder nach Rußland eingeführt werden (Schneider 1904).

Obwohl Humboldt von einer Verwendung als Münzmetall abriet, ging er doch auf eine Diskussion über die sinnvollste Wertrelation der Platinmünzen zum Silbergeld ein. Noch bevor diese Frage brieflich ausdiskutiert war, teilte Cancrin am 25. April (7. Mai) 1828 Alexander von Humboldt mit, daß der Zar am Vortag mit dem Münzukas vom 24. April (6. Mai) 1828 die Ausprägung von Platinmünzen zu 3 Silberrubeln ("weiße Dukaten") angeordnet habe. Die Stücke sollten die Größe der silbernen 25 Kopeken-Münzen haben und, da das spezifische Gewicht des Platins etwa doppelt so hoch wie das des Silbers ist, mit diesen nicht verwechselt werden können. Das Gewicht von 2 Solotniki 41 Doli (10,35 g) wurde auf der Prägung angegeben sowie der Hinweis "reines Ural-Platin". Ein Kilogramm gereinigtes Platin in gemünzter Form stellte somit einen Wert von 289,85 Silberrubeln dar. Die Wertrelation zum Silber war also auf ca. $(289,85 : 55,56 =) 5,2$ zu 1 festgesetzt worden. Mit Ukas vom 30. November (12. Dezember) 1829 folgten doppelte Dukaten zu 6 Silberrubeln und mit Ukas vom 12. (24.) September 1830 vierfache Dukaten zu 12 Silberrubeln (Fuchs 1992: 8). Diese Münzen entsprachen in der Größe den 50 Kopeken- bzw. 1 Rubel-Silbermünzen.

Nach W. Schneider (1904) fielen bei der Herstellung die folgenden Kosten an: für das Reinigen und Schmieden 19,44 Kopeken pro Stück (= 18,78 Rubel/kg, vgl. oben für 1835: ca. 20 Silberrubel/kg) und für das Prägen 7,78 Kopeken pro Stück, zusammen also 27,22 Kopeken pro Drei-Rubelstück (entsprechend 26,29 Rubel/kg). Dabei wurden aus 1 kg Platinerz 0,6963 kg Münzen geprägt, entsprechend $(696,3 : 10,35 \times 3 =) 201,8$ Rubel, die $(201,8 : 3 \times 0,2722 =) 18,30$

Rubel Fertigungskosten verursachten. Aus einem Kilogramm Platinerz wurde demnach ein Wert von $(201,8 - 18,30 =) 183,5$ Rubel gezogen, der den Platinindustriellen (überwiegend dem Fürsten Demidoff) über den Ankaufpreis des Rohplatins von umgerechnet 140,7 Rubel und der Krone zugute kam. Die Krone erhielt, außer den Steuer- und Grundbesitzabgaben, auch den Gewinn aus dem auf ihren Ländereien geförderten Platin. Im Ausland erzielte Platin zu der Zeit nur einen Preis von etwa 174 Rubel, so daß es nun aus Rußland nicht mehr dorthin gelangte (Schneider 1904).

Die Platinmünzen durften zunächst nicht im Außenhandel verwendet werden. Da sie aber bei der Bevölkerung aufgrund ihrer unscheinbaren Farbe unbeliebt waren (sie wurden Serinkie, "Grauchen" genannt, Anon. 1853: 392), wurde das Ausfuhrverbot bereits 1830 aufgehoben (Fuchs 1992: 7). Aus dem Handel nach Osten kamen die Platinmünzen alle wieder nach Rußland zurück (Anon. 1853: 393), da man dort mit dem Metall nichts anfangen konnte. Da praktisch die gesamte russische Platinproduktion in die Münzprägung ging, wurden nun in Europa die Platinmünzen als Bezugsquelle für dieses Metall verwendet. Trotzdem häufte sich das Platingeld in den Regierungskassen Rußlands und die Platinpreise in Europa sanken. Sie lagen 1845 je nach Handelsplatz (Paris, London oder Hamburg) nur noch zwischen 153 und 171 Rubel/kg (Russow & Schneider 1869: 140).

Im März 1845 wurde die weitere Ausfuhr der Platinmünzen verboten und die Wiedereinfuhr nur noch vier Monate lang erlaubt. Im Juni 1845 wurde dann bekannt gegeben, daß keine Platinmünzen mehr geprägt würden und die noch umlaufenden in den nächsten sechs Monaten gegen Gold- und Silbermünzen oder Depositscheine eingewechselt würden.

Nach dem Scheitern der russischen Platinmünzen-Episode wurde wenigstens ein Argument Humboldts beachtet und die Wiedereinfuhr der Platinmünzen verboten. Diese wäre durchaus lohnend gewesen, denn ein Drei-Rubel-Stück wurde in Deutschland nur noch mit 1 bis höchstens 2 Talern (entsprechend 1,39 bis 1,85 Rubel, bzw. 134 bis 175 Silberrubel/kg) berechnet (Anon. 1853: Tafel 14).

Bei der Eintauschaktion flossen 78,7 % der Platinmünzen an die Staatskasse zurück (Russow & Schneider 1869: 141). Da insgesamt 4.250.643 Rubel als Platinmünzen emittiert worden waren (Fuchs 1992: 9), die eine Menge von 14.665 kg Platin darstellten (bei einem Preis von 23.000,- DM/kg wäre der heutige Wert 337 Millionen DM), waren das 11.541 kg Platinmünzen.

Hatte von 1828 bis 1845 die Krone auf alles gewonnene Platin das Ankaufsmonopol ausgeübt, so wurde nun von 1845 bis 1867 nach der erlassenen Bergverordnung nur noch das Reinigen im St. Petersburg

ger Münzhaus obligatorisch und es gelangte daher nur gereinigtes Platin ins Ausland. Die privaten Platinproduzenten erhielten nach Abzug der Raffineriekosten und Einbehalten einer 15 %igen Abgabe in Form von gereinigtem Platin das raffinierte Platin zur freien Verfügung zurück. Die Reinigungskosten wurden mit ca. 316 Rubel für ein Pud (entsprechend 19,3 Rubel/kg) berechnet, während sie in Wirklichkeit nicht mehr als 69 Rubel (entsprechend 4,2 Rubel/kg) betrugen (Russow & Schneider 1869: 145). Die früher genannten Kosten für das Reinigen und Schmieden von 20 (Sobolewsky 1835: 52) bzw. 18,78 Silberrubel/kg (Schneider 1904) wurden offensichtlich weiter berechnet. Warum die tatsächlichen Kosten nun so wesentlich niedriger waren, läßt sich heute nicht mehr nachvollziehen.

Die Platinindustriellen, die in den 22 Jahren von 1845 bis 1867 insgesamt 22.786 kg Platin erzeugten (Schneider 1904), mußten sich im Ausland ihre Käufer nun selber suchen. Das gleiche Problem hatte aber auch die Krone, in deren Besitz der Vorrat der zurückgetauschten Platinmünzen war. Als Folge davon sank der Platinpreis ständig. Betrug er Ende der 40er Jahre noch 187 bis 213 Silberrubel/kg, so war er 1859 auf 179,5 Silberrubel/kg und 1866 auf nur noch 114,6 bis 137,5 Rubel/kg (Schneider 1904) gefallen.

Die Regierung hob am 29. Mai 1867 die zwangsweise Reinigung des Platins auf und gab den gesamten Platinhandel, Ein- und Ausfuhr in jeder Form, frei. Die Besitzer von privaten Platingruben mußten eine Abgabe von 3 % in natura vom Rohplatin entrichten, die Pächter von staatlichen Ländereien 4,5 % (Schneider 1904; Fuchs 1992: 8). Dieses "Zollgut" wurde in Jekaterinburg öffentlich versteigert und aus der Menge wurden die offiziellen Produktionszahlen hochgerechnet.

Da in Rußland nun für einige Zeit kein Platin mehr gereinigt wurde, floß das Rohplatin ins Ausland ab. Die inzwischen fest etablierten Platinaffinerien in Europa (Johnson, Matthey und Co. in London, Desmoutis, Lemaire und Co. in Paris und Heraeus und Co. in Hanau) banden die Platinindustriellen durch langfristige Verträge an sich. 1867 hatte das Platin einen Preis von 114,6 Silberrubel/kg, berechnet auf den analysierten Platingehalt des Erzes. Er wurde vor der Produktion bezahlt, so daß die Besitzer der Fundstätten, die fast stets in Geldverlegenheit waren, keine Gelegenheit hatten, Vorräte aufzubauen (Haenig 1910: 58).

Durch die Gründung zweier russischer Affinerien in St. Petersburg (1875 Kolbe und Lindfors und 1879 die Tentelewsche Chemische Fabrik, Schneider 1904) erwuchs den ausländischen Monopolisten eine gewisse Konkurrenz, die gewinnbringende Vermarktung der russischen Platinvorkommen blieb aber bis zur Gründung der Edelmetall-Vertriebsgesellschaft "RUSPLATINA" im Jahre 1927 überwiegend in ausländischer Hand (Ullmanns Enzyklopädie 1931: 493).

Die analytischen Befunde

Die Rückseite einer Drei-Rubel-Platinmünze (Künker 1994) zeigt deutlich sichtbar den Einschluß eines Goldkörnchens; bei genauerem Hinsehen mit einer Lupe entdeckt man noch weitere kleine Körnchen in der Nähe des großen. Dieses und die schon länger bekannte Magnetisierung mancher Stücke war der Anlaß für metallurgische Untersuchungen des Münzmetalls. Nach dem oben geschilderten und allgemein als richtig angesehenen Herstellungsprozeß der Platinmünzen kann dieses Gold nur nach der Reinigung des Rohplatins, aber vor der Sinterung in das Platinpulver gelangt sein. Ob dies zufällig oder absichtlich geschah, läßt sich an einem einzelnen Stück nicht beurteilen.

Für einen absichtlichen Zusatz von Goldkörnern gibt es eigentlich keine sinnvolle Erklärung, da das Gold wertvoller war als Platin. Denkbar wäre jedoch, daß das Goldkorn unbemerkt als Bestandteil von absichtlich zugesetztem Rohplatin in das Prägematerial kam, denn aus den Seifenlagerstätten des Ural wurden stets Gold und Platin gemeinsam gewonnen. Wenn dies der Fall war, müßte das Rohplatin auch aufgrund anderer spezifischer Unterschiede zum gereinigten Platin nachweisbar sein. Wir sahen eingangs, daß Rohplatin von Nischni-Tagilsk z.T. aus magnetischem Ferro-Platin besteht. Rohplatinzusätze könnten sich demnach einfach aufgrund ihres magnetischen Verhaltens bemerkbar machen. Tatsächlich konnten viele russische Platinmünzen mit einem starken Magneten auf einer glatten Unterlage bewegt werden und z.T. wurden sie sogar angehoben. Dabei waren auf dem Münzplättchen deutlich Bereiche bevorzugter Magnetisierung erkennbar. Diese Eigenart zeigte sich sowohl bei Drei-, Sechs- als auch Zwölf-Rubelmünzen.

Für einen metallurgischen Nachweis von Rohplatineinschlüssen wurden an mehreren Drei-Rubelmünzen weitere magnetische Untersuchungen und spektrometrische Analysen durchgeführt. Insgesamt standen für die Untersuchung sieben Münzen unterschiedlicher Jahrgänge zur Verfügung (1828, 1832, 1835, 1836, 1837, 1838 und 1842). Die Münze mit der Jahreszahl 1828 zeigt Stempelglanz, während alle anderen Münzen deutliche Gebrauchsspuren zeigen und bestenfalls als 'sehr schön' einzustufen sind. Bei der 1828er Münze handelt es sich um eine offizielle Nachprägung vom Ende des vorigen Jahrhunderts ('Novodel'-Prägung, s.o. S. 71), die zwar mit den Original-Stempeln, aber aus modernem, d.h. besser gereinigtem Metall hergestellt wurde. Da davon auszugehen war, daß für die Nachprägung auch nach heutigen Standards technisch reines Platin verwendet wurde, wurde diese Münze innerhalb der folgenden Meßreihen als Referenz verwendet.

Die Untersuchungen sollten weitestgehend zerstörungsfrei erfolgen, zugleich aber möglichst mehrere unabhängige Parameter erfassen, um die Art und Intensität der Verunreinigungen insgesamt schlüssig bestimmen zu können. Gemessen wurden die Dichte mit einer hydrostatischen Waage, die Magnetisierung mit einem Wirbelstrom-Meßgerät, die Zusammensetzung größerer Flächen der Münzen mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers sowie die Zusammensetzung einzelner kleiner Bereiche mit einer Röntgenmikrosonde und schließlich das Reflektionsverhalten im Röntgendiffraktometer. Von einer Münze (1837) wurde seitlich eine keilförmige Probe abgesägt und ein metallographischer Anschliff hergestellt, an dem licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden.

Dichte und Magnetisierung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte nach der hydrostatischen Methode mit der elektronischen Kleinanalysenwaage 410-11 von Kern mit Unterflurwägeeinrichtung und der Feststoffeinrichtung 152-550. Als Flüssigkeit wurde luftfrei gekochtes, entionisiertes Wasser von 18 °C verwendet. Bei einer kanadischen 1-Unzen-Platinmünze aus 999,5er Platin ('Maple Leaf') wurde unter diesen Bedingungen eine Dichte von 21,50 g/cm³ gefunden. Wie aus Tabelle 2 zu erkennen ist, streuen die Werte der russischen Münzen (ohne die Novodel-Prägung von 1828) zwischen 20,03 und 20,69 und liegen damit deutlich unter dem Tabellenwert von reinem Platin von 21,45 (Römpf 1993). Da es sich hier aber um sehr frühe pulvermetallurgisch hergestellte Münzen handelt, die eine erhebliche Restporosität aufweisen (Bachmann & Renner 1984), ist diese Unterschreitung der Reindichte des Platins nicht unerwartet. Leider ist deshalb aus den Meßwerten

*Tabelle 2: Dichte und relative Magnetisierung der Platinmünzen. Die Wirbelstrommessung erfolgte bei allen Münzen an der gleichen ebenen Fläche. *: Die Münze von 1838 zeigte an der Meßstelle ein deutlich sichtbares Goldkorn. **: Bezugswert als '0' eingestellt.*

| Jahr | Gewicht g | Dichte g/cm ³ | Magnetisierung |
|-------|--------------|-----------------------------|----------------|
| 1828 | 10,351 | 21,32 | 0** |
| 1832 | 10,281 | 20,25 | 35 |
| 1835 | 10,165 | 20,15 | 8 |
| 1836 | 10,251 | 20,42 | 22 |
| 1837 | 10,076 | 20,03 | 21 |
| 1838* | 10,279 | 20,12 | 13 |
| 1842 | 10,311 | 20,69 | 17 |

auch kein Rückschluß auf eventuelle Verunreinigungen der Münzen zu ziehen, da der Porenanteil nicht bekannt ist. Es kann jedoch mit hoher Sicherheit auch für die auffallend magnetischen Münzen ausgeschlossen werden, daß es sich um grobe Fälschungen mit einem Eisenkern und einer Umhüllung aus Platin handelt. Schon ein Anteil von wenig mehr als 10 Vol% Eisen würde die Dichte der Münzen auf unter 20 g/cm³ absenken.

Die Bestimmung der Magnetisierung erfolgte mit einem Wirbelstrom-Meßgerät ('Förster-Deflectometer'), dessen Bezugswert auf die 1828er Münze eingestellt wurde. Die Handsonde wurde möglichst immer auf den gleichen, reliefarmen Punkt der Münzen gesetzt, um störende Geometrieinflüsse möglichst gering zu halten. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurde stichprobenweise durch Wiederholung der Messungen unter Einschluß der 1828er Münze sichergestellt. Die Mittelwerte von je zwei Messungen (Tab. 2) geben die relative Magnetisierung wieder.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Um die Elementzusammensetzung der Münzen zu ermitteln, wurden sie von beiden Seiten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht (Klockenkämper 1980). Dazu wurde das sequentiell arbeitende wellenlängendispersive Spektrometer PW1400 von Philips eingesetzt, das mit einer Rhodium-Röntgenröhre bestückt war. Die Anregungsspannung betrug 80 kV, der Röhrenstrom 30 mA, die Analysendauer 1 h je Münzseite.

Die Münzen wurden verbrauchs- und zerstörungsfrei untersucht, wobei eine dünne oberflächennahe Schicht von ca. 1 bis 10 Mikrometer und eine zentrale Fläche von ca. 70 % der jeweiligen Münzseite analysiert wurde. Während der Messungen wurden die Proben kontinuierlich gedreht, um den Einfluß der durch die Prägung bedingten Unterschiede der Münzen zu reduzieren. Abbildung 3 zeigt das Spektrum von der Rückseite der Münze von 1838.

Die Elemente Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Palladium, Silber, Iridium und Gold wurden eindeutig identifiziert (Tabelle 3). Die jeweiligen Gehalte konnten jedoch mangels geeigneter Standardreferenzproben nicht quantitativ bestimmt werden. Es war aber möglich, anhand des Verhältnisses der Peakflächen eine recht zuverlässige Abschätzung der Gehalte von Gold und Iridium vorzunehmen, denn diese beiden Elemente sind Nachbarn des Platins im Periodensystem der Elemente und ihre Röntgenspektren ähneln einander. Leider traten einige Schwierigkeiten auf, so z.B. beim Nachweis von Kupfer. Das Spektrometer registrierte auch bei Reinst-Platin ein klei-

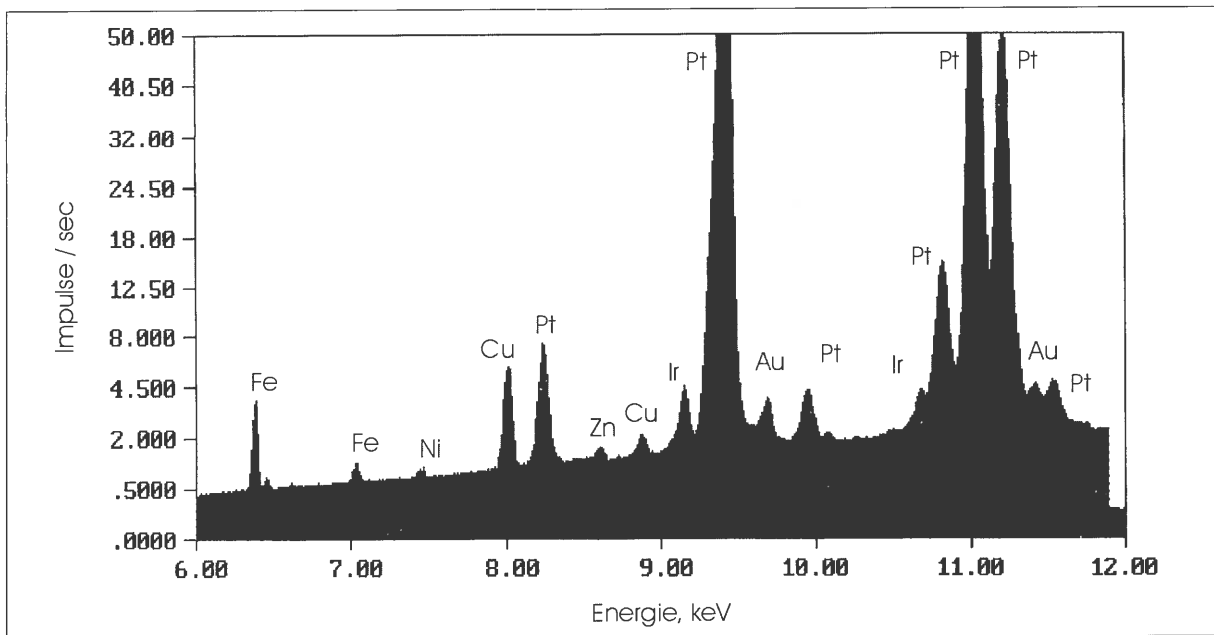


Abb. 3: Ausschnitt aus dem Röntgenfluoreszenz-Spektrum der Rückseite der Münze von 1838, aufgenommen mit dem RF-Spektrometer PW 1400. Neben den hohen Platin L-Peaks zeigen sich kleinere Peaks von Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Iridium und Gold.

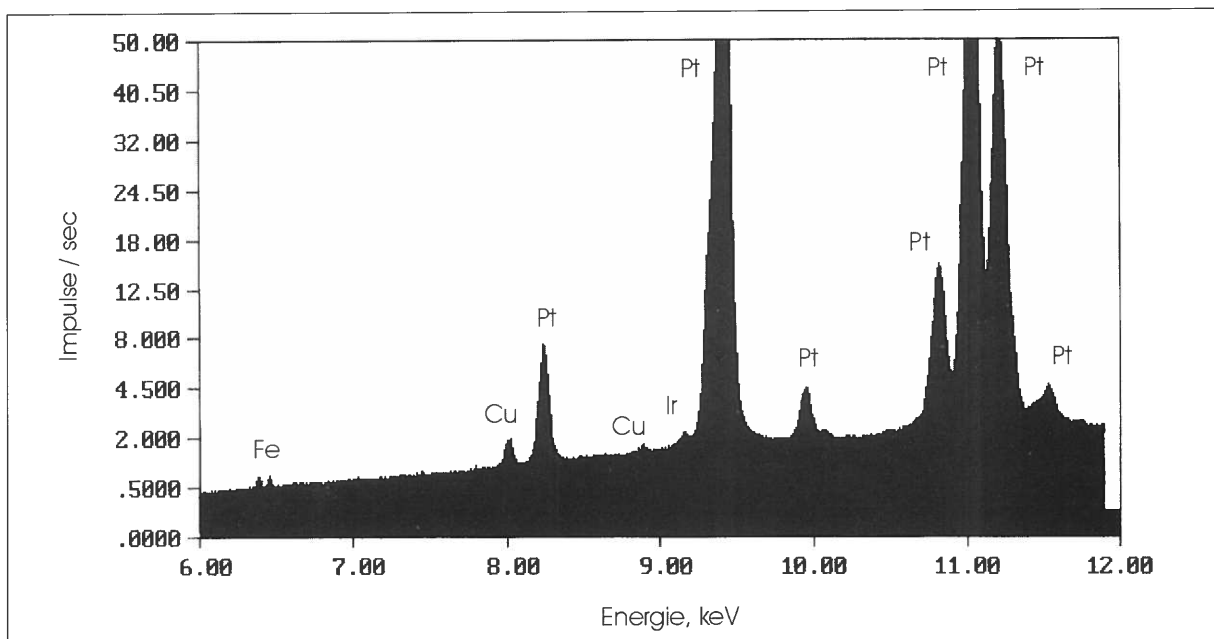


Abb. 4: Ausschnitt aus dem Röntgenfluoreszenz-Spektrum der Novodel-Prägung mit der Jahreszahl 1828, aufgenommen mit dem RF-Spektrometer PW 1400. Neben den hohen Platin L-Peaks zeigen sich sehr kleine Peaks von Eisen, Kupfer und Iridium. Das Kupfer-Signal ist in dieser Größe gerätebedingt.

nes Kupfer-Signal (Abb. 4). Dieses Signal ist gerätebedingt und erschwert eine Abschätzung von kleinen Kupfergehalten. Der Nachweis von Rhodium wird gänzlich verhindert, da bei Einsatz einer Rh-Röntgenröhre Anregungsstrahlung indirekt in den Detektor gelangt.

Durch die Röntgenfluoreszenzanalyse konnte ausgeschlossen werden, daß die Magnetisierung der Münzen auf ferromagnetischen Anteilen einer Platin-Kobalt Legierung basiert, denn Kobalt wurde für

die Münzen nicht nachgewiesen. Die Magnetisierung wird wahrscheinlich durch den Eisenanteil hervorgerufen, denn der durch RFA bestimmte Eisengehalt korreliert weitgehend mit den Wirbelstrommessungen. Weitere Verunreinigungen an Mangan, Nickel, Kupfer und Zink (Tabelle 3) liegen bei fast allen Münzen vor und weisen zum Teil kleinere und zum Teil ähnlich hohe Gehalte wie Eisen auf. Die Edelmetalle Palladium, Silber und Gold sind nur bei wenigen Münzen mit nachweisbaren Gehalten (> 0,01 %) vor-

Abb. 5: Ausschnitt aus dem Röntgenfluoreszenz-Spektrum des Goldeinschlusses auf der Münze 1838. Mit Hilfe der Röntgenmikrosonde wurde gezielt nur der Einschluß analysiert. Neben den Platin-Peaks des Untergrundes zeigen sich hohe Gold- und Kupfer-Peaks sowie jeweils ein Eisen- und Silber-Peak.

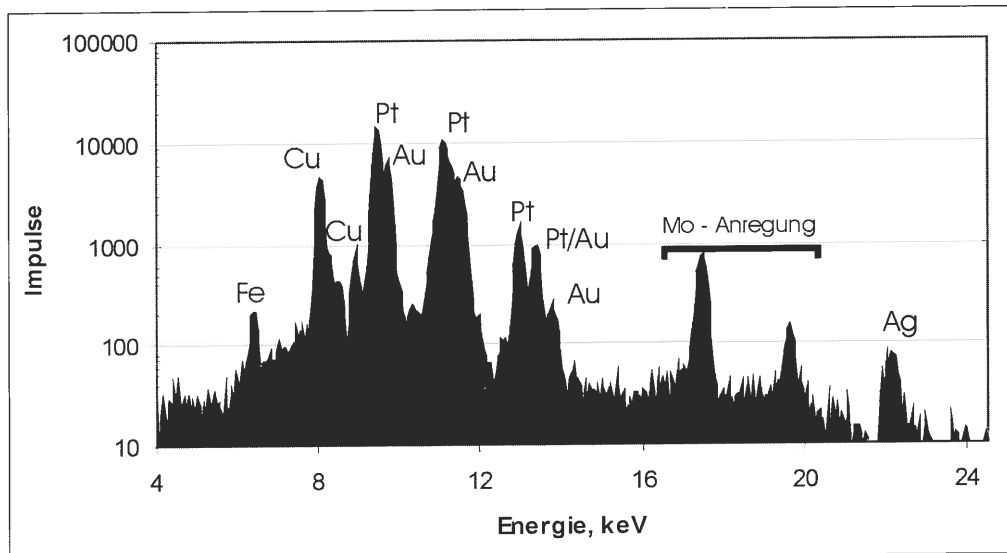


Tabelle 3: Qualitative RFA-Analyse der Schrift- und Wappenseiten (s bzw. w) der russischen Platinmünzen. Die Angabe 'x' bedeutet, daß der entsprechende Peak sichtbar ist, die Angabe 'xx' bedeutet, daß er deutlich ausgeprägt ist. Die Gehalte für Iridium und zum Teil für Gold wurden anhand eines Flächenvergleichs mit der benachbarten Platinlinie abgeschätzt, wobei die Angaben von 0,5 bis 1 Gew% der Angabe 'xx' entsprechen. Eine Übertragung dieser Abschätzung auf die anderen Elemente ist nicht möglich, da hier andere Linien angeregt bzw. ausgewertet wurden. Als Maß für die Gesamtverunreinigung der Münzen wurde die Summe der 'x'-Zeichen gebildet, wobei mit einem Fragezeichen versehene 'x' nur halb gewertet wurden und die abgeschätzten Iridium- und Goldwerte ab 0,5 Gew% als 'xx', darunter als 'x' gezählt wurden.

| Münze | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Pd | Ag | Ir | Au | Summe 'x' |
|-------|----|----|----|----|-----|----|-----|------|------|-----------|
| 1828s | - | - | - | - | - | - | - | 0,15 | - | |
| 1828w | - | x | - | - | x | - | - | 0,1 | - | 4 |
| 1832s | x | xx | x | xx | - | - | - | 0,8 | - | |
| 1832w | - | xx | x | xx | - | - | - | 0,8 | - | 15 |
| 1835s | x | x | - | - | - | - | - | 0,5 | 0,05 | |
| 1835w | - | x | - | - | x | - | - | 0,5 | 0,05 | 10 |
| 1836s | x | xx | x | xx | - | - | x? | 0,7 | - | |
| 1836w | x | xx | x | xx | - | - | x? | 0,8 | - | 17 |
| 1837s | x | xx | xx | xx | xxx | - | xx? | 0,5 | 0,05 | |
| 1837w | x | xx | x | xx | x | - | - | 0,8 | - | 23 |
| 1838s | - | xx | x | xx | x | - | xx | 0,8 | 0,5 | |
| 1838w | - | xx | x | x | - | - | - | 0,8 | 0,05 | 19 |
| 1842s | - | x | - | x | x | xx | - | 1 | 0,05 | |
| 1842w | - | x | x | x | - | xx | - | 1 | - | 15 |

handen, während Iridium als natürlicher Begleiter des Platins in allen Münzen mit Gehalten von 0,1 bis 1 % vorliegt. Drei Münzen zeigen einen kleinen Goldanteil bis zu 0,05%; nur die Münze von 1838 weist einseitig 0,5% Gold auf. Die Frage, ob dieser hohe Anteil nur auf die sichtbaren Einschlüsse zurückzuführen ist, konnte erst durch Untersuchungen mit einer energiedispersiven Röntgenmikrosonde geklärt werden.

Diese Eigenbausonde erlaubt es, annähernd punktförmige (0,5 mm²) Analysen mit simultaner Signalaufzeichnung aller zur Röntgenfluoreszenz angeregten Elemente einer Probe durchzuführen. Auch dieses Verfahren arbeitet verbrauchs- und zerstörungsfrei, benötigt aber bei geringerer spektraler Auflösung eine viel kürzere Analysenzeit von nur 1 bis 2 Minuten.

In erster Linie galt das Augenmerk dem Nachweis von Kupfer, welches durch die systembedingte Miß-

weisung des verwendeten RFA-Gerätes zu hoch erschien. Außerdem sollte der mit bloßem Auge sichtbare Goldeinschluß analysiert werden. Es konnte bestätigt werden, daß nur wenig Kupfer in den Münzen enthalten ist. Eine Ausnahme bildet aber der Goldeinschluß; hier wiesen wir hohe Kupfer- und auch Silbergehalte nach (Abb. 5). Die Dicke des Goldeinschlusses konnte anhand des Gold/Platin-Verhältnisses und der Eindringtiefe der Anregungsstrahlung abgeschätzt werden: sie beträgt nur 2 bis 3 µm. Es handelt sich also um einen flitterartigen Goldeinschluß; sein Beitrag zum Gesamtgehalt an Gold reicht fast aus, um den hohen Gesamtgehalt von 0.5 % an der Rückseite dieser Münze zu erklären.

Röntgendiffraktometrie

Die Magnetisierung der Münzen deutete auf die Anwesenheit von Eisen hin; aber erst die Röntgenfluoreszenzanalysen belegten diese Vermutung eindeutig. Um festzustellen, ob das Eisen als Einschlüsse von reinem Metall vorliegt, oder ob es als Legierungsbestandteil in das Platingitter eingebaut ist, wurden die Münzen mit einem Siemens D 500 röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Eisen mit

einem Atomradius von 0,126 nm ist deutlich kleiner als Platin mit einem Radius von 0,139 nm. Folglich ist zu erwarten, daß sich mit zunehmendem Eisengehalt die Netzebenenabstände im Platingitter verkleinern, falls Eisen im Gitter eingebaut ist. Die Ergebnisse zeigen (Abb. 6), daß die Beugungsreflexe der Platinmünzen tatsächlich zu kleineren Netzebenenabständen verschoben sind. Dies bestätigte die oben gemachten Überlegungen zum Einbau von Eisen in das Platinkristallgitter.

Nun sagt diese Beobachtung noch nicht eindeutig aus, ob das gesamte Eisen ins Platingitter eingebaut wird, oder ob ein Teil neben dem Platin in Form von Metalleinschlüssen vorliegt. Um diese Frage zu klären, wurde eine Arbeit von Cabri und Feather (1975) herangezogen, die quantitative Untersuchungen zur Verschiebung der Reflexe beim Eiseneinbau ins Platingitter macht. Die Autoren führten chemische Analysen an eisenhaltigem legierten Platin durch und bestimmten die Lage der Röntgenreflexe. Aus den verschiedenen Eisengehalten und den resultierenden Reflexverschiebungen wurde für jeden gemessenen Röntgenreflex eine Korrelationskurve berechnet.

Die Reflexlagen der Platinmünzen wurden mit diesen Kurven verglichen und die Anteile für Eisen, basierend auf der chemischen Bruttoformel $Pt_{4-x}Fe_x$, be-

Abb. 6: Gegenüberstellung der gemessenen Röntgenreflexe der Novodel-Münze '1828' (jeweils der linke der beiden Peaks) und der Münze von 1836 (nach rechts verschobene Peaks) zu den theoretischen Peaklagen von reinem Platin (jeweils der linke der beiden senkrechten Balken) und einer synthetischen Platin-Eisen-Legierung (nach rechts verschobene Balken). Die Übereinstimmung der Novodel-Prägung mit reinem Platin zeigt, daß Justier- und Geometrieeffekte bei dem hier angewendeten Meßverfahren keine Verschiebung der Peaklagen bewirkt haben. Die Peakverschiebung der Münze von 1836 entspricht einem theoretischen Eisengehalt von knapp 2 Gew% (vgl. Tabelle 4).

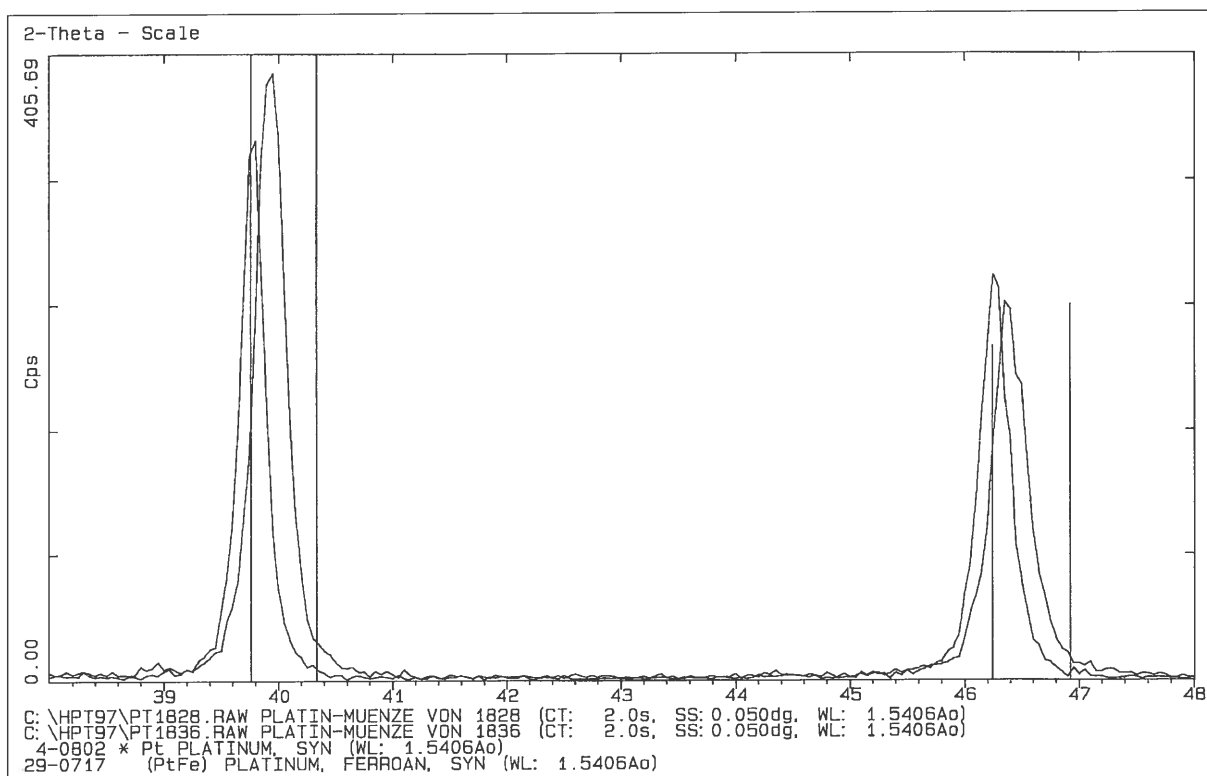


Tabelle 4: Berechnung der Mischkristallformel bzw. des entsprechenden Eisengehaltes in Gewichtsprozent unter der idealisierenden Annahme, daß sämtliche Gittereffekte ausschließlich auf den Einbau von Eisen zurückzuführen sind. * galt als eisenfreie Referenzprobe.

| Prägejahr | Formel (idealisiert) | Gew% Eisen (idealisiert) |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 1828* | Pt ₄ | 0 |
| 1832 | Pt _{3,72} Fe _{0,28} | 2,5 |
| 1835 | Pt _{3,95} Fe _{0,05} | 0,4 |
| 1836 | Pt _{3,78} Fe _{0,22} | 1,9 |
| 1837 | Pt _{3,86} Fe _{0,14} | 1,2 |
| 1838 | Pt _{3,95} Fe _{0,05} | 0,4 |
| 1842 | Pt _{3,86} Fe _{0,14} | 1,2 |

rechnet. Diese Berechnungen sind allerdings mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler behaftet. So bleiben Verschiebungen durch die nicht unerheblichen Gehalte an Iridium, Palladium, Kupfer und Gold unberücksichtigt. Hinzu kommt die Tatsache, daß die Münzoberflächen nicht eben sind und dadurch Abweichungen in den Reflexlagen auftreten können. Die nachfolgende Tabelle 4 gibt daher nur eine ungefähre Abschätzung für die untersuchten Platinmünzen wieder.

Die so ermittelten Eisengehalte korrelieren mit den Werten für die Magnetisierung trotz der oben aufgelisteten Fehlerquellen recht gut. Man kann also davon ausgehen, daß alles Eisen im Platingitter eingebaut ist. Mit dieser Annahme kann man auch die Magnetisierung der einzelnen Proben erklären. Legiertes Pt₃Fe ist zwar nicht magnetisch, entwickelt aber bei Kaltbearbeitung einen starken Magnetismus (Cabri & Feather 1975). Je nach Intensität der Bearbeitung zeigt die Magnetisierung selbst bei gleichem Eisengehalt eine gewisse Streuung.

Mikroskopische Untersuchung

Nachdem die zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden zweifelsfrei ergeben haben, daß die Platinmünzen eine erhebliche Spannweite hinsichtlich ihrer Magnetisierung und chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche haben, wurde aus der Münze 1837 von der Seite eine keilförmige Probe herausgesägt und zu einem metallographischen Präparat verarbeitet. In der elektronenmikroskopischen Übersichtsaufnahme (Abb. 7) ist bereits ein einschlußreiches und deutlich streifiges Gefüge zu erkennen. Die im Rasterelektronenmikroskop (REM; Jeol JSM 6400) des starken Kontrasts wegen schwarz erscheinenden Einschlüsse (Abb. 8) sind im Lichtmikroskop grau mit leichtem Blaustich und zeigen mehrheitlich rote Innenreflexe. Offene Poren spielen nur eine sehr un-

tergeordnete Rolle; weitere Phasen wurden in der Schlißfläche nicht beobachtet.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der metallischen Grundmasse sowie der Einschlüsse wurden zahlreiche Punktanalysen mit dem wellenlängendispersiven Spektrometer des REM durchgeführt. Die Anregungsspannung betrug 20 kV, der Strahlstrom rund 10 nA und die Zählzeit je nach Element

Abb. 7: Übersichtsaufnahme des Anschliffs der Münze von 1837. Deutlich ist das streifige Gefüge zu erkennen. Länge des Präparats etwa 4 mm. REM-Aufnahme, Rückstreuungselektronen.

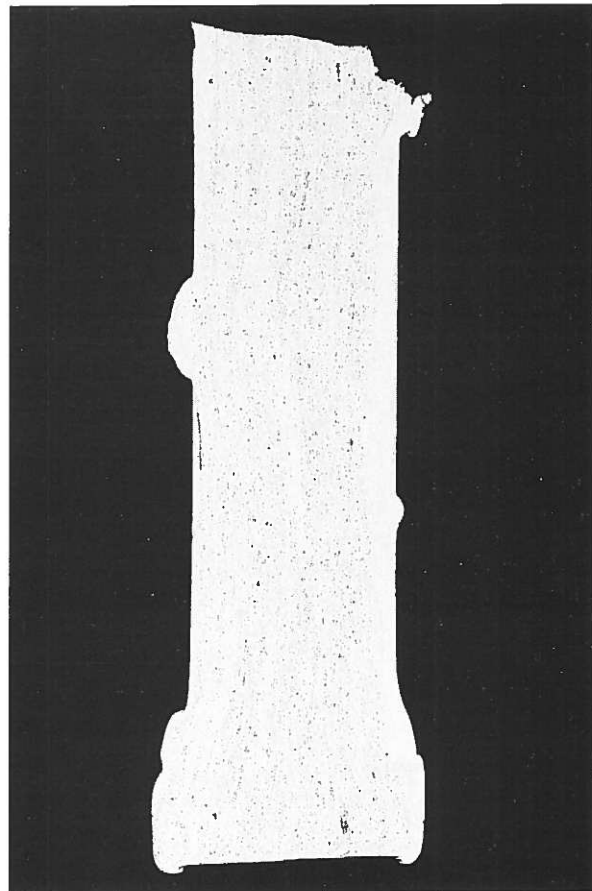


Abb. 8: Detail der Abb. 7. Der Randbereich ist weniger stark mit Einschlüssen verunreinigt als der Kern. Dicke der Münze ca. 1 mm. REM-Aufnahme, Rückstreuungselektronen.

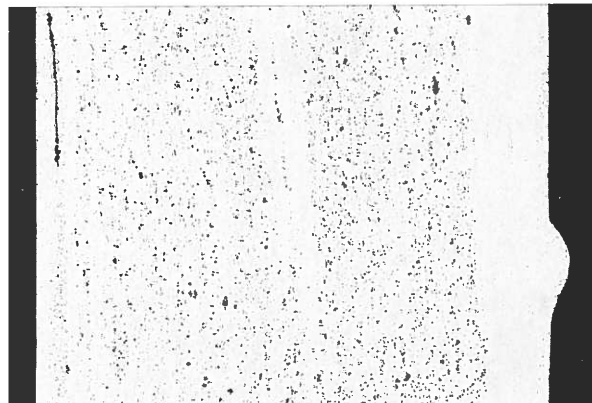


Tabelle 5: Mikrosonden-Analysen vom Rand und Kern der Münze 1837 (vgl. Abb. 8). Die Anregung erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop JEOL 6400, die Signalerfassung mit wellenlängendispersiven Spektrometern von JEOL. Die Auswertung basiert auf der Umrechnung und ZAF-Korrektur der gemessenen Peakintensitäten anhand gemessener Reinmetallstandards. Die Standardabweichung der Zählraten war für Eisen besser als 1 %, für Iridium etwa 2,5 % und für Rhodium und Nickel rund 5 % für Werte über 0,02 Gew%. Die Messungen erfolgten auf optisch reinem Metall, d.h. unter Vermeidung der sichtbaren Einschlüsse. Der Durchmesser des angeregten Bereichs und die Ausdringtiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung beträgt unter den verwendeten Meßbedingungen deutlich unter 1 Mikrometer, so daß die Wahrscheinlichkeit gering ist, daß unter der Schlißebe-ne liegende Einschlüsse mit analysiert wurden.

| Gew% | Fe | Ni | Ir | Rh |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1837 Rand | 0,99 | 0,05 | 0,50 | 0,78 |
| | 0,84 | 0,05 | 1,16 | 0,60 |
| | 0,37 | 0,01 | 0,89 | 0,42 |
| | 0,73 | 0,02 | 0,83 | 0,46 |
| Mittelwert | 0,73 | 0,03 | 0,85 | 0,57 |
| 1837 Kern | 1,49 | 0,07 | 1,14 | 0,44 |
| | 2,82 | 0,10 | 1,05 | 0,54 |
| | 0,24 | 0,01 | 1,24 | 0,52 |
| | 2,03 | 0,09 | 1,21 | 0,61 |
| | 0,44 | 0,01 | 0,64 | 0,44 |
| Mittelwert | 1,40 | 0,05 | 1,06 | 0,51 |

zwischen 60 und 250 s. Von den in Frage kommenden Elementen konnten mit dieser Methode lediglich Eisen, Iridium, Rhodium und Nickel analytisch verlässlich, d.h. mit einer Standardabweichung unter 10 %, für Eisen und Iridium meist sogar unter 3 %, im Metall nachgewiesen werden (Tab. 5). Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Korrekturprogramms und Vergleich mit Reinmetallstandards. Gemessen wurde zum einen in der auffallend reinen Randzone und zum anderen in der einschlußreichen Mitte, wobei darauf geachtet wurde, daß keine Einschlüsse mit erfaßt wurden. Danach liegt der aus vier bzw. fünf Punktanalysen gemittelte Gehalt an Eisen im Randbereich bei 0,7 Gew%, während er in der Mitte mit 1,4 Gew% doppelt so hoch ist. Das gleiche Verhältnis findet sich für Nickel, wenn auch auf niedrigerem Niveau: 0,03 Gew% am Rand gegenüber 0,06 Gew% in der Mitte. Von den Platingruppenelementen ist Iridium im Randbereich mit 0,8 Gew% und in der Mitte mit 1,1 Gew% vertreten, während der Gehalt an Rhodium mit durchschnittlich 0,6 (Rand) und 0,5 Gew% (Mitte) bestimmt wurde. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung zwischen dem am REM bestimmten Gehalt von 0,8 Gew% Iridium im Randbereich der Münze 1837 und dem durch Röntgenfluoreszenz ermittelten Gehalt von 0,5 bzw. 0,8 Gew%.

Die Einschlüsse wurden nur qualitativ analysiert; sie bestehen aus Eisenoxid mit wechselnden Gehalten an Nickeloxid, weitere Elemente konnten in ihnen nicht festgestellt werden. Aufgrund der im Lichtmikroskop zu beobachtenden roten Innenreflexe ist davon auszugehen, daß ein Großteil der Einschlüsse aus Eisen(III)oxid besteht. Da weder reliktsche Mineralgefüge oder Partikel noch die für Magnetit in Platinlagerstätten typischen Gehalte an Titan und anderen basischen Elementen wie Chrom oder Aluminium festgestellt wurden, kann man schließen, daß die hier vorliegenden Oxide nicht mechanisch eingeschleppte Verunreinigungen aus dem Erzkonzentrat sind, sondern den chemischen Trennungsgang des Platins mitgemacht haben und erst am Ende aus der partiellen Oxidation des Niederschlags beim Glühen des Platinschwamms entstanden sind.

Vergleich der Analyseergebnisse

Die angewendeten Analyseverfahren erfassen mit sehr unterschiedlichen und auch weitgehend voneinander unabhängigen Methoden einen weiten Bereich physikalisch-chemischer Parameter. Daher erscheint es besonders reizvoll, die so erzielten Ergebnisse zueinander in Beziehung zu setzen und in ihrer Interpretation gegenseitig zu berücksichtigen. Für diesen Vergleich kommen vor allem die Messung der relativen Magnetisierung, die Röntgenfluoreszenzanalyse und die Röntgendiffraktometrie der Münzen in Frage, da diese Verfahren für alle Münzen durchgängig angewendet wurden und dabei zu differenzierten Ergebnissen führten.

Tabelle 6: Gegenüberstellung der einzelnen Meßergebnisse an den verschiedenen Münzen. Die mit dem Wirbelstromgerät gemessene Magnetisierung korreliert gut sowohl mit der Anzahl der 'x' der Röntgenfluoreszenz-Analyse als qualitatives Maß der Summe der Verunreinigungen (* Bei der 1838er Münze wurden die 'xx' für Silber und Gold nicht berücksichtigt, da sie auf die Einschlüsse zurückzuführen sind und nicht auf die Metallmatrix selbst.) als auch mit dem idealisierten Eisengehalt ermittelt aus der Peakverschiebung der Röntgendiffraktogramme. Selbst mit dem sehr subjektiven Maß der Reaktion auf einen Handmagneten (Magn. subj.) ist eine recht gute Übereinstimmung festzustellen.

| Münze | Magn. subj. | Magn. Wirbelstrom | RFA 'x' | XRD % Fe |
|-------|-------------|-------------------|---------|----------|
| 1828 | nicht | 0 | 4 | 0 |
| 1832 | magn. | 35 | 15 | 2,5 |
| 1835 | nicht | 8 | 10 | 0,4 |
| 1836 | magn. | 22 | 17 | 1,9 |
| 1837 | stark mag. | 21 | 23 | 1,2 |
| 1838 | magn. | 13 | *15 | 0,4 |
| 1842 | nicht | 17 | 15 | 1,2 |

Da es sich bei allen drei Parametern meßtechnisch bedingt nur um relative Werte handelt, wurde für die Gegenüberstellung eine vereinfachte Darstellung der Ergebnisse relativ zu der 1828er Münze, d.h. der Novodel-Prägung aus technisch reinem Platin, verwendet. Für die Magnetisierung wurde der Mittelwert der Wirbelstrommessungen gewählt, für die Röntgendiffraktometrie die idealisiert berechneten Eisengehalte bezogen auf die 1828er Münze und für die Röntgenfluoreszenzanalyse die Gesamtzahl der 'x' von Vorder- und Rückseite jeder Münze. Bei dieser Auswertung fällt auf, daß die Werte für alle drei Parameter, Magnetisierung, Gitterverformung und chemische Verunreinigung, miteinander korrelieren (Tab. 6). Es ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß diese Parameter auch kausal verknüpft sind, was wiederum in Einklang mit der umfangreichen Literatur zur Mineralogie und Chemie des Systems Platin-Eisen steht. Leider ist es nicht möglich, aus diesen kausalen Zusammenhängen anhand der zerstörungsfreien Bestimmung eines physikalischen Wertes (z.B. der Magnetisierung oder der Gitterverschiebung bzw. dem dieser entsprechenden Eisengehalt) auf die chemische Zusammensetzung zu schließen, da die konkret vorliegenden Münzen durch ihre Gehalte an Iridium, Rhodium, Nickel und ggf. Kupfer deutlich komplexer zusammengesetzt sind als die im reinen System Platin-Eisen untersuchten legierten Proben. Auch die Magnetisierung ist nicht nur vom Eisengehalt des Platins abhängig, sondern auch von der Vorbehandlung, insbesondere der mechanischen Bearbeitung der Probe. Durch das wiederholte und intensive Schmieden und Glühen der Münzrohlinge sowie den abschließenden Prägevorgang kommt hier ein Faktor ins Spiel, der in seiner konkreten Auswirkung auf die physikalischen Parameter im Nachhinein nicht mehr bestimmbar ist.

Sehr viel konkreter lassen sich die Befunde anhand der exemplarischen Untersuchung der 1837er Münze im Mikroskop fassen. Danach ist ein großer Teil der Verunreinigungen auf Einschlüsse von Eisen- und Nickeloxid zurückzuführen, die vor allem im Inneren der Münze etliche Volumenprozent ausmachen (vgl. Abb. 8). Aber auch die Metallmatrix enthält etwa 1 Gew% Eisen im Platin gelöst, was zu einer entsprechenden Veränderung des Platingitters und damit sowohl zu der Verschiebung der Platinreflexe in den Diffraktogrammen als auch zur Magnetisierung beiträgt. Weiterhin ist zwischen 0,5 und 1 Prozent Iridium im Platin gelöst, was ebenfalls Einfluß auf das Kristallgitter und damit die Reflexverschiebung in den Diffraktogrammen hat. Die Tatsache, daß dabei keine Eisenoxidphasen festgestellt wurden, dürfte darin begründet sein, daß die Oberfläche relativ arm an Einschlüssen ist (vgl. Abb. 8) und die Diffraktometrie nur eine sehr geringe Informationstiefe in der Matrix

erreicht. Ähnlich lassen sich auch die Unterschiede erklären, die bei der Röntgenfluoreszenzanalyse gelegentlich zwischen Vorder- und Rückseite ein und derselben Münze festgestellt wurden. Die Austrittstiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung beträgt hier je nach Element nur wenige Mikrometer, so daß bei unterschiedlich dicken einschlußarmen Zonen unterschiedliche Verunreinigungsgehalte bestimmt werden. Angesichts der großen Fläche des Brennflecks auf der Münze sowie der parallel zur Oberfläche gebänderten Struktur des Metalls erscheint eine horizontale Inhomogenität der Münzen bezüglich der Hauptverunreinigungen weniger wahrscheinlich. Lediglich für das in Form weniger Flitter eingeschlossene Gold sind Probleme mit der horizontalen Repräsentativität der Messungen zu erwarten.

Insgesamt lassen sich somit anhand des verschiedenen angewandten Analysen Art und Umfang der Verunreinigung des zur Münzherstellung verwendeten Platins sowie zum Teil auch die daraus resultierenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Münzen (Dichte, Magnetisierung, Netzebenenabstände) beschreiben und erklären. Offen aber bleibt momentan noch die Frage, wie es trotz der in der Literatur beschriebenen aufwendigen Reinigungsverfahren zu diesen Verunreinigungen kommen konnte: Sind sie rein technisch bedingt durch den normalen Unterschied zwischen dem sorgfältigen Arbeiten im Labormaßstab und dem weniger scharf kontrollierten Arbeiten im großen Maßstab, oder handelt es sich gar um absichtliche, durch Manipulationen des Verfahrens zustandegekommene Betrügereien?

Die Erklärung der Verunreinigungen

Aus zeitgenössischen Reiseberichten und Kommentaren zu den Produktionsstatistiken geht hervor, daß etwa ein Drittel der offiziellen russischen Platinproduktion unterschlagen wurde und am Fiskus vorbei in den Handel gelangte (Bronn 1901: 603). Die Arbeiter in den Platingruben wurden selbst von russischen Ingenieuren als "Virtuosen im Stehlen" bezeichnet (Rainer 1902: 29). Es hatte sich ein organisierter Schwarzmarkt etabliert, der als Abnehmer für illegal erworbenes Platin auftrat. In der Anfangszeit wurden von den Platinwäschern besonders die handlichen Nuggets in die eigene Tasche gesteckt. Um die entwendete Menge an Rohplatin für den Minenbesitzer zurück zu erhalten, wurden Prämien für das "Finden" von Nuggets bezahlt. Sie betrug die Hälfte bis zwei Drittel des Marktwertes. Diese Maßnahme hatte nicht nur den gewünschten Effekt, sondern verleitete die Arbeiter auch dazu, die handlichen Stücke prinzipiell "zufällig" zu finden bzw. mehr Augenmerk auf die Nuggets als auf das sorgfältige Aus-

waschen des Sandes zu wenden (Rainer 1902: 25). Auch ein möglichst hoher Akkordlohn konnte den Diebstahl eindämmen. Von der Verwaltung der Nischni-Tagilsk'schen Werke wird berichtet, daß 1898 nach einer Erhöhung der Akkordlöhne für die Platinwäscher die Produktion von 51 Pud im Jahre 1896 auf 80 Pud anstieg, ohne daß mehr Sand ausgewaschen oder der platinführende Sand reichhaltiger wurde (Bronn 1901: 603).

Der Versuchung, sich durch den Umgang mit Platin zu bereichern, werden sicherlich auch die Laborarbeiter im Bergcorps ausgesetzt gewesen sein. Doch in einem Betrieb, in dem das eingelieferte und abgegebene Platin aus abrechnungstechnischen und prozeßbedingten Gründen häufigen Gewichtskontrollen unterliegt, muß man sich schon etwas Besonderes einfallen lassen, um an das begehrte Metall zu kommen, ohne daß dies sofort auffällt und man in Verdacht gerät. Hier bot sich die Möglichkeit, das mit ca. 20 - 25% Verunreinigungen behaftete Rohplatin unter das bereits gereinigte Platin zu mischen und eine dem "Ballast" der Verunreinigungen entsprechende Menge Platin zu entwenden, ohne daß die Gewichtsbilanz dadurch gestört wurde, da im Reinigungsprozeß zumindest das im Rohplatin enthaltene Eisen (ca. 10-15%) verworfen, also gewichtsmäßig nicht erfaßt wurde. Ein kleines Rechenbeispiel soll die Größenordnung des dabei erzielbaren "Gewinns" verdeutlichen. Wenn von der an einem Tag verarbeitbaren Menge Rohplatin von einem Pud (16,38 kg) vor dem Reinigen 20% (entsprechend 3,27 kg) entnommen werden, so resultieren statt 12,29 kg (bei einer angenommenen Ausbeute von 75%) nur 9,83 kg Platinpulver. Die Differenz von 2,46 kg wird durch einen Teil des anfangs entnommenen Rohplatin ersetzt. Auf diese Weise verbleiben $3,27 - 2,46 = 0,81$ kg Rohplatin (mit einem Gehalt von 0,61 kg reinem Platin) im Besitz des Laborarbeiters. In das "gereinigte" Platinpulver würden dafür dann $2,46 \text{ kg} \times 25\% = 0,61 \text{ kg}$ (entsprechend 5% Verunreinigungen (entsprechend 2-3% Eisen) gelangen.

Falls sich bereits gereinigtes Platin auf dem Schwarzmarkt besser absetzen ließe, könnte beispielsweise auch folgendermaßen verfahren worden sein: Vor dem Reinigungsprozeß werden 15% (entsprechend 2,46 kg) Rohplatin entnommen und aus der verbleibenden Menge von 13,92 kg werden dann 10,44 kg Platinpulver erhalten. Hiervon werden nun 0,61 kg entnommen und die vorher abgezweigte Menge Rohplatin hinzugefügt. Es resultieren $10,44 - 0,61 + 2,46 = 12,29$ kg verschnittenes Platinpulver, wie im vorigen Beispiel.

Die untreuen Laborarbeiter werden sicher nicht eine so exakte Bilanz, wie sie nur beispielhaft dargestellt wurde, eingehalten haben, sondern mehr nach Gefühl und Erfahrung gehandelt haben.

Da die ausgetauschte Menge Platinerz nicht in Königswasser aufgeschlossen werden mußte, konnte

als "Nebeneffekt" hierfür auch die entsprechende Menge an teuren Chemikalien eingespart werden. Die von Sobolewsky in Stuttgart gebrauchte Formulierung: "Man rechnet beim Bearbeiten von einem Pfunde geschmiedeten Platins nahe 29 Rubel Unkosten, jedoch ist von dieser Summe jedesmal noch gespart worden", kann auf diese Weise interpretiert werden. Mindestens die Goldeinschlüsse in der 1838er Münze legen diesen Schluß nahe.

Ob die vermuteten unlauteren Praktiken der Laborarbeiter überhaupt einen nennenswerten Umfang gehabt haben und ob Sobolewsky davon gewußt hatte, ist schwer zu beurteilen. Auffallend ist aber in seinem Vortrag (Sobolewsky 1835) die Häufigkeit (insgesamt acht mal), mit der er darauf hinweist, daß nur besonders sorgfältig gereinigtes Platin die für die erfolgreiche Weiterverarbeitung notwendige Schweiß- und Schmiedbarkeit besitzt. Alle Verunreinigungen machen diese Eigenschaften angeblich zunichte. Daß aber das Platinpulver eine gewisse Menge an Verunreinigungen, besonders an Eisen, als Füllstoff trägt, ohne seine Schmiedbarkeit wirklich einzubüßen, haben die metallurgischen Analysen gezeigt. Die seinen Zuhörern von Sobolewsky suggerierte Korrelation zwischen Reinheit und Schmiedbarkeit des Platins kann daher auch in der Absicht erfolgt sein, von einer ihm bekannten Verunreinigung abzulenken und die durch die gelungene Münzprägung bewiesene Schmiedbarkeit als Synonym für die (nicht immer gegebene) Reinheit des Platins zu setzen. Die Tatsache, daß die Platinmünzen überhaupt herstellbar waren, soll so als Beweis für die auf die Münzen aufgeprägte Aussage "reines Ural-Platin" dienen.

Das chemische Reinigungsverfahren für das Rohplatin wurde im wissenschaftlichen Sinn ganz sicher nicht ordnungsgemäß durchgeführt, sondern aus ökonomischen Gründen soweit verkürzt, wie es das angestrebte Ziel zuließ. Der detaillierte experimentelle Nachvollzug verschiedener früherer Reinigungsverfahren für Platin durch Kronberg *et al.* (1984) gibt hierzu wertvolle Auskünfte. Danach war Wollastons Verfahren dem seiner Konkurrenten vor allem durch eine geeignetere Mischung des verwendeten Königswassers überlegen, das der erforderlichen Stöchiometrie (vgl. oben S. ##) sehr viel näher kam als die sonst üblichen Mischungen. Doch auch in den entsprechenden Experimenten blieb noch stets ein Rest von rund 1 Gew% Eisen im Platin zurück, und selbst authentische Platinproben aus Wollastons Labor enthielten noch durchschnittlich 0,35 Gew% Eisen neben 0,22 Gew% Iridium (Kronberg *et al.* 1984: 308). Der entscheidende Grund für die Verunreinigung des russischen Münzplatins mit Eisen muß daher wohl eher in einem ungenügenden Auswaschen des Platinsalms gesehen werden als in einem (über einen längeren Zeitraum praktizierten) Verschneiden mit Rohplatin. Daß das im gereinigten Platin enthaltene Eisen

eine über seine eigentliche Menge hinausgehende Magnetisierung in manchen der russischen Platinmünzen hervorruft, die der Auslöser für diese Untersuchungen war, liegt in der Eigenart der Pt₃Fe-Phase, durch Kaltbearbeitung magnetisch zu werden.

Eine vermutlich sehr viel später offiziell nachgeprägte Münze (Novodel-Prägung) dieser Serie hingegen zeigt keine der beschriebenen Auffälligkeiten und entsprechend auch keine mit den hier angewendeten Verfahren nachweisbaren Verunreinigungen mehr. Offenbar wurde für ihre Herstellung sehr viel effektiver gereinigtes Platin verwendet. Hierdurch ergibt sich eine Möglichkeit, die später mit Originalstempeln nachgeprägten Stücke von den Originalprägungen der Zeit zwischen 1828 und 1845 zu unterscheiden.

Zusammenfassung

Von 1828 bis 1845 wurden in Rußland erhebliche Mengen an Platinmünzen verschiedener Nominale geprägt, um die reichen Platinlagerstätten im Ural wirtschaftlich zu nutzen. Hierzu wurde in einem aufwendigen Raffinationsverfahren das Rohplatin soweit gereinigt, daß der gewonnene Platinschwamm zu Rohlingen gepreßt und schließlich ausgeprägt werden konnte. Verschiedene Auffälligkeiten wie Fremdeinschlüsse oder unerwartete magnetische Eigenschaften mancher dieser Münzen gaben Anlaß dazu, sich mit ihrer Münzgeschichte, Herstellung und Zusammensetzung näher zu beschäftigen. Anhand zeitgenössischer Berichte konnte dabei das eingesetzte Raffinationsverfahren weitgehend rekonstruiert werden, mit dem das Platin gelöst, selektiv als Salmiaksalz gefällt und anschließend zu Platinschwamm reduziert wurde. Durch eine Kombination verschiedener Analyseverfahren wurde für eine Serie von Drei-Rubel-Münzen gezeigt, daß das Münzmetall mit Eisen und Iridium in der Größenordnung von je einem Gewichtsprozent verunreinigt ist. Elemente wie Mangan, Kupfer, Nickel, Palladium, Rhodium und Gold lassen sich, wenn auch in deutlich geringeren Konzentrationen, ebenfalls in den meisten Münzen nachweisen. Eisen und Nickel liegen, vermutlich als Folge des wiederholten Glühens des Platinschwamms vor dem eigentlichen Prägevorgang, zu einem erheblichen Teil als mikroskopisch nachweisbare Oxideinschlüsse im Inneren der Münzen vor. Die meisten anderen Begleitelemente sowie ein weiterer wesentlicher Teil des Eisens hingegen sind offenbar in das Platingitter eingebaut, was sich an einer entsprechenden Verschiebung der Gitterreflexe in den Röntgendiffraktogrammen zeigt. Art, Umfang und Bindungsform dieser Verunreinigungen werden so interpretiert, daß es sich bei ihnen um Folgen des zeitbedingt unvollständigen Raffinationsprozesses handelt. Die ebenfalls nachzuweisenden mechani-

schen Einschlüsse von Gold in einer der Münzen hingegen deuten darauf hin, daß es zusätzlich auch zumindest gelegentlich zu einer 'Verdünnung' des raffinierten Platins durch Rohplatin gekommen sein kann.

Summary

Between 1828 and 1845, Russia issued almost 15 tons of platinum coins in an attempt to use its Uralian ore resources. For this, the natural platinum alloys of about 75 wt% Pt had to be refined to get a technically pure platinum powder suitable for forging and minting. Various irregularities like coarse inclusions and unexpected magnetic properties of some of the coins led to an investigation of the history and technology of the early refining methods used, and the analysis of a set of seven of these coins.

Six of the coins were found to contain considerable quantities of elements other than platinum, mostly iron, iridium, nickel etc., while only one, dated 1828, consists of technically pure platinum. This latter coin, a *novodel* issue struck probably at the end of the 19th century, was used as a reference against which the other coins were measured. Beside the chemical characteristics, most of the genuine coins respond to a strong hand-held magnet and a clear electromagnetic signal is observed when applying eddy current testing. One coin, minted in 1838, features several tiny gold inclusions on its surface. The metallographic section into one of the coins revealed a plethora of tiny iron-nickel oxide inclusions in the core region of the coin, which are absent from its immediate near-surface regions.

By combining the results of the various analytical methods it is concluded that the chemical purification of the crude platinum ore resulted in a metal powder containing about one weight percent each iron and iridium, and a fraction of a percent of several other elements. This impurity pattern is in good accordance with both the chemical treatment of the ore as reported by mint officials of those days, and the physical properties of the coins. Most of the contaminants are incorporated in the platinum lattice, which thus appears slightly deformed when compared with the pure platinum crystal lattice. Iron and nickel, being the least noble of the contaminating elements, are partly oxidised and form discrete particles within the coins. This is most likely due to the repeated heating and forging operations necessary to produce blanks, while the absence of these inclusions at and near the surfaces is due to leaching, probably by boiling the blanks or coins in acid. The gold inclusions, however, are strong indicators of some 'mechanical dilution' of the refined platinum powder prior to its minting, probably indicating fraud practice. The results are in good agreement with a previous study on the early chemistry of platinum fining (Kronberg *et al.* 1984).

Anhang

Umrechnungsfaktoren

Russische Gewichte (aus Klimpert 1896):

- 1 Pud = 40 russ. Pfund = 16,381 kg
- 1 russ. Pfund = 96 Solotniki = 409,54 g
- 1 Solotnik = 96 Dolja = 4,265 g
- 1 Dolej = 44,42 mg

Edelmetallwertrelationen (aus den Münzgewichten errechnet):

- 1 Silberrubel wiegt 20,733 g x 0,868 (Feingehalt) = 18,0 g Ag/Rubel
 - 3 Rubel Platin wiegen 2 Solotniki, 41 Dolja = 10,3515 g : 3 = 3,4505 g Pt/Rubel
 - 5 Rubel Gold wiegen 6,544 g x 0,900 : 5,15 (Wert in Silberrubel) = 1,144 g Au/Rubel
- | | | | | |
|-------|---|------|---|----|
| Au | : | Pt | : | Ag |
| 15,73 | : | 5,22 | : | 1 |
| 2,93 | : | 1 | : | |

(Das offizielle Wertverhältnis von Gold zu Silber war 15,5 : 1)

Währungsrelationen (aus Berg- und Hüttenkalender 1863: 32/33 und Klimpert 1896):

- Rußland: aus 1 kg Feinsilber werden 55,56 Rubel geprägt (von 1798 bis 1914),
- Frankreich: aus 1 kg Feinsilber werden 222,22 Francs geprägt (ab 1794)
aus 1 kg Feinsilber werden 239,52 Francs geprägt (ab 1866)
- Preußen: aus 1 kg Feinsilber werden 59,86 Taler geprägt (14-Taler-Fuß, bis 1856),
aus 1 kg Feinsilber werden 60,0 Taler geprägt (Vereinstaler ab 1857)
- Deutsches Reich: aus 1 kg Feinsilber werden 200 Mark geprägt (ab 1873, aber Goldwährung)
- USA hat Goldwährung, 1 kg Feinsilber sind 41,56 Silberdollar wert (1794 bis 1935)
- England hat Goldwährung, 1 kg Feinsilber sind 8,962 Pfund Sterling wert.

- 1 Silberrubel = 3,6 Rubel banco (1827) = 3,5 Rubel b. (1839) = 3,44 Rubel b. (1845)
- 1 Silberrubel = 4 Francs (bis 1865) = 4,31 Francs (ab 1866)
- 1 Silberrubel = 1,077 Taler (bis 1856) = 1,08 Taler (ab 1857) = 3,24 Mark (ab 1873)
- 1 Silberrubel = 0,748 Silberdollar = 0,772 Golddollar
- 1 Silberrubel = 0,1613 Pfd. Sterl.

Literatur

- Adolphi, W. (1926): Über russisches Platinerz. *Chemiker-Zeitung* **38/39**, 232-233.
- Anonym (1821): Zweiter Auszug aus dem Berichte der Central-Jury über die Erzeugnisse des französischen Kunstfleißes. *Dinglers Polytechnisches Journal* **4**, 351-353.
- Anonym (1828): Über die Zusammensetzung der russischen Platinerze. *Dinglers Polytechnisches Journal* **30**, 315-316.
- Anonym (1853): *Neueste Münzkunde*. Leipzig.
- Auer, E. (1994): Russische Platinmünzen aus Rohplatin? *Geldgeschichtliche Nachrichten* **164**, 299.
- Bachmann, H.-G. (1988): Exploration auf Platinmetalle in Papua-Neuguinea. *Die Geowissenschaften* **6**, 151-156.
- Bachmann, H.-G. & Renner, H. (1984): Nineteenth century platinum coins - An early industrial use of powder metallurgy. *Platinum Metals Review* **28**, 126-131.
- Barruel (1822): Verfahren, um Platina, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium aus den Platina Erzen rein zu erhalten. *Dinglers Polytechnisches Journal* **8**, 231-242.
- Berg- und Hüttenkalender 1863. Badeker, Essen.
- Bronn, J. (1901): Die Entwicklung des Berg- und Hüttenwesens in Rußland. *Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen im Preussischen Staate* **49**.
- Cabri, L. & Feather, C. (1975): Platinum-iron alloys: A nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. *Canadian Mineralogist* **13**, 117-126.
- Dullo, H. (1860): Über die Löslichkeit des Platins in Königswasser. *Dinglers Polytechnisches Journal* **155**, 151.
- Duparc, L. (1926): Platin, in: Doelter und Leitmeier (Hrsg), *Handbuch der Mineralchemie*, 979-1011. Dresden und Leipzig.
- Eichfeld, J. (1828): Über eine bei dem Corps des Mines in St. Petersburg gemachte Erfindung, das Platin schmiedbar zu machen. *Dinglers Polytechnisches Journal* **28**, 477-478.

- Fuchs, W. (ca. 1992): 250 Jahre Platin-Münzprägungen, Gerlingen o.J.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1951): PLATIN, Teil A. 8. Aufl., Weinheim.
- Haenig, A. (1910): *Der Erz- und Metallmarkt*, Kapitel PLATIN, 46-61. Stuttgart.
- Jaquelain (1840): Über die Kristallisation des Platins und ein neues Verfahren dieses Metall im Großen zu bearbeiten. *Dinglers Polytechnisches Journal* 78, 48-50.
- Kaim, R. (1982): *Die Münzen des Zaren Nicolaus I. 1825-1855*. Russland-Serie-Spezial, Band V, Hagen.
- Karmarsch, K. (1872): *Geschichte der Technologie*. München.
- Karsten (1824): Über die Fortschritte in der Kenntnis des chemischen Verhaltens der Mineralkörper, besonders der Metalle. *Archiv für Bergbau und Hüttenwesen* 8, 392-393.
- Klimpert, R. (1896): *Lexikon der Münzen, Maße, Gewichte, Zählarten und Zeitgrößen*. Berlin, Nachdruck Graz 1972.
- Klockenkämper, R. (1980): in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 501-518. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- Kronberg, B., Coatsworth, L. & Usselman, M. (1984): Mass spectrometry as a historical probe: Quantitative answers to historical questions in metallurgy. In: J. Lambert (Hrsg.), *Archaeological Chemistry* III, 295-310, Washington.
- Künker, F.R. (1994): Münzauktion 26, Nr. 1543*, Osnabrück.
- Küster, F., Thiel, A. & Fischbeck, K. (1969): *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker*. Berlin.
- Marshall, M. (1832): Beschreibung der russischen Methode, das Platin schmelzbar zu machen. *Dinglers Polytechnisches Journal* 45, 205-207.
- Mayer, H. (1893): *Münzwesen und Edelmetallproduktion Rußlands*. Leipzig.
- Meyers Konversations-Lexikon (1885), 4. Aufl., Leipzig.
- Rabe, H. (1926): Platin und die Tentelewsche Chemische Fabrik. *Zeitschrift für angewandte Chemie* 39, 1406-1411.
- Rainer, L.St. (1902): *Vorkommen und Gewinnung des Platins im Ural*. Wien.
- Römpf Chemisches Lexikon (1993). Thieme Verlag, Stuttgart.
- Russow, F. & Schneider, W.v. (1869): *„Im Ural und Altai.“ Briefwechsel zwischen Alexander von Humboldt und Graf Georg von Cancrin aus den Jahren 1827 - 1832*. Leipzig.
- Schneider, W.v. (1868): Über die technische Darstellung von chemisch reinem Platin. *Dinglers Polytechnisches Journal* 190, 118-819.
- Schneider, W. (1904): Die Platinindustrie im 19. Jahrhundert. *Chemiker-Zeitung* 28, 359-360.
- Sobolewsky, P.G. (1835): Über das Ausbringen des Platins in Rußland. *Annalen der Chemie und Pharmazie* 13, 42-52.
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1931), Band 8, PLATIN, 479-494, Berlin/Wien.
- Wollaston, W. H. (1829): Ein neues Verfahren schmelzbares Platin darzustellen. *Dinglers Polytechnisches Journal* 34, 1-8.

Anschriften der Verfasser

Dr. Eberhard Auer, Franz-Rüth-Str. 12, 50374 Erftstadt

Dipl.-Ing. Alex von Bohlen, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund

Dipl.-Min. Dirk Kirchner, Zollern-Institut beim Deutschen Bergbau-Museum, Herner Str. 45, 44787 Bochum

Prof. Dr. Reinhold Klockenkämper, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund

Dr.-Ing. habil. Thilo Rehren, Institut für Archäometallurgie, Deutsches Bergbau-Museum, Herner Str. 45, 44787 Bochum (ab September 1999: Institute of Archaeology, University College London, 31-34 Gordon Square, UK-London WC1H 0PY).