Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 27 (1947)

Heft: 1

Artikel: Versuche zur Synthese von Serpentin-Mineralien

Autor: Epprecht, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-22400

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 25.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Schweizerische
Mineralogische und Petrographische
Gesellschaft

RCHIV

Versuche zur Synthese von Serpentin-Mineralien

Von *W. Epprecht* (Zürich)

1. Einleitung

In der Natur wird Serpentin ($2\,SiO_2 \cdot 3\,MgO \cdot 2\,H_2O$) entweder direkt aus hydrothermalen Lösungen ausgeschieden oder er entsteht durch nachträgliche Hydratisierung von Olivin (Mg_2SiO_4) oder Pyroxen (z. B. $MgSiO_3$). Dichter, gesteinsbildender Serpentin enthält meistens die beiden Serpentinmineralien Antigorit und Chrysotil nebeneinander, wogegen Aderausfüllungen und Klüfte fast immer nur aus einem der beiden Mineralien, entweder aus blätterigem Antigorit oder aus faserigem Chrysotil, bestehen. Es ist nicht abgeklärt, unter welchen Bedingungen Antigorit, unter welchen dagegen Chrysotil entsteht. Synthetische Versuche zur Herstellung der beiden Serpentinmineralien haben bis heute nur kryptokristalline, gelartige Produkte ergeben; makroskopische oder mikroskopisch leicht erkennbare Einzelkristalle sind bisher auf künstlichem Wege nicht erzeugt worden.

a) Die Herstellung von Serpentin aus festen Silikaten, besonders aus Olivin und Enstatit

Sie wurde erstmals von F. G. Wells (11) 1929 versucht, indem er bei Temperaturen zwischen 100 und 600 ° C und Drucken von 1—310 Atm. Olivin mit den verschiedensten Salzlösungen behandelte, ohne je Serpentin zu erhalten (es löste sich jeweils lediglich ein geringer Teil des Olivins auf). W. Jander und J. Wuhrer (4) fanden 1938, dass bei 325—350 ° und 120—160 Atm. reines Wasser Olivin nicht angreift, doch bildete sich unter gleichen Bedingungen in $NaHCO_3$-Lösungen etwas Serpentin. In sauren Medien geht diese Hydratisierung schneller vor sich als in basischen, und findet schon bei Siedetemperatur statt. Es entsteht dabei Serpentin, Talk oder ein Gemisch dieser beiden Mineralien, je nach dem die angewendete Säurekonzentration ein Herauslösen von nur 2 MgO (bei der Serpentinbildung) oder von bis 5 MgO (im Falle der Bildung von reinem Talk $= 4\,SiO_2 \cdot 3\,MgO \cdot H_2O$) aus $4\,Mg_2SiO_4$ bewirkt. Wahrscheinlich bildet sich Serpentin aus Olivin auf dem Umweg über eine amorphe Phase, Talk stets auf dem Umweg über Serpentin. Jander und Wuhrer fanden ferner, dass Enstatit ($MgSiO_3$) schon durch reines Wasser bei 350 ° und 163 Atm. nach 1000 Stunden völlig in Serpentin + Talk übergeführt wird. Offenbar erleichtert die Kettenstruktur des Enstatites die Bildung von Serpentin und Talk, während beim Olivin mit seinem andersartigen strukturellen Aufbau der Übergang in Serpentin oder Talk eher erschwert ist.

b) Die Synthese von Serpentin-Mineralien aus Oxyden und Salzen

Diese Herstellungsart ist schon mehrfach versucht worden: So erhielten M. IPATIEFF und B. MOURMETZEFF (6) ein fettig anzufühlendes, faseriges Produkt durch Fällung aus einer Alkalisilikatlösung vermittels Magnesium-Salzen und nachträglicher Behandlung unter hydrothermalen Bedingungen bei 300° C und 250 Atm. H_2 im Autoklaven. Das Produkt ist jedoch nicht hinreichend genau beschrieben, als dass man sicher auf Chrysotil schliessen könnte, und es scheint eher, dass es sich um eine Art Hornblende gehandelt hat (Amiant).

C. J. VAN NIEUWENBURG und H. B. BLUMENDAL (7) stellten in einem Stahlautoklaven zwei Kupfertiegelchen übereinander, wobei der untere Ferrosilizium (in einem zweiten Versuch amorphes SiO_2) enthielt, der obere MgO. Nach einer zweitägigen Reaktion bei 365—380° und 200—250 Atm. entstand in beiden Fällen im oberen Tiegel neben Klinoenstatit (?) ein Serpentin-artiges Produkt („Antigorit"?) mit einem Brechungsindex von 1.56 und kugeliger bis blätteriger Form. Ähnliche Versuche stellten W. JANDER und J. WUHRER (4) an, indem bei 325° und 120 Atm. aus MgO, SiO_2 und Wasser Talk und Serpentin hergestellt wurden, was nach 85 Stunden teilweise, nach 300 Stunden vollständig gelang. Beim molekularen Verhältnis $MgO : SiO_2 = 3 : 2$ entstand reiner Serpentin, bei einem solchen von 3:4 jedoch reiner Talk. Nach 300 Stunden Reaktionszeit waren jeweils scharfe Röntgeninterferenzen an den Produkten erzeugbar, bei kurzen Reaktionszeiten jedoch nur verwaschene Linien, die auf anfängliche Gitterstörungen und sehr kleine Kristallabmessungen schliessen lassen.

Die Synthese von Serpentin aus MgO + SiO_2 + viel H_2O gelang W. JANDER und R. FETT (1939, (5)) auch bei 300°, jedoch nur bei sehr langen Reaktionszeiten. Ebenso bildete sich zwischen 360° und 500° C bei einem Mischungsverhältnis $MgO : SiO_2 = 3 : 2$ und grossem Wasserüberschuss Serpentin; hingegen entstand bei Anwesenheit von nur wenig Wasser entweder Orthosilikat + Serpentin oder nur Orthosilikat, wobei jedoch die Bildung von Serpentin stets ohne Orthosilikat-Zwischenstufe vor sich ging. Das Optimum der Serpentinbildung liegt durchwegs bei einem molekularen Mischungsverhältnis $MgO : SiO_2 = 3 : 2$. Im System SiO_2-MgO-aq. hängt die Mineralbildung folgendermassen vom Mischungsverhältnis $MgO : SiO_2$ ab:

Tabelle 1

$MgO : SiO_2$ (molekular)	Bildung von:
$> 3 : 2$	Serpentin + restliches MgO
$3 : 2$	Serpentin
$3 : 2$ bis $3 : 4$	Serpentin + Talk
$3 : 4$	Talk
$< 3 : 4$	Talk + restliches SiO_2

Ähnlich wie IPATIEFF (6) erhielten auch H. STRESE und U. HOFMANN (10) durch Reaktion von Alkalisilikatlösungen mit Magnesiumsalz-Lösungen ($MgCl_2$) Fällungen von Magnesiumsilikaten, indessen bereits beim blossen Zusammenkochen bei 100° und Atmosphärendruck gegenüber den früheren Herstellungsweisen im Autoklaven. So ergab sich beim Zusammenkochen von $MgCl_2$-Lö-

sung, Kieselsäurehydrat und wenig KOH ein Gel, das die Röntgeninterferenzen von „Antigorit" lieferte. Dazu ist allerdings zu bemerken, dass die von STRESE und HOFMANN angegebenen d (Å)-Werte der Röntgenaufnahmen ebensogut auf Chrysotil stimmen wie auf Antigorit, so dass auf Grund der von ihnen aufgenommenen Röntgendiagramme nicht entschieden werden kann, um welches der beiden Serpentinmineralien es sich tatsächlich gehandelt hat. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, unter solchen Umständen zwischen den beiden Kristallarten Chrysotil und Antigorit zu unterscheiden, spricht man unseres Erachtens in diesem Falle besser von einem „Serpentin-Gel". Diese Serpentin-Gele lassen auf Grund der fehlenden (hkl)- und (001)-Interferenzen vermuten, dass sie eine zweidimensional-regelmässige Kreuzgitter-Struktur besitzen. Sehr schwache Linien lassen z. T. auf eine Parallellagerung von einigen wenigen Einzelschichten schliessen. Als Elementar-Einheiten wurden von STRESE und HOFMANN (10) folgende Werte berechnet:

$(a_0 = 15\ \text{Å})$ $\quad b_0 = 9{,}2\ \text{Å}$ $\quad c_0 = 5{,}3\ \text{Å}$

Demgegenüber lauten die entsprechenden Werte für

Chrysotil: $a_0 = 14{,}66\ \text{Å}$ $\quad b_0 = 9{,}24\ \text{Å}$ $\quad c_0 = 5{,}3\ \text{Å}$

und für

Antigorit z. B.: $c_0 = 14{,}35\ \text{Å}$ $\quad b_0 = 9{,}25\ \text{Å}$ $\quad a_0 = 5{,}3\ \text{Å}$

Die hydrothermale Behandlung der bei Kochtemperatur erhaltenen Serpentin-Gele bewirkt eine Verschärfung der Röntgeninterferenzen und eine Erhöhung des Brechungsindexes auf 1.538 gegenüber 1.465 vor der Behandlung. Beides lässt vermuten, dass bei diesem Prozess eine gewisse Parallellagerung der vorher unregelmässig gelagerten Einzelschichten einsetzt. Kochdauer, Konzentration der Lösungen und p_H-Wert haben auf die Bildung der Serpentingele keinen grossen Einfluss, doch kann durch sehr langes Kochen eine Verschärfung der Röntgeninterferenzen hervorgerufen werden.

Da die Röntgeninterferenzen der erhaltenen Produkte ebensogut auf Chrysotil wie auf Antigorit stimmen, fragt es sich, ob gewisse Anhaltspunkte vorhanden sind, welche für die eine oder andere Kristallart sprechen. Der Brechungsindex der hydrothermalen Produkte deutet eher auf Chrysotil, da er genau mit jenem von reinem Mg-Chrysotil übereinstimmt, jedoch beträchtlich unter demjenigen von Antigorit liegt (nach SELFRIDGE (9) ist bei den niedrigstbrechenden Antigoriten n ca. 1.558). Ferner beobachtete W. NOLL (8) mit dem Elektronenmikroskop, dass diese Serpentin-Gele aus feinen Fäserchen bestehen, die ca. 1 μ lang und 15—30 mμ dick sind und somit in der a- und b-Achsenrichtung nur etwa 10—20 Elementarzellen enthalten. Die elektronenmikroskopisch untersuchten Fäserchen lieferten nach NOLL ein dem Chrysotil entsprechendes Pulver-Röntgendiagramm. Etwas andere Verhältnisse lagen vor, wenn bei der hydrothermalen Behandlung etwas KOH im System zugegen war, indem dann unter dem Elektronenmikroskop im Produkt feine Blättchen zu erkennen waren, die als Antigorit angesprochen werden könnten. NOLL bemerkt jedoch ausdrücklich, dass auch dieses Produkt die Chrysotil-Interferenzen geliefert habe. Die Frage nach den individuellen Bildungsbedingungen der beiden Kristallarten können deshalb noch nicht als restlos abgeklärt gelten.

2. Versuche zur Synthese von Serpentin aus $MgO + SiO_2 + H_2O$

Ausgehend von den oben erwähnten Arbeiten unternahmen wir weitere Versuche zur Frage der speziellen Bildungsbedingungen von Serpentin aus den Oxyden, wobei wir uns vor allem auf die Angabe von JANDER und WUHRER (4) stützten, wonach SiO_2-Gallerte leichter reagiert als geglühtes SiO_2. Neben einer Reihe von Versuchen mit Quarzstaub verwendeten wir deshalb ein SiO_2-Gel, welches durch langes Elektrodialysieren völlig alkalifrei gemacht worden war, und als körniges, weisses Material vorlag, das 66,8 Gew.% H_2O enthielt. Dieses Kieselsäuregel wurde uns in verdankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. H. PALLMANN (Institut für Agrikulturchemie der E. T. H.) zur Verfügung gestellt.

Die meisten Versuche wurden in kleinen, innen versilberten Stahlautoklaven durchgeführt, deren Fassungsvermögen 16,5 cm^3 beträgt. Sie liessen Arbeitsdrucke von bis 300 Atm. bei Temperaturen bis zu 420 ^{0}C zu; bei 500 ^{0} durfte jedoch nur noch mit geringen Drucken gearbeitet werden. Der gewünschte Druck bei einer bestimmten Temperatur wurde durch einen entsprechenden Wasser-Füllungsgrad erreicht. Der Luftrest im Autoklaven wurde jeweils durch Stickstoff (in einigen Versuchen auch durch CO_2) verdrängt, wodurch die Zerstörung des Elektrolyt-Silber-Belages verhindert werden konnte. Die Autoklaven wurden in einem elektrischen Ofen langsam aufgeheizt und zur Schonung derselben auch im Ofen langsam abgekühlt. Es zeigte sich in Vorversuchen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat.

Nach erfolgter Reaktion und Abkühlung wurden die Produkte jeweils von der Mutterlauge abgetrennt und auf dem Wasserbad getrocknet. Hierauf erfolgte die mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der stets als weisse Pulver vorliegenden Magnesium-Hydro-Silikate. Auf Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten einer Auswahl unserer Versuche zusammengestellt, und zwar geordnet nach der Reaktionstemperatur. Dabei handelt es sich ausnahmslos um Versuche, bei denen von MgO, SiO_2-Gel und Wasser ausgegangen wurde. Die Tabelle zeigt, dass schon durch blosses Zusammenkochen von MgO und SiO_2-Gel in Wasser ein Serpentin-Gel entsteht, und zwar schon bei relativ kurzen Reaktionszeiten. Da auch bei den höchsten verwendeten Temperaturen (bei 500 ^{0}) noch Serpentin entstand und die Serpentinbildung zudem weitgehend Druck-unabhängig ist,

Tabelle 2

Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsergebnisse

Serpentinsynthesen aus den Oxyden

No.	MgO gr	SiO_2-Gel, gr mit 66,8 Gew.% H_2O	freies H_2O gr	SiO_2 : MgO (molekular)	Versuchsdauer in Stunden	Temp. °C	Druck Atm.	Produkt Δ = Doppelbrechung R = Röntgen-Pulveraufnahme
K.15	0,20	0,60	100	3 : 2	154 Kochen unter Rückfluß-Kühlung	100°	1	a. körnig, Δ klein n = 1,537, R. breite Serpentinlinien b. körnig-häutchenfg. isotrop, n = 1,48. R. zentrale Streustrahlung (amorph)
A.24	0,20	0,60	16	3 : 2	220	150°	5	Gelförmig, kugelig bis häutchenförmig. n = 1,48, Δ z. T. deutlich aber sehr klein. R. schwache Serpentinlinien
A.25	0,20	0,60	1	3 : 2	220	150°	1	wie A.24
A.22	0,20	0,60	16	3 : 2	90	200°	15	a. Serpentinkörner n = 1,535, Δ klein. b. nadelig-körniges Produkt, n ca. 1,65 Δ mittel
A.23	0,20	0,60	1	3 : 2	90	200°	122	wie A,22, jedoch Serpentin überwiegend
A.5	0,40	1,81	16	1 : 1	28	300°	84	Serpentinkörner n = 1,53, Δ sehr klein R. Chrysotilinterfer.
A.7	0,20	1,81	16	1 : 1	70	350°	160	Serpentinkörner n = 1,540, Δ klein R. Chrysotilinterfer.
A.13	0,20	0,90	16	1 : 1	12	360°	180	Serpentinkörner n = 1,54, Δ sehr klein bis isotrop
A.14	0,20	0,90	1	1 : 1	12	360°	11	Serpentinkörner n = 1,537, isotrop bis schwache Δ
A.9	0,20	0,90	16	1 : 1	48	380°	250	Serpentinkörner n = 1,54, Δ sehr klein R. Chrysotilinterfer.

No.	MgO gr	SiO_2-Gel, gr mit 66,8 Gew.% H_2O	freies H_2O gr	SiO_2 : MgO (molekular)	Versuchsdauer in Stunden	Temp. °C	Druck Atm.	Produkt Δ = Doppelbrechung R = Röntgen-Pulveraufnahme
A.15	0,20	0,60	1	3 : 2	48	380°	120	Serpentinkörner n = 1,54, Δ sehr klein
A.19	0,20	0,60	1	3 : 2	50	500°	ca. 190	Serpentin, n = 1,54, Δ klein bis isotrop, daneben hochlichtbrechende Nädelchen R. Chrysotilinterfer. + ?-Linien
A.20	0,20	0,60	—	3 : 2	50	500°	ca. 30	MgO-Rest und SiO_2-Rest neben Serpentin, n = 1,54
A.21	0,20	0,60	0,5	3 : 2	94	500°	ca. 100	Serpentinkügelchen, n = 1,54 und hoch lichtbrechende Nädelchen von ?
A.11	0,20 + 0,1 gr Chrysotilfasern	0,90	16	1 : 1	54	360°	180	wie A.13, am Chrysotil keine Veränderung oder Wachstum feststellbar
A.12	0,20 + 0,2 gr Chrysotil als kompaktes Asbeststück	0,90	16	1 : 1	54	360°	180	Der vorher grünliche Asbest ist hellgelblich geworden (Fe herausgelöst), Fe in Serpentinprodukt eingegangen (n = 1,57), Δ sehr klein. Asbest sonst unverändert
A.17	0,20 + 0,05 gr Chrysotil-Pulver	0,60	1	3 : 2	68	380°	120	Wie A.15. Das Chrysotilpulver ist unverändert, kein Einfluß auf die Serpentinbildung aus den Oxyden
A.18	0,20 + ca. 0.05 gr Chrysotil-Pulver	0,60	16	3 : 2	68	380°	ca. 250	wie A.9. Chrysotil unverändert und ohne Einfluß auf das Reaktionsprodukt

kommt dem Serpentin-Gel ein sehr grosser Bildungsbereich zu. Die weitgehende Unabhängigkeit vom H_2O-Dampfdruck zeigen die Versuche A. 10 und A. 11, A. 13 und A. 14 sowie A. 22 und A. 23. Die Vermutung von W. JANDER und R. FETT (5), wonach mit steigender Tem-

peratur auch der Grenzdruck steige, unterhalb welchem keine Serpentinbildung mehr möglich sei, findet somit durch unsere Versuche keine Bestätigung. Bei allen von uns eingehaltenen Temperaturen zwischen 100 und 500 °C war bei niedrigem H_2O-Dampfdruck Serpentingelbildung in der gleichen Reaktionszeit wie bei hohem Dampfdruck möglich. In allen Versuchen wurde das stöchiometrische Verhältnis zwischen MgO und SiO_2 entweder 3:2 gewählt (entsprechend der genauen Serpentinzusammensetzung) oder dann 1:1, ein Verhältnis, bei welchem sich neben Serpentin auch Talk bilden könnte (vergl. S. 13). Es konnte jedoch mikroskopisch nie Talk festgestellt werden, nur in einigen Röntgendiagrammen zeigte sich eine sehr schwache Linie, welche möglicherweise der stärksten Talklinie entsprechen könnte.

Unter dem Mikroskop zeigen die Serpentin-Gele folgende Eigenschaften: die Lichtbrechung liegt stets zwischen 1.537 und 1.540, nur bei A. 12 beträgt sie 1.57, was durch den dortigen Fe-Gehalt bedingt sein mag. Meistens ist eine geringe Doppelbrechung vorhanden, zuweilen sind die Gele auch isotrop. Es handelt sich um kleine Kügelchen oder unregelmässige Körnchen und Flitterchen, deren Aufbau z. T. wirr-faserig bis schuppig erscheint, z. T. gleichmäßig-dicht oder sogar undulös-sphärolitisch gestaltet ist. Dabei gleichen die Körnchen strukturell oft auffallend den Serpentinkörnchen, welche in serpentinisierten Olivin-Gesteinen vorkommen. Neben diesem Serpentin ist bei K. 15 (Bildungstemperatur 100 °) und A. 24 (150 °) eine weitere Phase vorhanden, welche den Brechungsexponent 1.48 aufweist, aber ebenfalls die Röntgeninterferenzen von Serpentin liefert. Diese Phase, ein häutchenartiges, weisses Produkt mit geringer bis fehlender Doppelbrechung scheint ein wasserreicheres Serpentin-Gel zu sein. Ferner fanden sich in einigen Versuchen feinstengelige bis nadelige Kriställchen, welche die dann gleichzeitig wahrnehmbaren, wenigen zusätzlichen Röntgeninterferenzen verursachen dürften. Es gelang jedoch nicht, gestützt hierauf die fragliche Kristallart zu identifizieren.

Die Röntgendiagramme (Pulveraufnahmen) der verschiedenen Präparate zeigen die in Tabelle 3 zusammengestellten Interferenzen, wobei überdies alle in Tabelle 3 nicht angeführten Produkte sehr ähnliche Pulverdiagramme wie A. 5 aufwiesen. Allgemein fällt auf, dass die Interferenzen unter kleinen Beugungswinkeln bei den synthetischen Serpentin-Gelen durchwegs nur mit sehr geringer Intensität erscheinen, oder sogar völlig in der unter kleinen Beugungswinkeln besonders hervortretenden Allgemeinschwärzung

Tabelle 3

Pulveraufnahmen von Serpentinmineralien und synthetischen Serpentin-Gelen

Cu-K-Strahlung, Kameraradius 28.6 mm, Belichtungszeiten 3 Stdn.

(hkl)	*Antigorit* Val Antigorio		*Chrysotil* Rhodesien		*K.15* 100°		*A.24* 150°		*A.5* 300°		*A.19* 500°	
	J	d	J	d	J	d	J	d	J	d	J	d
	ms	7,35	st	7,36								
(200)	ms	7,12	m/b	7,15								
	ms	4,89										
	m	4,76										
(040)			s/b	4,56							ms/b	4,54**
	s	4,14	s/b	4,14			mst	4,10	m	4,08	s/b	4,14
	s	3,62					ms/b	3,69	s	3,73		
(400)	mst	3,580	m/b	3,637								
									s	3,12*	m/s	3,13*
	s	2,892										
	m	2,864					s	2,78			s/b	2,74
	ms	2,573	m/b	2,571								
(202)	mst	2,540	s/b	2,477	st/sb	2,54	ms/b	2,56	m/sb	2,53	mst	2,47
	m	2,446									mst	2,422
	s	2,391										
	s/b	2,275									s	2,242*
	m/b	2,015	ms/b	2,089			s	1,971				
	ss/b	1,898										
	ss/b	1,839										
	ss/b	1,750										
	ss/b	1,708					s/b	1,708			m	1,729
	ss/b	1,670			m/b	1,682			s/sb	1,693	ss	1,676
	s/b	1,578										
(0.12.0)	m	1,540	m/b	1,525	st/sb	1,514	m/b	1,526	st/b	1,514	st	1,514
	s	1,504	ss/b	1,497							ss	1,488
	ss	1,440										
	ms/b	1,410										
(204)	ss	1,325	ss/b	1,303	m/b	1,302	s/b	1,311	s/b	1,311	s	1,311
	ss	1,299			ss	1,248						
	ss	1,005	ss/b	1,039								
			ms/b	0,985	s/b	0,986			ss	0,935	ss	0,991
	ss	0,897	s/b	0,881					ss	0,881	ss	0,880
	ss	0,778	ss/b	0,768								

d Netzebenenabstände in Å J Interferenz-Intensitäten, wobei bedeuten:

st stark
mst mittelstark
m mittel
s schwach
ss sehr schwach

b breit
sb sehr breit
* Interferenzen von beigemengter Kristallart (3.1 = stärkste Talklinie)
** Interferenzen von SiO_2-Gel.

der Filme verschwinden, während sie bei natürlichen Serpentinmineralien gerade zu den stärksten Interferenzen gehören. Ferner sind die meisten Interferenzen der Kunstprodukte breit und zudem unter grossen Beugungswinkeln von nur sehr geringer Intensität, was zur Annahme berechtigt, dass die Kristalle der synthetischen Produkte

Tabelle 4

Elektronenbeugungsinterferenzen an Serpentinmineralien und synthetischen Serpentin-Gelen

Abstand Film-Präparat = 1386 mm, λ = 0,052 Å

(hkl)	*Antigorit* val Antigorio	*Chrysotil* Rhodesien	*K.15* 100°	*A.5* 300°	*A.12* 360°
	J d	J d	J d	J d	J d
(040)	m 4,5	s 4,5	sb/st 4,5	b/m 4,5	m 4,5
(400)		s 3,6			
		s 2,6			
(202)	b/m 2,5	b/st 2,4	b/s 2,5	b/st 2,5	b/st 2,5
	s 2,4				
	ss 2,3				
(402)	sss 1,98	ss 2,07			
	s 1,71	b/s 1,72			
(80$\bar{2}$) (0.12.0)	st 1,52	b/m 1,53	b/s 1,54	b/s 1,52	m 1,53
	sm 1,49				
(204)	b/s 1,33	b/m 1,32		b/ss 1,31	s 1,32
	b/s 0,982	ss 0,995			sss 0,976
	b/s 0,875	ss 0,881			sss 0,881
	b/ss 0,758				
	b/ss 0,724				

Abkürzungen wie in Tabelle 3

mit starken Gitterstörungen behaftet sind. Das bei 100° erhaltene Produkt K. 15 weist daneben so stark verbreiterte Röntgeninterferenz-Ringe auf, dass auf eine Primärteilchengrösse im Bereich von ca. 10^{-6} bis 10^{-7} cm geschlossen werden muss. Bei den übrigen hydrothermal gebildeten Serpentin-Gelen spricht die Linienbreite etwa für eine Grösse der Einzelkristalle im Gebiet von 10^{-5} bis 10^{-6} cm. Dies stimmt mit den Beobachtungen von NOLL (8) überein, der mit dem Elektronenmikroskop an synthetischen Serpentinmineral-Kriställchen ähnliche Dimensionen feststellte. Zur genaueren Abklärung der Korngrösse-Verhältnisse wurden auch Elektronen-Interferenz-Versuche herbeigezogen. Die Tabelle 4 enthält die hiebei gefundenen wichtigsten Daten.

Die Tabelle 4 zeigt, dass ein bei 300° hergestelltes Serpentin-Gel (A. 5) gegenüber natürlichem Antigorit und Chrysotil verbreiterte Elektroneninterferenzen aufweist, was darauf hindeutet, dass die Grösse der Primärteilchen bei diesem Präparat kaum mehr als 20 Å beträgt, der Einzelkristall demzufolge im Mittel nur einige wenige Elementarzellen umfassen kann. Es ist indessen zu berücksichtigen, dass die meisten Linien von natürlichem Chrysotil eben-

falls verbreitert sind, hier wohl die Folge von Störungen des regelmässigen Gitteraufbaus, wie dies in diesem Falle ja auch die Röntgeninterferenzen belegen. Gerade die bei den synthetischen Serpentin-Gelen fast allein auftretenden (h0l)-Interferenzen sind auch bei Chrysotil verbreitert, was nach ARUJA (1) und GUINIER (3) durch Unregelmässigkeiten in der Grösse von b_0 des Chrysotiles begründet ist. Bei natürlichem Antigorit treten diese Unregelmässigkeiten nicht auf. Bei den synthetischen Serpentin-Gelen sind die schwachen Interferenzlinien von Chrysotil (resp. Antigorit) nicht sichtbar, was zusammen mit der Tatsache, dass die (040)-Interferenz bei den bei niedriger Temperatur hergestellten Gelen stark verbreitert ist, auf sehr geringe Grösse und gestörten Bau der Primärteilchen deutet. Der bei 360° hergestellte Serpentin A. 12 weist fast alle Chrysotil-Elektroneninterferenzen auf, was ebenso wie die Röntgenaufnahmen darauf hinweist, dass mit steigender Bildungstemperatur die Korngrösse und Gitterqualität zunehmen.

Sowohl die Röntgen- wie die Elektroneninterferenzen zeigen eindeutig, dass es sich bei den synthetischen Produkten um Serpentin handelt, während die chemische Analyse dies nicht sicher zu entscheiden gestattet, da diese bei einem Gemisch verschiedener Kristallarten mit demselben oder ähnlich liegendem Pauschalchemismus ein gleiches Ergebnis liefern würde.

Das starke Vorherrschen der (h0l)- und (0k0)-Interferenzen bezw. das Fehlen von sicher indizierbaren (hkl)-Linien zeigt, dass offenbar die von STRESE und HOFMANN (10) vermutete Kreuzgitterstruktur bei Gelen niedriger Bildungstemperatur weitgehend verwirklicht ist. Die Zunahme der Linienzahl und Verschärfung der Einzelinterferenzen beweisen, dass bei höheren Bildungstemperaturen ein Regelungsprozess stattfindet, der die anfänglich regellos vorhandenen Einzelschichten zu grösseren, nun eigentlich dreidimensionalen Gittern zusammenfügt. Im allgemeinen kommen die Interferenzen der Gele denjenigen des Chrysotils näher als den Antigorit-Linien, was allerdings nur bei den Röntgeninterferenzen augenfällig wird. Die Breite der Einzelinterferenzen und die Schwankungen der Linienlage von Präparat zu Präparat lassen keine genaue Angabe der Elementarabmessungen zu, doch liegen die Gitterkonstanten denjenigen der natürlichen Serpentinmineralien durchwegs sehr nahe und betragen ungefähr: a_0 ca. 7,3 Å (resp. 14,6 Å); b_0 um 9,2 Å; c_0 um 5,3 Å.

In einer Reihe von Experimenten wurde versucht, die Korngrösse der erhaltenen Produkte vermittels T e m p e r n im elektrischen Ofen zu erhöhen und gleichzeitig eine Verbesserung der Gitterordnung

zu erreichen. Bis zu 100 Stunden dauerndes Glühen bei Temperaturen bis 500° ergab jedoch lediglich in wenigen Fällen eine sehr schwache, meistens überhaupt keine Verschärfung der Interferenzlinien, also nur eine sehr geringfügige oder gar keine Vergütung des Gitteraufbaues und kein merkliches Kristallwachstum.

Zur weiteren Charakterisierung der synthetischen Serpentine wurden einige Entwässerungskurven aufgenommen, die in Fig. 1 abgebildet sind. Diese Kurven wurden durch sukzessives Erhitzen bei zunehmend höheren Temperaturen (100—1000°) gewonnen, wobei im Falle jeder einzelnen der gewählten Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz, d. h. 4—14 Stunden, geglüht wurde. Ferner sind die in derselben Weise bestimmten Entwässerungskurven von einem Antigorit (aus dem Val-Antigorio) und einem (rhodesischen) Chrysotylasbest in die Figur 1 eingezeichnet.

Diese Entwässerungskurven lassen erkennen, dass der Gesamtwassergehalt der synthetischen Serpentin-Gele von der Bildungstemperatur abhängig ist, und umso grösser ausfällt, je niedriger die Bildungstemperatur des betreffenden Präparates ist. Die grössten Unterschiede bestehen im Gehalt an $-H_2O$ (unter 110° C entweichendes Wasser), indem z. B. A. 19 (Bildungstemperatur 500°) nur 2,6 Gew.%, A. 24 (150°) hingegen 16,2 % $-H_2O$ enthält. Das $+H_2O$ (über 110° entweichendes Wasser) liegt entweder wie bei den natürlichen Serpentinmineralien zwischen 12 und 14 %, so bei den Produkten A. 14, A. 23, A. 24, oder aber beträchtlich tiefer: zwischen 6,5 und 9 % wie bei A. 5, A. 9 und A. 19. Es weisen also besonders die bei höheren Bildungstemperaturen synthetisierten Serpentin-Gele einen recht niedrigen Wassergehalt auf, der weit unter dem Normalwert der natürlichen Serpentinmineralien liegt.

Auch der Verlauf der Entwässerung beim sukzessiven Erhitzen weicht erheblich von demjenigen der natürlichen Serpentinmineralien ab. Die starke Wasserabgabe bis 100° bei den Gelen erinnert stark an das Verhalten von Chrysotilasbesten, welche eine schlechte Regelung der Einzelfasern besitzen (vergl. W. Epprecht und E. Brandenberger (2)). Der Verlauf der Wasserabgabe bei natürlichen Serpentinmineralien geht aus Figur 1 hervor, wobei besonders die sehr starke Wasserabgabe zwischen 550 und 600° zu beachten ist. Die Entwässerungskurven der synthetischen Serpentine weisen diesen schroffen Kurvenanstieg nicht auf, es findet vielmehr zwischen 100 und 800° eine mehr oder weniger kontinuierliche Wasserabgabe statt, die erst zwischen 800 und 900° ihren Abschluss findet, und kaum eine Verwandtschaft zu den vorgenannten Mineralien zeigt. Einige

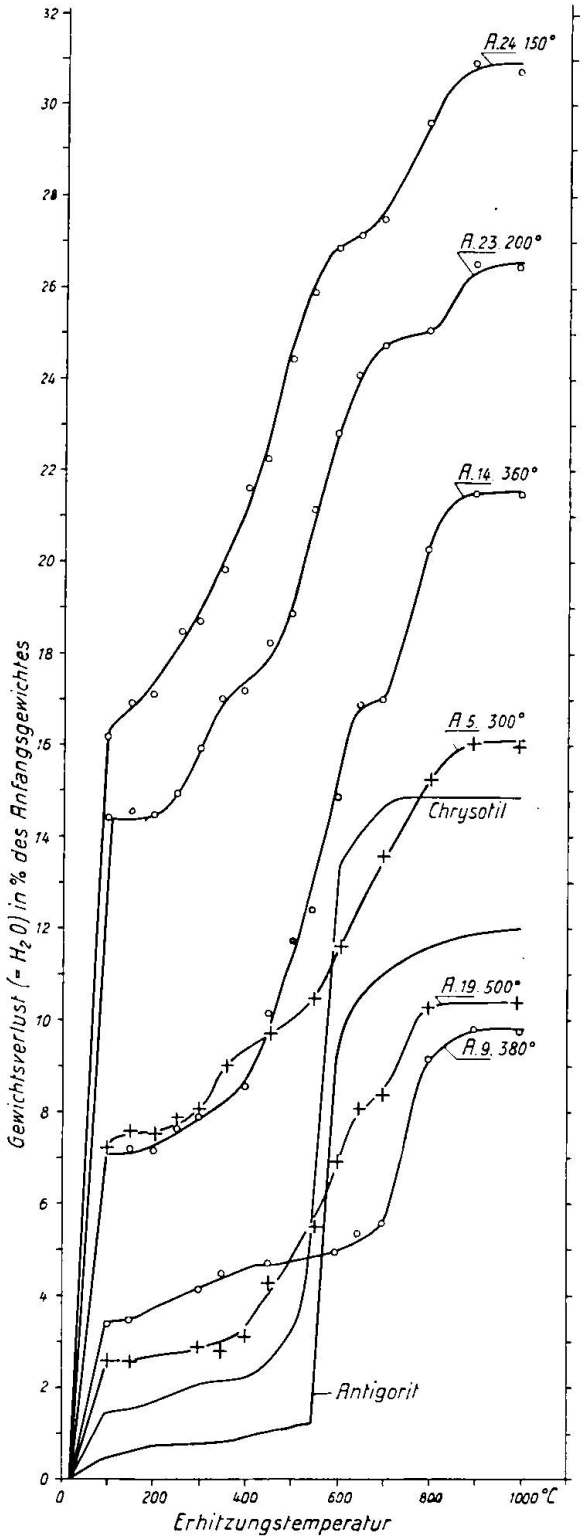

Fig. 1. Entwässerungskurven von aus den Oxyden synthetisch hergestellten Serpentin-Gelen. Die einzelnen Kurven sind durch die Versuchsnummern gekennzeichnet (vergl. Tabelle 2). Ferner ist bei jeder Kurve die Bildungstemperatur des betr. Geles angegeben. Zum Vergleich sind ferner die Entwässerungskurven der natürlichen Serpentinmineralien Chrysotil und Antigorit eingezeichnet

schwach angedeutete, bei jeder Gel-Art individuell auftretende Kurvenverflachungen lassen sich kaum sicher mit den Kurvenverflachungen bei der Entwässerung der natürlichen Serpentinmineralien parallelisieren. Die teilweise sehr starke Wasserbindung in den synthetischen Serpentin-Gelen ist wohl dahin zu interpretieren, dass in ihnen etwas Talk vorhanden ist, der seine Hauptwasserabgabe zwischen 700 und 800 ^{0} aufweist. Die Entwässerungskurven lassen somit vermuten, dass die schon in den Röntgenogrammen vorhandenen Hinweise auf die Anwesenheit von Talk tatsächlich einige Wahrscheinlichkeit besitzt. Auch die geringe Gesamtwassermenge der bei hohen Temperaturen erzeugten Gele besagen, dass ein wasserärmeres Silikat anwesend ist, wobei daran erinnert sei, dass Talk nur etwa 5 Gew.% Wasser enthält.

Ähnlich, wie sich bei diesen synthetischen Serpentinen die Entwässerung gegenüber den natürlichen Mineralien viel gleichmässiger über ein grösseres Temperaturintervall erstreckt, wurde auch beim Montmorillonit beobachtet, dass die für das natürliche Mineral typische, sprunghafte Entwässerung beim synthetischen Mineral ausbleibt. Es scheint somit eine verbreitete Erscheinung zu sein, dass bei Schichtsilikaten und verwandten Stoffen die Entwässerung von synthetischen, sehr feinkörnigen Produkten kontinuierlicher vor sich geht, als bei den entsprechenden Naturkristallen (vergl. auch H. STRESE und U. HOFMANN (10)).

Die Entscheidung, ob bei den hydrothermalen Versuchen Chrysotil oder Antigorit entstehe, ist auch anhand der uns vorliegenden Röntgen- und Elektronenbeugungs-Diagramme nicht sicher zu treffen. Wenn beide Kristallarten bereits an sich sehr ähnliche Strukturen besitzen, deren Unterschiede im übrigen noch nicht restlos geklärt sind, so sind im Falle der synthetischen Serpentine bei den hier bestehenden Kristallgrössen und stets vorhandenen, wesentlichen Gitterstörungen die zwischen beiden Kristallarten sicher trennenden Kriterien kaum wahrzunehmen. Wie bereits angedeutet, weisen die Elektronenbeugungs- und Röntgen-Diagramme immerhin darauf hin, dass bei den synthetischen Produkten eher die Chrysotilstruktur realisiert zu sein scheint als die Antigoritstruktur.

Die von NOLL (8) gefundene blätterige Tracht derjenigen Kriställchen, die bei Anwesenheit von KOH im System 2 SiO_2-3MgO-aq. unter hydrothermalen Bedingungen entstehen, konnten wir ebenfalls bestätigen. Wurde nämlich bei den Versuchen etwas KOH beigegeben, so entstanden Serpentin-Gele, welche unter dem Mikroskop

z. T. etwas schuppig struiert waren, und zwar umso ausgeprägter, je mehr KOH verwendet wurde. Das mit ca. 1n-KOH-Lösung erhaltene Produkt ergab Röntgeninterferenzen, welche dem Antigorit näher stehen als dem Chrysotil. Anderseits wurden einige Versuche mit Na(OH)-Zusätzen gemacht, wobei Produkte erhalten wurden, die unter dem Mikroskop eher faserigen Aufbau zeigten und deren Röntgeninterferenzen denjenigen von Chrysotil näher standen. Auch die Elektronenbeugungsdiagramme bestätigen, dass bei KOH-Anwesenheit ein Produkt mit Antigorit-artiger Struktur entsteht, bei NaOH-Anwesenheit hingegen ein solches mit Chrysotil-Struktur. Ferner zeigen diese Diagramme, dass die mit Alkalizusatz hergestellten Serpentin-Gele aus grösseren Kristallen bestehen als die ohne Lösungsgenossen erzeugten Fällungen, indem an den Produkten mit Alkalizusatz sehr scharfe, ohne solchen dagegen unter den gleichen Bedingungen nur breite Elektroneninterferenzen erhalten werden. Es scheint demzufolge bei der Kristallisation von Serpentinmineralien eine entschiedene Abhängigkeit der Kristallgrösse und -güte von bestimmten Lösungsgenossen zu bestehen, ja darüber hinaus durch Lösungsgenossen bestimmt zu werden, welche spezielle Kristallart der Serpentin-Gruppe sich bildet.

In Tabelle 2 sind vier Versuche angeführt, bei denen neben einer der Serpentin-Zusammensetzung entsprechenden Mischung von MgO und SiO_2-Gel auch noch natürlicher Chrysotil, in verschiedener Form dem Wasser zugesetzt wurde. Bei solchen Impf-Versuchen zeigte es sich, dass weder fein ausgefaserter noch pulverisierter oder gar kompakter Chrysotil einen Einfluß auf die Kristallisation des synthetischen Minerals auszuüben vermögen. Die so erhaltenen Produkte unterscheiden sich weder makroskopisch, mikroskopisch noch röntgenographisch von den ohne Impf-Chrysotil unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Produkten. Auch konnte in solchen Versuchen nie ein Wachstum der natürlichen Chrysotilteilchen festgestellt werden. Ebensowenig hatte eine Impfung mit Antigorit Erfolg.

Die Impf-Versuche zeigen, dass entweder die synthetischen Produkte etwas von Antigorit und Chrysotil abweichende Strukturen aufweisen, so dass natürliche Serpentinmineral-Teilchen aus diesem Grunde nicht ohne weiteres zum Weiterwachstum veranlaßt werden, oder aber der natürliche Kristallisationsprozess sich in irgendeiner Beziehung grundsätzlich von den bei unsern Versuchen herrschenden Bedingungen unterscheiden muss.

3. Versuche zur Synthese von Serpentin durch Reaktion von Alkalisilikat- mit Magnesiumsalz-Lösungen

Wird zu einer Natriumsilikat-Lösung Magnesiumchloridlösung zugegeben, so entsteht sofort ein weisser, gallertiger bis flockiger Niederschlag. Ist dabei nach beendigter Mischung der beiden Lösungen im Gesamten das stöchiometrische Verhältnis Mg:Si = 3:2, so hat der gelartige Niederschlag stets eine dem Serpentin nahekommende Feinstruktur, und zwar unabhängig von der Konzentration und der Art des Zusammenmischens der beiden Ausgangslösungen sowie auch unabhängig von der während der Reaktion herrschenden Temperatur (20 °—360 °). Zur Untersuchung der erhaltenen Produkte wurden die Fällungen jeweils durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und mit destilliertem Wasser solange gewaschen und wieder dekantiert, bis in der Waschflüssigkeit keine Salze mehr nachweisbar waren (z. B. sich mit $AgNO_3$ keine Cl-Reaktion mehr ergab, wenn als Magnesiumsalz Mg-Chlorid verwendet wurde). Anschliessend wurde der Niederschlag auf dem Wasserbad getrocknet.

Die optischen und röntgenographischen Eigenschaften der so erhaltenen Serpentin-Gele sind weitgehend identisch mit jenen der serpentinartigen Magnesiumsilikate, welche bei niedrigen Temperaturen aus den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Versuchen hervorgingen. Das Ergebnis der Pulveraufnahmen einiger solcher Serpentin-Gele ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Bei Zimmertemperatur entstehen Gele mit nur sehr wenigen, breiten Röntgeninterferenzen (K. 3. a. g), beim Kochen erscheinen sukzessive mehr Linien, die sich bei sehr langem Kochen, erst recht aber bei einer hydrothermalen Behandlung (z. B. bei 300—360 °) noch deutlich verschärfen. Kochen und vor allem Erhitzen unter hohem Wasserdampf-Druck vergröbert somit das Korn dieser synthetischen Serpentine und vermag auch die Kristallgüte zu heben. Die Elektroneninterferenzen der nur gekochten Serpentin-Gele sind sehr breit, was auf Kristalldimensionen von nur wenigen Elementarzellgrössen deutet. Weder die Röntgenaufnahmen noch die Elektronendiagramme lassen entscheiden, welches der beiden Serpentinmineralien vorliegt. Es gilt für diese Gele in Bezug auf Struktur, Veränderung bei hydrothermaler Behandlung usw. dasselbe, was schon für die aus den Oxyden hergestellten Serpentingele weiter oben gesagt wurde.

Die optischen Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, die schon STRESE und HOFMANN (10) fanden: n = 1.46, isotrop. Die hydrothermale Behandlung bewirkt analog wie oben auf

Seite 3 beschrieben, einen sprunghaften Anstieg des Brechungsindexes auf ca. 1.54, was offenbar mit dem Übergang der Kreuzgitterstruktur zur dreidimensionalen Serpentinstruktur zusammenhängt.

Die erhaltenen Gele wurden versuchsweise mit wenig oder viel Mutterlauge durch sehr enge Glaskapillaren gepresst, um damit zu versuchen, eine Parallelregelung der Einzelschichten zu erzwingen. Der Erfolg blieb jedoch aus, wie sich an dem unveränderten Röntgendiagramm feststellen liess.

Tabelle 5

Pulveraufnahmen von Serpentin-Gelen, welche durch Reaktion von $MgCl_2$-Lösung und Na-Silikat-Lösung hergestellt wurden

Cu-K-Strahlung, Belichtungszeit 3 Stunden

(hkl)	*„Antigorit"* STRESE und HOFMANN		*K.3* a. g. 15°		*K 2* g. 100°		*K.4* g. 100°	
	J	d	J	d	J	d	J	d
(200)	st	ca. 8						
(040)	ms	4,5					m	4,54
			b/m	4,12	b/m	4,14	st	4,16
(400)	ms	3,7					m	3,74
					b/s	3,48	ms	3,38
							s	2,841
(202)	st	2,58	b/s	2,556	b/ms	2,52	ss	2,519
			b/s	1,967			s	2,092
	sss	1,73					ss	1,750
(0.12.0)	st	1,54	b/ms	1,514	b/m	1,528		
(204)	s	1,31			b/s	1,308		

Die Vergleichswerte von Antigorit und Chrysotil finden sich auf Tabelle 3, Abkürzungen wie in Tabelle 3

Weiter wurde versucht, die Silikatfällung im Kontakt mit natürlichen Chrysotilasbest-Fasern zu vollziehen, indem z. B. Na-Silikatlösung und Magnesiumchloridlösung im richtig abgestimmten Verhältnis aus zwei Büretten auf Asbest getropft wurde. In einer anderen Versuchsreihe wurde mit verschiedenen Geschwindigkeiten $MgCl_2$-Lösung durch Chrysotil hindurchgepresst, dessen Faserenden in eine Silikatlösung getaucht waren, während der Hauptteil der Fasern in ein Glasrohr eingefügt war. Die beiden Lösungen kamen am Faserende in Berührung, wobei sofort eine gelförmige Magnesiumsilikatfällung erfolgte. Diese und weitere Versuche führten durchwegs zum gleichen Resultat: das entstehende Serpentin-Gel gelangte stets in der nämlichen Form zur Ausscheidung wie zuvor

ohne Gegenwart von Chrysotil, und es war auch nie ein Anzeichen eines merklichen Wachstums des Chrysotils selbst zu beobachten. Somit übt auch natürlicher Chrysotil bei der Serpentin-Bildung aus Salzlösungen keine Impf-Wirkung auf das entstehende Serpentin-Gel aus.

Zur Charakterisierung der (bei ca. 90° getrockneten) Serpentingele wurden entsprechend, wie schon auf Seite 11 beschrieben, die auf Figur 2 abgebildeten Entwässerungskurven aufgenommen. Die hiezu verwendeten drei Serpentinpräparate wurden folgendermassen hergestellt:

K. 8. g. Gleichzeitiges langsames Eintropfen von $MgCl_2$- und Na-Silikatlösung aus zwei Büretten in kochendes Wasser, wobei ständig das stöchiometrische Verhältnis Mg : Si = 3 : 2 gewahrt wurde. Anschliessend 12 Stunden Kochen unter Rückflusskühlung.

K. 2. g. Sehr langsames Eintropfenlassen von $MgCl_2$-Lösung aus einer Bürette in kochende Natriumsilikatlösung. Das Verhältnis Mg : Si = 3 : 2 war erst am Schlusse der Reaktion erreicht. Anschliessend 21 Stunden Kochen unter Rückflusskühlung.

K. 5. g. wie K. 2. g., jedoch wurde während der ganzen Reaktion eine feine Chrysotilfaser in der Lösung belassen. Kochzeit nach beendigtem Zusammentropfen 12 Stunden.

Die Entwässerungskurven zeigen, dass geringe Unterschiede in der Herstellungsweise den Wassergehalt der Produkte stark beeinflussen, und zwar vor allem den $-H_2O$-Gehalt. Es variiert jedoch auch der $+H_2O$-Gehalt, und zwar ist er umso grösser, je grösser der entsprechende $-H_2O$-Gehalt ist. Bei K. 8. g. beträgt er 6,8 Gew.%, bei K. 2. g. 8,3 % und bei K. 5. g. 10,1 %. Wie aus dem Kurvenverlauf hervorgeht, ist die Wasserabgabe dieser Serpentin-Gele noch viel gleichmässiger als bei den in Figur 1 dargestellten Gelen, welche aus den Oxyden hergestellt worden waren. Höchstens zwei unbedeutende Kurvenverflachungen bei 200—300° und um 500° herum lassen noch eine sehr entfernte Verwandtschaft mit den natürlichen Serpentinmineralien erkennen, was anhand der in Figur 2 gleichzeitig dargestellten Chrysotilkurve ersichtlich ist. Von der sprunghaften Entwässerung bei 550—600° ist jedoch nichts zu bemerken. Im übrigen fällt es auch bei diesen Serpentin-Gelen auf, dass sie einen sehr niedrigen $+H_2O$-Gehalt haben, der deutlich niedriger ist als bei natürlichen Serpentin-Mineralien. Der Grund

dieses niedrigen Wassergehaltes konnte nicht abgeklärt werden; Anzeichen für die Anwesenheit von Talk, welcher den Wassergehalt herabsetzen würde, sind in diesem Falle keine vorhanden, zeigen doch die Röntgenogramme bei keinem dieser Präparate auch nur Andeutungen von Talk-Interferenzen.

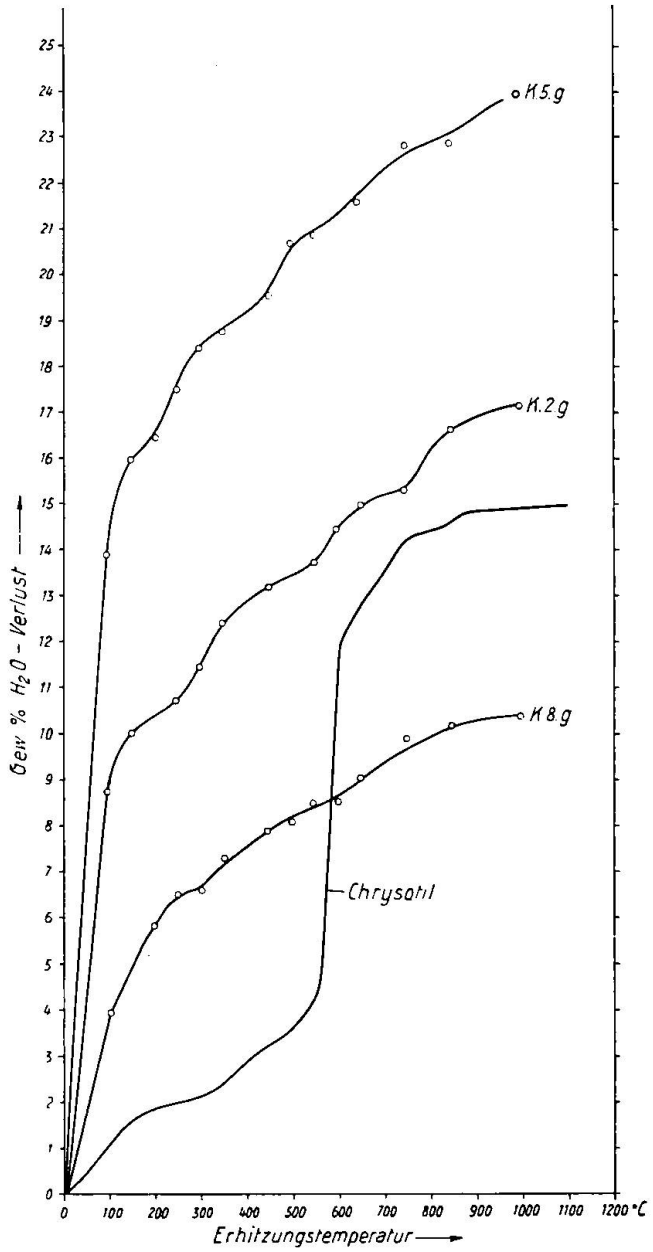

Fig. 2. Entwässerungskurven von synthetischen Serpentin-Gelen, welche durch Reaktion von Alkalisilikat- mit Magnesiumsalz-Lösungen hergestellt wurden. Zum Vergleich ist die Entwässerungskurve von natürlichem Chrysotil eingezeichnet

4. Schlussfolgerungen

Die Synthese von Magnesium-Hydro-Silikaten mit Serpentinartiger Struktur und Zusammensetzung ist zwischen 500° und Kochtemperaturen (100°) auf zwei Wegen möglich: Durch Kochen oder hydrothermale Reaktion im Autoklaven von SiO_2(-Gel) und MgO in Wasser oder durch Reaktion von Magnesiumsalz-Lösungen mit Natriumsilikatlösungen. Die letztere Synthese gelingt sogar bei Zimmertemperatur. Die bei niedriger Temperatur hergestellten Serpentin-Gele sind sehr feinkörnig, indem ihre Korngrösse bei einer Herstellung unterhalb von etwa 200° im Mittel kaum 10^{-6} cm beträgt, so dass die Einzelkristalle mindestens z. T. höchstens erst einige Elementarzellen umfassen. Mit zunehmender Bildungstemperatur oder bei hydrothermaler Behandlung oberhalb von 300° C findet eine Kornvergrösserung statt, und zwar offenbar infolge Aneinanderlagerung der zunächst weitgehend als bloss zweidimensionale Kreuzgitter-Kristalle vorliegenden Teilchen. Mikroskopisch sichtbare Einzelkristalle konnten jedoch nicht hergestellt werden; immerhin zeigte es sich, dass sehr lange Reaktionszeiten und Alkalizusätze eine gewisse Kornvergröberung hervorzurufen vermögen, welche in ihrem Ausmass durch weitere Versuche abgeklärt werden muss.

Die synthetischen Serpentin-Gele unterscheiden sich von den natürlichen Serpentin-Mineralien durch ihre anders geartete Wasserabgabe und darin, dass ihre Röntgenogramme zwar mit den Interferenzsystemen von Antigorit bezw. Chrysotil grosse Ähnlichkeit besitzen, ohne jedoch mit einem der beiden vollkommen übereinzustimmen. Die Mehrzahl der synthetischen Serpentine scheint allerdings eher dem Chrysotil näher zu stehen als dem Antigorit, ohne dass sich die Möglichkeit eines Gemenges der beiden Kristallarten oder einer Wechselstruktur völlig eindeutig ausschliessen lässt. Ein Kali-Zusatz scheint umgekehrt die Bildung von Antigorit zu begünstigen. Offen bleibt, inwieweit die Synthese von technisch verwendbaren Serpentinmineralien, insbesondere von Chrysotilfasern, bei sehr viel höheren H_2O-Dampfdrucken, als sie bisher verwendet wurden (300 Atm.), und unter wesentlich längeren Reaktionszeiten sowie mit Zusätzen geeigneter Lösungsgenossen gelingt.

Herrn Prof. Dr. P. Niggli, der mir im Laufe der Untersuchungen viele Anregungen gab, möchte ich an dieser Stelle für seine Unterstützung meinen besten Dank aussprechen. Ferner bin ich Herrn R. Forster für die Herstellung von zahlreichen Elektronenbeugungsaufnahmen und Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger für die Herstellung der Röntgenaufnahmen zu grossem Dank verpflichtet.

Die Durchführung der vorstehenden Untersuchung zur Frage der künstlichen Herstellung von Serpentin-Mineralien wurde ermöglicht durch die Gewährung eines Forschungskredites aus den Arbeitsbeschaffungsmitteln des Bundes an das Mineralogische Institut der Universität Zürich.

Literaturverzeichnis

1. Aruja, E. Displacement of X-ray reflections. Nature 154 (1944) 53.
2. Epprecht, W. und Brandenberger, E. Die Entwässerung von Chrysotil und Antigorit. Schweiz. Min.-petr. Mitt. 26 (1946) 229—256.
3. Guinier, A. J. Imperfections of crystal lattices as investigated by the study of X-ray diffuse scattering. Proc. Phys. Soc. 57 (1945) 310.
4. Jander, W. und Wuhrer J. Hydrothermale Reaktionen I. Die Bildung von Magnesiumsilikaten. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 273—294.
5. Jander, W. und Fett, R. Hydrothermale Reaktionen II. Magnesiumsilikate. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 145—160.
6. Ipatieff, M. und Mourmetzeff, B. La formation des silicates cristallisés en milieu aqueux sous pressions et à températures elevées. C. R. 185 (1927) 647.
7. Niewenburg, C. J. van, und Blumendal, H. B. The pneumatolytic synthesis of silicates I. Rec. trav. chim. 50 (1930) 129—138.
8. Noll, W., Die Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen. Kolloid-Z. 107 (1944) 181—190.
9. Selfridge, G. C. An X-ray investigation of the serpentine-minerals. Am. Mineral. 21 (1936) 463—503.
10. Strese, H. und Hofmann, U. Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen mit zweidimensional regelmässiger Struktur. Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 657.
11. Wells, F. G. The hydrothermal alteration of serpentine. Am. J. Sc. 18 (1929) 35—52.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Zürich und der E. T. H.

Eingegangen: 10. Oktober 1946.