

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 173—180

Aufsatzteil

25. April 1916

Die Synthese des Obsidians und Bimssteins.

VON WALTHER HEMPEL.

(Eingeg. 10./3. 1916.)

Anlässlich einer Reise nach den Liparischen Inseln, die der Verfasser mit seinem Sohn und Herrn Rudolf Züncel unternahm, wurde der Plan gefaßt, die Synthese des Obsidians und Bimssteins im Laboratorium zu versuchen.

Der Obsidian hat die merkwürdige Eigenschaft, daß er beim Erhitzen bis zu seinem Erweichungspunkt große Massen von Wasserdampf und anderen Gasen entwickelt, so daß er in eine ganz poröse Masse übergeht. Man hat hieraus geschlossen, daß er bei seiner Entstehung Gelegenheit gehabt hat, Wasser unter Druck aufzunehmen, so daß dieses nach dem Erstarren nicht wieder entweichen konnte. Wurde die mit Wasser gesättigte Silicatschmelze noch flüssig plötzlicher Druckentlastung ausgesetzt, so entstanden dann die Bimssteine.

Ist diese Ansicht richtig, so müßte sich Obsidian im Laboratorium herstellen lassen, wenn man einen Ofen konstruierte, der gestattet, unter hohem Wasserdampfdruck Silicatschmelzen zu machen.

Nach vielfachen Versuchen ist es dem Verfasser gelungen, einen kleinen elektrischen Ofen herzustellen, der gestattet, Temperaturen bis zu etwa 1600° unter Drucken bis etwa 100 Atmosphären zu erreichen.

Fig. 1 gibt die Einrichtung desselben. Der Ofen ist in eine aus weichem Flußeisen hergestellte Autoklave *G* von 77 mm Durchmesser, 170 mm Höhe und 10 mm Wandstärke eingesetzt, die mit dem Deckel *D* und einer Übermutter fest verschlossen werden kann.

Die Abdichtung erfolgt mittels eines aus einem Stück hergestellten Kupferringes 1, der von der Firma Steeding & Meysel in Niedersiedlitz bei Dresden durch einen Walzprozeß in jeder Größe hergestellt werden kann. Vorausgesetzt, daß Übermutter und Dichtungsfläche ganz genau parallel abgedreht sind, erträgt eine solche Dichtung bis zu Temperaturen von 420°, mit Leichtigkeit selbst sehr große Drucke. Eine kleinere Autoklave hielt bei einer Temperatur von 420° bei einem Druck von 475 Atmosphären noch vollständig dicht.

Das Schraubengewinde der Übermutter hatte auf 30 mm Länge 15 Schraubengänge. Beim Zuschrauben wurde die Autoklave mittels einer passend ausgedrehten Klappe ringsum fest gefaßt und mit einem genau passenden, großen Schraubenschlüssel die Mutter scharf angezogen.

Die Kupferringe werden vor dem Gebrauch dadurch weich gemacht, daß man sie in dem reduzierenden Teil einer großen Gebläseflamme ausglüht und dann schnell in bereitgehaltenem Methylalkohol ablöscht.

Die Kupferringe werden in eine in Deckel und Autoklave eingedrehte Nute von viereckigem Querschnitt eingelegt.

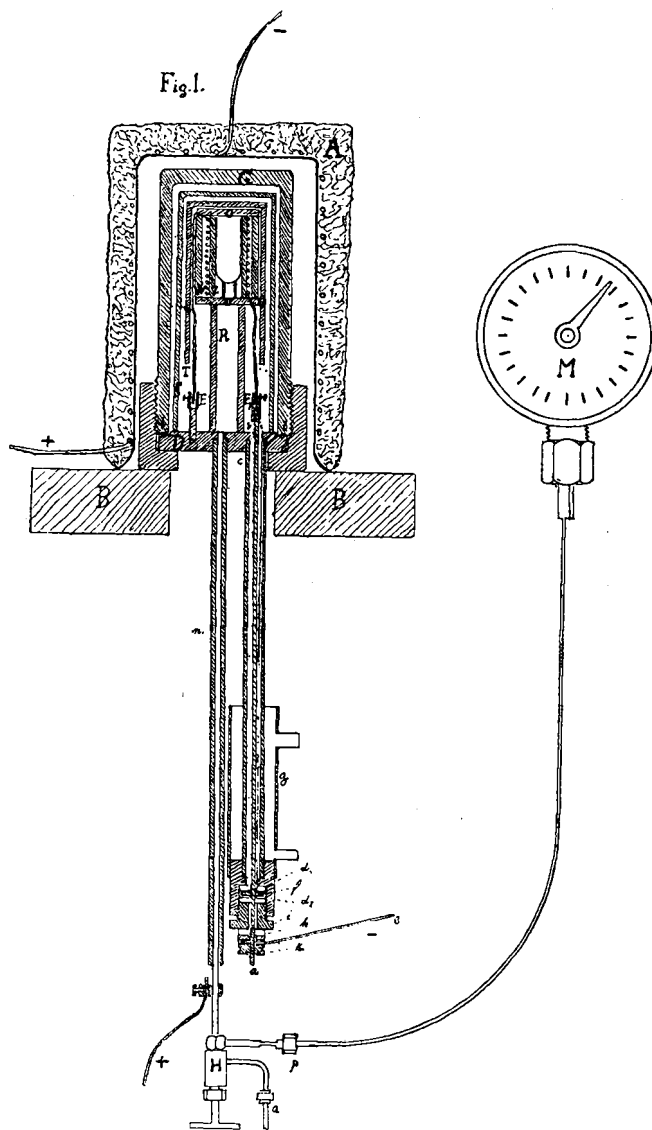
Als Schmelzofen dient ein kleiner, möglichst dünnwandiger Magnesiazyylinder *Z*, um den ein 1,2 mm breites, 0,1 mm dickes Iridiumband spiralförmig gewickelt ist. Die Enden des Iridiumbandes werden mit einer Ligatur aus 0,5 mm starkem Platindraht auf den Magnesiumzylinder gepreßt; der Platindraht wird doppelt genommen bis zur Polklemme *E* zur Einleitung des elektrischen Stromes weiter geführt.

Die Ableitung vom oberen Teile des Zylinders wird in dem Zwischenraum des Umhüllungszyinders *W* und der Tonzelle *Z* nach unten weitergeführt. Zur Ersparnis an Platin kann man die Teile der Leitung, die etwa 3 cm unter dem eigentlichen Glühofen liegen, aus millimeterstarkem Feinsilberdraht machen.

Über den Glühzylinder *Z* des Ofens ist ein weiterer etwas starkwandiger Magnesiazyylinder *W* gestellt; der Ofen ist oben und unten durch die Magnesia scheiben *O* geschlossen und wird durch ein kurzes Stück Porzellanröhre *R* getragen.

Um die Ausstrahlung des Magnesiaofens möglichst zu vermindern, sind über den Ofen zwei ineinander passende Tonzellen *S* und *T*, wie man sie für die elektrischen Batterien benutzt, gedeckt.

Die Stromzuführung erfolgt durch die Elektroden *E* und *E*₁. Die Elektrode *E*₁ ist isoliert in den Deckel *D* einge-



führt. Zu diesem Zweck steckt ein starker Kupferdraht *a* in einem Quarzrohr *b*, welches in das eiserne Rohr *c* eingesetzt ist. An dem unteren Ende des Rohres *c* befindet sich ein Messingkopf, dessen Verschraubung die Hartgummiplatten *d*₁, *d*₂ gegen die an dem Kupferstab hart angelötete Kupferplatte drückt. Zum Schutz des Hartgummis gegen Verbrennung ist der aus Messing hergestellte Kühler *g* angelötet. Eine dritte Hartgummiplatte *h* isoliert die Elektrode *a* von der Verschraubung *i*. Die Verschraubung *K* dient zum Einklemmen des Stromzuführungsdrahtes *e*. Das in den Deckel *B* hart eingelötete Eisenrohr *m* dient einerseits als Stromzuführung für die Elektrode *E*, andererseits trägt es das Ventil *H*, welches an ein längeres schwaches, starkwandiges

Kupferrohr gelötet ist, das durch die ganze Länge des Eisenrohres bis in das Innere der Autoklave geht. Das Ventil hat zwei Ansätze mit den Verschraubungen *P* und *Q*.

Das Innere der Autoklave *G* kann durch die Verschraubung *p* mittels einer ganz schwachen Kupferrohre mit dem Manometer *M* verbunden werden.

Die Verschraubung *Q* gestattet, daß man das Ventil nach Belieben mit anderen Apparaten verbinden kann.

Der Heizkörper *A* dient dazu, die gesamte Autoklave von außen so stark zu erhitzen, daß in derselben entwickelter Wasserdampf sich nicht kondensieren kann. Derselbe besteht aus einem gewöhnlichen Becherglas, auf welches ein Eisendraht in Spiralwindungen aufgewickelt ist. Der Eisendraht ist in Lehm gebettet und dieser mit starker Asbestpappe überkleidet. Zur Heizung diente städtischer Wechselstrom von 110 Volt Spannung.

Zur Heizung des elektrischen Ofens mit der Iridiumspirale wurde der Wechselstrom mittels eines Transformators auf 20 Volt Spannung reduziert. Passende Widerstände gestatteten, die Stromstärke beliebig zu variieren; eingeschaltete Amperemeter erlauben sowohl die Wirkung im Heizkörper *A* als im elektrischen Ofen zu beobachten.

Die äußere Heizung erforderte einen Strom von 110 Volt und etwa 4 Amp. Der primäre Strom für die Heizung des elektrischen Ofens brauchte bei 110 Volt Spannung im Maximum etwa 10 Ampere.

Eine besondere Schwierigkeit lag in der Auswahl des Materials für das Gefäß, in welchem die Schmelzen auszuführen waren.

Die Frage wurde schließlich in einfachster Weise dadurch gelöst, daß man als Gefäß ein quadratisches Stück dünnster Platinfolie von 85 mm Seitenlänge, 0,02 mm Dicke und 0,8 g Gewicht verwendete, welche man über einem Probierrohrchen von 10 mm Durchmesser zu einem kleinen Tiegel zusammenfaltete. Man erhielt so ein Schmelzgefäß, welches genau in den Magnesiazylinder *Z* paßt; die überstehenden Enden der Folie wurden mit einer Schere glatt abgeschnitten. Nach Beendigung eines Versuches läßt sich die Folie oft vollständig von der erhaltenen Schmelze abziehen. Zuweilen konnte man ein solches Stück Folie mehrere Male benutzen; gewöhnlich wurde für jeden Versuch ein Stück neue Folie genommen. Da das Platin seinen Wert behält, so sind die Unkosten, die das Platin bedingt, außerordentlich gering, da die Formkosten für die Folie nicht hoch sind.

Bei den Versuchen wurde das pulverförmige Schmelzgemisch, nachdem das Platingefäß in den elektrischen Magnesiaofen eingesetzt war, in denselben mittels eines kleinen Blechtrichters geschüttet, der Ofen auf den Deckel *D* gestellt, mit den Elektroden *E* und *E*₁ verbunden und hierauf die Tonzelle *T* und *S* übergestülpt. Es wurde dann der kupferne Dichtungsring *b* eingelegt und das Autoklavengefäß *G* aufgesetzt, die Übermutter aufgeschraubt und fest angezogen. Der Apparat wurde auf zwei Ziegelsteine *B* gestellt, die auf einem kleinen hölzernen Tischchen, welches in der Mitte durchbohrt war, lagen, und mit dem Heizkörper *A* überdeckt. Nach dem Anschrauben des Manometers *M* und dem Anschluß der elektrischen Leitungen war der Apparat zum Versuch fertig. Als Dichtung für die Verschraubungen *P* und *Q* dienten kleine Ringe aus Leder, für sehr hohe Drucke solche aus Blei. Hierauf wurde der Kühler *g* mit der Wasserleitung verbunden und der ganze Apparat mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe nach Anschluß an die Verschraubung *Q* luftleer gepumpt, dann das Ventil *H* verschlossen und nach Lösung der Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe bei *Q* ein Gefäß mit destilliertem Wasser untergestellt und durch Öffnen des Ventils etwa 30 ccm Wasser eingesaugt und das Ventil wieder fest verschlossen. Man brachte dann die Heizung in Gang, wobei man zunächst im Ofen nur wenig Wärme entwickelte und erst dann dort zu stärkerer Heizung überging, nachdem sich in der Autoklave durch Verdampfen von Wasser so viel Druck gebildet hatte, wie man für den Versuch zu verwenden beabsichtigte.

Rudolph Züncel hat die sämtlichen Versuche ausgeführt und deren Resultate in der Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden: „Einwirkung von Wasser

und Kohlensäure unter Druck auf schmelzflüssige und feste Silicate bei hohen Temperaturen,“ niedergelegt.

Ein tiefschwarzes Stück Obsidian von Lipari ergab als Mittelwert zweier Analysen:

Glühverlust.	1,26%
SiO ₂	73,97 „
Al ₂ O ₃	12,91 „
Fe ₂ O ₃	0,88 „
FeO	0,77 „
CaO	0,48 „
MgO	0,49 „
K ₂ O	5,01 „
Na ₂ O	3,81 „
Cl	0,31 „
	<hr/> 99,89%

Eine direkte Wasserbestimmung durch Glühen der Substanz im Porzellanschiffchen und Überleiten des dabei freiwerdenden Wassers über fein verteiltes Silber und Bleisuperoxyd ergab

0,67% Wasser.

Chlor konnte beim Kochen des Obsidians mit konzentrierter Schwefelsäure nur in Spuren entdeckt werden; nach dem Aufschluß mit Soda war es jedoch bestimmbar.

Ein Bimssteinsand von Canetto di Lipari ergab nach dem Trocknen bei 105°:

Glühverlust.	4,27%
SiO ₂	71,39 „
Al ₂ O ₃	12,17 „
Fe ₂ O ₃	1,42 „
FeO	0,58 „
CaO	0,46 „
K ₂ O	4,52 „
Na ₂ O	3,62 „
	<hr/> 99,93%

Entsprechend diesen Analysen wurden Mischungen von ganz reinem, fein gepulvertem Quarz, chemisch reiner Soda und Pottasche, gefälltem kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia mit den Hydroxyden von Eisen und Tonerde innigst gemischt und in den im vorhergehenden beschriebenen elektrischen Ofen unter Wasserdampfdruck eingeschmolzen. Man verwendete Eisenhydroxyd, da man annahm, daß Eisenoxydulverbindungen bei Temperaturen von 1200° und mehr doch durch den vorhandenen Wasserdampf in Oxydverbindungen übergeführt werden würden.

Merkwürdigerweise war es jedoch nicht möglich, homogene Gläser zu erschmelzen, die in ihrem Aussehen dem Obsidian entsprochen hätten.

Von dem Gedanken ausgehend, daß bei den Eisensilicaten die Verhältnisse genau wie bei den Carbonaten liegen könnten, von denen ja nur die Eisenoxydulsalze bekannt sind, während Eisenoxydcarbonate nicht existieren, entschloß man sich, die notwendigen Mengen Eisen in der Form von Spateisenstein zur Anwendung zu bringen.

Nach mannigfach abgeänderten Versuchen gelang es, durch Zusammenschmelzen von 6,602 g Feldspat¹⁾, 1,983 g Quarzpulver, 0,197 g Spateisen und 0,17 g Soda bei einem Wasserdampfdruck von 85 Atmosphären ein Glas zu erschmelzen, das in seinem Äußeren dem Obsidian völlig gleicht und einen Wassergehalt von 0,65% hat. In der Gebläseflamme erhitzt, zeigt es genau wie der natürliche Obsidian das Phänomen des starken Aufblähens.

Die Herstellung künstlicher Bimssteine erfolgte ganz unfreiwillig dadurch, daß bei einigen Versuchen die Leitung des Apparates nicht aushielt, sondern plötzlich abblies. Stellte man dann sofort die elektrische Heizung ab, so fand man nach dem Abkühlen und Öffnen des Schmelzofens die Silicate in der Form des Bimssteins.

Hiernach dürfte der Obsidian in der Natur dann entstehen, wenn passend zusammengesetzte Silicate im geschmolzenen Zustand mit Wasserdampf zusammenkommen und unter Druck zur Erstarrung gelangen. Kommen diese

¹⁾ Der Feldspat enthielt: 68,2% SiO₂, 19,1% Al₂O₃, 0,5% CaO, 0,2 MgO, 7,9 K₂O, 4,1 Na₂O.

Massen im glühenden Zustand, solange sie noch genügend zähflüssig sind, unter plötzlicher Druckentlastung zum Auswurf, so entsteht Bimsstein.

Die Versuche lehrten ferner, daß die Wasseraufnahme von Silicaten entsprechend dem höheren Druck zunimmt.

Das gleiche Verhalten zeigten Silicatschmelzen gegen Kohlensäure; bei einem Druck von 33,5 Atmosphären nahm die Obsidianschmelze 0,16% CO_2 auf, bei einem Druck von 72 Atmosphären hatte sie 0,33% CO_2 absorbiert.

Interessant ist die Tatsache, daß die Silicate mehr Wasserdampf als Kohlensäure zu absorbieren vermögen.

Die unter Kohlensäuredruck hergestellten Gläser verhielten sich genau so wie die natürlichen Obsidiane, sie blähten sich beim Erhitzen in der Gebläselampe wie diese auf.

Um darüber Aufschluß zu erlangen, ob beim Zusammenkommen von Kochsalz mit geschmolzenen Silicaten Chlor aufgenommen wird, so daß chlorhaltige Silicate entstehen, wurde ein Gemisch von

3,285 g	Na_2CO_3
3,235 „	K_2CO_3
0,34 „	MgCO_3
0,59 „	CaCO_3
1,35 „	Fe_2O_3
1,62 „	Al_2O_3
8,06 „	SiO_2

mit 10% NaCl eingeschmolzen.

Die Schmelze wurde mit Wasser und verdünnter Salpetersäure ausgelaugt und dann ein Teil mit Soda aufgeschlossen; es ergab sich ein Chlorgehalt entsprechend von 0,52% NaCl . Ein gleiches Gemisch mit 11,6 SiO_2 an Stelle von 8,06, was in seiner Zusammensetzung dem Obsidian gleicht, mit 10% NaCl ergab bei gleicher Behandlung einen Chlorgehalt, der 0,86% NaCl entsprechen würde.

Die verschiedene chemische Zusammensetzung der Silicate machte keinen Unterschied in bezug auf die Wasseraufnahme.

Am 12./10. 1913 frisch gefallene Asche des Vulkans Stromboli, die auf einem umgedreht ausgespannten Regenschirm aufgefangen wurde, zeigte folgende Zusammensetzung:

47,77%	SiO_2
9,6 „	Al_2O_3
12,4 „	Fe_2O_3
11,01 „	CaO
15,4 „	MgO
1,12 „	K_2O
1,21 „	Na_2O
0,13 „	MnO_2
0,9 „	TiO_2
0 „	H_2O
99,44%	

Sie bestand aus kleinen, glänzenden, schwarz und rötlich gefärbten Blättchen.

Ende März 1898 am Gipfel des Vesuvs vom Verfasser gesammelte Asche von etwas feineren Körnchen von hellem, weniger glänzendem Aussehen, als die Asche vom Stromboli, enthielt:

47,75%	SiO_2
15,85 „	Al_2O_3
8,45 „	Fe_2O_3
5,42 „	FeO
8,68 „	CaO
3,55 „	HgO
0,4 „	Mn_2O_3
6,27 „	K_2O
2,36 „	Na_2O
0,79 „	H_2O
0,28 „	Cl
99,80%	

An dieser Stelle nehme ich Gelegenheit, ferner noch die Analysen einiger Gesteine mitzuteilen, die während des Aufenthaltes auf Lipari von uns gesammelt wurden.

Fumarolenzersetzungsprodukte von Bagno secco di Lipari:

Graurötliches Gestein:

67,64%	SiO_2
18,02 „	Al_2O_3
3,42 „	CaO
0,11 „	MgO
4,27 „	K_2O
1,33 „	Na_2O
4,05 „	hygroskopisches Wasser
1,25 „	chemisch gebundenes Wasser
100,1%	

Kompakte, fast weiße Masse:

66,23%	SiO_2
21,37 „	Al_2O_3
0,69 „	CaO
— „	MgO
0,07 „	K_2O
0,48 „	Na_2O
0,92 „	hygroskopisches Wasser
9,35 „	chemisch gebundenes Wasser
99,35%	

Leicht zerbröckelndes, völlig weißes Material:

51,84%	SiO_2
18,55 „	Al_2O_3
0,27 „	CaO
0,15 „	MgO
1,43 „	K_2O
2,00 „	Na_2O
3,00 „	hygroskopisches Wasser
25,65 „	Glühverlust
99,89%	

Die Analysen zeigen, wie durch die Fumarolentätigkeit die Laven nach und nach in die Tone übergehen.

Zusammenfassung:

Obsidian läßt sich dadurch herstellen, daß man entsprechende Glassätze unter hohem Wasserdampfdruck einschmilzt. Bimsstein entsteht, wenn nach dem Einschmelzen plötzliche Druckentlastung und Abkühlung stattfinden.

Es existieren keine Eisenoxydsilicate. Das Eisenoxyd kann darum beim Bezeichnen der Silicate nicht als an Kieselsäure gebunden angesehen werden. Die Kieselsäure verhält sich dabei genau entsprechend der Kohlensäure.

Aus passend zusammengefalteter 0,02% iger starker Platinfolie lassen sich leicht ganz beliebig große leichte Platingefäße herstellen, die vollen Ersatz für die gebräuchlichen starkwandigen Tiegel und Schalen bieten, vorausgesetzt, daß man sie in passende Gefäße aus Porzellan, Quarzglas oder Magnesia dicht einsetzt. [A. 38.]

Stimmen des Auslandes über die eigene und die deutsche Industrie. Die Fabrikation der organischen Farbstoffe durch die französische Industrie.

Von M. WAHL,

Professor an der Universität Nancy, Direktor der Poirrier-Werke.

Öffentlicher Vortrag am 8. Mai 1915 in der Gesellschaft zur Förderung der einheimischen Industrie.

(Abgedruckt im Bulletin des Sciences Pharmacologiques, Bd. 22, Jahrg. 17, 334—351 [1915].)

(Eingeg. 6./3. 1916.)

„Man kann nicht leugnen, daß, wenn auch alle Industriezweige durch den Krieg behindert werden, so doch die Färberei und Druckerei ganz besonders betroffen sind. Der Grund dafür ist ganz einfach der: die Hauptmenge der für diese Industrie erforderlichen Farbstoffe stammt aus Deutschland. In dieser Lage befindet sich nicht allein