©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Zweck und Ergebnisse

der

Mineralsynthese.

Von

Privatdozent Dr. Emil Dittler.

Vortrag, gehalten den 3. Januar 1912.

(Mit Demonstrationen.)

Mit 2 Abbildungen im Texte.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Wenn wir ein sehr kleines Stückchen eines Gesteins, das wir an irgendeiner Stelle dem Boden, einem Flusse oder dem Grunde eines Bächleins entnommen haben, näher ansehen, so werden wir finden, daß dasselbe entweder aus einer weiß bis grau gefärbten, wenig harten homogenen Masse oder aus sandigen oder schließlich aus körnigen Teilchen bestehen kann.

Prüfen wir das Gesteinsstückchen im ersten Falle mit verdünnter Salzsäure, so ergibt sich dieses als der große Teile unserer Erdrinde zusammensetzende und aus ehemaligen Organismen aufgebaute Kalk ($CaCO_3$) zu erkennen, während die letzten beiden dem Boden entnommenen Proben sich unter dem Mikroskop als aus mehr oder weniger gut kristallisierten Teilchen zusammengesetzt erweisen. Solche kleine Teile, welche die verschiedenen Felsmassen bilden und mitunter auch in großen und schönen Formen selbständig auftreten können, werden Mineralien genannt; sie sind aus dem schmelzflüssigen Magma der Lava oder aus wässerigen Lösungen, welche in der Erde zirkulieren und gewisse Bestandsteile aufgelöst enthalten, entstanden.

Einen Teil der Erforschung der Entstehungweise der Mineral- und Gesteinsstoffe hat die „Mineralsyn-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

these" zum Zweck. Es genügt nicht, einfach zu ermitteln, daß ein gewisses Mineral vorhanden sei oder nicht, sondern jeder wissenschaftlich Gebildete wird sich auch dafür interessieren, auf welchem Wege oder unter welchen besonderen Verhältnissen dies oder jenes Mineral gebildet wurde, etwa unter der Mitwirkung einer Lösung in Wasser, oder aus dem Schmelzflusse bei hoher Temperatur und unter hohem Drucke in der Tiefe der Erde oder an der Erdoberfläche. Wir wollen den Ursprung, die Entstehung und die Umwandlung der Mineralstoffe kennen lernen, weil wir dadurch Einsicht in die Entstehungsgeschichte der am Aufbau der Erde beteiligten Gesteinsmassen und schließlich der Erde selbst gewinnen. Viele Forscher haben sich in früherer Zeit bezüglich der Entstehung der Mineralien zu Spekulationen hinreißen lassen, welche zu den abenteuerlichsten Meinungen über die Entstehung der die Erdrinde zusammensetzenden Gesteine geführt haben. So glaubte man lange Zeit, daß der Basalt auf wässerigem Wege entstanden sei, und lange wurde der Nachweis von Flüssigkeitseinschlüssen, wie Kohlensäure in gewissen Quarzen als Zeugnis für die wässerige Entstehung der Gesteine aufgefaßt. Daß während der Ausscheidung der Kristalle aus dem Schmelzflusse unter einem so gewaltigen Drucke, wie er nur in sehr großen Tiefen herrschen kann, die Aufnahme der Kohlensäure im verflüssigten Zustande denkbar erschien, daran dachte niemand.

Hauptsächlich den verschiedenen Ansichten über die Entstehung der Gesteine, welche zu sehr lebhaften

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Streitfragen Veranlassung gaben, verdanken wir die Einführung des chemischen Experiments in die Mineralogie.

Aus der Bildungsweise dieser Mineralien im Laboratorium wollte man die hypothetisch aufgestellte Erklärung der Entstehung des fraglichen Minerales bestätigen oder wiederlegen. Aber bald verfiel man in einen neuen Fehler, da die Darstellung künstlicher Verbindungen sehr wohl nach einer bestimmten Methode erfolgen konnte, ohne daß das Mineral in der Natur auf gleiche Weise entstanden zu sein brauchte. Der Natur stehen ja verschiedene Wege zur Verfügung, welche alle zum gleichen Resultate führen. Die Feldspate, welche man auf Kalkspat aufsitzend findet, sind beispielsweise bestimmt Erzeugnisse wässeriger Lösungen, während die Feldspate, welche im Basalt, in der erstarrten Lava oder in den Schlacken unserer Hochöfen sich finden, auf feuerflüssigem Wege entstanden sein müssen.

Die Zeit ist auch nicht so ferne, als man annahm, das Natriumchlorid in den geschichteten Formationen unserer Steinsalzlager hätte sich aus dem Schmelzflusse gebildet, weil man Natriumchlorid verdampfen konnte, und weil es als sublimiertes Natriumchlorid in den Vulkanherden anzutreffen war.

Ebenso benützte man den von J. Hall und le Chatelier gelieferten Nachweis, daß man aus feinstem Kalkspatpulver durch Erhitzen unter Druck kristallisierten Kalkstein erhalten konnte, zur Erklärung der Entstehung der Marmorlager ohne Rücksicht darauf, ob

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

die zu einer solchen Umschmelzung notwendigen Bedingungen in der Natur vorhanden waren oder nicht.

Erst viel später kam man auf den allein richtigen Weg, die synthetischen Experimente möglichst den Vorgängen in der Natur anzupassen und die Methoden möglichst im Einklange mit den natürlichen Vorgängen auszuarbeiten.

Die Mineralsynthese hat außer diesem wissenschaftlichen aber auch praktische Zwecke.

Es gelang ihr, viele in der Natur zwar nicht vorkommende, aber in der Technik außerordentlich verbreitete und wichtige Produkte herzustellen und ihre Konstitution zu erforschen, anderseits hat die künstliche Darstellung der Edelsteine, insbesondere der Rubine, Saphire und Türkise durch die technische Vervollkommnung der Mineralsynthese einen ungeahnten Aufschwung erfahren.

Die drei Hauptmethoden der Mineralsynthese sind die der Sublimation, des Schmelzflusses und der wässerigen Lösungen.

Der Weg der Sublimation oder „Pneumatolyse" wird zur Darstellung von Mineralstoffen viel seltener „benützt als die letzteren zwei Methoden, welche große Verbreitung gefunden haben".

Bei den Synthesen aus dem Schmelzflusse hat man wieder zwei Wege, den „trockenen" und den mit Hilfe von „Kristallisatoren" zu unterscheiden.

Die Synthese aus wässerigen Lösungen kann erfolgen:

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

1. durch die Einwirkung von Lösungen auf feste Stoffe;

2. durch die Einwirkung von Gasen auf Lösungen oder feste Körper und endlich

3. durch die gegenseitige Einwirkung von Lösungen.

Auch die Umwandlung bereits bestehender Minerale durch Einwirkung von Lösungen auf diese kann zu neuen Mineralien führen.

In vielen Fällen gelingt die Bildung von Mineralien durch einfache Sublimation. Wenn man in einem Glasröhrchen Schwefel, Arsen, Zinnober oder Bleiglanz erzeugen will, braucht man nur die nicht kristallisierte Substanz, beispielsweise in Form von amorphem Quecksilber- oder Bleisulfid bis zur Verdampfung zu erhitzen, wobei sich an den oberen kalten Stellen des Glasrohres, namentlich dann, wenn die Erhitzung sehr langsam vor sich geht, schöne Kristalle absetzen.

Durch Wechselwirkung verschiedener Gase oder durch Einwirkung von Dämpfen auf feste pulverförmige Körper gelingt es, künstliche Mineralien herzustellen, welche sich in der Natur zumeist durch vulkanische Tätigkeit bilden. Eisenglanz, Zinnstein und Rutil, die Oxyde des Eisens, Zinns und des Titans, sind durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf die Chloride dieser Metalle entstanden.

Zuweilen ist es notwendig, bestimmte Gase (Kohlensäure CO_2, Wasserdampf H_2O, Ammoniak NH_3, Chlorwasserstoff HCl usw.) bei hoher Temperatur (800—1300°) auf chemische Verbindungen einwirken zu lassen.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Bei hoher Temperatur tritt leicht ein Zerfall der Gase in ihre einfacheren Bestandteile ein (thermische Dissoziation), außerdem wird die Reaktionsfähigkeit erhöht, wodurch insbesondere ein Faktor, den wir bei Labora-

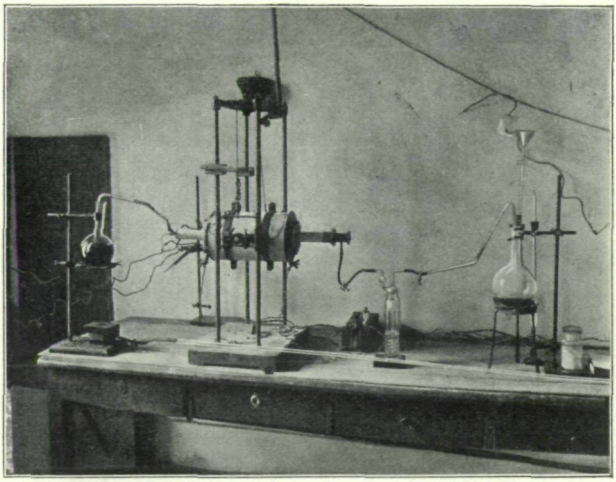

Fig. 1.

toriumsversuchen aus begreiflichen Gründen leider sehr vernachlässigen müssen, die Zeit, zum Teil wenigstens ersetzt werden kann.

Die Art und Weise, wie solche Gase auf Stoffe, die zu Mineralien werden sollen, einwirken, lehrt obenstehende Abbildung. (Fig. 1.)

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Der elektrisch zu heizende Ofen (System Heraeus) besteht im wesentlichen aus einem mit einer Platinspirale versehenen Rohre aus feuerfester, sogenannter Marquardtscher Masse; in dem Rohr, welches an beiden Enden gasdichte Verschlüsse enthält, befindet sich die zu erhitzende Substanz, z. B. phosphorsaurer Kalk für die Herstellung des Apatites $Ca_5(PO_4)_3Cl$ oder amorphe Tonerde Al_2O_3 für die Synthese von Rubinen und ähnliches. An dem rückwärtigen Ende des Rohres ragen Drähte aus Platin und Platinrhodium heraus, welche miteinander verbunden ein Thermoelement darstellen; mit diesem Instrument können mit Hilfe eines Galvanometers Temperaturen bis zu 1600° abgelesen werden. Der Zirkon, ein Mineral der Zusammensetzung $ZrO_2 . SiO_2$, welches sich besonders schön in norwegischen Syeniten in bis zu 17 cm großen Kristallen findet, dürfte wahrscheinlich durch die Wirkung von Dämpfen entstanden sein, denn wenn man in dem soeben beschriebenen elektrischen Ofen über Kieselerde einen Strom von Zirkoniumfluorid leitet, so entsteht dieses seltene Mineral in mikroskopisch kleinen Kristallen.

Die sehr geringe Größe der bei Mineralsynthesen entstehenden Kristalle hat die Anwendung eines Instruments zur Notwendigkeit gemacht, das eine Vereinigung von Mikroskop mit elektrischem Ofen darstellt und welches gestattet, bis zu einer Temperatur von 1600° die Bildungsweise von Mineralien zu verfolgen. Es ist das Doeltersche Kristallisationsmikroskop. (Fig. 2.)

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Das Präparat ruht in einem kleinen Schälchen aus Quarz in der Mitte des etwa 8—12 cm hohen elektrischen *Ofens; unmittelbar unter dem Boden des Quarzschälchens* befindet sich der Lötknopf des Thermoelements. Den Verschluß des Ofens bildet eine Quarzplatte; vermittels

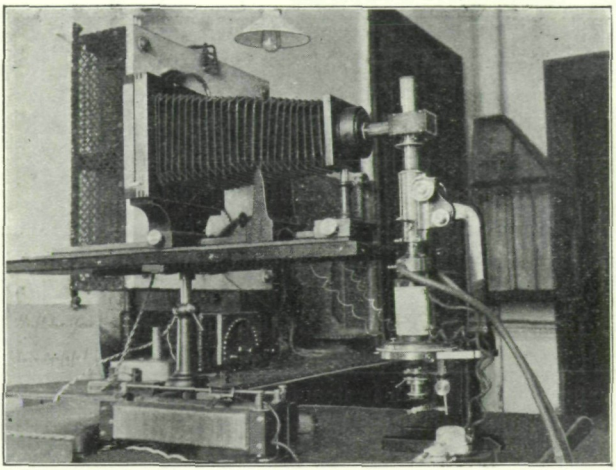

Fig. 2.

passender Widerstände kann die Stromstärke geändert werden und dies gestattet, die Temperatur von 5 zu 5° zu verändern. Bei dem 8 cm hohen Ofen kann man bis ca. 400fache Vergrößerungen anwenden. Die Linse des Objektivs liegt dann beinahe am Ofen auf und muß, um zu starke Erhitzung zu vermeiden, mit Wasser gekühlt werden. Die Temperatur der Objektivlinse beträgt auch

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

bei der stärksten Erhitzung nur 10° C. Das Mikroskop besitzt eine Prismenvorrichtung, welche an eine photographische Kamera angeschlossen ist, so daß zu jeder Zeit die Kristallisationsvorgänge bildlich festgehalten werden können.

In diesem Ofen können Kristallisationsversuche auch in Gasen ausgeführt werden. Die Gase (CO_2, H, N usw.) werden am oberen Ende des Ofens eingeleitet, durchströmen kontinuierlich den Heizraum und gelangen durch das untere Rohr wieder nach außen.

Es gibt nur wenige Silikate, welche bei Temperaturen unter 1100° schmelzen, z. B. das Blei- und Natriumsilikat, und es ist daher nötig, Öfen zu konstruieren, welche Temperaturen bis mindestens 1400°, bis etwa zum Schmelzpunkt des Nickels geben.

Ein für mineralsynthetische Zwecke überaus brauchbarer und einfacher Ofen ist der von F. Fouqué und A. Michel-Lévy bei ihren Versuchen benützte Ofen von Leclercq und Fourquignon. Er hat den großen Vorzug, eine sehr langsame Abkühlung, von 1400° an, zu gestatten; durch Regulierung des Gas- und Luftzuflusses kann die Temperatur innerhalb 48 Stunden und mehr auf 1000 und 800° erniedrigt werden. Mit Hilfe der neuen Mekerbrenner können in diesem Ofen Temperaturen bis 1500° in kürzester Zeit erreicht werden.

Ein Nachteil des Ofens besteht darin, daß nur kleine Tiegel von etwa 25 cm^3 Fassung benützt werden können und daß eine vollständig gleiche Temperaturverteilung nicht erzielt werden kann.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Der Ofen besteht im wesentlichen aus zwei aus feuerfestem Material konzentrisch ineinandergeschobenen Ringen, welche unten durch eine dicke Schamotteplatte abgeschlossen und oben mit einem Deckel aus derselben Masse versehen sind. In eine Öffnung der Schamotteplatte ragt der Brenner, welcher von aller Außenluft am besten mit Hilfe eines Teiges aus Schamottepulver und Wasser abgesperrt wird, wodurch das lästige und den ruhigen Gang der Kristallisation hemmende Zurückschlagen der Flamme vermieden wird. Es ist nicht schwer, sich mit einigen Unkosten einen derartigen Ofen selbst herzustellen, wenn man nur im Besitze einer entsprechenden Gasleitung und einer oder zweier Wasserstrahlpumpen ist.

Besonders für Kristallisationsversuche ist der Fourquignonofen außerordentlich befähigt, doch wird er überall dort, wo genaue Temperaturmessungen in Frage kommen, aus dem oben erwähnten Grunde der nicht gleichmäßigen Temperaturverteilung unbrauchbar und muß durch elektrische Öfen ersetzt werden.

Für sehr hohe Temperaturen (bis zu 2000° und darüber) wendet man die sogenannten Kurzschlußöfen an. In der Mitte entzweigeschnittene ringförmige Kohleplatten werden durch zwei kräftige Kupferschellen an ein lotrechtes Kohlenrohr angepreßt, das zwecks geringerer Wärmeausstrahlung von einem Schamottemantel umgeben ist. Die beiden Kupferschellen werden mit dem Zuleitungskabel einer Starkstromleitung von 14—30 Volt und 600—1200 Ampère verbunden. Um noch höhere Temperaturen (bis zu 2500° und mehr) zu erreichen

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

verwendet man dünne Kohlerohre, deren Widerstand noch dadurch vergrößert wird, daß in dem Kohlerohr kleine Schlitze eingeschliffen werden. Die schwer schmelzenden Kieselsäureverbindungen des Kalkes und des Magnesiums, der Tonerde und der Kieselsäure lassen sich in diesem Ofen in wenigen Minuten zum Flusse bringen.

Die Temperatur kann natürlich nur mehr mit Hilfe eines optischen Pyrometers bestimmt werden.

Durch mineralsynthetische Experimente und durch Untersuchung von Hüttenprodukten ist nachgewiesen worden, daß Gesteine, wie der Granit, der Quarzporphyr, der Trachyt, der Basalt u. a., durch langsame, beziehungsweise rasche Abkühlung, teils unter Mitwirkung wässeriger Lösungen, teils ohne solche entstanden sein müssen. Die chemisch physikalischen Gesetze, von welchen die Gesteinsbildung abhängt, sind seit neuester Zeit Gegenstand eines eifrigen Studiums geworden und haben uns bereits große Einblicke in die Gesetzmäßigkeit des Naturgeschehens verschafft.

Besonders bemerkenswert sind da die vollständig gelungenen Versuche, Gemenge von Mineralien oder Gesteine zu erhalten. Ein Gemenge von 2 Teilen Olivin (Magnesium-Eisensilikat), 2 Teilen Labrador (Kalknatronfeldspat) und 1 Teil Augit (Kalk-Magnesiumsilikat) wurde im Fourquignonofen etwa bei einer Temperatur von 1400° zusammengeschmolzen und durch rasche Abkühlung zu einem amorphen Glase erstarren gelassen. Wenn man diese Masse hiernach durch ca. 48 Stunden

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

in weißglühendem Zustande erhält und entsprechend langsam abkühlt, so beginnt in der sehr zähflüssigen Schmelze die Mineralbildung, indem sich zahlreiche deutliche Kristalle von Olivin und kleine Oktaeder von Magneteisen, einem Mineral, von welchem seinerzeit behauptet wurde, daß es sich nur auf wässerigem Wege bilden könne, bildeten. Darauf wurde die Masse noch weitere 48 Stunden in Rotglühhitze (bei ca. 1000°) gehalten, worauf alles Glas verschwand und noch weiter Magneteisen, ferner Feldspat (Labrador) und kleine Augite entstanden.

Aus der Schmelze war olivinführender Basalt auskristallisirt, ganz so, wie er sich in der Natur bei der Erstarrung eines schmelzflüssigen Lavastromes bilden muß.

So wie der Basalt lassen sich auch andere Gesteine: Andesite, Olivinfelse, Nephelinite und unter Mithilfe von Wolframsäure auch quarzhältige Gesteine wie der Liparit herstellen.

Durch zahlreiche Experimente hat man für die Mineralbildung gewisse Gesetze ableiten können, welche auch in der Natur Geltung besitzen und aus welchen wir ersehen können, daß die Bildung der Gesteine nicht Zufälligkeiten unterworfen ist.

Olivine bilden sich nur in kieselsäureärmeren Magmen; sie enthalten Kalk nur bei rascherer Abkühlung, weshalb sich Kalkolivine viel leichter im Laboratorium als in der Natur bilden.

Korund (kristallisierte Tonerde) kann sich aus einer Schmelze nur abscheiden, wenn diese mit Tonerde

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

übersättigt ist (mindestens 30 % Al_2O_3 enthält) und zugleich reich an Alkalien ist. Enthalten solche an Tonerde reiche Schmelzen gleichzeitig Magnesia, so entsteht an Stelle von Korund Spinell ($MgO \cdot Al_2O_3$).

Großer Überschuß an Tonerde verringert die Kristallisationsfähigkeit.

Auch die Reihenfolge der Ausscheidungen aus dem Schmelzflusse, die sogenannte „Kristallisationsfolge", und die Gesteinsstrukturen haben sich experimentell gesetzmäßig festlegen lassen.

Es ergibt sich, daß gewisse Schwefelverbindungen und Minerale wie Apatit, Spinell, Magneteisen, Eisenglanz immer zuerst auskristallisieren, daß auf diese gewisse kieselsäureärmere Silikate wie der Olivin, die Augite und kalkreiche Feldspate folgen und die Alkali- und kieselsäurereichsten Verbindungen wie der Quarz am Schlusse aus der Schmelze auskristallisieren. Die Reihenfolge der sich ausscheidenden Silikate kann aber selbst bei konstantem Druck und Temperatur wechseln und richtet sich oft nach dem Mengenverhältnis der vorhandenen Bestandteile.

Die Art und Weise, wie die Gemengteile eines Gesteins ausgebildet sind, ob klein- oder großkörnig, ob vollkristallin oder glasig, die sogenannte Struktur der Gesteine, ist vornehmlich von Druck- und Temperatur verhältnissen abhängig. Tritt die Kristallisation plötzlich ein, so erhält man eine kleinkristallinische Masse, in welcher einzelne große, bei langsamer Abkühlung entstandene Kristalle liegen können; man erhält dann die

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

sogenannte Porphyrstruktur, wie sie fast durchwegs im Laboratorium erhalten wird. Eine gleichmäßig körnige Struktur, wie sie z. B. für den Granit typisch ist, erhält man in Kunstprodukten infolge der im Verhältnis zu der in der Natur rascheren Abkühlung der Laboratoriumsschmelzen und des Mangels an Druck fast niemals.

Es ist auffallend gewesen, daß man gewisse Mineralien aus dem Schmelzflusse nicht herstellen konnte, sondern daß ihre Bestandteile stets zu anderen Mineralien zusammentreten. So erhält man aus geschmolzener Hornblende niemals wieder Hornblende zurück, sondern vielmehr Augit und Magnetit oder Olivin; aus Kaliglimmer, Leuzit und Glas und aus Granat Anorthit und Olivin. Es sind das interessante Erfahrungstatsachen, welche sich nur so erklären lassen, daß die Hornblende, der Glimmer und Granat, bevor sie ihre zwischen 1100 und 1300° liegende Schmelztemperatur erreicht haben, in die eben erwähnten Minerale zerfallen, wenn nicht Druck oder andere mit in der Schmelzlösung befindliche Agentien die Entstehung gerade dieser Zerfallsprodukte verhindern.

Auch Umwandlung in eine neue polymorphe Mineralart (Wollastonit) oder Verlust von flüchtigen Bestandteilen (Wasser, Bor, Fluor u. a.), wie dies beispielsweise bei Turmalin und Glimmer der Fall ist, oder endlich die große Zähigkeit einer Schmelze (Quarz, Kali- und Natronfeldspat) sind die Ursachen, warum sich diese Mineralien aus dem „trockenen“ Schmelzfluß nicht bilden können.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Während also Mineralien, wie die oben beim Basalt erwähnten, sich ohne alle weitere Hilfsmittel durch bloße langsame Abkühlung aus dem Schmelzflusse herstellen lassen, finden sich andere, z. B. im Granit existierende Mineralstoffe, welche sich durch einfache Abkühlung aus dem Schmelzflusse künstlich nicht erzeugen lassen. Beispiele sind der Quarz (reine Kieselsäure), der Orthoklas (Kalifeldspat), die Hornblende (Magnesium-, Eisen-, Aluminiumsilikat) u. a. insbesondere in der Gesellschaft der Zinnerze auftretende Mineralien (Topas, Turmalin, Li-Glimmer). Aber auch die Synthese dieser Mineralstoffe war gelungen, als man die zusammengeschmolzenen Ausgangsbestandteile bei Anwesenheit von sogenannten „Kristallisatoren" oder „Mineralisatoren", wie man die die Kristallisation fördernden Agentien nannte, abkühlte. Solche Kristallisatoren sind: Wasserdampf, Kohlensäure, Chloride, Fluoride, Molybdänsäure, Wolframsäure, Titansäure, Phosphate und Lithiumverbindungen, und ihre mineralbildende Wirkung beweist, daß sie bei der Gesteinsbildung in der Natur eine sehr bedeutsame Rolle spielen müssen.

Die Wirkung dieser „Kristallisatoren" ist eine zweifache: eine chemische, weil durch den Zusatz des die Kristallisation fördernden Agens Reaktionen eintreten, welche zu der Bildung des neuen Minerales führen, und eine physikalische, weil der Schmelzpunkt herabgesetzt wird, wodurch die herzustellende Verbindung in ein Temperaturgebiet gelangt, in welchem sie existenzfähig wird. Dies ist z. B. bei Wollastonit ($CaSiO_3$) der

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Fall, welcher sich ohne Zusatz von Chloriden oder Fluoriden leicht in eine polymorphe Form, das hexagonal kristallisierende Kalksilikat, umwandelt.

Auch die Zähigkeit (Viskosität) der Schmelzen wird durch Zusätze herabgesetzt und dadurch die Kristallisations- und Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert.

Die Kristallisatoren wirken mitunter sozusagen als „Katalysatoren", ähnlich wie feinverteiltes Platin bei der Schwefelsäurefabrikation, d. h. sie rufen Reaktionen hervor, scheinbar ohne sich selbst an denselben zu beteiligen. Wolframsäure z. B. wirkt ganz bedeutend auf die Kristallisation von Quarz, Leuzit und Feldspaten ein, ohne daß dieselbe in den Endprodukten nachzuweisen wäre. Auch Granat, Epidot, Glimmer, Skapolith, Hauyn, Topas sind mit Hilfe von „Mineralisatoren" hergestellt worden.

In der Natur finden sich ferner gewisse hydrothermale, d. h. nur in Gegenwart von Wasser bei hoher Temperatur und Druck entstandene Silikate, so vor allem solche Mineralien, welche Wasser enthalten, wie Glimmer, Epidot, Zeolithe, Hornblende, Vesuvian, Talk, deren Entstehungsweise zu studieren schon deswegen außerordentlich interessant ist, weil die Festlegung der Existenzgebiete jener Mineralien einen Einblick in die in der Natur herrschenden Temperatur-, Druck- und Lösungsverhältnisse gibt.

Bei diesen Verbindungen hat das Wasser die Rolle des „Mineralisators" übernommen. Auch durch Wasser kann der Schmelzpunkt herabgesetzt und die Viskosität

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

vermindert werden. Es ist sicher, daß viele Silikate aus wässerigen Lösungen noch unter dem Siedepunkte des Wassers, also unter 100° auskristallisieren, aber gerade solche Silikate sind schwer herzustellen, weil es an der nötigen Zeit gebricht, welche der Natur in so reichlichem Maße zur Verfügung steht. Solche unter 100° auch künstlich nachgebildete Minerale sind z. B. der Natrolith, der Dioptas und Opal.

Großen experimentellen Schwierigkeiten begegnet die Herstellung wässeriger Silikatlösungen bei Temperaturen, welche nahe bis an Rotglut (d. i. ca. 700—800°) heranreichen. Der Druck, welcher in derartigen Lösungen herrscht, ist so groß, daß man nur in stählernen Gefäßen arbeiten kann.

Dem Druck wurde von jeher eine große Bedeutung zugesprochen; es wurde aber in neuerer Zeit nachgewiesen, daß Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem mehr befördert als Drucksteigerung, wobei jedoch dem Druck nicht jeder Einfluß abgesprochen werden darf. Amorphe, d. h. nicht kristallisierte, glasartige Produkte werden durch Druck in kristalline verwandelt und es ist eine bekannte Tatsache, daß durch Rühren oder Schütteln, also Vorgänge, welche dem Druck analog wirken, die Kristallisation befördert wird.

Der Einfluß der Temperatur ist aber ein durchaus wichtigerer und viele wasserfreie und wasserhaltige Silikate (Feldspate, Nepheline, Zeolithe, Glimmer u. a.) verdanken erhöhter Temperatur mit gleichzeitig nur geringer Druckwirkung ihre Entstehung.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

E. Baur wählte zu seinen Versuchen kleine Stahlzylinder, welche sich noch bequem in dem etwa 6 cm weiten Heizrohr des elektrischen Ofens (System Heraeus, Fig. 1) unterbringen ließen. Die Bomben dürfen wegen der großen Druckwirkung nur zu $^1/_3$ bis etwa $^2/_3$ des Innenraumes gefüllt werden; bei etwa $^1/_3$ Füllung des Innenraumes mit Wasser erreicht man beim Erhitzen gerade den kritischen Punkt des Wassers, d. h. diejenige Temperatur (365° bei 212 Atmosphären), bei welcher auch bei noch so großem Druck das Wasser nicht mehr flüssig erhalten werden kann, sondern in den gasförmigen Zustand übertritt. Eine Hauptschwierigkeit bei derartigen Versuchen liegt in der genügenden Dichtung des aufschraubbaren Deckels, welche am besten mit Hilfe von Ringen aus weichem Kupfer bewirkt wird. Der Stahlzylinder befindet sich in der Mitte des Heizrohres und wird auf eine Temperatur von etwa 350—450° erwärmt. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements ermittelt und kann durch Tage hindurch konstant gehalten werden.

Mit seinem Apparate gelang es E. Baur die Existenzgrenzen von häufig nebeneinander auftretenden Mineralien, wie z. B. Quarz, Orthoklas und Albit zu erforschen. Der Leuzit z. B., welcher für die Kristallisation aus trockenen, d. h. wasserfreien und von Mineralisatoren freien Schmelzen charakteristisch ist, kristallisiert z. B. nicht aus heißen wässerigen Lösungen. Aus wässerigen Feldspatlösungen dagegen scheidet sich bei sinkender Temperatur (unter 500°) Quarz aus und die Ver-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

quarzung mancher Gesteine bei tieferer Temperatur (Quarzapophysen und Kieselquellsinter) ist darauf zurückzuführen. Ein großer Vorteil ist es, wenn die Erhitzung derartiger Stahlzylinder von innen aus erfolgt, weil dann der äußere Stahlmantel und die Schrauben, welche den Verschluß halten, durch entsprechende Kühlung nur mäßig heiß zu werden brauchen, wodurch einerseits eine höhere Festigkeit der Apparate erzielt werden, anderseits man auch über Temperaturen von 500° hinaus experimentieren kann. Dies läßt sich mit Hilfe einer Platinspirale ausführen, welche im Innern des Ofens angebracht ist und deren Erhitzung mit Hilfe des elektrischen Stromes ähnlich wie im Heraeusofen erfolgt. Für Apparate zum Schmelzen unter hohem Druck wird flüssige Kohlensäure benützt. Bei Temperaturen von 350—450° und unter Anwendung von Druck kristallisiert die Kieselsäure als sogenannter α-Quarz; dieser wandelt sich bei 575° in β-Quarz um und geht bei 800° in die rhombische Modifikation der Kieselsäure, in Tridymit über. Alle diese Umwandlungen sind synthetisch verfolgt und als bestehend nachgewiesen worden. Quarz kann sich aber jedenfalls auch bei hoher Temperatur, über 1000°, ähnlich wie der Tridymit aus dem Schmelzflusse ausscheiden, nur muß dann ein entsprechend hoher Druck herrschen, weil der Schmelzpunkt des Quarzes bei hohen Drucken aus theoretisch hier nicht näher ableitbaren Gründen über den des Tridymites zu liegen kommt und das Existenzgebiet der Kieselsäureschmelze und des Quarzes sich einander berühren.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Die Verbindung $Al_2 Si O_5$ ($Al_2 O_3 . Si O_2$) kommt in drei verschiedenen kristallisierenden Modifikationen vor: als Andalusit und Disthen am Kontakt von Eruptivgesteinen und kristallinen Schiefern, als Sillimanit in gebrannten Tonen (daher auch in der Grundsubstanz des Porzellans). Bei hoher Temperatur kristallisiert aus einer $Al_2 Si O_5$-Schmelze nur Sillimanit aus, aber nie Andalusit und Disthen; ist dagegen die Lösung, welche das Aluminiumsilikat enthält, eine wässerige und gleichzeitig übersättigt, d. h. enthält sie mehr von der Verbindung als ihrer Sättigungsgrenze entspricht, so kristallisieren die unbeständigeren Formen Andalusit oder Disthen an Stelle von Sillimanit. Gewisse Silikate, welche sich nur in den tieferen Schichten der kristallinen Schiefer finden, wie Vesuvian, Prehnit, Grossular lassen sich auch künstlich nur bei höheren Temperaturen von etwa 700° aus wässerigen Lösungen zur Abscheidung bringen.

Die praktische Seite der Mineralsynthese hat in der Nachbildung der Edelsteine ihr größtes Anwendungsgebiet gefunden.

Die wertvollsten Edelsteine sind der Diamant, Rubin, Smaragd und der Saphir[1]); es ist begreiflich, daß sich die Industrie der künstlichen Edelsteine vor allem bemühte, diese nachzuahmen. Man begann zuerst mit einem weniger wertvollen Steine, dem Türkis, welcher aus seinen beiden Bestandteilen, der Phosphorsäure und der Tonerde, als Fällungsprodukt erhalten

[1]) Näheres über künstliche Edelsteine siehe C. Doelter, „Künstliche Edelsteine", „Scientia", Bologna 1909.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

und unter Druck zusammengepreßt und erhärten gelassen wurde. Eine Unterscheidung des Naturproduktes vom Kunstprodukte ist nur in der Hitze möglich; der natürliche Türkis zerknistert beim Erhitzen und gibt eine schwarzbraune Masse, während der künstliche zu einer emailartigen Masse zusammenschmilzt, welche im Innern blau oder grün gefärbt ist.

Im großen Maßstabe wird heute die Synthese des Rubins betrieben; den Anstoß hiezu gaben die Arbeiten Frémys und seiner Mitarbeiter. Durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Tonerde erhielt Frémy Bleialuminat, wobei die Kieselsäure des Tiegels das Blei zu Bleisilikat verband und die Tonerde auskristallisierte. Die Tonerde ist aber an und für sich farblos und es muß erst ein Färbemittel zugesetzt werden, um die schöne rote Farbe des Rubins hervorzurufen. Dazu dienen sehr geringe Mengen (wenige Prozente) von Salzen, welche das Element „Chrom" enthalten.

Große Kristalle erhält man erst bei Anwendung der früher erwähnten Kristallisatoren, insbesondere von Fluoriden, welche dem Ausgangsmaterial, der Tonerde, zugesetzt werden müssen. Durch den Zusatz von Fluorbaryum, welches sich am als besten geeignet für die Rubindarstellung erwies, wird der Schmelzpunkt der auskristallisierenden Tonerde herabgesetzt; der Schmelzpunkt der Tonerde ist nämlich so hoch, daß er in den alten Öfen mit Kohlen- oder Gasfeuerung nicht erreicht werden konnte, weshalb man später mit Knallgas (Leuchtgas und Wasserstoff) oder elektrischen Öfen ar-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

beitete, wobei man der schmelzpunkterniedrigenden Zusätze nicht mehr bedurfte.

Auch bei dem sogenannten „Thermit“verfahren wird kristallisierte Tonerde erzeugt. Allerdings waren die auf solche Weise erhaltenen Rubine sehr klein und höchstens für die Uhrenfabrikation von Nutzen; als voller Ersatz für natürliche Edelsteine, wie man sie zu Schmucksteinen verwendet, konnten sie keineswegs angesehen werden.

Größere Rubine erhielt man zuerst in Genf; kleinere, wertlose Rubine oder Pulver von solchen wurden zusammengeschmolzen und aus der Schmelze die größeren Kristalle auskristallisieren gelassen. Aber mikroskopisch sichtbare Glaseinschlüsse und die nicht überall gleichmäßige Farbe verrieten dem Kenner ihren wahren Charakter.

Die meisten Erfolge in der Rubinsynthese haben Verneuil in Paris und Müller in Berlin zu verzeichnen, und die deutsche Edelsteingesellschaft in Idar, welche nach den Methoden Miethes arbeitet, bringt Produkte von hervorragender Schönheit und Ähnlichkeit in den Handel, welche sich von echten Rubinen durch nichts mehr unterscheiden lassen. Sie sind aus reiner Tonerde, nur unter Zugabe eines Färbemittels entstanden. Die genaueren Methoden werden aus begreiflichen Gründen geheimgehalten.

Der Saphir ist bei weitem schwerer darzustellen als der Rubin, obwohl er die gleiche chemische Zusammensetzung besitzt wie dieser; nur sein Färbemittel ist

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

ein anderes. Als ältestes Färbemittel diente das Kobaltoxydul, das in wechselnden Mengen dem Kaliumbichromat zugesetzt wurde. Von der deutschen Edelsteingesellschaft werden große, den natürlichen Saphieren ähnliche Steine hergestellt, welche auch in weißer und violetter Farbe erzeugt werden. Auch das Natriumsulfid (Na_2S), welche Verbindung im Ultramarin vorhanden ist, kann Tonerde blau färben.

Der Smaragd, eine Abart des Minerals Beryll (3 Teile Beryllerde [BeO], 1 Teil Tonerde [Al_2O_3], 6 Teile Kieselsäure [SiO_2]), besitzt eine schöne grüne Farbe und ist ein von altersher sehr geschätzter Edelstein, dessen Synthese mit Hilfe von Chromoxyd als Färbemittel gelingt. Da der Beryll schlechter kristallisiert als die Tonerde, so muß durch Zugabe eines die Kristallisation befördernden Mittels wie Lithiummolybdat die Erzeugung größerer Kristalle befördert werden. Die Bestandteile des Kristallisators verflüchtigen sich bei der hohen Temperatur und bleiben nur in Spuren in den fertigen Smaragden zurück. Die künstlichen Smaragdkristalle sind immer klein, viel kleiner als die künstlichen Rubine und werden vielfach durch ähnlich aussehende Gläser verfälscht.

Der weitaus wichtigste Edelstein ist wohl der durch seine Härte, seine große Lichtbrechung (Feuer und Farbenspiel) und seine Unangreifbarkeit durch die stärksten Säuren bekannte Diamant; nur durch die Hitze wird er vernichtet, doch verbrennt er erst über 700° zu Kohlensäure. Wird er, genügend geschützt vor

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

dem Zutritt der Luft, erhitzt, so kann er noch bei Temperaturen bis zu 2000° und darüber bestehen, ohne zu verbrennen.

Der Diamant besteht bekanntlich aus Kohlenstoff, welcher auch in der Kohle und im Graphit in einer dimorphen Form vorhanden ist. Diamant künstlich herzustellen ist äußerst schwer, weil die zweite Form des Kohlenstoffes, der Graphit, bei allen Temperaturen sowohl bei hohem als auch niedrigem Druck viel eher auskristallisiert als der Diamant; dies beweist auch sein Vorkommen in der Natur. Leider können wir hier nicht so wie bei vielen anderen Mineralien die Entstehung des Diamanten in der Natur verfolgen, um daraus Rückschlüsse für die künstliche Herstellung zu ziehen, denn fast alle Diamanten finden sich auf sekundärer Lagerstätte, also weitab von ihrem tatsächlichen Entstehungsorte.

Am meisten Erfolg hatte auch hier wieder die Schmelzmethode, wobei sich allerdings so viel Graphit bildete, daß an eine industrielle Verwertung nicht gedacht werden konnte.

Ein schwieriges Problem ist es schon, die Ausgangslösung, geschmolzenen Kohlenstoff, herzustellen, aus welcher Lösung Diamant auszukristallisieren hätte. Es gibt wohl ein Lösungsmittel für Kohlenstoff und das ist das Eisen; auch hier scheidet sich der Kohlenstoff meist als Graphit aus, doch zeigt das Studium der Meteoriten, daß sich sehr wohl Diamant auf diesem Wege bilden kann (Meteorit von Cañon Diablo in Nordwestamerika).

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Es ist möglich, daß sich der Diamant einst im Inneren der Erde gebildet hat oder wenigstens in tieferen Schichten, wie sein Vorkommen in den Olivingesteinen von Kimberley in Südafrika beweist. Der Olivinfels ist gerade das Gestein, welches die schwersten Metalle, Gold und Platin, enthält, diejenigen Metalle, welche sich entsprechend dem hohen spezifischen Gewicht des Erdkerns, im Inneren unseres Planeten befinden müssen.

Moissan in Paris, welcher sich zuerst mit der Synthese von Diamanten beschäftigte, war deshalb der Ansicht, daß zur Diamantbildung hoher Druck vonnöten sei. Moissan ließ in dem nach ihm benannten Ofen aus geschmolzenem Eisen Kohlenstoff bei Anwendung hohen Druckes auskristallisieren und erhielt mikroskopische Kriställchen, welche er als Diamant identifizierte. Zur Erzeugung des hohen Druckes wurde die Eigenschaft des Gußeisens, sich im Moment der Erstarrung auszudehnen, benützt. In einem Zylinder von Gußeisen, welcher durch einen aufschraubbaren Deckel aus demselben Material verschlossen werden konnte, wurde chemisch reiner Kohlenstoff (aus Zuckerkohle hergestellt) stark zusammengepreßt. Dieser mit Kohle gefüllte Zylinder wurde in im elektrischen Ofen geschmolzenes Gußeisen eingesenkt und der den Zylinder enthaltende Gußeisenblock zur schnellen Abkühlung in ein Gefäß mit Wasser gebracht. Durch die rasche Abkühlung bildete sich eine Schichte von festem Eisen, welche zum weitaus größten Teile Graphit enthielt. Mit Hilfe von Säuren und schweren Lösungen (Bromoform spez. Gew. 2·9) konnte

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Moissan aus dem Rückstand sehr kleine Kriställchen abscheiden, welche Rubin ritzten und im Sauerstoffstrom bei 1050° verbrannten und welche als Diamant angesprochen wurden. Es ist aber nicht mit Sicherheit erwiesen, ob die Kristalle wirklich Diamant waren.

Einen Weg, den auch die Natur verfolgt, haben Friedländer in Berlin und Haßlinger in Prag eingeschlagen. Im Magnesiumorthosilikat (Mg_2SiO_4), aus welchem Silikat der Olivinfels von Kimberley besteht, schmolzen sie Kohlepulver und wirklich schieden sich aus der Schmelze neben Graphit sehr kleine Diamanten aus. Das wichtigste Resultat war hiebei, daß kein Druck angewendet wurde, was für die wissenschaftliche Seite der Frage von höchstem Interesse ist. Auch hier begünstigen kleine Mengen von Kristallisatoren (insbesondere Titansäure TiO_2) die Diamantbildung, was auch mit den Beobachtungen in der Natur übereinstimmt, denn als Begleiter des Diamanten werden titanhaltige Mineralien angetroffen und Doelter hatte gezeigt, daß das Färbemittel mancher brasilianischen Diamanten Titan ist.

Von irgendwelcher praktischen Bedeutung ist keine dieser Methoden, da die erhaltenen Kristalle viel zu klein sind und Einschlüsse der Schmelze in den ausgeschiedenen Kristallen diese sofort als Kunstprodukte kenntlich machen würden.

Die synthetische Darstellung des Diamanten hat also bei weitem nicht die gleichen Erfolge zu verzeichnen wie die der anderen Edelsteine. Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften der künstlichen und

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

natürlichen Edelsteine: Härte, Farbe, Lichtbrechung, spezifisches Gewicht und chemische Zusammensetzung fast identisch sind, so wird ihre Unterscheidung immer schwieriger und man muß schon besondere Methoden anwenden, um die Natur- von den Kunstprodukten zu trennen. Hierin hatte Doelter Erfolge zu verzeichnen, als er natürliche und künstliche Edelsteine mit Radium und ultravioletten Strahlen behandelte. Während Radium die Steine verfärbt, kehrt nach erfolgter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die ursprüngliche Farbe wieder zurück, und zwar ist dies ganz besonders bei den natürlichen Steinen der Fall; die Farben der Kunstprodukte sind jedenfalls stabiler als die der echten Steine, was auf ein anderes Färbemittel der Naturprodukte schließen läßt.

Die künstliche Darstellung der Edelsteine ist, soweit sie die Imitation echter Steine zum Zwecke hat, nicht zu begrüßen, weil sie die Entwertung der natürlichen Steine, insbesondere des Rubins zur Folge hat, welcher heute in wahrhaft prächtigen Exemplaren hergestellt wird. Für technische Zwecke hat jedoch die Edelsteindarstellung zweifellos eine sehr große Bedeutung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 52

Autor(en)/Author(s): Dittler Emil

Artikel/Article: Zweck und Ergebnisse der Mineralsynthese. 117-145