

2. Die Serpentin-Mineralien und ihre Synthese

von E. Brandenberger, W. Epprecht und P. Niggli.

(19. X. 46.)

1. Einleitung.

Unter den anorganischen Faserstoffen besitzt der Serpentin-Chrysotil-Asbest eine Reihe von Eigenschaften, die seine Verwendung in der Technik begünstigen. Die Möglichkeit der synthetischen Herstellung sowie der Verbesserung natürlicher Vorkommen muss daher studiert werden. In ausgedehnten Vorversuchen wurden einige für die Behandlung derartiger Probleme notwendige Grundfragen abgeklärt, und Nachprüfungen von bereits Bekanntem vorgenommen. Über die Einzelversuche und ihre Resultate wird an anderer Stelle¹⁾²⁾ eingehend berichtet werden. Eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse mag von allgemeinem Interesse sein.

2. Die Raumgitterstruktur der Serpentin-Mineralien.

In der Natur kommen zwei Serpentin-Mineralien vor, beide von der Zusammensetzung $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das eine, Antigorit genannt, besitzt eine reine Schichtstruktur³⁾ mit Glimmer-ähnlichem Bau und einer Elementarzelle mit den Kantengrößen $a_0 = 5,3 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,25 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,35 \text{ \AA}$ und mit $\beta = 91,4^\circ$ (monoklin). Diese Daten wurden an einem Antigorit aus dem Val Antigorio, das heisst vom Originalfundort, festgestellt. Das andere Serpentinmineral, der technisch wichtige Chrysotil-Asbest, besitzt eine sehr ähnliche Struktur. Die Elementarzelle liefert z. B. folgende Abmessungen: $a_0 = 14,66 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,24 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,33 \text{ \AA}$; $\beta = 93^\circ 16'$ (Chrysotil von Thedford Mines, Quebec, nach Warren⁴⁾). Sie unterscheidet sich demzufolge wenig von derjenigen von Antigorit, da nur die rein konventionelle Orientierung beider Krystallarten verschieden gewählt wird, und im übrigen gilt: Antigorit- $a_0 \sim$ Chrysotil- c_0 , Antigorit- $c_0 \sim$ Chrysotil- a_0 . Die Struktur-Unterschiede beider Mineralien lassen ver-

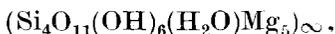
¹⁾ E. Brandenberger und W. Epprecht, Die Entwässerung von Chrysotil und Antigorit. Erscheint demnächst in Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1946.

²⁾ W. Epprecht, Versuche zur Synthese von Serpentin. Erscheint demnächst in Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1946.

³⁾ Aruja, E., An X-ray study of the crystal-structure of antigorite. The Mineral. Mag. London **27**, 65—74 (1945).

⁴⁾ Warren, B. E., X-ray study of chrysotile-asbestos. Ref. in American Mineralog. **27**, 235 (1942).

schiedene Deutungen zu. Nach unseren Untersuchungen bleibt für normalen Chrysotil am wahrscheinlichsten die von *B. E. Warren* und *W. L. Bragg*¹⁾ vorgeschlagene Struktur, in welcher (SiO_4) -Gruppen zu Bändern von der Zusammensetzung Si_4O_{11} vereinigt sind und oktaedrische $(\text{MgO}_2(\text{OH})_4)$ - bzw. $(\text{MgO}_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})$ -Gruppen ihrerseits Bänder aufbauen. Die H_2O -Molekel verbinden die Oxyd-Hydroxyd-Bänder miteinander. Die linearen Atomverbände sind jedoch unter sich durch ihnen gemeinsame Anionen zu Doppelbändern verknüpft, und diese in gewissem Sinne durch O und H_2O zu Doppelschichten vereinigt, in denen abwechselnd Tetraeder- und Oktaederverbände auf der gleichen Schichtseite nebeneinander liegen. Sie erhalten als Ganzes gleichfalls die Zusammensetzung



sind somit in sich chemisch nicht abgesättigt, sondern besitzen pro Formeleinheit der obigen Grösse einen Überschuss von zwei negativen Valenzen, die durch zwischen die Schichten eingelagerte, verbindende Mg-Ionen kompensiert werden. Es scheint, dass ein Viertel des analytisch feststellbaren Wassers als H_2O -Komplexe vorliegt, während $\frac{3}{4}$ mit Sauerstoff (OH)-Ionen bilden. Eine komplexe Struktur von diesem Charakter mit deutlich abgrenzbaren Unterverbänden wird naturgemäss in ihrer vollkommenen Regelmässigkeit und Periodizität sehr oft Störungen aufweisen. Diese verursachen offenbar die in den Röntgendiagrammen zum Ausdruck kommenden, auch von *Aruja*, *Warren* usw. beschriebenen Anomalien (loc. cit.).

Die Chrysotil-Asbeste verschiedener Herkunft unterscheiden sich, wie unsere Untersuchungen mit Röntgenstrahlen erneut gezeigt haben, z. T. beträchtlich voneinander durch die Güte der Bündelung der ein- und zweidimensionalen Bauverbände zum dreidimensionalen Raumgitter und in bezug auf die Einregelung der Einzelfasern (Einkristalle) in das Faseraggregat. So besitzen nach unseren Beobachtungen die technisch hochwertigen Chrysotil-Asbeste (z. B. aus Kanada, Russland, Rhodesien) eine ausserordentlich gute Parallelregelung der Einzelfasern, hingegen eine recht schlechte Bündelung der Gitterbau-Elemente zum Einzelkristall. Demgegenüber zeigen die schlechter aufbereitbaren Chrysotil-Asbeste von Poschiavo (Alp Quadrada, Graubünden) einen schlechten Regelungsgrad der Einzelfasern, jedoch eine eher bessere Bündelung der ein- und zweidimensionalen Gitterbestandteile. In der „Schweizerit“ genannten Chrysotil-Abart (von Findelen, Zermatt) ist schliesslich fast gar keine Regelung der Einzelfasern zu bemerken, hingegen eine ziemlich gute Bündelung der Gitterbauelemente, was bewirkt, dass diese Chrysotil-sorten fast nicht ausgefasert werden kann. Alle diese Unterschiede

⁵⁾ *Warren, B. E. and Bragg, W. L.*, The structure of chrysotile. Z. Kr. **76**, 201—210 (1930).

machen sich technisch nicht nur bei der Aufbereitung, sondern auch im Adsorptionsvermögen und der Reissfestigkeit bemerkbar, indem mit abnehmendem Regelungsgrad der Einzelfasern in die Faserachse die Adsorptionsfähigkeit zunimmt, die Reißfestigkeit hingegen stark abfällt. Sehr oft lässt sich daher rein röntgenographisch die Qualität der Serpentin-Asbeste beurteilen.

3. Der Entwässerungsvorgang beim Erhitzen von Serpentin-Mineralien.

Die sukzessive Erhitzung von Chrysotil und Antigorit hat zunächst zur Folge, dass bis gegen 300° C das sogenannte Adsorptionswasser ausgetrieben wird. Erst nach Erreichung dieser Temperatur entspricht der Pauschalchemismus der Serpentin-Mineralien der Idealzusammensetzung $4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (abgesehen von dem in der Natur sehr untergeordneten teilweisen Ersatz von Mg durch Fe). Eine weitere Erhitzung bewirkt beim Chrysotil, daß bis gegen 550° ein weiteres H_2O (pro obige Formelgröße) austritt, während beim Antigorit bei dieser Behandlung praktisch noch keine Veränderung erfolgt. Dieser erst-abgegebene H_2O -Gehalt entspricht nach dem Strukturvorschlag von Warren und Bragg (loc. cit.) dem Krystallwasser des Chrysotils, das die Mg—O—OH-Bänder ergänzt und miteinander verknüpft. Sein Austritt zerstört die Si—O—OH—Mg-Doppelbänder noch nicht, sondern lockert nur den Zusammenhang der verschiedenen Mg—O—OH-Bänder. Zwischen 550° und 600° findet dann bei beiden Krystallarten die eigentliche Dehydratation statt, wobei vorerst eine röntgenamorphe Zwischenphase A entsteht, die bei Chrysotil bereits unterhalb von 600° in Olivin überzugehen beginnt, während sie sich bei Antigorit erst oberhalb von 700° ganz oder teilweise in Olivin (Mg_2SiO_4) umwandelt. Der Entwässerungsvorgang vollzieht sich über ein grösseres Zeit-Temperaturintervall unter Bildung eines heterogenen Systems. Letzte Reste der ursprünglichen Krystallart sind bei 650° bei Chrysotil noch nach 15 Stunden, bei Antigorit noch nach 75-stündigem Glühen bei 720° letztmals nachweisbar. Neben krystallisiertem Olivin bildet sich eine weitere röntgenamorphe Phase (Zwischenphase B), die entweder aus SiO_2 oder Mg-Silikaten besteht, und erst oberhalb von 1100° zur Bildung von krystallisiertem Enstatit (MgSiO_3) Anlass gibt (eventuell durch Reaktion von SiO_2 mit Olivin). Zwischen der Orientierung der ursprünglichen Serpentin-Mineralien und der Lage der daraus durch Glühen hervorgegangenen Olivinkryställchen bestehen bei sorgfältigem Glühen Beziehungen, in denen die strukturelle Verwandtschaft von Antigorit und Chrysotil deutlich zum Ausdruck kommt. Der Chrysotil-a-Achse (= c-Antigorit) entspricht nach dem Glühen vorzugsweise die Olivin-a-Achse; die Chrysotil-c-Achse (= a-Antigorit) geht in b-Olivin über, und b-Chrysotil (= b-Antigorit) ent-

spricht nach dem Erhitzen beim Grossteil der Olivinkristalle der *c*-Achse.

Die geschilderten Dehydratationsvorgänge haben einen grossen Einfluss auf die Zugfestigkeit der Fasern, indem schon von 400° an eine merkliche Abnahme der Reissfestigkeit bemerkbar ist, die sich verstärkt, wenn oberhalb 550° Chrysotil recht eigentlich zerfällt.

4. Die Wasser-Adsorptionsfähigkeit erhitzter Chrysotil-Fasern.

Der auf maximal 300° erhitzte Chrysotil (oder Antigorit) hat die Fähigkeit, das beim Erhitzen abgegebene Wasser wieder aus Wasserdampf oder feuchter Luft aufzunehmen. Der Gehalt an Adsorptionswasser einer gegebenen Serpentin-Varietät ist lediglich vom H₂O-Dampfdruck der umgebenden Atmosphäre abhängig. Dabei ist die von Sorte zu Sorte verschiedene Adsorptionsfähigkeit offenbar von dem im Abschnitt 2 beschriebenen Regelungsgrad der Einzelasern in die Faserachse abhängig. So haben z. B. die schlecht geregelten Poschiavo-Asbeste einen sehr grossen Adsorptionswassergehalt, die gut geregelten kanadischen Chrysotilasbeste in der Regel nur einen sehr kleinen.

Das über 300° ausgetriebene Wasser kann jedoch weder aus der Atmosphäre noch aus flüssigem Wasser unmittelbar wieder aufgenommen werden, d. h. das dem Gitter der Serpentin-Mineralien eigene Wasser, beziehungsweise die (OH)-Ionen, können nach dem Erkalten nicht mehr in ihre ursprüngliche Lage eingebaut werden. Die auf minimal 300° erhitzten Proben behalten jedoch eine gewisse Wasser-Adsorptionsfähigkeit bei, die für auf 600° erhitzten Asbest besonders gross ist, bei noch höher erhitzten Chrysotilen jedoch schnell absinkt, so dass ein bei 1000° geglähter Chrysotil praktisch kein Adsorptions-Vermögen mehr hat. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei den üblichen Erhitzungszeiten bis gegen 600° ein Chrysotil-artiges Mineral zurückbleibt, bei 600° grösstenteils zerfallener Chrysotil und ein mengenmässig grosser Anteil an amorphen Phasen vorliegt, und bei noch höheren Temperaturen ein Olivin-Aggregat vorherrscht, das ständig grobkörniger wird und damit seine Adsorptionsfähigkeit verliert.

5. Die Synthese von Serpentin.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die Synthese von Serpentin auf zwei Wegen gelingt¹⁾²⁾³⁾. Der erste Weg besteht im hydro-

¹⁾ Jander, W. und Wuhler, J., Hydrothermale Reaktionen I. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten. Z. anorg. Ch. **235**, 273—294 (1938).

²⁾ Jander, W. und Fett, R., Hydrothermale Reaktionen II. Magnesiumsilikate. Z. anorg. Ch. **242**, 145—160 (1939).

³⁾ Strese, H. und Hofmann, U., Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen mit zwei-dimensional-regelmässiger Struktur. Z. anorg. Ch. **247**, 65f. (1941).

thermalen Behandeln (im Autoklaven) bis 500° von MgO und SiO₂ mit einem Wasser-Überschuss, der zweite in der Reaktion von einer Magnesiumsalzlösung (meist MgCl₂) mit einer Alkalisilikatlösung bei 100°. Unsere Versuche bestätigten diese Synthesen, zeigten jedoch, dass krystallisierbare Serpentinegele einen wesentlich grösseren Bildungsbereich haben, als früher angenommen worden ist. So konnte auf dem erstgenannten Wege unter Verwendung von SiO₂-Gel auch bei blossem Kochen, bei der zweiten Herstellungsart sogar bei Zimmertemperatur ein Serpentinegel hergestellt werden. Bei allen Reaktionen muss das Verhältnis SiO₂:MgO = 2:3 betragen oder diesem doch sehr nahestehen. H₂O muss möglichst im Überschuss vorhanden sein. Die Produkte sind stets flockige bis pulverige, weisse Niederschläge.

Die bei niedrigen Temperaturen hergestellten Serpentinegele sind sehr feinkörnig, indem ihre Korngrösse bei einer Herstellung unterhalb von 200° C im Mittel kaum 10⁻⁶ cm beträgt, ja die Einzelkrystalle z. T. erst einige wenige Elementarzellen umfassen. Mit zunehmender Bildungstemperatur oder bei hydrothormaler Behandlung oberhalb von 300° findet eine Kornvergrößerung dieser Serpentinegele statt, und zwar offenbar infolge Aneinanderlagerung der anfänglich als bloss zweidimensionale Krystalle vorliegenden Teilchen. Die Einzelkrystalle bleiben allerdings auch so noch unter der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze; sie sind jedoch im Elektronenmikroskop deutlich zu erkennen¹⁾. Sehr lange Reaktionszeiten und Alkalizusätze zur Reaktionslösung bewirken eine deutliche Kornvergrößerung und zeigen so einen Weg zur eventuellen Synthese brauchbarer Faserkrystalle.

Die synthetischen Serpentinegele unterscheiden sich von den natürlichen Chrysotilen und Antigoriten durch eine viel kontinuierlichere Wasserabgabe, die den plötzlichen Entwässerungs-Prozess bei 550—600° nur undeutlich oder gar nicht zeigt, was sicherlich auf den noch nicht zu grösseren Einkrystallen führenden Aufbau und den kolloidalen Charakter der Produkte zurückführbar ist. Manchmal ist nicht sicher entscheidbar, ob Antigorit oder Chrysotil gebildet wurde, da die Pulverdiagramme beider Krystallarten sehr ähnlich sind und die künstlichen Serpentinegele zudem oft in einigen Röntgen-Interferenzen mehr der einen, in anderen Interferenzlinien mehr der anderen Krystallart nahestehen. Im allgemeinen lassen jedoch die Röntgen- und Elektroneninterferenzen der Syntheseprodukte eine beginnende Chrysotil-Bildung vermuten. Nur ein Zusatz von Kaliumhydroxyd fördert deutlich die Antigorit-Bildung.

¹⁾ Noll, W., Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothormaler Silikatreaktionen. Koll.-Z. **107**, 181—190 (1944).

So haben unsere Untersuchungen gezeigt, dass es im Prinzip möglich ist, bei leicht realisierbaren Temperaturen (Zimmertemperatur bis 500°) und Drucken (1–300 Atm.) Chrysotilkriställchen zu erzeugen. Das noch zu lösende technische Problem, das mit Hilfe besonderer Apparaturen in Angriff genommen werden muss, besteht darin, die besonderen physikalischen Bedingungen und zweckmässigen Lösungsgenossen zu finden, die ein Wachstum zum faserigen Krystall fördern.

6. Die Verbesserung von qualitativ minderwertigem, natürlichem Chrysotil-Asbest.

Es wurde auch versucht, die schlecht aufbereitbaren Chrysotilasbeste mit schwachem Einregelungsgrad der Einzelfasern in die Faserachse (z. B. Asbest aus dem Poschiavo, siehe Abschnitt 2) durch Zug in der Faserachsenrichtung bei Temperaturen von bis 400° so zu beeinflussen, dass sich die Einzelfasern besser in die Faser-Richtung einregeln. Dies gelang unter den bisher in Frage kommenden Bedingungen nicht, möglicherweise würden analoge Versuche unter hohem H₂O-Dampfdruck Erfolg haben. Die Serpentin-Synthese in Gegenwart von natürlichen Serpentinfasern hat unter den Verhältnissen der Vorversuche noch zu keiner feststellbaren Kornvergrößerung der Naturprodukte geführt, doch werden zur besseren Verwendungsfähigkeit kurzfasriger Serpentin-Asbeste die diesbezüglichen Experimente fortzusetzen sein.

Die Durchführung unserer Untersuchungen an Serpentin-Mineralien wurde ermöglicht durch die Gewährung eines Forschungskredites aus den Arbeitsbeschaffungsmitteln des Bundes an das Mineralogische Institut der Universität Zürich.

Mineralogisches Institut der Universität Zürich
und der E. T. H., September 1946.
