

Sonderabdruck aus der Festschrift
aus Anlaß des
siebzigjährigen Geburtstages von Cornelio Doelter.

Ueber einige experimentelle Versuche zur Bildung silikatischer Nickelerze.

Von E. Dittler, Wien.

Ueber die Entstehung der Nickelsilikate gibt es zwei Theorien.

Die eine Theorie erklärt die Erze aus heißen aufsteigenden Lösungen gebildet¹⁾, die zweite Theorie vermutet, daß die Erze durch Lateralsekretion gebildet wurden²⁾.

Die neueste Arbeit von Ph. Kraft³⁾, die auf einer montangeologischen Beobachtung des Vorkommens von Frankenstein in Schlesien aufgebaut ist, schließt sich der Lateralhypothese an.

Ph. Kraft hat in seiner Arbeit eine sehr ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gegeben, so daß ich hier nur auf diejenigen Arbeiten hinzuweisen brauche, welche sich speziell mit der Frage der Bildung der Nickelsilikate befassen.

Die hydrosilikatischen Nickelerzlagerstätten nehmen bekanntlich insofern eine besondere Stellung ein, als sie an Serpentin gebunden erscheinen. Die wasserhaltigen Nickelmagnesiumsilikate gehören zu den letzten Produkten jener Umwandlungen, welche die basischen Olivin-Pyroxengesteine (Peridotite) bis zur völligen Verwitterung durchlaufen; sie haben ihren Ursprung in dem geringen Nickelgehalt der Magnesiumsilikate dieser Gesteine selbst. Die Nickelerze finden sich entweder als Anflug oder Kluftausfüllung in Serpentin oder sie treten in roten bis braunen, eisenschüssigen oft quarzreichen Massen auf, welche an Klüfte gebunden sind und das Gestein gangförmig durchsetzen. Sowohl dem neukaledonischen als auch dem Vorkommen von Frankenstein in Schlesien ist diese rote Erde eigentümlich; neben dem Nickelgel tritt gelförmiger Magnesit auf und als drittes Zersetzungsprodukt das sogenannte Grauerz, ein Gestein von Serpentinstruktur, in welchem das Nickel bis zu 6,5 Proz. in Gelform angereichert ist. Das Grauerz ist speziell auf Frankenstein beschränkt. Die chemische Zusammensetzung aller

¹⁾ Kosmann, Zeitschr. Glückauf (1913).

²⁾ P. Krusch, Ueber die Genesis einiger Mineralien von Frankenstein usw. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 1913.

³⁾ Ph. Kraft, Ueber die genetischen Beziehungen des dichten Magnesits zu den Mineralien der Nickelsilikatgruppe. Dissertation, Technische Hochschule (Berlin 1915).

dieser Silikate ist eine sehr schwankende und Namen wie Nickelgymnit, Garnierit, Pimelith und Schuchardtite entsprechen durchaus keiner konstanten Zusammensetzung. Der Nickelgehalt beträgt durchschnittlich 18—20 Proz.

Eine Durchschnittsprobe einer großen Zahl neukaledonischer Erze zeigt folgende Zusammensetzung ¹⁾:

SiO ₂	43,00	Proz.
Cr ₂ O ₃	0,50	"
Fe ₂ O ₃	14,00	"
Al ₂ O ₃	1,50	"
MgO	21,00	"
NiO	9,00	"
CoO	0,25	"
H ₂ O	11,00	"
	100,25	Proz.

Die Hypothesen über die Entstehung dieser Erze bewegen sich nach verschiedenen Richtungen. So hat sich B. v. Foullon ²⁾ für das Vorkommen in Frankenstein für eine Art Lateralsekretion, Auslaugung der Erze aus dem Nebengestein (Serpentin) ausgesprochen. MgO soll weggeführt und SiO₂ angereichert werden. Die Serpentine enthalten nach Foullon 0,25—0,34 Proz. NiO. Wahrscheinlich stammt der Nickelgehalt aus ursprünglichen Olivinen, die NiO in fester Lösung führen, wie viele Analysen beweisen ³⁾. Neben reichlich Quarz bilden sich in den Rissen, die die Serpentine durchsetzen, saure Silikate des Magnesiums und des Nickels, wobei nach Foullon eine sekundäre Zufuhr von Kieselsäure ausgeschlossen sein soll. Kieselsäure in Form von Quarz und Chalzedon und die Nickel-Magnesiumsilikate lagern sich in einem Netzwerk von Klüften ab, zwischen denen als Zersetzungsrückstand Brauneisenerz und rotes Eisenoxyd oder -Hydroxyd samt etwas Tonerde und Chromit verbleiben ⁴⁾.

Nach Foullon soll überdies das Nickel- und Magnesiaerz während des Prozesses gewandert sein, wodurch eine weitere Konzentration des Nickels erfolgt wäre.

In Malaga in Spanien tritt die Garnieritzone als Hutbildung über primärem Rotnickelkies auf, aber es wäre sehr verfehlt aus

¹⁾ Entnommen dem Aufsätze von W. Borchers, Metallhüttenbetriebe II, 19 Nickel (Halle 1917).

²⁾ H. B. v. Foullon, Jahrb. d. geol. Reichsanstalt XLII, 225—276 (1892).

³⁾ C. Hintze, Handbuch der Mineralogie II, 19—20 und 788—794. Es ist eine noch offene Frage, ob das NiO in fester Lösung oder als Nickelsilikat im Olivin gebunden ist.

⁴⁾ Siehe hierzu auch A. Stelzner-Bergeat, Die Erzlagerstätten. (Leipzig 1905/06), 576.

dem dortigen Auftreten des Garnierit als Hutertz auf eine analoge Bildung in Neukaledonien und Frankenstein schließen zu wollen.

Nickelmagnesiahydro-silikate finden sich unter annähernd gleichen Bedingungen über die ganze Erde zerstreut. Das Vorkommen in Malaga ist das einzige, welches man bis unter den Grundwasserspiegel kennt; dieses Vorkommen ist aber durch Umsetzung arsenidischer oder sulfidischer Nickelerze entstanden, während für alle übrigen Auslaugung aus dem Nebengestein als Ursache der Erzbildung allgemein angenommen wird¹⁾.

P. Krusch²⁾ rechnet die silikatischen Nickelgelerze zu den primären Erzen, obwohl Verwitterungsvorgänge die Konzentration verursachten. Nach P. Krusch sind diese Erze das beste Beispiel für Lateralsekretion verbunden mit Tiefenwirkung, derart, daß eine intensive Zersetzung des Serpentinegesteins an Spalten von der Oberfläche nach der Tiefe zu Platz greift. Quarz- und Chalzedongänge haben den Serpentin zerrüttet und die Nickel-Gelerze setzten sich gangförmig oder in Form von Imprägnationen nach unten zu trogförmig endigend, ab. Die Serpentinisierung erfolgte unabhängig von der Nickelkonzentration.

Ph. Kraft bestätigt, was die meisten diesbezüglichen Lagerstättenuntersuchungen bisher festgestellt haben: die Nickelsilikate sind durch Verwitterung entstandene Gelbildungen, die sich langsam in kristalline Substanzen umwandeln. Die Nickelsilikate sind durch Adsorption und Aufnahme Ni-haltiger Lösungen durch Magnesiumsilikat- und Magnesium-Tonerdesilikatgele entstanden und der Nickelgehalt der Lösungen entstammt nicht juvenilen Wässern sondern dem Olivin und wurde durch Verwitterung freigelegt und durch Sekretion konzentriert.

Nach Ph. Kraft entstanden keine festbestimmten Nickelsilikatmineralien, sondern Gele. Die reicheren Nickelsilikaterze setzt Kraft aus drei Komponenten zusammen, und zwar:

- a) Magnesia und Magnesia-Tonerdesilikatgel mit adsorbierten und aufgenommenen nickelhaltigen Lösungen.
- b) Nickelsilikate, welche als Kolloide aus Lösungen ausfielen und
- c) Nickelmagnesiasilikate, die sich nach dem Cornu'schen Gesetz der Homoisochemite bilden.

Die Beobachtungen über das Auftreten und die Bildung der Nickelsilikate scheinen mir nun auf einen Punkt angekommen zu sein, wo ein weiteres Vorwärtkommen mit Hilfe des Experimentes aussichtsvoll erscheint und ich möchte hier einige Versuche mitteilen, welche ich zu diesem Zwecke ausgeführt habe.

¹⁾ Literatur in E. Beyschlag, P. Krusch, J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Minerale und Gesteine, I, II (Stuttgart 1913.)

²⁾ P. Krusch, loc. cit.

Es handelt sich um Auslaugungsversuche mit und ohne Mitwirkung von Kohlensäure, mit und ohne Druck an natürlichem und künstlichem nickelhaltigem Material von olivinähnlicher Zusammensetzung.

Herr Direktor R. Koechlin des naturhistorischen Hofmuseums in Wien hatte die Liebenswürdigkeit mir einige Proben aus der Foulton'schen Arbeit zur Untersuchung zu überlassen. Aus der Suite wurden nur solche Stücke ausgewählt, aus deren Analyse auf eine Beziehung zwischen dem Ni-Gehalt des Nebengesteins und dem Erz geschlossen werden durfte; es waren dies folgende Proben:

1. Zersetzungsprodukt aus dem roten Gebirge; graubraune lehmige Ausscheidungen mit grünen Einlagerungen aus der Sohle des Marthaschachtes, Frankenstein, Schlesien. Die Analyse ergab:

H ₂ O	11,27	Proz.
SiO ₂	41,73	"
Al ₂ O ₃	14,63	"
Fe ₂ O ₃	3,71	"
NiO	0,31	" ¹⁾
MgO	27,08	"
	<u>98,73</u>	Proz.

2. Strahlsteinschiefer, lichtgrün aus dem zersetzten Serpentin, rotes Gebirge, Bennoschacht. Der Gehalt an NiO war 0,21 Proz.

3. Serpentin noch nicht vollständig zersetzt, braun mit Kieselsäureausscheidungen in Form von Quarz. Der NiO-Gehalt war 0,30 Proz.

4. Ein apfelgrünes wasserhaltiges Magnesianickelsilikat, im Wasser zerfallend, kantige meist geborstene Bruchstücke zwischen dem Serpentin vom Marthaschacht, Frankenstein.

Dieses Stück wurde vollständig analysiert und gefunden:¹⁾

H ₂ O	8,96	Proz.
SiO ₂	42,13	"
Al ₂ O ₃	9,18	"
Fe ₂ O ₃	4,71	"
NiO	11,38	"
MgO.	22,17	"
	<u>98,53</u>	Proz.

¹⁾ Der Ni-Gehalt wurde in der Weise bestimmt: 1 g Erz wurde in 8 ccm konz. HNO₃ und 16 ccm HCl kalt digeriert, dann am Wasserbad erwärmt, bis der Rückstand möglichst weiß gefärbt war, das Filtrat von der SiO₂ mit 10 ccm HCl angesäuert, auf 300 ccm verdünnt und zur Entfernung der etwa vorhandenen kleinen Mengen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der Siedehitze 1 Stunde H₂S eingeleitet. Fe⁺⁺⁺ ion wurde vorher mit H₂SO₄ zu Fe⁺⁺ reduziert. Das Filtrat von H₂S wurde mit Bromwasser oxydiert, das überschüssige Brom weggekocht und Fe und Al mit Hilfe der Azetattrennung entfernt; im Filtrat wurde das Nickel mit Dimethylglyoxim nach der Vorschrift von F. P. Treadwell gefällt und bestimmt.

Die Proben der Analysen 2 und 3 wurden im folgenden zu Auslaugungsversuchen verwendet. Probe 4 stellt ein garnieritartiges Produkt dar. Probe 1 gehört zum Typus der Frankenstein'schen Grauerze, doch ist der Ni-Gehalt ein auffallend niedriger und daher das Erz als ein in Umwandlung begriffener Serpentin anzusehen.

5. Eine fünfte Probe aus dem Liegenden von 4, ein körniges stengeliges, grünes Gestein zeigte nur Spuren von Ni.

Sehr häufig findet man u. d. M. in den graubraunen Proben, wie sie das Material 1 darstellt, apfelgrüne Einschlüsse in Form von Schnüren und Adern, die allem Anscheine nach später gebildet sind als ihr braunes Muttergestein. Vergleicht man nun auf Grund der Analysen 1 und 4 die braune, lehmige Ausscheidung mit dem garnieritartigen Produkt, so hat es den Anschein, als ob das Ni-reiche Produkt 4 erst dann sich bilden konnte, nachdem bereits ein großer Teil des Magnesiums aus dem Serpentin ausgelaugt war (Bildung von Grauerz). Denn zwischen dem Serpentin und den grünen Ni-reichen Adern und Schnüren findet sich jene graubraune Masse mit hohem Mg-Gehalt, wie sie Analyse 1 darstellt.

Die analytische Untersuchung spricht für eine Auslaugung aus dem Nebengestein, aber nur innerhalb einer Zone, welcher auch die rote Erde angehört und scheint die Umwandlung nach zwei Richtungen zu verlaufen: einmal zur Bildung der sogenannten Grauerze, das andere Mal zur Bildung von Garnieritsilikaten. Die Garnieritsilikate und ihre Synonyma scheinen zu ihrer Bildung kompliziertere Vorgänge zu benötigen als die lehmigen nickelärmeren und braunen Ausscheidungen, die wir gewöhnlich mit Grauerz bezeichnen.

Die Fragestellung ist folgende: Ist es möglich, durch Laboratoriumsversuche festzustellen, ob das Nickel aus dem primären Gestein ausgelaugt werden kann und wenn ja, entstehen hierbei garnieritähnliche Silikate oder Grauerze? Und eine zweite Frage, entstehen bei der Verwitterung sofort Nickelerze oder nicht vielleicht Ni-arme, aber Mg-reiche Produkte, deren weitere Auslaugung erst zu Nickelerzen führt?

I. Versuche ohne Druck.

1. Es mußte versuchsweise vorerst festgestellt werden, inwieweit Ni-haltiger Olivin bzw. Serpentin von sauren und alkalischen Lösungen angegriffen wird. Vorversuche mit in H₂O suspendierten verschiedenen Ni-haltigen Serpentin im zugeschmolzenen Glasrohr bei mehreren Atmosphären Druck und einer Temperatur von ca. 170—180° C ergaben auch nach mehrere Monate langer Behandlung kein irgendwie nennenswertes Resultat. Der größte Teil des Erzpulvers blieb unangegriffen, ein kleiner Teil hatte sich oberflächlich

in Eisenhydroxyd verwandelt. Im wässrigen Auszug war Ni nicht oder nur spurenweise nachzuweisen.

Die Versuchsergebnisse für 120 Tage sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Serpentin mit 0,31 Proz. NiO	ccm H ₂ O	t	Proz. Ni O	Anmerkung
1 g	125	170—180°	—	30 Tage
1 g	125		—	120 Tage
1 g	150		Spur	120 Tage 5 Proz. Na ₂ CO ₃
1 g	100		Spur	120 Tage 5 Proz. H ₂ SO ₄

In den beiden letzten Proben konnte mittelst Dimethylglyoxim Ni spurenweise nachgewiesen werden. Die Korngröße des Pulvers war unter 0,1 mm gelegen.

Es wurden nun einige Versuche mit CO₂haltigem Wasser im Extraktionsapparat ausgeführt, indem in den oberen Teil des Apparates aus einer Bombe beständig CO₂ zuströmte und die wässrigen Auszüge gesammelt und eingedampft wurden. Die Versuche dauerten durch 14 Tage täglich ca. 6 Stunden und wurden mit ca. 1 g feinst gebeuteltem Material durchgeführt.

Zum Extrahieren wurde ein von K. Braun und E. W. Ebert konstruierter Apparat (Fig. 1) benutzt¹⁾. Derselbe unterscheidet sich von dem bekannten Soxhlet'schen Apparat darin, daß die zu extrahierende Flüssigkeit oder feste Substanz immer auf demselben Niveau und ständig in Berührung mit dem Lösungsmittel bleibt, indem dadurch eine möglichst vollständige Extraktion eintritt und dauernd Flüssigkeit abfließt, in demselben Maße, wie sie von oben zutropft. Am Schluß der Extraktion kann man dann mittelst des Hahnes d die Trennung von Lösungsmittel und Extraktionsgut einfach und bequem durchführen. Der Vorgang der Extraktion vollzieht sich dann wie folgt: Der Hahn d wird geschlossen, das Extraktionsgut kommt feinst gepulvert in den Trichter c, in den in üblicher Weise darunter gestellten Kolben wird das Lösungsmittel z. B. Wasser gebracht und erhitzt; das verdampfende Wasser steigt durch das Rohr a und das Steigrohr b in den Trichter c, passiert das Mineralpulver und fließt kontinuierlich durch das Rohr e wieder zurück in den untergesetzten Kolben und so fort. Beim Füllen des Apparates ist noch zu beachten, daß man zuerst etwas Wasser in den oberen Trichter c gibt, um das Hinauf-

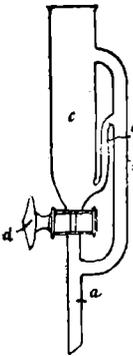


Fig. 1

¹⁾ K. Braun und E. W. Ebert, Chem.-Ztg. 31, 214 (1920).

steigen von der wässerigen Flüssigkeit in das seitliche Abflußrohr zu verhindern. Eine kleine Abänderung für mineralogische Zwecke ist vorteilhaft durch Ansatz eines seitlichen Rohres f zwecks Zufuhr von Gasen.¹⁾

Es wurde nun an Stelle des schwer zersetzbaren Ni-Serpentins eine Grauerzprobe zur Untersuchung herangezogen und versucht dieselbe zu hydratisieren. Eine ausgesucht reine Partie wurde analysiert und gefunden:

Glühverlust	6,54	Proz.
Si O ₂	40,92	„
Mg O	37,86	„
Ni O	0,29	„ ²⁾

Das feinst gepulverte Mineral wurde in einer Einwage von 3 g mit CO₂-haltigem Wasser mehrere Stunden täglich bei 60° C behandelt und von Zeit zu Zeit Proben zur mikroskopischen und analytischen Untersuchung entnommen. Es zeigten sich bald gelartige Flocken im Lösungswasser, während der Rückstand oberflächlich immer mehr und mehr eine braune Farbe annahm. Die Flocken gelangen nur mechanisch in das Filtrat und scheiden sich ihrer Hauptmenge nach auf dem Erzpulver ab. Die Untersuchung zeigte, daß es sich um Kolloide handelte, die vom Erzpulver adsorptionsartig festgehalten werden. Außerdem bildete sich Eisenoxydhydrat. Das Filtrat zeigte keine Spur von Nickel, wohl aber Mg⁺⁺ und Si O₂.

Folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Versuche:

Filterrückstand	8 Tage	30 Tage	60 Tage	120 Tage
H ₂ O	0,6	0,84	1,87	4,21
Si O ₂	40,92	40,81	41,42	41,57
Mg O	37,31	37,57	36,21	34,91
Ni O	0,29	0,30	0,31	0,39

Die Filtrate enthielten bei langsamem Auskristallisieren in Büscheln vereinigte Nadelchen von basischem Magnesiakarbonat, aber keinen Magnesit.

Der Versuch zeigt, daß CO₂-haltiges Wasser, wenn es genügend lange und in gehöriger Zirkulation auf sehr fein gemahlenes Grauerzpulver bei erhöhter Temperatur einwirkt, einen Teil der Magnesia wegführt, während Kieselsäure und Nickeloxyd zur Ausscheidung kommen.

¹⁾ Der Apparat wurde von der Firma Garais in Wien IX nach meinen Angaben hergestellt.

²⁾ Ein geringer Chromgehalt wurde festgestellt, ebenso Al₂O₃ und Fe₂O₃, die aber, weil belanglos, nicht quantitativ bestimmt wurden.

Aber die Analysenzahlen bei NiO und SiO₂ liegen zum Teil innerhalb der Fehlergrenze und nur die Wegfuhr der MgO ist deutlich!

Die Zersetzung von Serpentin und Olivin haben schon früher R. Müller¹⁾ und H. Leitmeier²⁾ bei niedrigen Temperaturen untersucht und namentlich letzterer hatte den großen Einfluß der CO₂-Menge auf die Löslichkeit festgestellt.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um diesen hier nur angedeuteten Extraktionsprozeß besser in Erscheinung treten zu lassen.

Auslaugungsversuche an synthetischem Ni-haltigen Olivin.

Von der Erwägung ausgehend, daß entsprechend Ni-reichere und synthetisch hergestellte Mineralien sehr viel lockerer und weniger stabil in ihrem molekularen Aufbau sind als die entsprechenden Naturprodukte, wodurch leichter eine Zersetzung herbeigeführt werden kann, und der größere Gehalt an Ni auch eine leichtere Konzentration des zu erzielenden Sekundärproduktes zur Folge hat, wurde im elektrischen Kohleofen ein Ni-haltiges Erz hergestellt, bei dem der Metallgehalt gewissermaßen magmatisch angereichert war.

Auf Grund der Analysen, die Hintze³⁾ und C. Doelter⁴⁾ in ihren Handbüchern mitteilen, wurde ein synthetischer „Dunit“ (Olivinfels) von folgender einfacher Zusammensetzung im elektrischen Kohlewiderstandsofen langsam auskristallisieren gelassen:

SiO ₂	47 Proz.
MgO	48 „
NiO	5 „
	<hr/>
	100 Proz.

Das Schmelzprodukt zeigte u. d. M. randlich starke Karbidbildung, im Kern war es kristallinisch und homogen aus Olivinkörnern zusammengesetzt, ein Teil des Nickels war metallisch ausgeschieden (Reduktion durch Tiegel-Kohle) und wurde nach dem Pulverisieren durch Schlämmen getrennt.

Das gereinigte Produkt besaß folgende chemische Zusammensetzung:

SiO ₂	48,44 Proz.
MgO	47,11 „
NiO	3,49 „
	<hr/>
	99,04 Proz.

¹⁾ R. Müller, *Tschem. Min. petrogr. Mitt.* 1877, 25.

²⁾ H. Leitmeier, *Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw.*, 40. Beilagebd., 681 (1916).

³⁾ C. Hintze, *loc. cit.* II, 19—20.

⁴⁾ H. Leitmeier in C. Doelter, *Handbuch der Mineralchemie* (Dresden 1914),

Dieses Material wurde feinst gepulvert, und zwar so wie früher beim Grauerz im Extraktionsapparat behandelt.

Es wurden 2 Versuche ausgeführt:

Filterrückstand	60 Tage	120 Tage
H ₂ O	4,89	10,53
Si O ₂	50,65	52,65
Mg O	40,14	32,60
Ni O	3,61	3,73

Man erkennt die starke Hydratisierung des Kunstproduktes. Der Filterrückstand ist u. d. M. mit gelartigen Ni-haltigen Flocken durchsetzt, die beim Auskochen mit 10prozentiger Sodalösung allmählich verschwinden, also aus wasserhältiger Si O₂ bestehen.

Unter bestimmten Bedingungen kann diese Auslaugung zur Bildung von silikatischen Nickelerzen führen.

II. Versuche mit Druck.

Es wurden zuerst wie in der ersten Versuchsreihe einige Bombenrohrversuche ausgeführt, indem schwer schmelzbare Röhren von 1/2 m Länge mit je 2 g Erzpulver in 100 ccm CO₂-haltigem Wasser eingeschlossen und auf ca. 120° — 130° erhitzt wurden. Aber die Resultate waren so wenig befriedigend, daß von weiteren Versuchen abgesehen wurde. Die Filtrate enthalten zwar MgO, doch lohnte es sich nicht ihre Menge quantitativ festzustellen. Man muß die Lösungen öfters wechseln, denn bald stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein und die Reaktion kommt zum Stillstande.

Stores hat ein Verfahren zur Gewinnung von Nickel aus Garnierit ausgearbeitet¹⁾. Beim Aufschluß im Autoklaven mit Fe Cl₃ auf 185° erhält man auf Grund seiner Angaben nach längstens 8stündigem Erhitzen unter gleichzeitiger Gewinnung von Fe₂O₃ alles Ni als Ni Cl₂ gelöst. Rühren beschleunigt den Vorgang.

Diese Angabe Stores berechnete zur Vermutung, daß auch Ni-haltiger synthetischer Dunit von Salzlösungen angegriffen wird, wenn man unter gehörigem Druck arbeitet. Zunächst wurden also die Versuche Stores mit Garnierit unter geänderten und den natürlichen Verwitterungsvorgängen näher stehenden Bedingungen wiederholt.

Als Apparat diente ein auf 100 Atm. geprüfter mit Emailletopeinsatz versehener Autoklav des mineralogischen Universitätsinstitutes von 1000 ccm Inhalt.

¹⁾ W. Borchers, Nickel, Metallhüttenbetriebe (Halle 1917), 106.

Eine Durchschnittsprobe des Garnieriters von Numaea mit 12,59 Proz. NiO wurde analysiert und gefunden:

H ₂ O	12,42	Proz.
SiO ₂	40,95	"
Fe ₂ O ₃	4,48	"
Al ₂ O ₃	2,32	"
NiO	12,59	"
CaO	2,91	"
MgO	24,30	"
		<u>99,97</u> Proz.

10 g dieses Materiales (Korngröße < 0,35 mm) wurden im Autoklaven mit 250 ccm Wasser unter Druck je 24 Stunden lang erhitzt:

Die Bedingungen der Versuche variierten innerhalb folgender Zahlen:

Temperatur	Tension in mm	Atm.	Druck auf 1 qcm in kg
215	15801	20,79	21,48
220	17390	22,88	23,64

Nach je 24 Stunden wurde abfiltriert und frisches H₂O in derselben Menge hinzugefügt. Nach 4-5 maligem H₂O-Wechsel wurde der Versuch eingestellt.

Das Gefäß war gefüllt mit einer milchigen Flüssigkeit und einem Rückstand von gelblich brauner Farbe und folgender Zusammensetzung:

H ₂ O	22,59	Proz.
SiO ₂	32,72	"
Fe ₂ O ₃	6,70	"
Al ₂ O ₃	1,18	"
NiO	16,49	"
CaO	2,37	"
MgO	17,19	"
		<u>99,24</u> Proz.

Zunächst erkennt man aus diesem Versuche eine Anreicherung von Ni unter gleichzeitiger Abnahme von SiO₂ und MgO und Aufnahme von H₂O.

Das Filtrat enthielt kein Nickel, wohl aber MgO und SiO₂. Von einem Aufschluß unter Bildung löslicher Nickelsalze, wie sie Stores angeblich mit FeCl₃ erhielt, ist hier keine Rede.

Nun wurden 10 g des Ni-haltigen Kunstproduktes auf die gleiche Weise behandelt und der Bodenkörper nach Filtration der Flüssigkeit analysiert.

Die Analyse ergab :

H ₂ O	8,16	Proz.
Si O ₂	39,16	"
Mg O	36,76	"
Ni O	15,11	"
	<u>99,19</u>	Proz.

Die Analyse bezieht sich auf ein mit 10prozentiger Na₂CO₃-Lösung nachbehandeltes Produkt. U. d. M. bemerkte man nämlich auf dem Erzpulver adsorbiert flockige Ausscheidungen von feinsten monoklinen Nadeln, wahrscheinlich wasserhaltiges basisches Magnesiumsilikat, das sich aus dem Bodenkörper auf die angegebene Weise entfernen ließ.

Wie zu erwarten bildete sich unter Anwendung von Druck und ohne CO₂ nicht Magnesiumkarbonat sondern Magnesiumsilikat, während die Anreicherung des Nickels unabhängig davon erfolgte.

Versuchsergebnisse.

Auslaugungsversuche am Ni-haltigen Serpentin mit heißem Wasser, CO₂ unter Druck und Sodalösungen führen nicht zur Garnieritbildung. Was die Entstehung der Nickelsilikate betrifft, so bilden sich beim Experiment keine garnierit- oder pimelithähnlichen Silikate, sondern amorphe oder kryptokristalline Ausscheidungen, die etwas Ni und SiO₂-reicher und etwas Mg-ärmer sind als die ursprünglichen Erze und etwa den Grauerzen aus Frankenstein entsprechen. Das umgewandelte Material bleibt am Bodenkörper adsorbiert, u. d. M. zeigen sich grüne Nadelchen von Nickelsilikat gemischt mit farblosen Kristallen von Magnesiasilikat und Tonerdesilikat. Entsprechend der kurzen Versuchsdauer ist die Anreicherung eine geringfügige, doch zeigt das Experiment immerhin, daß im Prinzip die Bildung der Nickelsilikate in der Natur auf dem hier mitgeteilten Wege vor sich gehen kann.

Noch bessere Resultate erhält man unter Anwendung von Druck im Autoklaven. Aus den Versuchsergebnissen darf geschlossen werden, daß die Garnieritbildung CO₂-haltigen Tagewässern ihre Entstehung verdankt, die das angrenzende Nebengestein ausgelaugt haben und nicht von unten aufsteigenden Thermalquellen, wie vielfach angenommen wird. Die Bildung der „roten Erde“ beziehungsweise des Grauerzes scheint ein Prozeß für sich zu sein; aus diesen Erzen kann sich Garnierit nicht bilden. Beide Prozesse laufen nebeneinander und können auch heute noch vor sich gehen.

Es scheint, daß die Magnesia- und Niclextraktion aus dem primären Gestein zwei getrennte Prozesse sind, von welchen der zweite erst vor sich gehen kann, wenn der erste die Vorbedingungen hierzu geschaffen hat. Experimentell konnte festgestellt werden, daß, wenn

kein Druck herrscht, der Prozeß mit der Magnesiawegfuhr beginnt, während SiO_2 zurückbleibt; das ist auffallend, weil Ph. Kraft gelegentlich seiner Dünnschliffuntersuchungen fand, daß Quarz auch jünger als Magnesit angetroffen wird. Bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte findet man, daß dieselben von amorphen Flocken umhüllt werden, die sich bei der Behandlung mit Soda als SiO_2 erweisen. Durch zirkulierende Lösungen kann diese SiO_2 leicht an anderen Orten wieder als Quarz oder Chalzedon zur Abscheidung kommen.

In den Serpentin, die Nickelerzlagerstätten bergen, findet sich sehr häufig der dichte Magnesit als Nebenprodukt. Dieser Magnesit hat sich zum Teil bei der Serpentinisierung des Olivinfelses gebildet; dies trifft aber nur für die geringfügigen meist oberflächlichen Bildungen zu. Der meiste Magnesit ist aus den Serpentin durch Einwirkung von CO_2 -hältigen Wässern entstanden. Bei Versuchen entstehen meist strahlige Büschel von teils gerader, teils schiefer Auslöschung, wahrscheinlich Magnesiakarbonate vom Typus $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nesquehonit) oder basische Karbonate. MgCO_3 könnte nur entstehen, wenn auf die Lösungen der basischen Karbonate CO_2 einwirken würde und es wäre eine interessante Aufgabe, derartige Versuche mit Hilfe des Autoklaven durchzuführen. Wo in unseren Versuchen u. d. M. rhomboedrische Kriställchen angetroffen wurden, handelt es sich offenbar um Kalzit, der sich sekundär bildete. Vielleicht ist die Bildung des kristallinen MgCO_3 -Typs vom Druck abhängig. Die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates unter Druck ist eine sehr bedeutende und ungefähr viermal so groß als bei Atmosphärendruck¹⁾, die Konzentration daher eine höhere. H. Leitmeier hat auf die schwierige Behandlung der Frage hingewiesen²⁾ und zahlreiche Versuche zur Erklärung der Bildung von dichtem Magnesit angestellt, aber gerade die Frankenstein-Magnesite würden vielleicht die Frage klären helfen.

Ph. Kraft erwähnt in seiner Arbeit das getrennte Auftreten von Magnesit und Nickelsilikat in Frankenstein. Bei der Einwirkung CO_2 -haltigen Wassers wird, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, MgO weggeführt, während das Nickel als Oxyd bzw. Hydroxyd zurückbleibt. Nun kann die zugleich ausgeschiedene Kieselsäure mit dem Nickelhydroxyd in Reaktion treten und es kann zur Bildung von einfachen Nickelsilikaten kommen. Hört aber die CO_2 -Zufuhr auf, so bilden sich Magnesiumsilikate, welche anfangs Nickelhydroxyd adsorbieren und im Laufe der Zeit kompliziert zusammengesetztere Magnesiumnickelsilikate bilden. Diese Bildungsweise würde ganz gut

¹⁾ Bei 9 Atm. und 18°C nahezu 57 g im C.

²⁾ H. Leitmeier, in C. Doelter's Handbuch der Mineralchemie I/741, und H. Leitmeier, Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw., 40. Beilagebd., 661—687 (1916).

übereinstimmen mit den von Ph. Kraft erwähnten Zementationsvorgängen, auf Grund welcher die Ni-armen Erze sich durch Auslaugung an der Oberfläche bilden und aus diesem armen „Grauerze“ genannten Materiale durch Zementation reichere Erze entstehen, die in die Tiefe wandern. Die Anwendung von Druck im Experiment begünstigt nur die Raschheit des Prozesses ohne daß es mir notwendig schiene, demselben auch bei den Naturvorgängen eine entscheidende Rolle spielen zu lassen.

Die Versuche an synthetischen Ni-reichen Duniten scheinen mir ganz besonders geeignet, die Frage der Nickelsilikatbildung im oben angedeuteten Sinne zu erklären. Dünnschliffe dieser Kunstprodukte in CO_2 -haltiges Wasser gelegt, zeigen schon nach wenigen Tagen grüne Ausscheidungen von basischem Nickelkarbonat.

Das basische Nickelkarbonat wird hydrolytisch leicht unter Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gespalten, dieses reagiert weiter mit Kieselsäure unter Bildung kryptokristalliner Nadelchen oder amorpher, gelartiger Produkte. Während bei den natürlichen Mineralien die Umwandlung eine kaum merkbare ist, wird das in fester Lösung befindliche Nickeloxyd der Kunstprodukte sehr rasch ausgelaugt, woraus auf die Möglichkeit desselben Vorganges in der Natur geschlossen werden darf. Daß Auslaugung und Serpentinisierung hier zusammenfallen, hängt lediglich mit dem lockeren molekularen Aufbau des synthetischen Produktes und den eigenartigen Versuchsbedingungen zusammen.

Unsere Versuche stellen gewissermaßen das Anfangsstadium der Verwitterung dar und sprechen für einen äußerst langsamen und kompliziert verlaufenden Extraktionsprozeß, dessen Einzelvorgänge, wie insbesondere die Bildung der einzelnen Nickelgele noch sorgfältigen Studiums bedürfen.

Herrn Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, sowie dem Herrn Direktor R. Köchlin und Herrn Dr. H. Michel bin ich für Benutzung der Institutseinrichtung und für Ueberlassung von Untersuchungsmaterial zu Dank verpflichtet.
