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

Band: 31 (1951)

Heft: 1

Artikel: Weitere Versuche zur Synthese von Chrysotilasbest

Autor: Balduzzi, F. / Epprecht, W. / Niggli, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-25151

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: 16.07.2025

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

Weitere Versuche zur Synthese von Chrysotilasbest

Von *F. Balduzzi, W. Epprecht* und *P. Niggli*

1. Bisherige Untersuchungen

Die Herstellung von synthetischem Asbest wurde von verschiedenen Forschern versucht, konnte aber mangels einer genauen Vorstellung über die Entstehung des natürlichen Chrysotilasbestes nirgends systematisch erforscht werden. Die ersten Ergebnisse wurden von M. IPATIEFF und B. MOURMETZEFF [1] veröffentlicht, enthalten aber eine schlechte Beschreibung des erhaltenen Produktes, so dass nicht festgestellt werden kann, ob es sich dabei um einen Chrysotil- oder Hornblende-Asbest handelt. Das benutzte Verfahren war eine hydrothermale Reaktion unter Fremdgasdruck bis ca. 500 At.

Die Versuche erhielten neuen Auftrieb durch die Feststellung EPPRECHTS [2], dass schon eine bei Zimmertemperatur durchgeführte Reaktion zwischen $MgCl_2$ und Wasserglas zu einem kristallinen Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung des Chrysotils führt. Das Produkt wurde röntgenographisch als Serpentin identifiziert, doch blieb der Entscheid, ob es sich um Chrysotil oder Antigorit handle, teilweise offen. Von EPPRECHT durchgeführte Untersuchungen zeigten für diese als Serpentingele bezeichneten Produkte einen sehr grossen Bildungsbereich, der sich von Zimmertemperatur und Normaldruck bis in das hydrothermale Gebiet erstreckte. Die Reaktion beschränkte sich auch nicht auf den Austausch $MgCl_2$-Wasserglas, sie konnte ebenso als Umsatz zwischen SiO_2 und MgO durchgeführt werden, wobei die untere Bildungstemperaturgrenze dem Siedepunkt des Wassers entsprach. Die Wassergehalte dieser synthetischen Verbindungen stimmten (weil es sich um einen gelartigen Körper handelte) nicht völlig mit denen der natürlichen Serpentine überein; auch wiesen die Entwässerungskurven in Funktion der Temperatur einen kontinuierlichen Verlauf auf, anstelle der beim natürlichen Chrysotil vorhandenen, ziemlich ausgeprägten Wendepunkte bei ca. 200° und 600°. Eine Verschiebung der Reaktion gegen Antigorit oder Chrysotil-ähnlichere Produkte konnte bei Durchführung der Reaktion in NaOH- oder KOH-haltigen Lösungen andeutungsweise festgestellt werden. Auch ist zu erwähnen, dass Versuche, auf mechanischem Wege eine Ausrichtung der Kristallbauteile zu erreichen, resultatlos verliefen. Es wurde gefolgert, dass es sich bei den sog. Serpentingelen um Chrysotilkeime handelt, welche offenbar noch nicht zu deutlichen Chrysotilfasern auskristallisiert sind. Die Versuche erlaubten ferner auszusagen, dass die Bildung von Chrysotil bei der Reaktion zwischen Mg-Salzen und Si-Salzen beim stöchiometrischen Verhältnis des Chrysotils

besonders leicht erfolgt. Die während der Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Untersuchungen von BOWEN und TUTTLE [3] und von W. NOLL [4] zeigten, dass der Bildungsbereich für den gut kristallisierten Chrysotil enger zu fassen ist als für die Serpentingele, nämlich, dass er besonders das als hydrothermal bezeichnete Temperaturgebiet von ca. 200° bis 500°C bei Drucken von 140 bis 2700 At. umfasst. BOWEN erhielt durch hydrothermale Reaktion zwischen MgO und SiO_2 ein mikrokristallines Produkt, welches elektronenmikroskopisch Fäserchen von einigen tausendstel mm Länge aufwies. NOLL hingegen benützte ähnlich wie EPPRECHT die Reaktion zwischen $MgCl_2$ und Wasserglas, führte jedoch die Reaktion im wesentlichen in zwei Schritten durch, indem er ein an der Grenzschicht zwischen einer Wasserglaslösung und einer $MgCl_2$-Lösung entstehendes Gel, unter Beibehaltung der durch die Grenzschichteffekte verursachten Einordnung der Produkte, im gleichen Reaktionsgefäss hydrothermal weiterbehandelte, und dabei ein Produkt erhielt, das ausgerichtete Fäserchen von einigen hundertstel mm Länge aufwies.

Der Plan der vorliegenden Untersuchung wurde hauptsächlich auf Grund der Arbeiten von EPPRECHT gefasst. Es galt also vorerst abzuklären, ob nicht die Reaktion, die zur Bildung von Serpentingelen führt, durch geeignete Lösungsgenossen beeinflusst werden kann, um bereits im Bereich zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt des Wassers Chrysotilfasern zu erhalten. Im Falle des Nichtgelingens dieses Versuches musste abgeklärt werden, welches der Bildungsbereich des kristallisierten Chrysotils sei, und, nach Erhalt eines Chrysotils, unter welchen Bedingungen es möglich ist, diesen in Form von grösseren Fasern zu erhalten bzw. umzukristallisieren.

2. Versuche bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck

a) *Beeinflussung der Reaktionsdauer*

Der sehr rasche Ablauf der Reaktion $MgCl_2$-Wasserglas konnte als Ursache für die nicht vollständige Ausbildung der Chrysotilkeime aufgefasst werden. Es wurden deshalb verschiedene Anordnungen ausprobiert, welche alle den Zweck hatten, die genannte Reaktion in ihrem zeitlichen Verlauf zu kontrollieren.

Die Reaktionszeit wurde von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungen durch Gelatineschichten verschiedener Dichte abhängig gemacht, indem mit den beiden Lösungen getränkte Gelatinekörper in einer Röhre in Kontakt gebracht wurden. Versucht wurde auch die Überschichtung einer mit $MgCl_2$ getränkten Gelatine mit einer konzentrierten Wasserglaslösung. Obgleich es gelang, die Reaktionszeit zu verlangsamen, zeigte die röntgenographische Analyse keine Verbesserung der Kristallbildung; die Produkte blieben mit denen, die EPPRECHT bei den entsprechenden Temperaturen erhalten hatte, identisch. Einzig Versuche, durch langsames Eintropfen einer der beiden Komponenten in eine sehr verdünnte Lösung der anderen Komponente zeigten eine geringe Verbesserung der Resultate, die aber nicht über die von EPPRECHT schon festgestellten Kristallgrössen hinausging. Die Reaktionsgeschwindigkeit

allein konnte demzufolge nicht für die unvollkommene Kristallisation der Chrysotilkeime verantwortlich gemacht werden. Weitere Versuche mit Membranen zeitigten die gleichen negativen Resultate.

b) *Impfwirkung von natürlichem Chrysotil*

In teilweiser Abänderung der vorangegangenen Versuche, wurde die Impfwirkung von natürlichem Chrysotil auf die Reaktion $MgCl_2$-Wasserglas untersucht. Gelatinelösungen, welche mit stöchiometrisch dem Chrysotil entsprechenden Lösungen von Wasserglas und $MgCl_2$ getränkt worden waren, wurden mit einer Art Filter aus natürlichem Chrysotil in Berührung gebracht, und nach Ablauf der Reaktion der Filter auf eventuell erfolgtes Wachstum der Fasern untersucht. Der Erfolg blieb auch bei sehr langen Reaktionszeiten aus.

c) *Einfluss von Zusätzen*

Der Einfluss von basischen Zusätzen war von EPPRECHT schon untersucht worden; es blieb daher nur noch die Untersuchung der Wirkung von Lösungsgenossen offen, welche die Oberflächenspannung des Lösungsmittels verändern, in besonderem von Netzmitteln, deren Wirkung auf Kristallisationsvorgänge bekannt ist. Während nun die Nekale und das Saponin keine Änderung der Resultate verursachten, zeigte sich bei Verwendung von Natriumoleat (Eunatrol) der eigentümliche Effekt, dass Produkte, die von EPPRECHT erst bei bestimmten höheren Temperaturen erhalten wurden, auch bei niedrigeren Temperaturen auftraten. Zum Beispiel konnte das EPPRECHTsche K2g (Bildungstemperatur 100°) auch durch Eintropfen zweier verdünnter Lösungen aus $MgCl_2$ und Wasserglas in eine 0,5%ige Lösung von Natriumoleat in Wasser bei Zimmertemperatur und Normaldruck erhalten werden. Ein weiteres Erhitzen dieses Produktes im Autoklaven in Anwesenheit von Natriumoleat ergab bei 360° das von EPPRECHT als A 19 beschriebene Produkt, dessen Bildungstemperatur früher 500° betragen hatte.

Eine eigentliche Verbesserung der Resultate von EPPRECHT bei Zimmertemperatur und Atmosphäre gelang indessen noch nicht. Das einzige Resultat der Versuchsreihe ist die festgestellte Wirkung von Natriumoleat im Sinne einer Herabssetzung der Entstehungstemperatur. Es drängte sich somit die Frage auf, ob die Bildung des faserig-kristallinen Chrysotils erst in einem höheren Temperatur- und Druckbereich möglich sei, als vorher erhofft wurde. Es musste daher eine Untersuchung des Bildungsbereiches durchgeführt werden.

3. Bildungsbereich des faserig-kristallinen Chrysotils

Trotz der Feststellung NOLLS und EPPRECHTS, dass die Serpentingele aus Chrysotilkeimen bestehen, musste genauer untersucht werden, ob der reine, faserig-kristallisierte Chrysotil nicht einen engeren Bildungsbereich hat. Ein Hinweis EPPRECHTS, dass Beifügen von NaOH eher die Chrysotil-ähnlichen Gele begünstige, KOH eher die Antigorit-ähnlichen, war Veranlassung dazu, die Reaktion von Natriumwasserglas mit verschiedenen Mg-Salzen zu untersuchen. Es wurde auch angenommen, die hydrothermale Behandlung

in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers könne das Kristallwachstum begünstigen.

Es wurden hierauf Versuche im Temperaturbereich von 200° bis 500° durchgeführt; die obere Grenze stimmt ungefähr mit dem bekannten Zersetzungspunkt von faserigem Chrysotil überein. Hiebei wurden alle Versuche als positiv gewertet, welche bei (evtl. unvollständiger) Reaktion ein Mg-Silikat ergaben. Solche positiven Resultate wurden bei Verwendung von MgO und $Mg(OH)_2$ erhalten, wobei die Reaktion anfänglich unvollständig war: bei Drucken von 140 bis 270 Atmosphären, Temperaturen zwischen 330° und 375° und einem p_H der Mutterlösung zwischen 6 und 11 entstand Chrysotil, oberhalb dieser Temperaturgrenze Olivin*). Bei höherem p_H ergaben sich durchwegs unvollständige Reaktionen, während bei niedrigerem keine Reaktion mit dem SiO_2-Salz stattfand. Als die Versuche den beschriebenen Stand erreicht hatten, wurden von BOWEN und TUTTLE die Untersuchung des Systems MgO–SiO_2–H_2O veröffentlicht, welche die untere von uns angegebene Temperaturgrenze bestätigte, die obere etwas höher ansetzte. Olivin wurde von uns bereits bei 450°, d. h. in dem von diesen Autoren noch für Chrysotil angegebenen Temperaturbereich, erhalten. Die niedrige Entstehungstemperatur

Tabelle 1. *Versuche zur Abklärung des Bildungsbereiches des Chrysotils*

Nr.	Mg-Salz	Si-Verb.	Temp. C	Reaktionszeit	Reaktionsverlauf, Produkt
D 12	$MgCl_2$	Wasserglas	450°	120 Std.	Unvollständig. Olivin
B 4	$MgCO_3$	,,	250°	48 Std.	Keine Reaktion
B 6	$MgCO_3$	,,	400°	48 Std.	Keine Reaktion
C 8	$MgSO_4$	,,	250°	48 Std.	Keine Reaktion
C 9	$MgSO_4$	,,	400°	48 Std.	Keine Reaktion
A 3	MgO	SiO_2 amorph	190°	24 Std.	Keine Reaktion
A 2	MgO	Wasserglas	250°	24 Std.	Keine Reaktion
01	MgO	,,	450°	24 Std.	Vollständig. Olivin
201	$Mg(OH)_2$	,,	250°	24 Std.	Keine Reaktion
202	$Mg(OH)_2$	,,	450°	24 Std.	Vollständig. Olivin
281	$Mg(OH)_2$	SiO_2 amorph	250°	24 Std.	HCl-Zusatz. Keine Reaktion
282	$Mg(OH)_2$	,,	450°	24 Std.	HCl-Zusatz. Keine Reaktion
207	$Mg(OH)_2$	Wasserglas	350°	150 Std.	Vollständig. Chrysotil submikroskopisch. Röntgenographisch bestätigt
211	$Mg(OH)_2$	,,	350°	150 Std.	Chrysotil submikroskopisch
215	$Mg(OH)_2$	,,	350°	36 Std.	Chrysotil, Faserl. $1 \cdot 10^{-3}$ cm
217	$Mg(OH)_2$	,,	350°	24 Std.	Zusatz von natürlichem Serpentin. Chrysotil, $1 \cdot 10^{-3}$ cm
218	$Mg(OH)_2$	,,	350°	6 Std.	Unvollständig. Chrysotil
219	$Mg(OH)_2$	,,	350°	100 Std.	Eunatrol-Zusatz. Chrysotil

*) Die angegebenen p_H-Werte beziehen sich stets auf das Reaktionsende.

des Olivins, welche BOWEN bei minimal 500° ansetzt, scheint von den Verfassern jener Arbeit als ebenso merkwürdig betrachtet worden zu sein, wie von uns. Der Chrysotil aus Versuch 207 wurde röntgenographisch identifiziert, und seine Entwässerungskurve mit derjenigen des natürlichen Chrysotils verglichen. Infolge der Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften kann es als erwiesen angesehen werden, dass bei Einhaltung der genannten Grenzen sicher Chrysotil entsteht (siehe Tabelle Nr. 1). Eine Kontrolle der von BOWEN angegebenen oberen Druckgrenze war mit unserer Apparatur nicht möglich.

Die weiteren Versuche waren der eigentlichen Kristallisation des Chrysotils gewidmet. Mikroskopisch konnte das Produkt des Versuchs 207 nicht als faserig anerkannt werden, doch zeigt seine Entwässerungskurve, dass es sich in diesem Falle bereits um kristallinen Chrysotil handelt, dessen Eigenschaften denjenigen des makrokristallinen, faserigen, gleich sind. Das Auftreten unvollständiger Reaktionen war zuerst mit dem prozentualen Wassergehalt der Autoklavenfüllung in Zusammenhang gebracht worden, doch zeigten Versuche mit grossem Wasserüberschuss und p_H grösser als 11 immer unvollständige Reaktionen, während bei Verdünnungen, die einem unter 11 und über 6 liegenden p_H entsprachen, die Reaktion auch bei kleinerem Wasserüberschuss stets vollständig ablief. Dies war auch daraus ersichtlich, dass mit sinkendem p_H-Wert der Mutterlösung nach der Reaktion die Ausgangskomponenten röntgenographisch immer schwerer nachweisbar wurden, um bei der Reaktion zwischen SiO_2-Gel und $Mg(OH)_2$ vollständig zu verschwinden.

4. Wachstumsbedingungen der Chrysotilkristalle

a) *Wachstum während der Reaktion*

Zur Vergrösserung der erhaltenen Chrysotilkriställchen lassen sich mehrere grundsätzlich verschiedene Wege beschreiten. Will man einen Kristall durch Reaktion erhalten, so muss versucht werden, das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit so zu verändern, dass die Kristallwachstumsarbeit gegenüber der Keimbildungsarbeit begünstigt wird. Solange die Chrysotilfaser als Einzelfaser ohne seitliche Bindungen kristallisiert, somit in erster Annäherung ein eindimensionales Gebilde ist, dessen Wachstum durch Einfügen eines neuen Faserelementes an den Faserextremen erfolgt, bleibt die Kristallwachstumsarbeit immer dieselbe, da sich nicht, wie z. B. bei einem kubischen Kristall, Stellen ergeben, die durch grössere Wahrscheinlichkeit der Anlagerung ausgezeichnet sind (Ecken und Kanten). Es ist auch denkbar, dass eine zum voraus gegebene grosse Kompaktheit einer Reaktionskomponente die Bildung von grösseren Individuen begünstigt. Diese Möglichkeiten wurden untersucht und ergaben z. T. positive Resultate (siehe Tabelle Nr. 2). Aus den Versuchen kann weiter herausgelesen werden, dass die Faserlänge auch mit der Basizität der Mutterlösung zusammenhängt. Die ersten mikroskopisch überhaupt sichtbaren Kriställchen stammten aus dem Versuch 215, bei welchem das p_H mit 8,6 kleiner war als bei Versuch 207. Dieser Zusammenhang konnte aber erst bemerkt werden, als Versuche bei

noch kleineren p_H als Versuch 215 noch grössere Kriställchen ergaben. Es wurde vorerst versucht, durch Verwendung von gepresstem Brucit und Natriumwasserglaslösung die Bildung von grösseren Individuen zu erzwingen. Gefällter Brucit wurde zu Pillen von der Dichte 1,05 und 1,22 gepresst (Brucit kristallin: 2,38). Unter Einhalten des früher ermittelten Temperatur- und Druckbereiches und der gefundenen p_H-Grenze ergab sich nach 24 Stunden eine vollständige Reaktion, wobei das Reaktionsprodukt demjenigen von Versuch 215 glich, indem einige mikroskopisch sichtbare Chrysotilfasern in Form von Büscheln (Länge ca. 5.10^{-4} cm) vorhanden waren. In der Beschickung von ungefähr 5 g wurde etwa ein Dutzend solcher Fasern gefunden. Damit war erwiesen, dass die Faserbildung hydrothermal möglich ist, praktisch musste aber eine andere Lösung gefunden werden, vor allem deshalb, weil keine kontinuierliche Abstufung der Faserlänge ersichtlich war, sondern nur einige grössere Kriställchen, neben einer mikrokristallinen Masse (welche den

Tabelle 2. *Versuche zur Faserbildung aus der Reaktion*
Verhältnis Mg:Si = 3:2. Freies Wasser 60% des Autoklavennutzraumes

Nr.	Mg-Salz	Si-Verb.	Temperatur	Reaktionszeit	Reaktionsverlauf, Produkt
220	$Mg(OH)_2$	Wasserglas	350°	24 Std.	$Mg(OH)_2$ gepresst, Dichte 1,05 Reaktion unvollständ., einige Fasern, $L = 2 \cdot 10^{-2}$ cm
221	„	Wasserglas	350°	24 Std.	$Mg(OH)_2$ gepresst, Dichte 1,22. Einige Fasern, $L = 2 \cdot 10^{-2}$ cm
222	„	Wasserglas	370°	56 Std.	$Mg(OH)_2$ gepresst, Dichte 1,05. Einige Fasern, $L = 2 \cdot 10^{-2}$ cm
226	„	Wasserglas	370°	96 Std.	p_H 8 Faserlänge $1 \cdot 10^{-4}$ cm
303	„	SiO_2 amorph	370°	96 Std.	Mehr als 0,3% SiO_2. Unvollständ. Reaktion. Faserlänge $5 \cdot 10^{-2}$ cm
304	„	SiO_2 amorph	350°	56 Std.	Ganzes Produkt Fasern von $5 \cdot 10^{-2}$ cm Länge
305	„	Quarz	350°	24 Std.	Unvollständig. Fasern von 5 bis $8 \cdot 10^{-2}$ cm
306	„	Quarz	370°	48 Std.	Unvollständig. Faserlänge wie 305
307	„	Quarz	370°	96 Std.	Unvollständig. Faserlänge wie 305
308	„	Quarz	370°	144 Std.	Unvollständig. Faserlänge wie 305
309	„	Quarz	370°	24 Std.	Eunatrol-Zusatz. Faserlänge $1 \cdot 10^{-3}$
310	„	Quarz	350°	24 Std.	SiO_2 weniger als 0,03% der Wasserbeschickung. Faserlänge 5 bis $8 \cdot 10^{-2}$ cm
311	„	Quarz	370°	24 Std.	SiO_2 ca. 0,3% der Wasserbeschickung. Reaktion unvollständig. Faserlänge wie 305

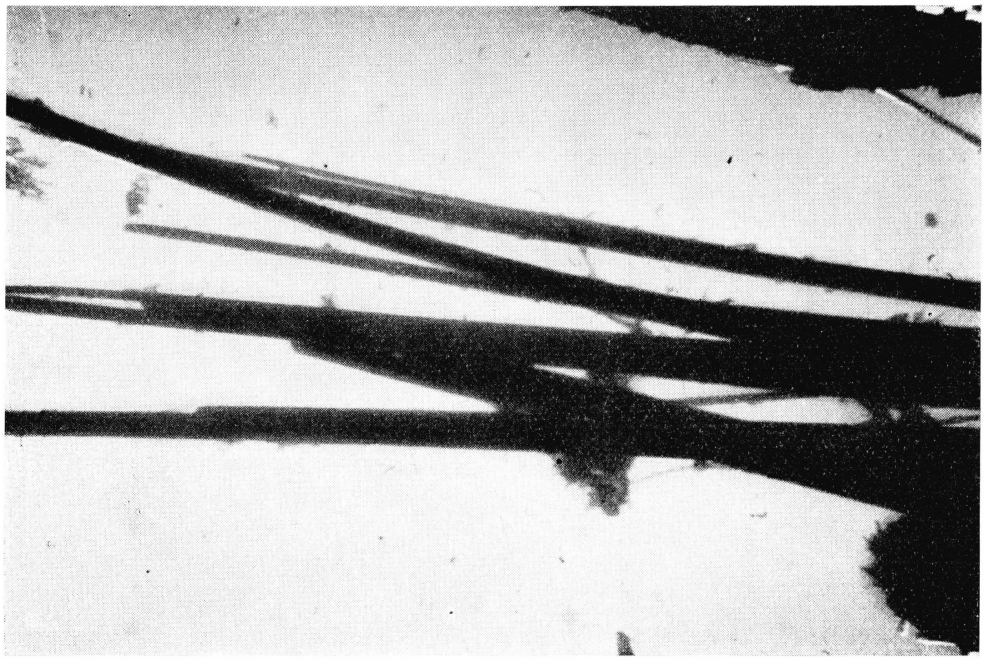

Fig. 1. Chrysotil aus Versuch 304, in 7500facher Vergrösserung.
(Elektronenmikroskop. Aufnahme)

Fig. 2. Chrysotil aus Versuch 304, in 20000facher Vergrösserung
(Elektronenmikroskop. Aufnahme)

Dimensionen derjenigen aus Versuch 215 entsprach) vorgefunden wurde. Die Länge der Faser war nicht eindeutig von der Dichte der gepressten Pille abhängig. In einer zweiten Versuchsreihe wurde Silicagel verwendet, einerseits um einen niedrigeren p_H-Wert zu erhalten, andererseits um eine träg reagierende Siliziumverbindung reagieren zu lassen. Da in den oben beschriebenen Versuchen die besten Resultate mit $Mg(OH)_2$ erhalten wurden, benützten wir das Hydroxyd weiterhin als Mg-Komponente. Die Löslichkeit von Silicagel beträgt bei 375° und 275 At. ca. 3 Gramm pro Liter.

Versuche mit Silicagel und Brucit ergaben in jenen Fällen eine vollständige Reaktion, in welchen der prozentuale Silicagel-Gehalt im Verhältnis zur Wassermenge nicht mehr als 0,3% betrug, d. h. nur dann, wenn die ganze Silicagel-Beschickung aufgelöst war. Nach dem Versuch zeigte sich auch bei den unvollständig ausreagierten Produkten eine Anzahl Fäserchen, darunter einige von maximaler Länge $3 \cdot 10^{-2}$ cm. Ausser unveränderten Silicagelkörnern waren neben den Fäserchen noch Knollen sichtbar, die röntgenographisch aber nur Chrysotilinterferenzen ergaben. Im Elektronenmikroskop zeigte es sich, dass diese Knollen aus Faserknäueln bestehen, z. T. auch aus längeren Fasern, welche nicht in eine Faserachse eingerichtet sind. Aus diesen Versuchen, sowie aus 207 und 217, kann aus dem Verhältnis der Faserlänge gefolgert werden, dass die Faserbildung entweder mit der Basizität der Mutterlösung zusammenhängt oder mit der Sättigung derselben an SiO_2. Es war naheliegend, die Versuche mit Quarz zu wiederholen, dessen Löslichkeit mit 0,3 g pro Liter zehnmal kleiner ist als die des Silicagels. Unter sonst gleichen Bedingungen ergab sich folgendes Resultat: nur derjenige Teil der Kieselsäure reagiert, welcher jeweils in Lösung geht; die Faserlänge ist 1½ mal grösser als bei den Versuchen mit Silicagel; Beifügen von Alkali oder Natriumoleat verringert die maximale Faserlänge wieder. Ob nun die Faserlänge unmittelbar vom p_H abhängt oder mittelbar mit der in basischeren Medien grösseren Löslichkeit der Kieselsäure zusammenhängt, lässt sich nicht entscheiden. Dagegen ist erwiesen, dass grössere Einkristalle direkt aus der Reaktion erhalten werden können; es ist jedoch kaum möglich, auf diese Weise ein Produkt mit einheitlicher Faserlänge zu erhalten.

b) *Wachstum durch Umkristallisation*

Der relativ grosse Aufwand der Kristallherstellung aus der Reaktion, der durch die geringe Löslichkeit der Ausgangskomponenten bestimmt wird, war der hauptsächlichste Grund, dass nach einem Lösungsmittel für Magnesiumsilikate gesucht wurde, welches erlaubt, Chrysotil umzukristallisieren.

Ausgangspunkt der Versuche ist die Tatsache, dass bei natürlichen Asbesten in einigen Fällen ein grösserer Brucit-Gehalt festgestellt werden kann, als stöchiometrisch erforderlich ist, was die Vermutung entstehen lassen kann, dass die stöchiometrischen Verhältnisse in der Mutterlösung für die Ausbildung von Fasern nicht kritisch sind.

Das Bestehen einer oberen Grenze der bisher erhaltenen Faserlänge konnte andererseits nicht auf eine Gitterstörung zurückgeführt werden, welche sich wachstumshemmend ausgewirkt hätte. Denn es wäre in diesem Falle unerklärlich, dass gerade die grössten Fasern z. T. genau die gleiche Länge

besassen. Zur Umkristallisation gehören eigentlich alle Versuche, die eine Nachbehandlung, sei es von Serpentingelen oder anderen Magnesiumsilikaten (z. B. Olivin) in sich schliessen, und von denen in der Literatur keine entscheidende positive Resultate veröffentlicht wurden. Besonders die Behandlung von natürlichen Serpentinen und Olivinen zeigt, dass die Behandlung mit reinem Wasser praktisch ergebnislos ist. Unsere Versuche beweisen andererseits, dass eine Nachbehandlung sowohl natürlicher wie synthetischer Magnesiumsilikate mittels einer hydrothermalen Kieselsäurelösung zu überraschenden Resultaten führt. Chrysotil-Kriställchen aus Versuch 215 z. B. verlängerten sich bei hydrothermaler Behandlung mit Kieselsäure-Lösung um das tausendfache.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wurden hauptsächlich Kriställchen aus den Versuchen 304 und 207 benutzt, welche zwei Beispiele mit extrem verschiedenen Kristallgrössen darstellen. Die Materialien wurden zunächst auf ihre Reinheit geprüft. Eine Kontrolle ergab hierauf, dass eine

Tabelle 3. *Umkristallisation der synthetischen Chrysotile*
Wasserfüllung 60% des Autoklavennutzraumes. Temperatur 370°C

Nr.	Ausgangsmaterial aus Versuch Nr.	Kieselsäure zubereitet aus	Ursprüngliche Faserlänge	Faserlänge nach 24 Std. in cm	Faserlänge nach x Std.
316	215	Quarz + Eunatr.	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	36 Std. keine Änderung
316B	316	Quarz	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	
317	215	Quarz	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	
318	304	Quarz	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	96 Std. keine Änderung
320	207	Quarz	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	96 Std. keine Änderung
321	207	keine	$1 \cdot 10^{-4}$		72 Std. keine Änderung
321B	321	Quarz	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	
322	207	Quarz + Eunatr.	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$	
323	207	SiO_2 amorph	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$	
330	207	Quarz	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	
335	207	Quarz	$1 \cdot 10^{-4}$		Nach 30 Min. $1 \cdot 10^{-1}$
336	207	Quarz	$1 \cdot 10^{-4}$		Nach 1 Std. $1 \cdot 10^{-1}$
337	304	Quarz	$5 \cdot 10^{-2}$		Nach 30 Min. $1 \cdot 10^{-1}$
339	304	Quarz	$5 \cdot 10^{-2}$		Nach 3 Std. $1 \cdot 10^{-1}$

Versuche 335 bis 339 in zugeschmolzenen Pyrex-Kapillaren.

hydrothermale Behandlung mit Wasser allein zu keiner wahrnehmbaren Veränderung der Kristallgrösse führt. Die Behandlung mit Kieselsäurelösung hingegen zeigte, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist:

a) dass grosse und kleine Ausgangskriställchen unter gleichen Bedingungen gleichlange Fäserchen ergeben;

b) dass die grösste erreichbare Faserlänge nicht von der Reaktionszeit abhängt;

c) dass aber die mittlere Faserlänge von der Reaktionszeit abhängt.

Bei verschieden vorbereiteten Kieselsäurelösungen ergab sich:

a) mit aus Quarz vorbereiteter Kieselsäurelösung wird die grösste maximale Länge der Faser erreicht;

b) Kieselsäure aus amorphem SiO_2 ergibt eine kleinere maximale Länge;

c) Kieselsäure aus Quarz mit Natriumoleatzusatz ergibt ebenfalls eine kleinere maximale Länge.

Diese Versuche lassen ähnlich wie die vorhergehenden erkennen, dass es unter gewissen Versuchsbedingungen eine maximale Faserlänge gibt, die auch bei Benützung grösserer Ausgangskriställchen nicht überschritten wird. Die Veränderung der Temperatur- und Druck-Parameter innerhalb des Bildungsbereiches, die Veränderung der Reaktionszeit und des prozentualen Wassergehaltes, hatten keinen Einfluss auf die genannten Resultate, woraus geschlossen werden konnte, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels allein die maximale erreichbare Länge bedingen; die einzige andere Möglichkeit würde in einem verschiedenen Verhalten der natürlichen und der synthetischen Magnesiumsilikate zu suchen sein. Da aber die hauptsächlichsten Merkmale (Röntgeninterferenzen, Entwässerungskurve, Zersetzungstemperatur) übereinstimmen, musste diese Möglichkeit wegfallen, falls auch diese, an dem synthetischen Magnesiumsilikat festgestellte Eigenschaft für die natürlichen Magnesiumsilikate zutrifft. Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

c) *Wachstum von natürlichen Magnesiumsilikaten durch Umkristallisation*

Als erstes Mineral für diese Umkristallisationsversuche wurde Serpentin verwendet. Grüner dichter Serpentin (Gotthard) wurde zu Pulver verschiedener Körnung verarbeitet und erfuhr die gleiche hydrothermale Behandlung wie vorher die synthetischen Chrysotile. Die Resultate sind (Tabelle 4):

a) Serpentin geht bei feinem Korn vollständig in Chrysotil-Fasern über, die im Mittel länger sein können als die grösste Korndimension des verwendeten Serpentinpulvers.

b) Grobkörniger Serpentin wird nur z. T. in Chrysotil-Fasern übergeführt.

c) Bei Verwendung von grossen Bruchstücken dichter Masse ist jeweils ein Überzug aus auf der Oberfläche senkrecht stehenden Chrysotil-Fasern entstanden. Bei polierten Oberflächen ist die Faserzahl verschwindend klein.

Indirekt wird damit die Annahme Epprechts bestätigt, dass die Serpentingele aus Chrysotil-Keimen bestehen und dass auch natürlicher Serpentin solche enthält. Es wird aber auch ausgesagt, dass nicht allein kristalliner Chrysotil zu Fasern umkristallisiert werden kann, sondern unter gleichen Bedingungen auch ein Material, das bei gleicher chemischer Zusammensetzung die Fasereigenschaften des Chrysotils noch nicht besitzt. Die Annahme, dass grosse Fasern durch Verkettung schon bestehender kleiner Chrysotil-Kriställchen erhalten werden können, hat sich daher bis jetzt nicht bestätigt. Die Serpentinumkristallisation ist ein oberflächenabhängiger Effekt, der aber nicht eindeutig als Lösungs- und Wiederauskristallisationsvorgang betrachtet werden kann.

Tabelle 4. *Umkristallisation von natürlichem Serpentin und Chrysotil* Wasserfüllung 60% des Autoklavennutzraumes. Temperatur 370°C

Nr.	Serpentin (Gotthard)	Lösungsgenosse	Reaktionszeit	
F 16	Korn $2 \cdot 10^{-3}$ cm	Eunatrol	48 Std.	Negativ
209	„	keiner	48 Std.	Negativ
324	„	Quarz	12 Std.	Aller Serpentin zu Chrysotilfasern umkristallisiert
325	Stücke, 4 g	Quarz	12 Std.	An der Oberfläche Fasern
326	Korn $2 \cdot 10^{-3}$	Quarz	24 Std.	Aller Serpentin zu Fasern umkristallisiert
328	Korn $2 \cdot 10^{-3}$	SiO_2 amorph	24 Std.	Aller Serpentin zu Fasern umkristallisiert, Faserlänge kleiner
	Chrysotil			
335	Faser, 1,5 cm	keiner	48 Std.	Keine Änderung
335B	Faser, 1,5 cm	Quarz	24 Std.	Fäserchen, senkrecht zur ursprünglichen Faserachse, $L = 5 \cdot 10^{-2}$ cm

Ein weiterer Anhaltspunkt über den Zusammenhang zwischen maximaler Faserlänge und Mutterlösung wird bei der Umkristallisation der natürlichen faserigen Chrysotile ersichtlich.

Aus natürlichen Chrysotil-Fasern wurden Faserbündel mit möglichst glatter Oberfläche von etwa 15 mm Länge herauspräpariert. Nach einer nichts verändernden hydrothermalen Kontrollbehandlung mit Wasser allein, wurden sie der gleichen Behandlung unterzogen wie die synthetischen Chrysotile. Im Mikroskop zeigte sich nach der Behandlung mit SiO_2-Lösungen eine Anzahl kleiner Fasern, die meistens senkrecht zur ursprünglichen Faserart entstanden, ähnlich wie die Chrysotil-Fäserchen auf Serpentinbruchstücken. Die nach der Behandlung aufgenommenen röntgenographischen Faserdiagramme zeigten eine deutliche Herabminderung der Faserelement-Einordnung in die Faserachse gegenüber dem Ausgangszustand, die quantitativ jedoch schwer abschätzbar ist. Dies scheint zu bestätigen, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen die maximale Länge der in Kieselsäurelösungen herstellbaren Fasern für alle Magnesiumsilikate mit stöchiometrischer Chrysotil-Zusammensetzung eine gleichbleibende obere Grenze besitzt.

Der zeitliche Ablauf aller Umkristallisationen konnte beobachtet werden, indem die Reaktion in zugeschmolzenen Pyrexkapillaren durchgeführt wurde, die zu bestimmten Zeiten nach Erreichen des kritischen Temperatur- und Druck-Gebietes zerbrochen wurden, um den augenblicklichen Zustand festzuhalten. Es zeigte sich, dass in der Beschickung schon eine halbe Stunde nach Erreichen des kritischen Gebietes einige Fasern der maximalen Länge zu finden waren. Die Verlängerung der Reaktionszeit bis auf etwa 4 Stunden zeigte nur eine Erhöhung der Zahl der Fasern grösster Länge. Längere Bildungsdauer als 4 Stunden konnten in den Pyrexkapillaren nicht beobachtet

werden, weil diese den Druck von 270 Atmosphären nicht unbegrenzt aushalten. Für längere Reaktionszeiten sind jedoch die schon erwähnten Umkristallisationsversuche genügend aufschlussreich.

5. Deutung der Versuchsergebnisse

Die Aufgabe, welche sich diese Untersuchung stellte, technisch verwendbare, dem natürlichen Chrysotil gleichkommende Fasern hinreichender Länge synthetisch herzustellen, hat ihre Lösung noch nicht gefunden. Doch ist die Darstellung von $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ cm langen Fasern ein wesentlicher Fortschritt.

Als erstes Resultat der Untersuchung ergibt sich, dass es einen kritischen p_H-Wert gibt, oberhalb dessen keine eigentlichen Chrysotilfasern mehr gebildet werden; zweitens wurde die Möglichkeit erkannt, einmal gebildete synthetische Chrysotile oder andere, auch natürliche Magnesiumsilikate mit Hilfe einer Kieselsäurelösung umzukristallisieren; ferner wurde gefunden, dass eine Abhängigkeit der maximalen Faserlänge vom Sättigungsgrad herbeigeführt wird. Der richtungsgebende Faktor für die Faserbildung ist durch diese Untersuchung indessen nicht abgeklärt worden.

Wie weit sich die Faserlänge durch hydrothermale Behandlung mit Lösungsgenossen noch vergrössern lässt, könnte auf dem Wege der Einkristallzüchtung abgeklärt werden. Dass die Möglichkeit hiefür besteht, hat die Natur bewiesen. Die Vermutung, dass sie dabei oft den Weg der Umkristallisation schon gebildeter Magnesiumsilikate beschritt, ist unseres Erachtens berechtigt, da in weitem Bereich gebildete Serpentine zu Chrysotil umkristallisiert werden können, wogegen für die direkte Bildung von Chrysotilfasern aus der Reaktion sehr einschränkende Bedingungen bestehen. Weder diese Arbeit noch diejenige Nolls hat den Druckbereich oberhalb hydrothermalen Gebieten untersucht. Bowen und Tuttle haben dies getan, interessierten sich indessen mehr für die Neubildung aus den Oxyden als für die Umkristallisation der Magnesiumsilikate.

Feldgeologische und petrographische Studien der Chrysotil-haltigen Serpentine lassen oft vermuten, dass die Chrysotil-„Adern" im Serpentin aus demselben sekundär entstanden sind, und zwar unter Beteiligung relativ SiO_2-reicher Lösungen. Diese Vermutung wird z. T. bestärkt durch das Vorhandensein SiO_2-reicherer Mineralien (z. B. Granat), die gleichaltrig wie Chrysotil, bzw. jünger als der Serpentin sind. Die Parallelität dieser Vermutung mit der hier experimentell gefundenen Erkenntnis, dass dichter Serpentin sich unter hydrothermalen Bedingungen durch SiO_2-Lösungen in Chrysotilfasern umwandeln lässt, wirft einerseits ein neues Licht auf die natürlichen Bildungsbedingungen von Chrysotil, und zeigt andererseits neue Wege zur Lösung des Problems der synthetischen Chrysotil-Herstellung.

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

Mineralogisches Institut der Universität Zürich und der E.T.H.

Literaturverzeichnis

1. Ipatieff, M. und Mourmetzeff, B.: La formation des silicates cristallisées en milieux aqueux sous pression et à températures élevées. C.R. 185 (1927) 647.
2. Epprecht, W.: Versuche zur Synthese von Serpentin-Mineralien. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 27 (1947) 1.
   Brandenberger, E., Epprecht, W. und Niggli, P.: Die Serpentin-Mineralien und ihre Synthese. Helv. Chim. Acta 30 (1947) 9.
3. Bowen, N. L. und Tuttle, O. F.: The system MgO-SiO_2-H_2O. Bull. Geol. Soc. of America, 60 (1949) 439.
4. Noll, W.: Synthesen im System SiO_2-MgO-H_2O. Zeitschr. Anorg. Chem. 261 (1950) 1.

Eingegangen: 19. Oktober 1950.