

Werk

Titel: Über Mineralsynthese

Autor: Doelter , C.

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006 | LOG_0167

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

unter den Primaten beziehen, zu lösen sind, da wir hier nur ein Beispiel herausgegriffen haben. Sehr viele Merkmale, die als zwingende Beweisgründe für eine engere Verwandtschaft angesehen werden, haben sich schon wiederholt als eine bloße Folge konvergenter Anpassung an die gleiche Lebensweise herausgestellt.

Für die Frage nach der Stammesgeschichte der Primaten ist die Entscheidung des Problems von den genetischen Beziehungen der fossilen Primaten und der lebenden Halbaffen und Affen von großer Bedeutung. Ebenso wäre es sehr wichtig, festzustellen, in welcher Beziehung die fossilen Primaten aus dem Alttertiär zu den Platyrrhinen der Neuen Welt einerseits und den Katarrhinen der Alten Welt andererseits stehen. Für diese Frage kommen außer dem Gebißcharakter auch noch gewisse Schädelmerkmale in Betracht, und zwar in erster Linie das sehr bezeichnende Verhalten des Annulus tympanicus, des tympanischen Ringes oder des Tympanicums, das zur Spreizung des in ihm ausgespannten Trommelfells dient.

Die lebenden Primaten zerfallen nach dem Verhalten des Tympanicums in zwei scharf getrennte Gruppen. Ursprünglich war das Tympanicum ringförmig; bei den Affen der Alten Welt ist es zu einer langen Röhre, dem äußeren Gehörgang, verlängert und tritt mit dem Petrosum zur Umhüllung der Trommelhöhle in Verbindung, ohne daß es zur Bildung einer Gehörblase oder Bulla käme.

Bei den Affen der Neuen Welt hat das Tympanicum seine ursprüngliche Ringform fast immer rein beibehalten und bildet nur einen kurzen äußeren Gehörgang. Eine Bulla ist vorhanden, aber sie ist sehr wenig aufgetrieben.

Weitere Untersuchungen haben gelehrt, daß sowohl die *altweltlichen* wie die *neuweltlichen Affen*, ferner *Tarsius* und die *nicht-madagassischen Halbaffen* einer zweiten, von den *madagassischen Halbaffen* allein gebildeten Gruppe scharf gegenüber stehen. Bei der ersten Gruppe beteiligt sich das Tympanicum an der Bildung des äußeren Gehörganges oder der Bulla und bildet einen Rahmen um die Gehöröffnung. Bei der Gruppe der madagassischen Halbaffen ist dagegen das Tympanicum von dem Aufbau der Bulla gänzlich ausgeschlossen, die nur von dem Petrosum gebildet wird und das ringförmige Tympanicum überwächst, so daß es hier als freier Ring im Inneren der Bulla liegt, mit der es nur durch eine zarte, entweder häutige oder verknocherte Membran verbunden erscheint.

Diese Spezialisierung ist für die Beurteilung der genetischen Beziehungen zwischen den einzelnen Primatenstämmen sehr wichtig. Schon aus dieser Spezialisierung allein geht hervor, daß an eine genetische Verbindung zwischen den madagassischen Halbaffen und den Affen nicht gedacht werden darf. Man durfte daher mit Recht darauf gespannt sein, wie sich die fossilen Primaten in dieser Hinsicht verhalten. Bis jetzt

sind nur drei Gattungen auf dieses Merkmal hin genauer untersucht worden: die Gattungen *Adapis* und *Necrolemur* aus dem europäischen und die Gattung *Notharctus* aus dem nordamerikanischen Alttertiär.

(Schluß folgt.)

Über Mineralsynthese.

Von Prof. Dr. C. Doelter, Wien.

Der Zweck der mineralogischen Synthese ist ein mehrfacher. Einerseits handelt es sich mehr um praktische Zwecke, *Darstellung eines industriell verwertbaren Produktes*, wie beispielsweise bei künstlichen Edelsteinen oder künstlichem Graphit, Meerschäum usw., andererseits um theoretisch wichtige Ziele. Zu diesen gehören die *Kontrolle der Analysen*, Herstellung eines der Formel, wie sie aus der Analyse berechenbar ist, entsprechenden Körpers, da ja in der Natur reine, der Theorie entsprechende Stoffe nicht vorkommen. Auch ist es oft nötig, solche Verbindungen darzustellen, welche für sich allein nicht vorkommen, sondern nur in isomorphen Mischungen. Dieser Fall ist ein häufiger und namentlich bei Silikaten, aber auch bei anderen Mineralverbindungen erweist sich dies als nötig.

Ein weiterer sehr wichtiger Zweck ist der der *Kontrolle der natürlichen Entstehungsbedingungen* der Mineralien, also die Prüfung der angenommenen Hypothesen für die Entstehung eines Minerals. In dieser Hinsicht könnten viele Beispiele genannt werden, in allen verschiedenen Mineralklassen. Gerade für die Minerogenese und für die Frage nach der Entstehung der Gesteine ist die Synthese eines der allerwichtigsten Hilfsmittel. Manchmal kann auch das Mißlingen der Synthese zu Resultaten in letzterer Hinsicht führen. So hatten Skapolitanalysen, welche von *E. Ludwig* herrührten, *G. Tschermak* zu einer Formel des Meionits veranlaßt, welche auch angenommen wurde. Die Synthese eines der Formel entsprechenden Produktes gelang nicht. Erst viele Jahre später fand *Borgström*, daß der Meionit eine Verbindung eines Silikats mit einem Carbonat sei, wodurch der Mißerfolg jener synthetischen Versuche sich erklärt. Man müßte, um dieses Mineral, dessen Formel nun geschrieben werden kann:



darzustellen, die Synthese daher in einer Kohlen säureatmosphäre unter Druck ausführen. Ein zweiter ähnlicher Fall ist der der immer wieder mißlingenden Synthese des Pyroxensilikats $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$; dies spricht nicht für die Anwesenheit in den Pyroxenen, wie allgemein angenommen wurde.

Die Mineralsynthese wurde namentlich von französischen Chemikern begründet; ich nenne *Gay-Lussac*, *Debray*, *Ebelmen*, *P. Berthier*, *H. de*

Sénarmont, Marignac, H. Ste Claire Deville, Daubrée, Troost, E. Frémy u. a. Auch ältere deutsche Forscher, wie *R. Bunsen, Fr. Wöhler, G. und H. Rose, Geitner* haben daran Anteil.

Im Jahre 1881 erschien ein Werk der beiden Mineralogen *F. Fouqué* und *Michel-Lévy*: *Synthèse des minéraux*, welches gewissermaßen einen Abschluß der mineralsynthetischen Arbeiten bildete, und es trat dann ein Stillstand ein, welcher erst über ein Jahrzehnt später sein Ende fand.

Einen Aufschwung nahm die Mineralsynthese erst durch die Anwendung der physikalischen Chemie. Hatte man bisher oft nur Zufallsresultate bekommen oder die Umkristallisierung amorpher Verbindungen versucht oder einfache Reaktionen ausgeführt, so konnte man jetzt systematisch die Bedingungen der Existenz der Verbindungen in verschiedenen Temperaturdruckgebieten erforschen, und die Existenz- bzw. Stabilitätsfelder eruieren.

Mineralien können entweder erzeugt werden durch die betreffende chemische Reaktion, welche gleich kristallisierte Produkte liefert, oder durch Umkristallisierung von amorphen Verbindungen. Die letzteren Synthesen waren die häufigeren.

Nun hatten schon die älteren französischen Forscher gefunden, daß gewisse Stoffe, ohne an der Reaktion teilzunehmen, die Kristallisation befördern. Sie nannten diese „Agents minéralisateurs (also Mineralisatoren)“; ich gebrauche den Ausdruck *Kristallisatoren*. Deren Rolle war anfangs unklar. Es wurden besonders Fluorgas und Fluoride oder Chloride, Wolframsäure, Borsäure, Phosphate verwendet.

Heute wissen wir, daß diese Kristallisatoren durch verschiedene Ursachen wirken, so daß die Bezeichnung keine Bedeutung mehr hat. Einerseits sind durch sie Zwischenreaktionen hervorgerufen worden, andererseits sind es Katalysatoren, die die Reaktion beschleunigen, besonders aber wirken sie bei Silikaten dadurch, daß die Schmelz- bzw. Entstehungstemperatur herabgesetzt wird, wodurch die Stabilität der Verbindung erreicht wird; welche bei hohen Temperaturen nicht vorhanden ist.

Ich will einige Beispiele anführen. Eine direkte chemische Wirkung ist verhältnismäßig selten und erklärt sich durch das Massenwirkungsgesetz, z. B. wenn man Chlormetalle auf Kieselsäure wirken läßt, oder H_2S auf Oxyde oder Carbonate. Zwischenreaktionen traten seltener ein.

Am häufigsten sind die zuerst genannten Wirkungen der Katalysatoren. Granat ist dagegen in der Nähe seines Schmelzpunktes nicht mehr stabil, er zerfällt in ein tonerdefreies und ein tonerdehaltiges Silikat, z. B. nach der Formel für Calciumgranat:



Hierbei ist aber Ca_2SiO_4 auch nicht stabil, falls nicht eine isomorphe Beimengung eines Mg-

oder Fe-Silikates vorhanden ist, und es bildet sich $CaSiO_3 + CaO$ aus Ca_2SiO_4 .

Wenn es aber gelingt, die Schmelztemperatur herabzusetzen, so kommt man in das Existenzgebiet der Granatverbindung, und diese kann sich bilden; dies geschieht durch Zusatz kleiner Mengen von $CaCl_2$ oder CaF_2 .

Katalytische Wirkung kann die Wolframsäure haben. So kann man bekanntlich Quarz aus seiner Schmelze nicht erhalten, es bildet sich Quarzglas. Bei Zusatz von 1% Wolframsäure bildet sich kristallisierter Quarz, bei größerem Zusatz geht die Reaktion schneller vor sich. Diese katalytische Wirkung ist in mehreren Beispielen gegeben.

Bei wässrigen Lösungen wirkt z. B. bei der Umkristallisierung der Schwefelmetalle die Soda oder Schwefelnatrium. Hier scheint das Nornstsche Gesetz von der Anwendung eines zweiten Ions anwendbar.

Von großer Wichtigkeit bei der Mineralsynthese erscheint die Kenntnis der Existenzgebiete und Stabilitätsgrenzen der Mineralverbindungen. Das Gebiet der amorphen Niederschläge ist meistens kein großes, so daß schon bei geringer Temperaturerhöhung das Stabilitätsgebiet der kristallisierten Modifikation beginnt. Man kann daher durch geringe Temperaturerhöhung bereits kristallisierte Mineralien erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eben bei niederen Temperaturen sehr gering, erhöht sich aber bekanntlich sehr stark bei steigender Temperatur. Wenn wir viele Schwefelmetalle, wie ZnS , PbS , FeS_2 oder Oxyhydrate, wie $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ im Laboratorium immer amorph erhalten, so ist die Ursache, abgesehen, daß konzentrierte Lösungen angewandt werden, besonders die, daß wir bei gewöhnlicher Temperatur fallen.

Eine Behandlung des amorphen Niederschlages bei $80-90^\circ$ ergibt kristallisierte Produkte.

Tatsächlich ist der amorphe Zustand ein instabiler, aber in vielen Fällen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit eine so geringe, daß wir im Gegensatz zu der Natur, wo amorphe Mineralien eine Seltenheit sind, fast immer nur amorphe Produkte erhalten. Es bildet sich eben nach dem Ostwaldschen Gesetze zuerst eine metastabile, also eine weniger stabile Phase, welche aber von selbst in die kristallisierte übergeht. Da in der Natur Jahrhunderte keine Rolle spielen, so werden alle zuerst als amorphe Phasen gebildeten Mineralien verschwinden, und sind amorphe Körper nur unter besonderen Bedingungen existenzfähig. Dasselbe gilt auch für die Gläser. Die natürlichen Gläser sind alle mehr oder weniger entglast.

Druck beschleunigt die Umwandlung. *P. von Weimarn* erklärt bekanntlich den amorphen Zustand für einen Scheinzustand, er hält alle amorphen Niederschläge für Aggregate unsichtbarer Kristalle. Ein Beweis dafür ist jedoch nicht möglich gewesen, aber auch der Gegenbeweis ist schwer zu führen. Jedenfalls hat der amorphe

Körper die Tendenz, sich in kristallinen umzuwandeln, wobei Katalysatoren diese Umwandlung beschleunigen. — Die reinste natürliche Kohle, der Anthrazit, scheint auch bereits in Umwandlung in den kristallinen Zustand begriffen zu sein, da nach einer Untersuchung von *Debye* Anthrazit die charakteristische Struktur der Kristalle in den Laue-Braggschen Röntgenogrammen zeigen soll. Dagegen scheinen manche amorphe Körper bei Laboratoriumsversuchen größere Stabilität zu zeigen, nämlich die Silikate. Offenbar ist bei solchen Silikatgelen (z. B. manchen Kaolinen) die Umwandlungsgeschwindigkeit auch bei Temperaturen von 3—400° noch eine geringe. Daher ist die Schwierigkeit, in wässrigen Lösungen Silikate zu erhalten, bedeutend.

Bei der Synthese ist das Vorkommen von polymorphen Kristallphasen auch eine Schwierigkeit. Hier bildet sich in vielen Fällen wieder die metastabile, also die zunächst stabile Phase. Gerade die in der Natur stabile Art ist oft bei Laboratoriumsversuchen nicht diejenige, welche erhalten wird. Beispiele sind bei vielen Mineralien zu finden. So kann man das in der Natur unbekanntes CaSiO_3 als hexagonale Phase (sog. Pseudowollastonit) leicht aus Schmelzfluß erhalten. Das Stabilitätsgebiet liegt unter 1200° für den natürlichen Wollastonit, über dieser Temperatur für den Pseudowollastonit. Da aber die Umwandlungsgeschwindigkeiten keine großen sind, kann dieser Umwandlungspunkt in beidem Sinne überschritten werden. Den Wollastonit kann man darstellen, wenn man der Schmelze CaF_2 zumengt, und zwar genügen etwa 10%. Dadurch wird der Schmelzpunkt bzw. die Kristallisationstemperatur so weit herabgedrückt, daß man in das Stabilitätsgebiet des natürlichen monoklinen Wollastonits gelangt, und es bildet sich bei etwa 1000° dieser allein.

Von instabilen Formen, welche in der Natur selten vorkommen, möchte ich noch ZnS und Cu_2S erwähnen. Die Zinkblende ist schwer herstellbar, dagegen bekommt man den hexagonalen Wurtzit sehr leicht bei einer Temperatur über 1100°. Der natürliche Kupferglanz ist noch nicht sicher dargestellt worden, während man leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupferoxydul die reguläre Form erzielt.

Interessant ist der Fall des Schwefelzinks. Zwei amerikanische Forscher haben darüber kürzlich Untersuchungen ausgeführt, aus welchen hervorgeht, daß unter 250° das amorphe Schwefelzink allein stabil ist, während von 250—1200° die reguläre Form, die Zinkblende und darüber die hexagonale Form, der Wurtzit stabil ist. Es ist aber dabei noch ein Faktor in Betracht zu ziehen, die Konzentration der Lösung, und zwar der Gehalt an Schwefelsäure der Lösung, welche man bekanntlich als saures Zinksulfat verwendet, in welches Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Fällt man in einer Zinkchloridlösung, so erhält man nur ein amorphes Produkt. Mit zunehmender Säurekonzentration bei Sulfatlösung steigt

die Menge des Wurtzits, ebenso bei steigender Temperatur, d. h. bei einer gegebenen Temperatur steigt die Wurtzitmenge mit deren Gehalt an Schwefelsäure.

Es gibt aber auch Fälle, wo sowohl die natürliche Art, wie auch die im Laboratorium erhaltene bezüglich ihrer Stabilität übereinstimmen. So bei FeS_2 , dem Schwefelkies und Markasit. Der erstere ist die in der Natur stabile; sie läßt sich auch künstlich leicht erhalten, während Markasit, die rhombische Art, erst kürzlich mit Sicherheit dargestellt wurde. Auch hier ist die Konzentration der Lösung die Ursache. Es scheint mir, daß die bei allen Temperaturen stabilere Form der Schwefelkies ist, und daß der Markasit nur in einem kleinen Bereiche stabil ist. — Ähnlich scheint es beim Calciumkarbonat zu sein. Der Kalkspat ist bei allen Temperaturen die stabilere Form, da man ihn sowohl bei niederen Temperaturen, als auch bei sehr hohen leicht erhalten kann. Auch geht Aragonit bei hohen Temperaturen immer in Kalkspat über. Aragonit kann man aus heißen Lösungen erhalten, aber auch bei niederen Temperaturen (sogar bei 10°), wenn man der Calciumkarbonatlösung Magnesiumsulfat zufügt. In einer solchen Lösung ist Aragonit die stabilere Form, wie *H. Leitmeier* gezeigt hat, und zwar ist das auch bei natürlichen Wässern der Fall. Erwähnt mag aber sein, daß der natürliche Aragonit sich auch bei gewöhnlicher Temperatur spontan in Kalkspat umwandelt.

Das Vorkommen von polymorphen Arten von verschiedener Stabilität ist also eine Schwierigkeit bei der Darstellung mancher Mineralien. Besonders ist dies der Fall, wenn eine der Kristallarten bei allen Temperaturen die stabilere ist. Hierher gehört das *Diamantproblem*. Kohlenstoff ist als Graphit bei niederen und hohen Temperaturen die stabile Form, und auch bei niederen Drücke. Dies lehren uns übereinstimmend Naturbeobachtung und Experiment. Man kann Graphit bei Temperaturen zwischen 400 und weit über 2000° erhalten. Unter jener Temperatur scheint die amorphe Art die stabilere zu sein, wenigstens bei normalom Druck.

Diamant ist, wie seine Seltenheit zeigt, nur in einem kleinen Druck- und Temperaturintervall stabil. Allerdings kann auch Diamant, wenn man ihn vor Verbrennen schützt und wenn nicht Katalysatoren gegenwärtig sind, weit über 2000° erhitzt werden, ohne daß er sich in Graphit umwandelt, wie meine Versuche zeigen. Eine Umwandlung in Graphit ist in der Natur nicht beobachtet, daher die Umwandlungsgeschwindigkeit eine minimalste ist. Katalysatoren, wie Tonerde, Silikat, scheinen sie zu beschleunigen. Wie ist also Diamant herstellbar? Die Antwort kann heute mit auch nur einer gewissen Wahrscheinlichkeit nicht gegeben werden. Eher kann man sagen, wie Diamant nicht herstellbar ist.

Die Versuche, Diamant darzustellen, sind un-

gemein zahlreiche. Bei hohen und höchsten Temperaturen, auch bei sehr hohen Drucken hat man erfolglose Versuche gemacht. Sehr oft ist angeblich Diamant erzeugt worden, aber fast stets sind es nur Karbide gewesen, welche in vielen Eigenschaften dem Diamant ähnlich sind. Nur zwei Methoden sind bisher als vielleicht erfolgreiche anzusehen. Erstens die bekannten Versuche von *Moissan*; aber wenn auch nicht gesagt werden kann, daß wirkliche Diamanten nicht erzeugt wurden, so ist ein Beweis, daß Diamant vorlag, auch nicht mit Sicherheit geführt worden. Die mit 5 mg ausgeführte Analyse ist keine entscheidende.

Was die von *Friedländer* und später von *v. Haßlinger* ausgeführten Versuche anbelangt, so wurde namentlich den Versuchsergebnissen des letzteren vielfach Anerkennung gezollt, und liegt auch kein besonderer Grund vor, sie anzuzweifeln, da sie den Methoden der Natur jedenfalls ähnlich sind. Denn *v. Haßlinger* löste Kohle in dem Kimberlit, in welchem sich in Südafrika Diamanten finden, auf und erhielt Körper, welche jedenfalls sehr ähnlich dem Diamanten waren. Namentlich war es interessant, daß durch Zusatz von Titansäure die Diamantbildung gefördert wird. Ich habe einige Versuche von *v. Haßlinger* wiederholt, ob aber die erhaltenen Produkte Diamanten sind oder nicht vielmehr Karbide, wage ich nicht zu entscheiden. In einer im Jahre 1917 erschienenen Arbeit hat *O. Ruff* die Diamantbildung nach dieser Methode nicht für möglich erklärt. Ohne neue Untersuchung der Produkte *v. Haßlingers* möchte ich die Frage nicht entscheiden, bezweifle aber doch, daß *O. Ruff* im Recht sei.

Zahlreiche Versuche bei verschiedenen Temperaturen hat übrigens in der genannten Arbeit *O. Ruff* beschrieben. Dabei wurde auch hoher Druck erhalten. Es soll sich bei Temperaturen über 1600° in mehreren Fällen bei Anwendung von Diamantkeimen Diamant gebildet haben. Die Versuchsreihe war eine sehr ausgedehnte und ergab nach *Ruff*, daß nur die Versuche *Moissans* auf Richtigkeit beruhten.

Auffallend ist jedoch sein Resultat, daß Diamant sich nur über 1600° gebildet hat. Dies steht in Widerspruch mit den Bedingungen in der Natur, denn diese hat Diamanten sicherlich nicht bei so hohen Temperaturen hervorgebracht. Daß eine große Abkühlungsgeschwindigkeit die Diamantbildung fördert, hat *O. Ruff* wieder nachgewiesen, was schon aus den *Moissanschen* Versuchen hervorging. Aber in der Natur dürfte diese nicht vorhanden gewesen sein, und so scheinen dort noch andere unbekannte Faktoren mitgewirkt zu haben.

Durch die Versuche von *O. Ruff* ist das Diamantproblem bedeutend gefördert worden, obgleich es auch noch heute nicht gelöst ist. Es ergibt sich bei allen Versuchen die Schwierigkeit, zu konstatieren, ob wirklich Diamant vorlag, und

dies ist, da meistens nur sehr geringe Mengen erhalten wurden, recht schwierig. Für wichtig in dieser Hinsicht halte ich die Bestimmung des Brechungsquotienten. Am geeignetsten halte ich die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, ich habe selbst seinerzeit derartige Versuche ausgeführt. Was aber wichtig wäre, ist die Gegenwart eines geeigneten Katalysators, der vielleicht gerade in der Natur vorhanden ist.

Dies führt uns auch zur Betrachtung der Entstehungsweise der Diamanten in der Natur, obgleich sich ja bei der Mineralsynthese auch oft zweckmäßiger andere Methoden empfehlen, als die der Natur. Dies beweist, um nur ein Beispiel anzuführen, die Rubinsynthese, wie sie jetzt in Fabriken ausgeführt wird (siehe unten) und welche von dem natürlichen Wege abweicht. Übrigens scheint auch die Natur, wie bei so vielen Mineralien, z. B. Quarz und Feldspat, auch beim Diamanten verschiedene Wege eingeschlagen zu haben. Das ursprüngliche Muttergestein ist nicht ganz sicher. In Afrika hat man Diamanten in einem Gestein gefunden, welches hauptsächlich ein Olivingestein ist; indessen ist es nicht ganz sicher, ob sich die Diamanten wirklich in demselben in situ gebildet haben, oder ob sie nicht aus einem anderen älteren Gestein in dieses hineingekommen sind. Im Schmelzfluß glaube ich nicht, daß sich Diamant dort aus Kohle, sondern eher aus Kohlenwasserstoffen oder Karbiden ausgeschieden. Das Zusammenvorkommen mit Granat (man beobachtet direktes Verwachsen) weist darauf, daß die Entstehungstemperatur nicht sehr hoch war, da Granat bei 1000—1100° sich, wie früher erwähnt, zersetzt.

Bei den brasilianischen Diamanten ist das Muttergestein unbekannt, aber das Zusammenvorkommen mit Turmalin, Titanoxyden (Anatas, Rutil), dann mit Yttriumphosphaten, Ytterspat, Monazit (also auch einem Thoriummineral), Eisenerzen, weist auf die sog. „pneumatolytische“ Entstehung, wie sie *R. Bunsen* benannt hat. Wir kämen also wieder auf die Entstehung durch Zersetzung von Gasen zurück.

Aus den Bedingungen in der Natur schließe ich, daß das günstige Temperaturgebiet nicht hoch liegt, vielleicht zwischen 700—1000°.

Man müßte geeignete Kohlenwassertoffe zersetzen, aber wahrscheinlich ist ein noch unbekannter Katalysator nötig. Der Graphit ist bei allen Temperaturen und Drucken stabil, der Diamant nur in einem kleinen, nicht sehr hoch gelegenen Temperaturgebiet. Aber es liegt ein ähnlicher Fall vor wie bei Kalkspat und Aragonit, wo sich Aragonit bei derselben Temperatur wie ersterer bildet, wenn in der Lösung sich Magnesiumsulfat befindet, welche chemisch keine Wirkung hat. Hier beeinflussen die sog. „Lösungsgenossen“ die Kristallart. Welcher Art aber dieser Lösungsgenosse bis Diamant sein müßte, entzieht sich verläufig unserer Kenntnis.

Ich möchte noch erwähnen, daß man auch an

tiefe Temperaturen gedacht hat, welche allerdings in der Natur ausgeschlossen sind. Ich habe selbst an Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter Druck gedacht, z. B. mit flüssiger Kohlensäure.

Nun will ich noch eine Art der Synthese besprechen: die Varietätensynthese. Dabei handelt es sich meistens darum, eine bestimmte Varietät eines Minerals, welche industrielle oder kommerzielle Bedeutung besitzt, mit allen ihren Einzelheiten darzustellen. Als Beispiele dienen der Rubin, Saphir oder andererseits auch die leuchtende Zinkblende. Diese Varietätensynthese weist naturgemäß größere Schwierigkeiten auf als die allgemeine Mineralsynthese. Denn so ist es beispielsweise leichter, Korund (kristallisierte Tonerde) darzustellen, als eine Varietät mit gewissen Eigenschaften, wie sie Rubin oder Saphir aufweisen, weil in diesem Falle die Nachahmung eine derartige sein muß, daß eine Unterscheidung nicht möglich ist.

Dies ist einerseits A. Verneuil, welcher die Arbeiten seines Lehrers A. Frémy fortsetzte, sowohl für Rubin als auch für Saphir nahezu gänzlich gelungen, während andererseits auch die deutsche Edelsteingesellschaft nach Angaben von Miethe solche Kunststeine anfertigt, deren Unterscheidung von den natürlichen mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. (Siehe darüber meinen Aufsatz im Jahrgang 1913 dieser Zeitschrift.)

Leichter geht die Sache bei künstlichen Saphiren, durch die Verfärbung mit Radiumstrahlen, da natürlicher Saphir gelb wird, künstlicher nach meinen Versuchen nur violett. Ferner hat A. Pochettino gefunden, daß das Kathodenlumineszenzlicht beim künstlichen Saphir dichroitisch ist, während der natürliche dies nicht zeigt. A. Verneuil färbt seine Saphire mit Titaneisen, welches zwar im natürlichen auch vorhanden ist, aber nur in Spuren, wie Analysen zeigen; denn natürlicher Saphir enthält nur Spuren von Titansäure.

Bezüglich der Varietätensynthese möchte ich noch ein Beispiel anführen: die leuchtende Zinkblende. Manche spanische Blenden zeigen mit ultravioletten Strahlen und mit Radiumstrahlen starke Lumineszenz; man hat auch künstlich solche Blende hergestellt, die Sidotblende. Reines Zinksulfid zeigt die Lumineszenz nicht, sondern nur solches, welches kleine Verunreinigungen enthält, namentlich Mangan, Kupfer und andere Stoffe, während wieder Eisenbeimengung schädlich wirkt. Aber nicht nur solche Beimengungen sind zum Leuchten nötig (dies ist ja bei anderen Stoffen, wie Schwefelcalcium, Schwefelstrontium, der Fall), sondern auch der Molekularzustand ist von höchster Bedeutung, da amorphes Zinksulfid nicht leuchtet, sondern nur solches, welches sich in einem gewissen Temperaturintervall (nicht zu hoch und nicht zu nieder) bildet. Es scheinen also auch gewisse Molekularstrukturen nötig.

Von industrieller Bedeutung ist die Varietätensynthese bei Graphit, bei welchem die „amorphe Varietät“ künstlich schon seit längerer Zeit bei sehr hoher Temperatur dargestellt wird. Den *Flinzgraphit* habe ich bei einer Temperatur von 1000° in einer inaktiven Gasatmosphäre dargestellt.

Noch eine Varietätensynthese, welche ich vor kurzem ausgeführt habe, will ich erwähnen: die des leuchtenden *Spodumens* oder *Kunzits*. Diese Varietät besitzt eine schöne rosa Farbe und leuchtet ungemein stark mit Radiumstrahlen. Die Zusammensetzung des Minerals wird durch die Formel $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ gegeben. Ich habe durch Zusammenschmelzen der Bestandteile ein Produkt erhalten, welches allerdings eine gewisse Abweichung von dem natürlichen zeigt, da die optischen Eigenschaften nicht ganz übereinstimmen; dagegen gelang es mir, Lumineszenz zu erhalten.

Ich will einige speziell von mir unternommene Versuche hier erwähnen. Bei der Methode aus Schmelzfluß kann man entweder die Bestandteile zusammenschmelzen oder durch eine chemische gegenseitige Reaktion die Verbindung erhalten. Hierbei muß man in einem Teil der Fälle Massenwirkung eintreten lassen. Auf dem erstgenannten Wege habe ich vor einigen Jahren die verschiedenen Kristallarten des Magnesiumsilikats dargestellt. Nach der zweiten Methode habe ich seinerseits die Glimmer dargestellt. Vor kurzem stellte ich das Berylliumorthosilikat *Phenakit* dar, aus Berylliumnitrat und Kieselsäure. Den *Leukophan*, ein Calciumberylliumsilikat, stellte ich aus Mischungen von CaCO_3 , BeCO_3 und SiO_2 dar.

Noch eine Synthese, welche ich in letzter Zeit durchführte, will ich anführen: es ist die des Zirkons. Die Formel ist $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, wobei man entweder annehmen kann, es läge ein Silikat vor oder auch eine Verbindung zweier Oxyde. Ich habe aber Zirkone dargestellt, bei welchen das Verhältnis der Kieselsäure zu Zirkondioxyd variierte. Ich habe nun durch Schmelzen der Mischungen ZrO_2 und SiO_2 in den Proportionen 1:2 und 3:2 ebenfalls Zirkone erhalten, wonach die Ansicht, daß es sich hier um feste Lösungen beider Dioxyde handle, bestätigt wird.

Im allgemeinen sind Synthesen auf *nassem* Wege schwieriger auszuführen als die auf trockenem; vor allem erfordern sie mehr Zeit, denn in den meisten Fällen genügen nicht zwei oder drei Tage, sondern man muß manchmal viele Wochen, zumindestens aber eine Reihe von Tagen den Versuch andauern lassen. J. Lemberg hat bei seinen Versuchen beispielsweise über 300 Stunden gebraucht. Ich habe Versuche über 6 Monate andauern lassen. Nur wo in Autoklaven und ähnlichen Apparaten gearbeitet wird, wobei man Temperaturen von etwa 500° anwenden kann, und naturgemäß ein sehr hoher Druck im Appa-