

Neuere Ergebnisse der Mineral- synthese.

Von

Prof. Dr. Emil Dittler.

Vortrag, gehalten am 9. November 1932.



Wenn wir Minerale künstlich zur Entstehung bringen wollen, so müssen wir uns fragen, welchem Zweck die Synthese dienen soll? Etwa der Herstellung wertvoller Minerale, wie des Diamanten oder sonstiger Edelsteine, also rein praktischen Zwecken, oder um die Bildungsgeschichte des Minerals in der Natur aufzuklären. Im ersten Falle werden wir uns kaum um die Wege kümmern, die die Natur bei der Entstehung des betreffenden Edelsteines gegangen ist. Jeder Weg ist uns recht, wenn er nur möglichst rasch und billig zum Ziele führt. Im zweiten Falle hingegen haben wir vor der Synthese genauestens den Bildungsvorgang des Minerals in der Natur zu erforschen und die Temperatur- und Druckverhältnisse, die Gegenwart oder die Abwesenheit von Wasser oder sonstigen flüchtigen Substanzen festzustellen, welche die Mineralbildung beeinflussen, um danach unsere Experimente einzurichten! Ein dritter Zweck der Mineralsynthese ist die Herstellung eines in der Natur bisher nicht angebotenen Minerals zur Feststellung bestimmter kristallographischer und kristallchemischer Beziehungen.

Die Bildung der Mineralien in der Natur ist immer das Resultat physikalischer und chemischer Vorgänge als Folge geologischer Ereignisse! Wenn

wir die Bildung eines Minerals verstehen wollen, müssen wir daher nach den geologischen, physikalischen und chemischen Ursachen fragen. Wir stellen hiebei fest, daß das Mineral entweder aus dem Schmelzfluß, *m a g m a t i s c h* (Feldspat), oder unter Mitwirkung von Gasen, *p n e u m a t o l y t i s c h* (Turmalin), *h y d r o t h e r m a l* aus heißen Lösungen (Baryt), oder schließlich *m e t a m o r p h* unter Druck (Granat), gebildet wurde. Auch einfache Verwitterung kann zur Bildung von Mineralien Veranlassung geben (Kalkspat) und schließlich kann Mineralbildung auch noch auf *o r g a n i s c h e m* Wege vermittelt der Tätigkeit von Organismen erfolgen (Raseneisenerz, Schwefel, Phosphorit, Kohle usw.).

Die *m a g m a t i s c h e* Mineralbildung setzt eine langsame Auskristallisation aus einem kieselsäurereichen und gashältigen Schmelzflusse noch oberhalb 1000° voraus; je mehr Kristalle sich ausscheiden, desto reicher an flüchtigen Stoffen wird der Schmelzrest, die „Mutterlauge“ des Magmas. Wasser, Fluor, Chlor, Bor, Lithium, Kohlensäure usw. reichern sich an und es kommt zur Bildung von *p n e u m a t o l y t i s c h* gebildeten Mineralien durch die Zersetzung von Gasen bei Temperaturen etwa zwischen 1000° bis etwa 500°, Einwirkung von Gasen auf Lösungen und bereits ausgeschiedene feste Mineralsubstanzen, Sublimationen, alles Erscheinungen, die wir unter dem Namen „*P n e u m a t o l y s e*“ zusammenfassen. Wenn die Beteiligung an leichtflüchtigen Stoffen nachläßt, so

kommt es bei weiter sinkender Temperatur schließlich zu hydrothermalen Bildungen. Die Temperatur dieser Bildungen variiert innerhalb gewisser Grenzen doch immerhin so, daß sie die kritische Temperatur des Wassers, 375 °, nicht wesentlich übersteigt. Die kritische Temperatur wird erst bei einem Druck von 224 atm. erreicht, mit anderen Worten, rein wässrige Mineralbildungen können noch bei beträchtlich hohen Temperaturen erfolgen, wenn nur der hiezu nötige Druck vorhanden ist.

Bei fortschreitender Kristallisation und Temperaturabfall bilden sich schließlich wasserreiche Restlaugen, welche alle diejenigen Stoffe enthalten, welche im Schmelzfluß und während der pneumatolytisch-pegmatitischen Phase der Mineralentstehung nicht auskristallisierten. Zu Beginn dieses Kristallisationsprozesses sind es noch Silikate, insbesondere die so überaus formenreichen Zeolithe (N a t r o l i t h, C h a b a s i t, D e s m i n usw.), die zumeist als Hohlräumeausfüllungen in Basalten und Phonolithen gefunden werden; später, mit sinkender Temperatur, treten die Silikate zurück und es folgen die Salze der Kohlensäure und Schwefelsäure, weniger der Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure, die nun als „Gang-“, „Drusen-“ oder „Hutbildung“ (A r a g o n i t, K a l k s p a t, B a r y t, A n g l e s i t, F l u o r i t usw.) auskristallisieren.

In diesem Stadium kommt es auch zur Bildung der sogenannten Mineralgele (O p a l, P s i l o m e l a n,

Garnierit usw.) in den obersten Teilen von Erzlagerstätten.

Gebirgsbildung führt endlich zu den metamorphen Mineralien, indem bereits magmatisch, pneumatolytisch oder hydrothermal gebildete Minerale tektonisch verursachten Druck- und Temperaturbedingungen angepaßt und umgewandelt werden. Meist handelt es sich hierbei um einen gerichteten, tangentialen Druck oder „Stress“, der die Minerale zwingt, sich einer neuen Gleichgewichtsanlage anzupassen. Erhöhung von Temperatur und Druck macht die meisten Minerale, welche nicht schon ursprünglich in sehr großer Tiefe gebildet waren, unbeständig, wobei an der Oberfläche gebildete Minerale sich zu neuen Verbindungen von meist höherer Dichte und kleinerem Volumen umsetzen (Andalusit zu Disthen, Augit zu Hornblende, Anorthit, Olivin und Augit zu Omphacit und Granat usw.). Ein wichtiger Unterschied gegenüber den magmatischen und wässerigen Mineralbildungen besteht auch darin, daß bei dem „Metamorphose“ genannten Prozeß der reagierende Mineralkomplex fest bleibt und sich bei Gegenwart immer nur kleiner Mengen Wasser (Gebirgsfeuchtigkeit) jeweils nur geringe Mengen der Mineralstoffe in Lösung sich befinden! Es sind diejenigen Vorgänge, die wir unter dem Namen Regional-, Dislokations- und Kontaktmetamorphose zusammenfassen!

Das Existenzgebiet eines jeden Minerals ist also durch bestimmte Druck-, Temperatur- und Konzen-

trationsverhältnisse umgrenzt. Nur innerhalb dieser Grenze ist das Mineral stabil. Durch Grenzüberschreitungen gerät es in instabile Lagen und erleidet so lange Veränderungen, bis es sich den neuen Bedingungen angepaßt hat. Diese Gesichtspunkte dürfen bei mineralsynthetischen Versuchen nicht außer acht gelassen werden.

Bei der Nachbildung natürlicher Minerale und Gesteine im Laboratorium, welche in erster Linie das Ziel verfolgt, die Bildungsbedingungen derselben in der Natur kennenzulernen, treten nun nach V. M. Goldschmidt bestimmte Schwierigkeiten in Erscheinung: Es bereitet heute zwar keine Mühe mehr, Synthesen auch bei den höchsten Temperaturen, die in der Natur in Betracht kommen, durchzuführen; die Erzielung beträchtlicher Drucke auch bei hohen Temperaturen bietet heute ebenfalls keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr. Die Hauptschwierigkeit bei der Durchführung synthetischer Arbeiten unter Innehaltung der natürlichen Bildungsbedingungen ist aber im Faktor der Zeitdauer der Versuche begründet.

Die synthetische Darstellung der Minerale erfordert für zwei verschiedene Vorgänge einen Aufwand von Zeit: erstens für die Bildung des Minerals, etwa von CaSiO_3 (Wollastonit) aus CaO und SiO_2 ; zweitens für das Wachstum der Kristalle der neugebildeten Verbindung bis zu solchen Dimensionen, daß eine sichere Identifizierung der betreffenden Kristallart

mittels deren physikalischen Kennzeichen möglich wird. Beide Arten von Vorgängen sind aber nicht etwa streng getrennt, sondern sie greifen meist eng ineinander ein.

Es liegt eben in der Natur unserer Arbeitsmöglichkeiten, daß der Durchführung synthetischer Versuche unter genau bekannten Bedingungen der Temperatur und des Druckes eine Grenze der Zeitdauer praktisch gesetzt ist. Versuche, die sich über Stunden und Tage erstrecken, sind mit unseren Hilfsmitteln leicht durchführbar, synthetische Versuche während vieler Monate und Jahre sind immerhin noch möglich; Versuche aber über Jahrzehnte und Jahrhunderte führen zur Grenze des praktisch Möglichen! Während beispielsweise in der Natur bei der Kontaktmetamorphose an den Grenzen großer Tiefengesteinsmassen ein Andauern der mineralbildenden Vorgänge durch Hunderte bis Zehntausende von Jahren stattfindet, müssen wir bei den synthetischen Versuchen bestrebt sein, die Darstellung entsprechender Minerale und Mineralgemenge in einem Zeitraum von wenigen Stunden, Tagen oder Wochen durchzuführen.

Um diesen Unterschied des Zeitfaktors auszugleichen, kann man nach V. M. Goldschmidt verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen vornehmen! Ein anscheinend einfacher Ausweg besteht in der Anwendung solcher Zusatzstoffe, welche die mineralbildenden Reaktionen beschleunigen und insbesondere das schnelle Kristallwachstum

begünstigen, ohne selbst in die Reaktionsprodukte einzutreten. Als solche Zusatzstoffe verwendet man Flußmittel, etwa in Form leicht schmelzbarer Salze. Derartige Zusätze sind bei Versuchen über Mineralsynthesen als sogenannte „Mineralisatoren“, etwa Alkalifluoride oder Alkaliwolframate, vielfach angewandt worden und spielen zweifellos auch in der Natur eine große Rolle; durch diese Zusätze werden aber die Versuchsbedingungen vielfach undurchsichtig und dürften sich in sehr vielen Fällen weit von den natürlichen Bildungsverhältnissen der natürlichen Minerale entfernen.

Ein zweiter Ausweg besteht darin, die Bildung und die Kristallisation der synthetischen Minerale in ein solches Temperaturgebiet zu verlegen, bei welchem größte Umsatzgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit erzielt werden. Es sei hier an die Bildung vieler künstlicher Edelsteine, etwa des Rubins, des Saphirs oder Zirkons, aus dem Schmelzfluß erinnert. Hierbei opfert man aber die direkte Vergleichbarkeit mit den Bildungsbedingungen der Minerale in der Natur; wir können mit Sicherheit sagen, daß z. B. der Rubin in der Natur in einem ganz anderen, und zwar sehr viel niedrigeren Temperaturgebiet entstand als bei der üblichen technischen Synthese.

Es gibt jedoch noch eine dritte Möglichkeit, den Faktor „Zeit“ bei der Synthese von Mineralien und Gesteinen auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, und

diëser dritte Weg ist besonders in den letzten Jahren mit Erfolg beschritten worden.

Man kann nämlich die Versuche derart ausführen, daß man sich mit einer Kristallgröße der synthetischen Produkte begnügt, die um viele Größenordnungen unterhalb der Kristallgröße der entsprechenden natürlichen Minerale gelegen ist; um einen ähnlichen Faktor vermindert man hiedurch aber auch die zur Ausführung der Synthesen erforderliche Zeitdauer.

Dies wird dadurch ermöglicht, daß man die Untersuchung und Identifizierung der synthetischen Produkte nicht mehr wie früher nach makroskopischen Kennzeichen vornimmt, bei denen die Kristalle mindestens etwa millimetergroß sein müssen, sondern neue Untersuchungsverfahren anwendet, bei denen eine sehr viel geringere Korngröße der Produkte ausreicht. Man kann hiezu einerseits, wie dies schon längst geschehen ist, das Polarisationsmikroskop verwenden, insbesondere unter Anwendung exakter Bestimmungsmethoden für die kennzeichnenden optischen Konstanten; hiebei sind genaue Bestimmungen selbst noch bei Korngrößen von etwa 0'001 bis 0'01 mm möglich.

Noch sehr viel weiter gelangt man aber durch Anwendung der sogenannten Röntgeninterferenzen, und zwar mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens; hiebei wird eine Identifizierung der Reaktionsprodukte schon bei Korngrößen von 10^{-7} bis 10^{-5} cm (0'0000001 bis 0'00001 mm) leicht durchführbar.

Bildet sich ein Mineral in der Natur etwa in der Größe 10^{-1} (0.1 cm) und können wir mittels der Röntgenverfahren seine Bildung im synthetischen Versuche bei einer Kristallgröße von z. B. 10^{-6} bis 10^{-5} cm nachweisen, so bedeutet dies, sofern die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit unter gleichen Versuchsbedingungen konstant ist, eine Verminderung des Zeitfaktors um das Hunderttausendfache, und selbst gegenüber den mikrooptischen Untersuchungsverfahren wird der Zeitfaktor noch um das Hundertfache herabgemindert.

Wir betrachten die Synthese eines Minerals als erreicht, wenn es gelingt, nicht nur die betreffende chemische Verbindung der geforderten Zusammensetzung darzustellen, sondern wenn auch der Nachweis erbracht wird, daß die gewonnene Verbindung in bezug auf Kristallbau dem natürlichen Mineral in jeder Weise entspricht.

An Sicherheit der Ergebnisse ist in dieser Hinsicht die röntgenographische Identifizierung kristallisierter Stoffe weit überlegen den bisherigen Verfahren der Kristallographie und Mineraloptik, und sie bietet, wie schon erwähnt, den unschätzbaren Vorteil, bei außerordentlich viel geringeren Korngrößen der einzelnen Kristallindividuen noch anwendbar zu sein. Dazu kommt, daß die Untersuchung nur einen sehr kleinen Stoffaufwand erfordert und nur wenige Milligramme der Substanz genügen.

Alle diese Erwägungen besitzen natürlich nur Bedeutung für die „wissenschaftliche“ Mineralsynthese, wenn es sich z. B. darum handelt, die Bildungsgeschichte eines Minerals in der Natur zu verfolgen und die nach einem bestimmten Prozeß, der den natürlichen Vorgängen möglichst angeglichen sein muß, erhaltenen, oft so kleinen, synthetischen Kriställchen zu identifizieren. Für die Praxis, wo es hauptsächlich auf möglichste Größe der synthetisch gewonnenen Produkte (Edelsteine) ankommt, reichen zur Identifizierung auch heute die kristallographischen und optischen Methoden aus.

H. M i c h e l hat im Jahre 1915 in den Schriften dieses Vereines (Bd. 55) über die Darstellung synthetischer Edelsteine eingehend berichtet, und es erübrigt sich daher, hier abermals darauf einzugehen.

Nur einige neue Versuche zur Diamantsynthese sollen kurz erwähnt werden.

Nach R. B r a u n s wäre die Synthese des Diamanten gewissermaßen durch „Überraschung“, d. h. schnellsten Übergang des Kohlenstoffes von der dampfförmigen oder flüssigen Phase in die kristalline immerhin möglich. Es handelt sich im wesentlichen darum, daß es gelingt, flüssigen, bzw. gelösten oder dampfförmigen Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung in die feste Form überzuführen; diese Überführung muß aber offenbar noch oberhalb 1500 ° und über 1000 atm. Druck erfolgen, wenn sich der Kohlenstoff nicht als Graphit niederschlagen soll. Von solchen

Gesichtspunkten ging auch der Chemiker O. Ruff aus, als er versuchte, Diamanten künstlich zur Darstellung zu bringen. O. Ruff hat Kohleelektroden mit einem Strom von einem $\frac{1}{2}$ Amp. und 5000 Volt kurze Zeit in flüssiger Luft erhitzt, indem er annahm, daß sich hierbei durch plötzliche Abkühlung aus dem Kohlenstoffdampf Diamanten bilden müßten.

Nach dem Verdampfen der flüssigen Luft wurde der Rückstand mit Flußsäure und Salpetersäure und zum Schluß mit luftfreiem Chlor bei etwa 1000° behandelt. Das Resultat waren etwa 1 mg glitzernde Kriställchen, die man anfangs wie bei den Versuchen von Moissan wirklich für Diamanten hielt. Auch hier zeigte aber wieder die Röntgenuntersuchung, nebst der Bestimmung der Lichtbrechung — Diamant hat einen sehr großen Brechungsexponenten ($n = 2.4$) —, daß kein Diamant vorlag, sondern vermutlich irgendwelche Karbide!

Die Hauptschwierigkeit liegt eben darin, daß es nicht gelingt, Kohlenstoff in genügendem Maße zu verflüssigen und seine Schmelze zum Auskristallisieren zu bringen. So ist es bisher nicht möglich gewesen, jene diamantbildenden Vorgänge, wie sie sich in etwa 50 bis 60 km Erdtiefe abgespielt haben, künstlich nachzuahmen, und alle Zeitungsnotizen über gelungene Diamantsynthesen beruhen auf Unwahrheit oder auf Schwindel, wie die Versuche des Franzosen Lemoine, der in Tiegeln aus doppelten Wänden arbeitete, in denen er Diamanten untergebracht hatte!

Immerhin wird man vielleicht einmal sogar karatschwere Steine von Diamant herstellen können, aber das sind Zukunftshoffnungen, wie etwa die Metamorphose des Goldes aus Blei!

Literatur:

V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 20, 337, 1932.

W. Noll, *Handwörterbuch der Naturwissenschaften* II, VI, 992, 1932.

H. Michel, *Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse*, 55, 1915, und: *Die künstlichen Edelsteine*, Leipzig, 1926.

E. Dittler, *Neue synthetische Untersuchungen in der Feldspatgruppe*, Akademie der Wissenschaften, Wien, 1932.
