

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 45.

5. November 1909.

### Über künstliche Edelsteine<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. Dr. M. BAUER-Marburg.

(Eingeg. d. 10./7. 1909.)

Wenn ich es übernommen habe, über die künstliche Herstellung von Edelsteinen zu berichten, die gegenwärtig in so ausgedehntem Maße betrieben wird, so kann es sich selbstverständlich nicht um die minderwertigen Surrogate handeln, die den echten Steinen so häufig betrügerischerweise untergeschoben werden, sondern nur um solches Material, das mit den betreffenden Mineralien in seiner ganzen Beschaffenheit, in der chemischen Zusammensetzung, der Krystallform und den physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt.

Wir haben es hier mit Mineralsynthesen zu tun, die sich von den gewöhnlichen Versuchen dieser Art nur dadurch unterscheiden, daß man bestrebt ist, dem Kunstprodukt außer seinen allgemeinen, wesentlichen Eigenschaften auch das zu einem Schmuckstein nötige, auf Durchsichtigkeit, Glanz, Farbe usw. beruhende schöne Aussehen und die erforderliche Größe zu geben. Dabei können natürlich nur Steine von höherem Wert in Frage kommen, bei denen die immerhin nicht unerheblichen Kosten der Herstellung durch den für das Kunstprodukt erzielten Preis wieder eingebrochen werden. Der Kreis der Edelsteine, deren künstliche Nachbildung versucht werden kann, ist hierdurch von vornherein ziemlich beschränkt, und noch mehr ist dies der Fall für solche Steine, bei denen man schon zu einem günstigen Resultat gelangt ist. Vorläufig kommen außer dem Türkis nur Steine aus der Mineralgruppe des Korunds in Betracht.

Zuerst sind solche Versuche wohl bei dem Türkis gelungen, einem undurchsichtigen, kry stallinisch-dichten, wasserhaltigen Aluminiumphosphat, dem ein kleiner Kupfergehalt seine schöne blaue Farbe verleiht. Schon vor längerer Zeit, im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts, sind Türkise in den Handel gekommen, die den echten in jeder Hinsicht täuschend ähnlich sind, die bei den Juwelieren aber doch den Verdacht erregten, daß sie imitiert seien. Im Aussehen war kein Unterschied von sicher echten, natürlichen festzustellen, auch die Zusammensetzung, das spez. Gew. und die mikroskopische Struktur sind wesentlich dieselben. Man hat dann später festgestellt, daß in der Tat in Wien und Paris künstliche Türkise in größerer Menge auf nicht näher bekannt gewordene Art hergestellt werden. Es soll ein Niederschlagsverfahren aus wässriger Lösung sein, wobei der erhaltene lockere Niederschlag von kupferhaltigem Aluminiumhydrophosphat durch starken Druck verfestigt

wird. Das Produkt läßt sich vom echten Türkis durch das bloße Ansehen und die gewöhnlichen Versuche nicht sicher unterscheiden, nur in dem Verhalten beim Glühen sollen wesentliche Abweichungen bestehen.

Viel größere Wichtigkeit hat in neuerer Zeit die künstliche Darstellung der Edelsteine aus der Gruppe des Korunds, des hexagonal-rhomboedrisch krystallisierten Aluminiumoxyds, erlangt, zu der außer dem blauen Sapphir, dem gelben orientalischen Topas und den anderen sog. orientalischen Steinen vor allem der Rubin gehört, der in seinen besten Stücken alle anderen Edelsteine, auch den Diamant, an Wert hinter sich läßt. Mit der künstlichen Herstellung dieses kostbarsten aller Edelsteine in für den Handel brauchbaren Exemplaren ist auf dem Gebiete der durchsichtigen Edelsteine der erste große Erfolg erzielt worden. Die Gewinnung künstlicher Rubine ist es, die gegenwärtig diese ganze Industrie beherrscht. Alle anderen solcher Synthesen, die sich daran angeschlossen haben, treten dagegen so sehr in den Hintergrund, daß davon nur nebenbei die Rede sein kann.

Wohl der erste, der Korund künstlich hergestellt hat, und zwar auf feurig-flüssigem Wege, war der Franzose Gaudin (1837 und wiederholt später). Seitdem ist dasselbe noch vielen anderen Chemikern und Mineralogen auf ähnliche Weise gelungen, so H. Sainte Claire Deville, Ebelmen, Ch. Friedel, Morozewicz usw. Aber bei allen war das Produkt unansehnlich, trübe, schlecht gefärbt und bestand oft nur aus ganz kleinen, zum Teil mikroskopischen Krystallchen. Massenhaft wird ja jetzt bei dem Goldschmidt'schen Thermitverfahren Korund gewonnen, aber auch dieser ist als Edelstein gänzlich unbrauchbar und nur wegen seiner enormen Härte in der Technik zu verwerten.

So leicht also die Herstellung des gemeinen Korunds ist, so schwierig war lange Zeit die des schönen, durchsichtigen, feinfarbigen, edlen. Wir betrachten zuerst den Rubin, der seine schöne rote Farbe einem kleinen Chromgehalt verdankt.

Das erste schleifwürdige Kunstprodukt stammt aus dem Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Es sind die sog. rubis reconstitués, oder auch rubis de Genève, weil sie, wenigstens wie man vermutet, in Genf hergestellt wurden. Dies geschah, wie man jetzt mit Bestimmtheit zu wissen glaubt, durch Zusammenschmelzen von Rubin-splittern unter Beigabe kleiner Mengen von zum Teil bleihaltigen Schmelzmitteln. Die schöne rote Farbe des Rubins geht dabei nicht verloren, wohl aber vermindert sich die Härte etwas, und die ganze Masse wird zuweilen gänzlich glasig amorph, so daß auch die Doppelbrechung und der charakteristische Dichroismus des Rubins verschwindet. Andere Exemplare sind zwar nicht gänzlich amorph geworden, aber sie zeigen dann, daß sie nicht kry-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M.

stallographisch und optisch einheitliche Individuen sind. Einzelne erhalten gebliebene Rubinpartikelchen liegen, wie die Beobachtung mit dem polarisierenden Mikroskop ergibt, in einer glasigen Grundmasse, ohne für das bloße Auge sichtbar zu sein. Auch mehr oder weniger zahlreiche mikroskopisch kleine Luftblaschen sind stets vorhanden, die aber gleichfalls nicht schaden. Diese Steine sehen ganz gut aus und konnten bis zu ziemlicher Größe (mehrere Karat) hergestellt werden. Sie scheinen aber jetzt fast ganz von der Bildfläche verschwunden zu sein, nachdem sie eine Zeitlang immerhin eine gewisse Rolle gespielt hatten. Sie sind keine eigentlichen Kunstprodukte in dem oben erwähnten Sinne, sofern ja das Rohmaterial echter, natürlicher Rubin ist. Die Tätigkeit des Fabrikanten war hier nur darauf gerichtet, aus vielen wertlosen kleinen Teilchen scheinbar wertvolle größere Stücke herzustellen, was aber nicht ohne wenigstens teilweise Zerstörung der Rubinsubstanz möglich ist. Das Verfahren ist gänzlich geheim geblieben, jedenfalls ist es aber keine Reproduktion von Rubin, Herstellung schleifbaren krystallisierten roten Aluminiumoxyds aus geeigneten, anders beschaffenen Rohmaterialien. Diese eigentliche, synthetische Reproduktion des Rubins haben wir nun eingehender kennen zu lernen.

Der französische Chemiker Frémy war es, der hier zuerst zu einem einigermaßen brauchbaren Resultate gelangte, und der im Jahre 1891 ein ursprünglich mit A. Verneuil zusammen ausgearbeitetes Verfahren veröffentlichte. Dieses Verfahren beruht auf der die Krystallisation befördern den Einwirkung von Fluorwasserstoff und Wasser auf amorphe Tonerde bei hoher Temperatur. Reine gefällte Tonerde wurde mit etwas kohlensaurem Kalium, sowie mit einer kleinen Menge  $\text{BaF}_2$  oder  $\text{CaF}_2$  unter Zusatz von ca. 2,5%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei etwa  $1500^\circ$  in einem Windofen zusammengeschmolzen, aber nicht etwa in einem Platintiegel, sondern es mußte durchaus in einem porösen Tontiegel geschehen, da sich das Eindringen der feuchten Luft und der Wasserdampf enthaltenden Verbrennungsgase in die Schmelzmasse als unbedingt notwendig herausgestellt hatte. Das amorphe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ging dadurch allmählich ganz in ein Aggregat von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Krystallen über. Als unerlässlich für die Erlangung eines schönen Produkts erwies sich die vollkommene chemische Reinheit der angewendeten Rohmaterialien, namentlich der Tonerde. Von größtem Einfluß auf die Größe der dargestellten Krystalle war die Größe des Tiegs. Kleine Tiegel ergaben nur kleine Krystallchen, je geräumiger das Gefäß, d. h. je bedeutender die Menge des Schmelzflusses, desto größer waren auch die erhaltenen Rubine. Diese hatten durchweg die rhomboedrische Krystallform des echten natürlichen Rubins. Es waren dünne Täfelchen, oben und unten von der breit ausgedehnten Basisfläche, am Rande von ganz schmalen Flächen des Hauptrhomboeders begrenzt, an denen genau die charakteristischen Winkel des Rubins festgestellt werden konnten. Wie die Krystallform, so stimmten auch die physikalischen Eigenschaften, das spez. Gew. (= 4), die Härte (= 9) und die optischen Verhältnisse mit denen des natürlichen Rubins völlig überein. Es war künstlicher Rubin, und zwar solcher von vollkommener Durchsichtigkeit und

Klarheit und infolge des Chromgehaltes von sehr schöner roter Farbe, merkwürdigerweise daneben in einzelnen Exemplaren auch von der blauen Farbe des Sapphirs. Das Produkt war also ohne Frage nach seiner Beschaffenheit als Edelstein außerordentlich geeignet, es hatte aber doch einen großen Fehler von entscheidender Bedeutung, und der bestand darin, daß die Krystallchen, auch die größten, immer nur klein, für den praktischen Gebrauch zu klein waren. Die Breite der dünnen Täfelchen überstieg nur selten einige Millimeter, und deren Dicke war stets noch viel geringer, so daß von Schleifen kaum die Rede sein konnte. Es wurde daher versucht, die ganzen, recht niedlichen Krystallchen in ihrer natürlichen Form in Schmuckgegenstände einzusetzen, und in der Tat erhielt man auch auf diese Weise eine Anzahl hübscher Stücke verschiedener Art. Aber die Sache erlangte doch keine kommerzielle Bedeutung; die Verwendung blieb sehr beschränkt und hörte bald ganz auf. Frémy sprach zwar die Hoffnung aus, durch Einschmelzen sehr großer Massen, bis 50 kg, Krystalle von praktisch brauchbarem Umfang herzustellen, aber die Versuche führten offenbar nicht zum Ziel; man hat nichts mehr davon vernommen. Dies waren die sog. *r ub i s s c i e n t i f i q u e s*.

Die Ware, die dagegen erhebliche Wichtigkeit für den Edelsteinhandel erlangt hat, und die nun auf diesem Gebiete den Markt beherrscht, ist der *r ub i s s y n t h é t i q u e*. Diese synthetischen Rubine sind im Rohzustand von ganz anderem Aussehen, als die kleinen Krystallchen der *rubis scientifiques*, und man würde danach nicht vermuten, daß man es bei ihnen mit einheitlich gebauten großen Rubinkrystallen zu tun hat. Auch das Herstellungsverfahren ist wesentlich verschieden. Dieses wurde 1902 von dem Pariser Chemiker A. Verneuil beschrieben, und danach, im einzelnen wohl mehr oder weniger modifiziert, werden jetzt sehr große Mengen schöner künstlicher Rubine und auch gelegentlich andere Edelsteine der Kondinfamilie gewonnen.

Das wichtigste Rohmaterial ist hier ebenfalls Tonerde, das färbende Prinzip Chromoxyd. Beide müssen chemisch rein sein, namentlich ist die Gegenwart auch der geringsten Mengen Eisen zu vermeiden, weil sonst das Produkt die wenig geschätzte orangefarbene Nuance annimmt, die die Siamrubine denen von Birma gegenüber so sehr entwertet. Für eine gleichmäßige Färbung ist eine vollkommen homogene Beimischung des Chromoxyds zur Tonerde erforderlich. Verneuil verfährt daher folgendermaßen: Er löst Ammoniakalaun und Chromalaun, die er durch öfteres Umkristallisieren eisenfrei erhalten hat, in dem gewünschten, die Farbennuance bedingenden Verhältnis in der erforderlichen Menge Wasser und füllt dann aus dieser Lösung in der Wärme durch Ammoniak chromoxydhaltige Tonerde aus. Diese wird erst an der Luft, dann bei Kirschrohrglut getrocknet und endlich in staubförmig feinem Zustande in dem zu diesem Zweck konstruierten eigenartigen Apparat geschmolzen.

Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einem senkrecht nach unten gerichteten Knallgasgebläse, dessen Flamme durch Leuchtgas, am besten mit recht viel schweren Kohlenwasserstoffen, in Verbindung mit möglicht reinem Sauerstoff er-

zeugt wird. Die Zufuhrrohre des Sauerstoffs trägt oben eine Erweiterung, in der das zu verarbeitende Tonerdepulver auf einem sehr feinmaschigen Platin sieb untergebracht wird. Ein elektrisch angetriebenes Hämmerchen schlägt in kurzen Zwischenräumen auf dieses Sieb, aus dem bei jedem Schlag unten eine Wolke des feinen Pulvers hervortritt, die von dem unter Druck vorbeiströmenden Sauerstoff mitgerissen und der Flamme zugeführt wird. Hier schmelzen die feinen Partikelchen und werden so auf der Spitze eines kleinen, ebenfalls aus reiner Tonerde bestehenden Kegels, des sog. Fußes, aufgefangen, der unter der Flamme angebracht und von dieser bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt wird. Einige Schraubengewinde erlauben, diesen Kegel im Laufe der Operation, die durch einige Fenster unter Schutz der Augen mit einer schwarzen Brille verfolgt werden kann, nach Bedarf zu heben und zu senken, sowie seitlich etwas zu verschieben.

Bei diesem Verfahren wächst zuerst von der Spitze des glühenden Tonerdekegels ein dünnes Stäbchen (vom Fuße aus) nach oben, das sich ziemlich rasch verdickt und schließlich zu einer mehr oder weniger regelmäßig runden Kugel erweitert. Das fertige Gebilde gleicht dann einer Birne oder besser einer dick- und weitbauchigen Wasserflasche mit nach unten gerichtetem Hals, mit dem es an den Fuß, der bei jeder Operation erneuert werden muß, fest angewachsen ist. Die Verwachsungsstelle ist so nur sehr klein, und dies ist von größter Bedeutung, da Vorversuche gezeigt haben, daß bei einer breiten Ansatzfläche des erstarrten Schmelztropfens dieser stets von zahlreichen Rissen durchsetzt und deswegen zum Schleifen unbrauchbar war. Der geringe untere Durchmesser des Schmelztropfens an seiner Ansatzfläche am Fuß besiegte diesen Übelstand zwar in der Hauptsache, es blieb aber lange Zeit so, daß die fertigen Tropfen nach dem Erstarren sehr leicht der Länge nach in zwei Hälften zerbrachen, die durch eine ziemlich ebene Bruchfläche voneinander getrennt waren, so daß nur jede einzelne Hälfte geschliffen werden konnte. Später lernte man auch diesen Übelstand noch vermeiden, und der ganze Tropfen gibt jetzt beim Schleifen, das nach den gewöhnlichen Methoden geschieht, einen einzigen, nun natürlich doppelt so großen Stein.

Bei der Fabrikation müssen die Apparate sehr sorgfältig montiert, und namentlich die Gasröhren genau senkrecht gerichtet sein. Außerdem muß der Druck des Gases und des Sauerstoffs je nach dem Fortschreiten des Prozesses nach der Erfahrung richtig reguliert werden. Dann ist aber die Sache sehr einfach, und ein Arbeiter kann einige in einem Zimmer aufgestellte Apparate gleichzeitig beaufsichtigen. Je nach dem mehr oder weniger vorteilhaften Gang des Prozesses, der doch auch von allerlei nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten abhängt, werden die Tropfen etwas größer oder kleiner. Die größten sind etwa 1,5 cm dick und 2,5 cm lang, mit dem dünnen Hals noch einige Millimeter länger. Das Gewicht beträgt bis 50 Karat (ca. 10 g), und die daraus geschliffenen Steine haben die entsprechende Größe. Ich habe solche bis 12 Karat gesehen.

Nach der ganzen Art der Herstellung sind diese

Schmelztropfen natürlich chemisch nichts anderes als reine, mit etwas Chromoxyd in wechselnden Verhältnissen gemischte Tonerde. Wenig Chromoxyd gibt eine hellrosenrote Farbe. Steine dieser Art hat man fälschlich *synthetische Topase* genannt, weil sie sehr den sog. Rosatopasen gleichen, die man durch Erhitzen (Brennen) aus den gelben brasiliensischen Topasen erhält. Echte synthetische Topase kann man noch nicht herstellen. Eine größere Menge, bis etwa 2% Chromoxyd, oder wenig darüber, liefert schöne dunkelrote Steine von verschiedenen Nuancen, unter denen das so seltene und besonders geschätzte Taubenblutrot des natürlichen birmannischen Rubins, das reine Carminrot, nicht gar zu sparsam vertreten ist. Es scheint, daß diese verschiedenen roten Nuancen in der Hauptsache noch vom Zufall abhängen, und daß man sie noch nicht beliebig und absichtlich zu erzeugen imstande ist. Läßt man das Chromoxyd ganz weg, so erhält man ganz farblose Tropfen, die dem weißen Sapphir entsprechen. Aber immer ist die Masse, die Farbe mag sein, wie sie will, vollkommen klar und durchsichtig, abgesehen von dem Hals der Flasche und dem am Schluß des Prozesses gebildeten Ende, dem Boden, wo stets eine trübe, weiße oder grauliche Lage von geringer Dicke den Tropfen abschließt. Im Polarisationsmikroskop erkennt man, daß jeder Tropfen einen vollkommenen einheitlichen Krystall darstellt, dessen krystallographische Hauptachse und optische Achse öfters, aber nicht immer, in der Richtung des Flaschenhalses der Länge nach hindurchgeht. Diese Krystalle sind allerdings äußerlich meist ganz rundlich begrenzt, so daß man ihnen ihre innerste Natur ohne weiteres mit bloßem Auge gar nicht ansehen kann. In seltenen Fällen zeigt aber der Flaschenkörper parallel mit der Achsenrichtung 6 ziemlich regelmäßige ebene Begrenzungsfächen, die sich in 6 ebenso regelmäßigen Kanten unter Winkeln von  $120^\circ$  schneiden, entsprechend einem hexagonalen Prisma und ganz den natürlichen Verhältnissen des Rubins entsprechend. Kleine Rubinkrystallchen sitzen vielfach auch in großer Zahl auf dem Flaschenhals und auf dem kleineren Tonerdekegel, dem Fuße, auf. Auch alle übrigen Eigenschaften sind hier wie bei den rubis scientifiques diejenigen des natürlichen Rubins, das spez. Gew., die Härte, die Brechungskoeffizienten, der Dichroismus usw. Kurz, wir haben es hier gleichfalls wieder mit künstlichem Rubin zu tun, der in jeder Hinsicht, chemisch, krystallographisch und physikalisch, mit dem natürlichen durchaus übereinstimmt. Da auch die zu einem edlen Schmuckstein erforderliche Größe, die klare Durchsichtigkeit und die prächtige Farbe vorhanden sind, so ist mit diesen synthetischen Rubinen die Aufgabe der künstlichen Herstellung dieses kostbaren Edelsteins in der Hauptsache vollkommen gelöst. Wenn auch vielleicht die Herstellungsmethoden noch weiter vervollkommen werden, für das Produkt selbst ist eine Vervollkommnung kaum mehr möglich.

Diese Fabrikation ist es nun also, die seit 1902 eine so große Wichtigkeit erlangt hat. A. Verneuil, der die Sache in Boulogne bei Paris im Großen betreibt, schreibt in einer seiner Abhandlungen, daß in den letzten 6—7 Jahren dort von ihm und anderen jährlich mehr als 5 Mill. Karat = 1000 Kilo dieser künstlichen Rubine hergestellt worden

sind. In Deutschland ist es die „Deutsche Edelstein-gesellschaft zu Idar“, die nach ihren Zirkularen dieselbe Fabrikation betreibt, und zwar nach einem von Prof. A. M i e t h e in Charlottenburg ausgearbeiteten, nicht näher bekannten Verfahren.

Es ist nun die Frage zu beantworten, ob es möglich ist, diese künstlichen Rubine von den natürlichen sicher zu unterscheiden. Dies ging zuerst ganz gut. Die anfänglich erhaltenen synthetischen Steine zeigten unter dem Mikroskop zahlreiche runde Luftbläschen, die allerdings dem schönen Aussehen keinen Eintrag taten. Aber sie fehlen durchaus den natürlichen Rubinen, die dafür zuweilen kleine eckige Hohlräume, sog. negative Krystalle, sowie winzige wirkliche Krystallchen einschließen. Von diesen sind besonders bemerkenswert mikroskopische braune Nadelchen, die häufig parallel mit der Basis in drei unter  $60^\circ$  sich durchschneidenden Richtungen den Krystallen eingewachsen sind. Die Fortschritte des Verfahrens haben jene runden Bläschen inzwischen so ziemlich vermeiden gelehrt, aber die für die natürlichen Rubine charakteristischen Nadelchen usw. kann man den künstlichen nicht mitteilen, so daß, wenn sie vorhanden sind, die Erkennung leicht möglich ist. Fehlen sie und auch die runden Bläschen, dann kann das Mikroskop kaum mehr zum Ziel führen.

Was die Unterscheidung nach dem bloßen Ansehen ohne künstliche Hilfsmittel anbelangt, so sagen gewiegte Edelsteinkenner, daß es ihnen immer möglich sei, einen künstlichen Rubin als solchen zu erkennen und von einem gleichartigen natürlichen zu unterscheiden. Auch bei der besten Farbe und der tadellosen künstlich herstellbaren Beschaffenheit fehle dem synthetischen Stein doch stets der schöne samtartige Schmelz des Naturprodukts. Jedenfalls gehört aber hierzu eine große Erfahrung, und ich gestehe, daß ich es noch nicht so weit gebracht habe. Ich habe schon sehr viele künstliche und natürliche Rubine einzeln und nebeneinander gesehen, aber eine sichere Unterscheidung ist mir nicht immer möglich gewesen.

Es ist darum leicht einzusehen, daß durch diese Fabrikation in den Handel mit Rubinen eine starke Beunruhigung hineingebracht worden ist, um so mehr, als der Preis auch der besten synthetischen Steine, der zurzeit etwa 3 M pro Karat (0,205 g) beträgt, weit unter dem der entsprechenden natürlichen Rubine steht. Von diesen kann ein Karatstein feinster Beschaffenheit bis über 1000 M, ein 2-karätiger bis 10 000 M kosten, und noch größere werden ihrer Seltenheit wegen zu oft unglaublichen Phantasiepreisen verkauft, während 10- und mehrkarätige synthetische Steine, wie sie von natürlichem Vorkommen nur in einzelnen Exemplaren bekannt sind, künstlich leicht gewonnen werden können.

Es ist daher kein Wunder, daß die Besitzer natürlicher Rubine auf Abwehrmaßregeln gegen die stark drohende Entwertung ihres teuer erworbenen Besitzes bedacht waren. So beschloß u. a. das Syndikat der Pariser Edelsteinhändler, daß mit dem Namen Rubin nur aus natürlichem Rohmaterial geschliffene Steine bezeichnet werden dürfen, und daß jeder Juwelier zur ausdrücklichen Deklaration von ihm verkaufter, sowie zu bedingungsloser Zurücknahme etwa unwissentlich von ihm in den Handel gebrachter künstlicher Steine verpflichtet sein solle.

Ob durch solche Mittel der Verkauf künstlicher Rubine auf die Dauer wirksam gehemmt werden kann, ist doch sehr fraglich, da eben die Erkennung und Unterscheidung jedenfalls zum mindesten sehr schwierig und dem großen Publikum ganz unmöglich ist. Sicherlich sind sehr viele synthetische Rubine schon ohne Deklaration mit und ohne Wissen des Verkäufers in den Handel gebracht und als natürliche von dem Publikum aufgenommen worden. Merkwürdigerweise hat sich aber jetzt herausgestellt, daß durch die Fabrikation der synthetischen Rubine der Preis der natürlichen nicht gesunken ist, im Gegenteil ist er seitdem noch etwas in die Höhe gegangen. Die Befürchtung der Besitzer natürlicher Rubine ist also wenigstens zurzeit unbegründet.

Wie den Rubin sieht man nach demselben V e r n e u i l s c h e n Verfahren auch anders gefärbte Edelsteine aus der so farbenreichen Gruppe des edlen Korunds künstlich hergestellt, das Färbe-mittel ist jedoch bei den meisten nicht allgemein bekannt. Dies alles hat jedoch neben dem Rubin zwar immerhin einige wissenschaftliche, aber keinerlei wirtschaftliche Bedeutung. Die natürlichen Steine dieser Art spielen im Edelsteinhandel nur eine untergeordnete Rolle, und ihr Preis ist nicht so sehr hoch, so daß ihre Reproduktion nicht in dem Maße lohnend ist, wie beim Rubin.

Von dem farblosen Korund, dem w e i ß e n S a p p h i r , haben wir schon gesprochen. Er kann in sehr schönen, vollkommen wasserklaren Exemplaren gewonnen werden, die mit den natürlichen in allen Eigenschaften übereinstimmen, sie aber an Glanz und Feuer doch nicht erreichen sollen.

Sehr schön ist der künstliche gelbe Korund, der dem natürlichen o r i e n t a l i s c h e n T o p a s oder T o p a s s a p p h i r entspricht; auch der violette o r i e n t a l i s c h e A m e t h y s t , der V i o l e t t r u b i n ist schon künstlich reproduziert worden.

Etwas näher haben wir noch auf die künstliche Herstellung des nächst dem Rubin wichtigsten Edelsteins der Korundfamilie, des blauen S a p p h i r s einzugehen. Hier haben sich bei der Anwendung der Methode von V e r n e u i l besondere Schwierigkeiten ergeben, so daß sie noch nicht möglich gewesen ist. Was man jetzt wohl „synthetischen Sapphir“ nennt, ist nicht, wie beim Rubin, ein künstlicher Stein mit allen Eigenschaften des natürlichen, sondern ein Kunstprodukt, das von dem entsprechenden in wichtigen Punkten wesentlich abweicht.

Der blaue Farbstoff des natürlichen Sapphirs ist nicht wie der des Rubins feuerbeständig, sondern er verschwindet in der Hitze und wird daher vielfach für organisch gehalten. Bei dem künstlichen Sapphir hat man darum für die Blaufärbung des Tonerdeschmelzflusses zum Kobalt in der Form von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  gegriffen. Aber der Schmelztropfen wollte unerwarteterweise anfänglich damit durchaus keine Farbe annehmen. Selbst bei einem Zusatz von 5%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  wurde nichts davon aufgenommen, und der Tropfen blieb farblos. Erst als außerdem noch einige Prozente  $\text{CaO}$  oder  $\text{MgO}$  der Masse zugesetzt wurden, ging der Farbstoff in die Schmelze über, und nun genügte schon 0,1%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , eine sehr lebhafte blaue Farbe darin hervorzubringen. Hier haben

nun aber diese geringen Beimengungen fremder Substanzen die auffallende Folge, daß die ebenfalls im wesentlichen aus  $Al_2O_3$  bestehenden Schmelztropfen nicht mehr wie beim Rubin usw. nach dem Erstarren einen einheitlichen Krystall bilden, sondern man erhält eine glasige, amorphe Masse, zwar von derselben äußeren Form, wie beim Rubin, aber ohne Doppelbrechung und ohne Dichroismus, mit geringerer Härte und geringerem spez. Gew. (3,6 bis 3,8) als der krystallisierten Tonerde zukommt (4,0). Es ist also physikalisch eine ganz andere Substanz als der Korund und etwa dem Quarzglas im Verhältnis zum Bergkrystall zu vergleichen. Jedenfalls kann von synthetischem Sapphir in dem eingangs präzisierten Sinne in keiner Weise gesprochen werden. Der kleine Gehalt an  $CaO$ ,  $MgO$  und der Kobaltverbindung hat offenbar genügt, um die Krystallisationsfähigkeit der geschmolzenen Tonerde vollkommen aufzuheben, während beim Rubin die färbende Chromverbindung wohl als mit der Tonerde isomorphes  $Cr_2O_3$  beigemengt und daher der Krystallisation nicht hinderlich ist.

Aber auch rein äußerlich steht dieses Kunstprodukt hinter dem schön blauen natürlichen Sapphir weit zurück. Es ist zu intensiv blau, so blau wie kein echter Sapphir; es ist die gemeine blaue Farbe des Kobaltglases, der Smalte, und es fehlt durchaus der liebliche samtartige Schimmer der natürlichen krystallisierten Steine. Außerdem geht die Farbe bei Lampenlicht ins Violette über, was allerdings durch einen kleinen Eisenzusatz vermieden werden kann. Also richtigen synthetischen Sapphir gibt es nicht und wird es, aus dem erwähnten Grunde, wohl auch so bald nicht geben, wenigstens nicht nach der Methode von Vernueil.

Hieran schließt sich endlich der sog. synthetische Alexandrit. Der echte Alexandrit ist die dunkel smaragdgrüne Varietät des Minerals Chrysoberyll,  $BeAl_2O_4$ , von dem auch eine andere Abart mit wogendem Lichtschein als sog. Katzenauge eine gewisse Rolle unter den Edelsteinen spielt. Der Alexandrit ist durch seinen eigentümlichen Farbenwechsel bekannt. Nur bei Tage ist er smaragdgrün, bei Lampenlicht ist er dagegen ausgesprochen violett. Unter den nach Vernueil'scher Art hergestellten Schmelztropfen und den daraus geschliffenen Steinen sind solche, die einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen. Sie sind bei Tage allerdings nur hellgrün, aber bei künstlicher Beleuchtung ganz schön violett. Daher hat man sie für künstliche Alexandrite gehalten oder wenigstens ausgegeben. Die genaue Untersuchung hat aber gezeigt, daß diese künstlichen Steine kein oder nur sehr wenig Beryllium enthalten, daß sie nicht das spez. Gew. 3,7 des Alexandrits, sondern das von 4,0 des Korunds haben, und daß auch alle anderen physikalischen Eigenschaften, besonders die optischen, nicht die des Alexandrits, sondern die des Korunds sind. Wir haben es also hier nicht mit Alexandrit, sondern gleichfalls mit einem künstlichen Korund zu tun, und in der Tat gibt es auch aus dieser Gruppe, wenngleich als größte Seltenheit, natürliche Steine, an denen ein ähnlicher Farbenwechsel wie an den künstlichen zu beobachten ist. Wie diese hergestellt werden, d. h. was das färbende Prinzip ist, ist ganz unbekannt.

Nehmen wir alles bisherige zusammen, so sehen wir, daß, abgesehen von dem sog. „synthetischen Sapphir“, nach dem Verfahren von Vernueil vorläufig nur Edelsteine der Korundgruppe als krystallisierte, flaschenförmige Schmelztropfen dargestellt werden konnten. Topas und Alexandrit kann man auf diese Art, wie es nach dem Namen einiger derartiger Kunstprodukte scheinen konnte, noch nicht reproduzieren.

Im Anschluß hieran sei auch noch der sog. synthetische Smaragd erwähnt. Smaragd ist die schöne grüne Varietät des Minerals Beryll, die in tadellosen Exemplaren in der Reihe der Edelsteine dem Werte nach dem Rubin ungefähr gleich steht. Was man synthetischen Smaragd nennt und als solchen in den Handel bringt, ist aber nichts als ein Betrug. Es ist zum Teil durch Chrom grün gefärbtes Glas, oder es sind sog. Doubletten. Der Oberteil der geschliffenen Steine und der Unterteil sind farbloses Glas oder Bergkrystall oder auch Aquamarin, die hell bläulichgrün gefärbte Varietät des Berylls, die wegen ihres häufigen Vorkommens keinen großen Wert hat. Zwischen dem Oberteil und dem Unterteil ist ein dünnes, smaragdgrünes Glasplättchen oder ein Gelatineplättchen von derselben Farbe eingeschoben, das dem ganzen Stein von oben gesehen diese nämliche Farbe in täuschender Weise mitteilt. Von der Seite gesehen oder auch sonst bei genauerer Untersuchung kommt aber die Täuschung leicht an den Tag, was jedoch nur möglich ist, wenn die Steine nicht gefaßt sind. Auch andere ähnliche Verbindungen wertloser grüner und farbloser Teile sind schon beobachtet worden. Die Fabrikation dieser Imitationen soll ihren Hauptsitz ebenfalls in Paris haben. Die synthetische Herstellung richtiger Smaragde ist noch nicht gelungen, ebensowenig wie die des Aquamarins oder einer anderen Abart des Minerals Beryll.

Wenn ich schließlich noch den Diament erwähne, so geschieht es nur, um zu sagen, daß er in Form sehr kleiner Kräställchen schon auf verschiedenen Wegen erhalten worden ist. Irgend eine Bedeutung für den Edelsteinhandel hat das aber noch nicht erlangt; ich glaube daher, hier darauf nicht weiter eingehen zu sollen. [A. 178.]

## Das Metallhüttenwesen im Jahre 1908.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN-Darmstadt.

(Eingeg. 16.9. 1909.)

Überblickt man die Produktionszahlen, die Verbrauchsmengen und die Preisbewegung der verschiedenen Metalle im Jahre 1908 und vergleicht diese mit den entsprechenden Zahlen des Vorjahres, so fällt einerseits ein Unterschied zwischen dem Eisen und den anderen Nutzmetallen auf, andererseits sind die Vereinigten Staaten durch die wirtschaftlich ungünstigen Verhältnisse ganz anders betroffen worden wie die europäischen Länder. Die Eisenproduktion ist in allen Ländern 1908 ganz bedeutend gegen das Vorjahr gefallen<sup>1)</sup>, und die Preise zeigten erst in diesem Jahre die ständige

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 22, 1746 (1909).