

allem aber ist der Schwerpunkt auf die *Grundlagenforschung* und die *Entwicklung neuer Methoden* zu legen, die bessere Aussagen in kürzerer Zeit mit geringerem Aufwand bringen. Mit der Devise „Forschen über Testen“ gewinnt man die Besseren für eine dringliche Aufgabe: die Bewältigung der chemischen Kehrseite des Fortschritts!

Eingegangen am 28. November 1972 [A 932]

- [1] Toxic Substances. U. S. Government Printing Office, Superintendent of Documents, Washington, D. C., 20402 (1971).
- [2] W. Pietrulla, Bundesgesundheitsblatt 13, 105 (1970).
- [3] R. Gädeke, persönliche Mitteilung, Oktober 1972.
- [4] Z. B. H. E. Stokinger, Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 30, 195 (1969).
- [5] E. Boyland, Progr. Exp. Tumor Res. 11, 222 (1969).
- [6] H. E. Stokinger, Science 174, 664 (1971).
- [7] J. Kevorkian, D. P. Cento, J. R. Hyland, W. M. Bagozzi u. E. v. Hollebeke, Amer. J. Pub. Health 62, 504 (1972).
- [8] L. Friedman u. A. T. Spiher Jr., FDA (Food Drug Admin.) Pap. 5, 13 (1971); C. S. Weil, Toxicol. Appl. Pharmacol. 21, 194 (1972); 21, 454 (1972).
- [9] Vgl. N. Riehl, N. W. Timoféeff u. K. G. Zimmer, Naturwissenschaften 29, 625 (1941).
- [10] H. Druckrey, Klin. Wochenschr. 22, 532 (1943).
- [11] Theophrastus Bombastus von Hohenheim gen. Paracelsus: Epistola dedicatara St. Veit/Kärnten (24. August 1538); Sieben Defensionen oder Sieben Schutz-, Schirm- und Trutzreden. – Dritte Defension.
- [12] F. Flury u. W. Heubner, Biochem. Z. 95, 249 (1919).
- [13] F. Flury, Z. Gesamte Exp. Med. 13, 10 (1921).
- [14] K. Lang, Biochem. Z. 259, 243 (1933).
- [15] B. D. Dinman, Science 175, 495 (1972).
- [16] Z. B. H. Druckrey u. D. Schmähl, Naturwissenschaften 49, 217 (1962).
- [17] G. E. Hutchinson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 51, 930 (1964).
- [18] A. D. Swanson u. P. D. Boyer, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2174 (1957).
- [19] J. A. Miller u. E. C. Miller, J. Nat. Cancer Inst. 47, V (1971).

- [20] L. Friedman, 5. Internat. Congr. Pharmacology, San Francisco, Juli 1972.
- [21] R. T. Williams: Detoxication Mechanisms. Chapman & Hall, London 1959; E. S. Vessel, Ann. N. Y. Acad. Sci. 179 (1971); B. B. Brodie u. J. R. Gillette: Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Bd. 28, Teil 1 und 2. Springer, Berlin 1971; B. N. La Du u. H. G. Mandel: Fundamentals of Drug Metabolism and Drug Disposition. Churchill Livingstone, Edinburgh 1972.
- [22] G. Lewis, L. M. Markson u. R. Allcroft, Vet. Rec. 80, 312 (1967).
- [23] C. S. Weil, Toxicol. Appl. Pharmacol. 21, 451 (1971).
- [24] Evaluation of Environmental Carcinogens, Report to the Surgeon General, Ad Hoc Committee on the Evaluation of Low Levels of Environmental Carcinogens, Bethesda, Md., 1971.
- [25] L. Golberg, J. Roy. Coll. Phys. (London) 1, 385 (1967).
- [26] K. D. Courtney, D. W. Gaylor, M. D. Hogan, H. L. Falk, R. R. Bates u. I. Mitchell, Science 168, 864 (1970).
- [27] Z. B. A. Bertelli u. L. Donati: Teratology. Excerpta Medica Foundation, Amsterdam 1969; H. Nishimura, J. R. Miller u. M. Yasuda: Methods for Teratological Studies in Experimental Animals and Man. Proc. 2. Intern. Workshop Terat. Kyoto 1968. Igaku Shoin Ltd., Tokyo 1969; D. H. M. Woollam, Advances in Teratology. Logos Press, London, Bd. 1, 1966, Bd. 2, 1967, Bd. 3, 1968, Bd. 4, 1970.
- [28] Mitteilung 1, Kommission für Mutagenitätsfragen der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53 Bonn-Bad Godesberg, 23. Juli 1969.
- [29] Mitteilung 3/1970, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 53 Bonn-Bad Godesberg, S. 27ff.
- [30] Oxford Dictionary (Concise) of Current English. University Press, Oxford 1958, 4. Aufl.
- [31] Der neue Brockhaus. F. A. Brockhaus, Wiesbaden 1959.
- [32] A. M. Weinberg, Science 177, 27 (1972).
- [33] Entwurf eines Gesetzes über den Verkehr mit DDT. Deutscher Bundestag, 6. Wahlperiode, Drucksache VI/2857; Begründung: Drucksache VI/3527 (1972).
- [34] Report of the Secretary's Commission on Pesticides and their Relationship to Environmental Health. U. S. Dept. Health, Education and Welfare, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1969.
- [35] J. Schubert, Ambio 1, 79 (1972).

## Synthetische Edelsteine<sup>[\*\*]</sup>

### Von Josef Liebertz<sup>[\*]</sup>

Bereits um die Jahrhundertwende entwickelte Verneuil das erste technisch brauchbare Verfahren zur Synthese von Rubinen. Mit dem Fortschritt der Einkristall-Züchtung kamen im Laufe der Zeit zahlreiche weitere Verfahren auf, die sich zum Teil auf die Herstellung von Edelsteinen anwenden lassen. Dadurch gelang es, die wichtigsten Edelsteine zu synthetisieren. In den letzten Jahren haben auch solche Kristallarten für Schmuckzwecke Bedeutung erlangt, die in der Natur nicht vorkommen; meist interessierten sie ursprünglich in anderer Hinsicht.

### 1. Einführung

Unter Edelsteinen – echten Edelsteinen – versteht man Minerale, die meist als Kristalle vorkommen und sich

durch Schönheit der Farbe, Lichtspiel und Glanz auszeichnen. Dieser optische Eindruck wird durch einen kunstvollen Schliff noch erheblich gesteigert. Um eine Abnutzung beim Gebrauch zu vermeiden, wird eine hohe Härte verlangt; sie liegt bei den klassischen Edelsteinen oberhalb 7 (Härte von Quarz) in der Mohsschen Skala, kann aber auch bis etwa 5 heruntergehen, insbesondere bei polykristallinem Material wie Lapislazuli oder dergleichen. Neben den ästhetischen Momenten ist wesentlich, daß ein Edelstein selten und damit kostbar ist. So kann die Wertdichte ohne weiteres  $10^5$  DM/cm<sup>3</sup> erreichen und auch überschreiten.

Synthetische Edelsteine sind dagegen technische Produkte, die aber in kristallographischer, physikalischer und che-

[\*] Doz. Dr. J. Liebertz  
Institut für Kristallographie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Straße 49

[\*\*] Bibliographie:  
H. Michel: Die künstlichen Edelsteine. 2. Aufl. Diebener, Leipzig 1926;  
W. Foerst: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., Stichwort: Edelsteine, synthetische. Urban & Schwarzenberg, München 1955, Bd. 6, S. 220; K. Schloßmacher: Edelsteine und Perlen. 4. Aufl. Schweizerbart, Stuttgart 1965; K.-Th. Wilke: Methoden der Kristallzüchtung. Harri Deutsch, Frankfurt 1963; R. A. Laudise: The Growth of Single Crystals. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1970.

Tabelle 1. Eigenschaften von Edelsteinen und Schmucksteinen.

Kristallart	Zusammensetzung	Punktgruppe	Härte (Mohs)	Lichtbrechung	Dispersion	Züchtungsmethode[a]
Diamant	C	m3m	10	2.42	0.04	Hd
Korund (Rubin, Saphir)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3m	9	o 1.77 e 1.76	0.01	Ve, Cz, Fl, Hy u. a.
Spinell	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	m3m	8	1.73	0.01	Ve, Cz, Fl
Beryll (Smaragd)	Al <sub>2</sub> Be <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	6/mmm	7.5–8	o 1.58 e 1.57	0.01	Fl, Hy
Quarz	SiO <sub>2</sub>	32	7	o 1.54 e 1.55	0.01	Hy
Rutil	TiO <sub>2</sub>	4/mmm	6–6.5	o 2.62 e 2.90	≈ 0.18	Ve
Strontiumtitanat (Fabulit)	SrTiO <sub>3</sub>	m3m	6–6.5	2.41	0.10	Ve
Yttriumaluminiumoxid (YAG)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	m3m	8–8.5	1.83	0.03	Cz, Fl
Lithiumniobat	LiNbO <sub>3</sub>	3m	5–5.5	o 2.30 e 2.21	≈ 0.13	Cz

[a] Abkürzungen: Hd = Hochdruck-, Ve = Verneuil-, Cz = Czochralski-, Fl = Flußmittel- und Hy = Hydrothermal-Methode.

mischer Hinsicht mit den natürlichen Edelsteinen übereinstimmen. Nahezu selbstverständlich bezieht sich die Übereinstimmung nicht auf den Wert, der häufig nur einen geringen Bruchteil vom Wert des Naturproduktes beträgt, da es ja das Ziel der Synthesen ist, die Seltenheit auszuräumen. Der günstige Preis der synthetischen Edelsteine und die Möglichkeit, große Kristalle zu züchten, haben außer der Verwendung für Schmuckzwecke ein weites Feld der technischen Nutzung erschlossen.

Zur Bezeichnung der synthetischen Edelsteine dient der Name des entsprechenden Natursteins mit dem Zusatz „synthetisch“. Demzufolge ist es beispielsweise nicht korrekt, von einem synthetischen Turmalin zu sprechen, da es sich hierbei um einen turmalinfarbenen synthetischen Spinell handelt. Einigen synthetischen Schmucksteinen kommt das Prädikat „Edelstein“ bei strenger Beachtung der Nomenklatur nicht zu, da ein entsprechendes Mineral nicht existiert. Meist wurden solche Verbindungen ursprünglich wegen ihrer physikalischen Eigenschaften hergestellt; die Verwendung für Schmuckzwecke trat erst später dazu.

Mit dem Fortschritt der Einkristall-Züchtung hat die Zahl der Verfahren zur Herstellung synthetischer Edelsteine stark zugenommen. Daher erscheint es zweckmäßig, zunächst eine Übersicht über diese Verfahren zu geben, und anschließend die speziellen Edelsteine und Schmucksteine zu behandeln. In Tabelle 1 sind ihre wichtigsten Eigenschaften zusammengefaßt.

## 2. Züchtungsverfahren

### 2.1. Verneuil-Verfahren

Bereits um die Jahrhundertwende entwickelte Verneuil<sup>[1–4]</sup> das nach ihm benannte Verfahren der Züchtung von Rubin in der Knallgasflamme. Die Verneuil-Synthese ist insofern als klassisch zu bezeichnen, als sie die erste industrielle Züchtungsmethode überhaupt war und bis heute für Korund, Spinell und andere hochschmelzende Verbindungen betrieben wird. Ihre unveränderte Bedeutung läßt sich

daran erkennen, daß die derzeitige Weltjahresproduktion bei rund 200 t Korund und Spinell liegt.

Die Arbeitsweise des Verneuil-Prozesses geht aus Abbildung 1 hervor. Dem Knallgasbrenner mit der nach unten gerichteten Düse wird durch das äußerste Rohr Wasserstoff und durch das innere Rohr Sauerstoff zugeführt. Das feinteilige Ausgangspulver (< 20 µm) befindet sich oben in einem Substanzbehälter mit Siebboden und gelangt mittels eines Klopferwerks oder Vibrators in den Sauerstoffstrom und damit in die Flamme. Von unten ragt in die Flamme ein Stab aus Sinterkorund, der als Kristallträger dient. Zur Wärmeisolation ist die Flamme von einer Keramikmuffel mit einem kleinen Schauloch umgeben.

Die Flammentemperatur wird zunächst so gewählt, daß das Pulver auf dem Stab einen Sinterkegel bildet, dessen Spitze dann aufgeschmolzen wird. Zur Keimauslese läßt man erst einen dünnen Hals wachsen, der sich mit zunehmender Substanz- und Gaszufuhr rasch zum eigentlichen Kristall verbreitert. Das Anfangsstadium kann durch Vorgabe eines Impfkristalls wesentlich abgekürzt werden. Der Kristall ist oben von einem bis 1 mm dicken Schmelzfilm bedeckt. Der Kristallhalter wird entsprechend der Wachs-

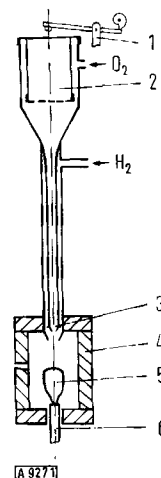


Abb. 1. Verneuil-Apparatur. 1. Klopferwerk, 2. Pulverbehälter mit Siebboden, 3. Brennerdüsen, 4. Keramikmuffel, 5. Kristall, 6. Kristallträger aus Sinterkorund.

tumsgeschwindigkeit um 5 bis 10 mm/h gesenkt, so daß die Stellung der wachsenden Kristalloberfläche in der Flamme konstant bleibt. Der Gasverbrauch beträgt ca.  $1.2 \text{ m}^3/\text{h H}_2$  und  $0.4 \text{ m}^3/\text{h O}_2$ . Bei industrieller Produktion sind etwa 50 Apparaturen zu einer Batterie zusammengeschlossen, wobei ein Mann drei Batterien beaufsichtigt.

Die so hergestellten Kristalle haben im allgemeinen einen Durchmesser von 10 bis 20 mm und eine Länge von 50 bis 80 mm; in Sonderfällen können die Abmessungen aber auch wesentlich darüber hinausgehen.

## 2.2. Czochralski-Verfahren

Während die Verneuil-Methode unmittelbar für die Edlesteinsynthese entwickelt wurde, diente das Czochralski-Verfahren<sup>[5]</sup> zunächst zur Kristallisation von Metallfäden. In abgewandelter Form fand es Eingang in die Halbleitertechnologie; heute ist es eine der wichtigsten Methoden der Züchtung von Kristallen aus der Schmelze und zeichnet sich durch eine große Anwendungsbreite aus.

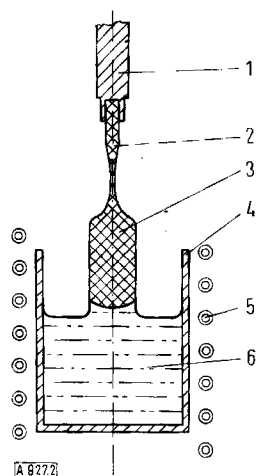


Abb. 2. Czochralski-Technik. 1. Ziehwellen, 2. Impfling mit verjüngtem Hals, 3. wachsender Kristall, 4. Tiegel, 5. Hochfrequenz-Induktorspule, 6. Schmelze.

Das Prinzip des Verfahrens ergibt sich aus Abbildung 2. Die Schmelze der zu züchtenden Substanz befindet sich in einem Tiegel, der meist induktiv durch einen Hochfrequenzsender beheizt wird. Das bietet den Vorteil, daß die maximal erzielbare Temperatur nur durch den Tiegelwerkstoff und die Senderleistung begrenzt wird. Als Tiegelwerkstoff kommen vor allem Platin, Rhodium, Iridium, Molybdän und Wolfram in Betracht. Der in die Ziehwellen unten eingespannte Impfling steht mit der Schmelze in Berührung und wird durch Abgleich der Temperatur auf die gewünschte Dicke gebracht. Die Temperatur der Schmelze und der Durchmesser des Kristalls werden dann im wesentlichen konstant gehalten. Entsprechend der Ziehgeschwindigkeit, die zwischen 1 und 50 mm/h variieren kann, wächst der Kristall aus der Schmelze heraus. Die Ziehwellen dreht sich im allgemeinen mit 30 bis 150 U/min, um Temperatur und Verunreinigung in der Schmelze auszugleichen und die Diffusionsrandschicht zu verkleinern. Hierdurch kann die Gefahr konstitutioneller Unterkühlung vermieden werden.

Die nach dem Czochralski-Verfahren hergestellten Kristalle sind stabförmig ausgebildet. Ihre Durchmesser reichen bis ca. 50 mm, ihre Längen bis etwa 1 m.

## 2.3. Flußmittel-Verfahren

Beim Flußmittel-Verfahren erfolgt die Kristallisation der gewünschten Verbindung aus einer Mischschmelze, die aus der gelösten Verbindung und dem Flußmittel besteht. Die Wahl des Flußmittels hängt naturgemäß stark von der zu züchtenden Kristallart ab; gut bewährt haben sich vor allem Borate, Molybdate, Fluoride und Bleioxid. Als Gefäßmaterial wird meist Platin benutzt. Je nach dem gewählten System kann die Temperatur zwischen 600 und 1300°C liegen. Beim Flußmittel-Verfahren werden die Kristalle somit aus einer Lösung bei hoher Temperatur gezüchtet.

Um die zur Kristallisation notwendige Übersättigung zu erzeugen, wird die anfangs leicht untersättigte Schmelze, gegebenenfalls mit einem eingehängten Keim, langsam abgekühlt; üblich sind 0.1 bis 1°C/h. Gelegentlich wird auch das in Abschnitt 2.4 beschriebene Temperaturdifferenz-Prinzip zur Kristallisation herangezogen.

Da Züchtungszeiten von mehreren Wochen in Kauf genommen werden müssen und die Größe der Kristalle im allgemeinen auf wenige cm oder darunter beschränkt bleibt, kann das Flußmittel-Verfahren mit Schmelz-Methoden nicht konkurrieren. Es wird in aller Regel nur angewendet, wenn die Kristallart inkongruent schmilzt oder eine destruktive Phasenumwandlung im festen Zustand erleidet und die Züchtung daher unterhalb der entsprechenden Temperatur vorgenommen werden muß.

## 2.4. Hydrothermal-Verfahren

In den eben erwähnten Fällen bietet sich als Alternative das Hydrothermal-Verfahren an, das zwischen 300 und 600°C, meist im überkritischen Bereich, betrieben wird. Das als Lösungsmittel benutzte Wasser wird zur Erhöhung der Löslichkeit mit Zusätzen, sogenannten Mineralisatoren,

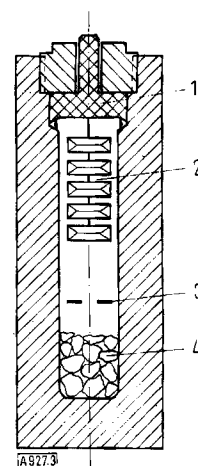


Abb. 3. Autoklav zur Hydrothermal-Züchtung. 1. Selbstdichtender Verschluss mit Deltaring, 2. Wachstumsraum mit Kristallen ( $T_0$ ), 3. Blende; 4. Lösungsraum mit Nährgut ( $T_1 > T_0$ ).

versehen. Um eine ausreichende Dichte der flüssigen oder fluiden Lösungsphase von etwa  $0.7 \text{ g/cm}^3$  – das entspricht einem Füllungsgrad bei Raumtemperatur von 70% – zu gewährleisten, ist im vorgenannten Temperaturbereich nach dem P-V-T-Diagramm von  $\text{H}_2\text{O}^{(6)}$  mit Drücken zwischen 200 und 3000 b zu rechnen. Das bedeutet, daß die Züchtung in Autoklaven durchgeführt werden muß. Wegen der vergleichsweise geringen Löslichkeit ( $<1\%$ ) wird dabei nur das Temperaturdifferenz-Prinzip angewendet.

In Abbildung 3 ist die übliche Anordnung schematisch dargestellt. Der auf höherer Temperatur befindliche Lösungsraum ist teilweise mit stückigem Nährgut gefüllt. Im oberen Wachstumsraum bei niedrigerer Temperatur sind einige Impfkristalle aufgehängt. Die unten gesättigte Lösung steigt auf, ist oben übersättigt und führt so den wachsenden Kristallen Material zu. Um günstige Transport- und Strömungsverhältnisse zu erreichen, wird zwischen den beiden Bereichen eine Blende angeordnet.

Die schwerwiegenden Korrosionsprobleme machen es meist erforderlich, die Autoklaven zu schützen, z. B. durch Auskleidungen aus Silber oder Gold. Als eigentliches Reaktionsgefäß kann aber auch ein zugeschweißtes Rohr benutzt werden, das locker in den Autoklav paßt. Um ein Aufreißen des Rohres zu vermeiden, muß für einen Druckausgleich im Zwischenvolumen gesorgt werden.

### 3. Edelsteine

#### 3.1. Diamant (C)

Der Name Diamant leitet sich ab von dem griechischen Wort „Adamas“ – der Unbezwingbare. Das bezieht sich in erster Linie auf die Härte von 10, konnte lange Zeit aber auch für die Synthese gelten, die erst 1955 bei General Electric in den USA<sup>[7,8]</sup> und davon unabhängig bei ASEA in Schweden<sup>[9]</sup> gelang.

Die unmittelbare Umwandlung von Graphit in Diamant erfordert Drücke von mehr als 120 kb bei Temperaturen um  $3500^\circ\text{C}^{[10]}$ . Wesentlich günstiger liegt der Bereich der katalytischen Synthese, nämlich von  $1500$  bis  $2500^\circ\text{C}$  und 50 bis 80 kb. Die industrielle Produktion wird daher nur in diesem Bereich vorgenommen, wobei Übergangsmetalle als Katalysatoren dienen.

Um die extremen Druck-Temperatur-Bedingungen technisch zu verwirklichen, sind mehrere Konstruktionen vorgeschlagen und ausgeführt worden, von denen die Belt- oder Gürtel-<sup>[10,11]</sup> und die Tetraeder-Apparatur<sup>[12]</sup> am wichtigsten sind. (Wegen weiterer Ausführungen siehe z. B.<sup>[13]</sup>.)

Bei der Belt-Apparatur (Abb. 4) ist die für geringere Beanspruchung übliche Stempel-Zylinder-Anordnung stark abgewandelt. Mit einer Presse wird die Last uniachsal auf die beiden hochdruckseitig stark verjüngten Stempel eingebracht. Entscheidend ist der laterale Stützring (Belt), der die Probekammer umgibt. Stempel wie Belt sind zum Ausgleich der mechanischen Spannungen aus mehreren Lagen aufgeschrumpfter Werkstoffe aufgebaut, innen Wolframcarbid, außen Stähle. Die Probekammer ist mit dem Aluminiumsilicat Pyrophyllit ausgekleidet, das als Druck-

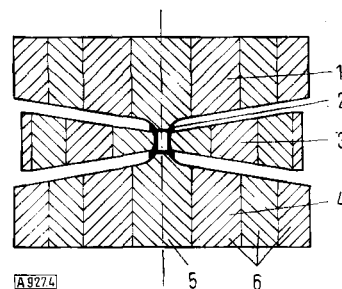


Abb. 4. Belt-Apparatur nach Hall<sup>[10]</sup>. 1. Oberstempel, 2. Probekammer mit Pyrophyllit-Auskleidung, 3. Belt, 4. Unterstempel, 5. Wolframcarbid, 6. verschiedene Stähle.

übertragungsmedium sowie zur elektrischen und thermischen Isolation dient. Wegen der Beheizung im direkten Stromdurchgang muß in den Pyrophyllit-Körper ein Heizelement aus Metall oder Graphit eingesetzt werden. Die Betriebszeiten betragen meist weniger als 30 min, wobei zu Beginn erst der Druck und dann die Temperatur aufgebracht wird, während am Ende die Druckentlastung nach der Abkühlung erfolgt.

Die Tetraeder-Apparatur ist durch vier Stempel in den Tetraederrichtungen gekennzeichnet, die jeweils durch eine eigene Hydraulik angetrieben werden. Durch eine geeignete konische Führung von drei Stempeln und Aufgabe des Drucks auf den vierten läßt sich für Laboratoriumszwecke aber auch mit einer normalen Hochdruckpresse auskommen<sup>[14]</sup>. Erwähnt sei noch die von einer japanischen Gruppe<sup>[15]</sup> entwickelte, ebenfalls auf dem multiachsialen Prinzip beruhende Apparatur mit hexaedrischer Stempelanordnung; sie bietet den Vorteil der Selbstjustierung.

Die synthetischen Diamanten sind im allgemeinen nur wenige zehntel Millimeter groß und kommen damit z. Z. ausschließlich für technische Belange in Betracht. Immerhin sollen rund 40% des industriellen Bedarfs durch synthetische Diamanten gedeckt werden. Hauptproduzenten sind General Electric und De Beers. Ausnahmsweise und unter einem nicht kostendeckenden Aufwand werden auch Diamanten hergestellt, die nach Größe und Qualität den Anforderungen an Schmucksteine genügen. So konnten bei General Electric<sup>[16]</sup> wasserklare Diamanten der Flächenkombination (111)+(100) von  $3/4 \text{ ct}$  erhalten werden.

#### 3.2. Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Zur industriellen Züchtung von Korund-Kristallen wird bis heute fast nur das in Abschnitt 2.1 beschriebene Verneuil-Verfahren herangezogen. Das dazu benötigte feinteilige und rieselfähige Ausgangspulver wird durch Calcination von höchst reinem Ammoniumaluminiumalaun bei ca.  $1100^\circ\text{C}$  gewonnen; es besteht aus einem Gemisch von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übergangsphasen.

Für farbige Steine wird das als Dotierung dienende Übergangsmetalloxid in Form seines Sulfats bereits dem Alaun zugemischt. Dabei sind Konzentrationen zwischen ca. 0.1 und 2%, bezogen auf die Oxide, üblich. Am wichtigsten ist der Zusatz von Chromoxid, das die rote Farbe des Rubins verursacht, obwohl  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  selbst bekanntlich grün ist. Dieses auf den ersten Blick überraschende Verhalten

erklärt sich jedoch aus der leichten Verschiebung des sonst kaum veränderten  $\text{Cr}^{3+}$ -Absorptionsspektrums zu kürzeren Wellenlängen im Rubin<sup>[17]</sup>. Der auffällige Farbwechsel ist also in erster Linie physiologisch bedingt. Für den blauen Saphir wird ein Gemisch von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwendet. Geringere Bedeutung haben  $\text{NiO}$  (gelb),  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (grün),  $\text{CoO}$  (blau) und  $\text{V}_2\text{O}_3$  (alexandritfarbig).

Sternrubine und Sternsaphire werden seit 1947 von Linde<sup>[18, 19]</sup> hergestellt; später begann auch Wiedes Carbidwerk<sup>[20, 21]</sup> damit. Dem Ausgangspulver wird eine geringe Menge (ca. 0.3%)  $\text{TiO}_2$  zugefügt, das sich bei der hohen Zuchttemperatur im Korund-Gitter löst. Durch längeres Tempern der Kristalle in oxidierender Atmosphäre zwischen 1100 und 1500°C wird eine Übersättigung an  $\text{TiO}_2$  herbeigeführt; es scheiden sich dünne, orientierte Rutil-Nadeln aus, die den Asterismus verursachen.

Die synthetischen Korunde gehen nur zum geringeren Teil in die Schmuckindustrie, die vor allem farbige Kristalle verarbeitet. Die Kristalle für technische Anwendungen sind dagegen mit Ausnahme der Laser-Rubine und der traditionell roten Lagersteine für Uhren meist farblos. Wegen der ausgezeichneten mechanischen und thermischen Eigenschaften werden synthetische Korunde vor allem als Lager und Schneiden für Instrumente, Tonabnehmernadeln, Fadenführer in der Textilindustrie, optische Fenster für hohe Beanspruchung, Reibschalen und neuerdings kratzfeste Uhren„gläser“ sowie Substrate für Halbleiterbauelemente verwendet.

Die Anforderungen an Qualität und Größe sind bei den Rubin-Kristallen für technische Zwecke häufig höher. So wird von Laser-Rubinen<sup>[22]</sup> eine sehr homogene Verteilung der Cr-Ionen (Konzentration ca. 0.05%) verlangt. Darüber hinaus müssen solche Kristalle mit Längen bis etwa 300 mm versetzungsarm, frei von mechanischen Spannungen und Streuzentren sowie streng orientiert (0°, 60° oder 90° zwischen c-Achse und Stabachse) sein. Die notwendige Gleichmäßigkeit des Wachstums wird insbesondere durch eine Automatisierung des Verneuil-Prozesses<sup>[23, 24]</sup> erreicht. Von der üblichen Birnen- oder Stabform abweichende Formen lassen sich durch geeignete Bewegung des Impfkristalls erzeugen. Mit einem senkrecht zur Flammenachse rotierenden Kristall gelangt man zu runden Scheiben (Durchmesser ca. 80 mm), bei exzentrischer Drehung des Kristalls zu Rohren<sup>[25–28]</sup>.

Die Verneuil-Industrie ist im wesentlichen auf Europa konzentriert, wenn man von Linde (Union Carbide) in USA mit der erst 1940 kriegsbedingt aufgenommenen Produktion absieht. Als wichtigste Herstellerfirmen seien erwähnt Djevahirdjian, Sadem und Swiss Jewel Co. in der Schweiz, Baikowski und Rubis synth. des Alpes in Frankreich und Wiedes Carbidwerk in der Bundesrepublik.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Korund nach anderen Methoden zu züchten. Besonders hervorzuheben ist das in Abschnitt 2.2 beschriebene Czochralski-Verfahren, das – wenn überhaupt – am ehesten eine wirtschaftliche Alternative zum Verneuil-Prozeß bieten kann. Aus Kostengründen muß man sich jedoch bisher auf Laser-Rubine beschränken, die von mehreren Firmen und Laboratorien<sup>[29–32]</sup> mit gutem Ergebnis gezüchtet wurden.

Große Aussichten verspricht das von LaBelle et al.<sup>[33–35]</sup> in jüngster Zeit entwickelte EFG-Verfahren (Edge-Defined, Film-Fed Growth), das teilweise auf dem Czochralski-Prinzip beruht. Wesentliches Merkmal ist dabei ein in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelze befindliches Werkzeug aus Molybdän, dessen Oberkante über das Niveau der Schmelze im Tiegel hinausragt, aber durch die Oberflächenspannung mit einem Schmelzfilm bedeckt ist. Dieser Film ergänzt sich laufend während der Kristallisation, die unmittelbar darüber erfolgt, so daß die Wachstumsfront stets am gleichen Ort bleibt. Abbildung 5 erläutert die Anordnung am Beispiel eines Rohres. Da die Form des Kristalls durch die Ausbildung des Werkzeugs bestimmt wird, lassen sich nach dem EFG-Verfahren neben Fäden, Stäben und Bändern nahezu beliebig profilierte Einkristalle aus meist farblosem Korund herstellen, beispielsweise Vierkantrohre oder Rohre mit mehreren Bohrungen. Die erzielten Längen erreichen bei Fäden 115 m, bei anderen Profilen 150 cm, letztere mit Querabmessungen bis 25 mm. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind erstaunlich hoch und übertreffen die sonst bei Czochralski-Verfahren gewohnten Werte um mehr als das Hundertfache; sie betragen zwischen 2.5 und 5 cm/min, bei Kristallen mit Orientierung nach der c-Achse sogar bis 20 cm/min.

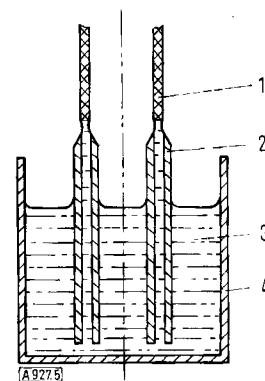


Abb. 5. EFG-Verfahren nach LaBelle et al. [33–35] zum Ziehen von profilierten Einkristallen, z. B. Rohren. 1. Röhrenförmiger Korundkristall, 2. Werkzeug aus Molybdän, 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelze, 4. Tiegel aus Molybdän.

Ein anderes Verfahren der Korund-Züchtung aus der Schmelze<sup>[36]</sup> erinnert an die Methode von Stöber<sup>[37]</sup>. Das Aluminiumoxid wird in einem Vakuumofen mit einem Heizelement aus Graphit (Tammann-Ofen) erschmolzen. Der aus Molybdän bestehende Tiegel wird an der Bodenmitte durch einen regelbaren Helium-Gasstrom gekühlt. Hier beginnt die Kristallisation, die sich zum Tiegelrand und nach oben fortsetzt. Das einkristalline Wachstum kann durch Vorgabe eines Impflings unterstützt werden. Der größte so erhaltene scheibenförmige Kristall hat 150 mm Durchmesser und 68 mm Dicke.

Als letzte Methode der Züchtung aus der Schmelze sei das vertikale Zonenschmelzen angeführt, das ein begrenztes Interesse in Hinsicht auf Laser-Rubine hat. Die Zone kann durch das fokussierte Licht von  $\text{CO}_2$ -Lasern<sup>[38]</sup>, Bogenlampen<sup>[39]</sup> oder Xenonlampen<sup>[40]</sup> aufgeschmolzen werden. Die Größe der Kristalle bleibt deutlich hinter der von Stä-

ben, die nach dem Verneuil- oder Czochralski-Verfahren hergestellt sind, zurück.

Die Züchtung aus Flußmitteln oder hydrothermal kommt den natürlichen Genesebedingungen am nächsten. So erhaltene Kristalle sind stets idiomorph ausgebildet und lassen sich schwieriger von natürlichen unterscheiden. Wegen der früher erwähnten Nachteile haben diese Methoden für Korund, der sich bequem aus der Schmelze züchten läßt, aber doch nur geringe Bedeutung. Dem Vernehmen nach soll Chatham in San Francisco aus Flußmitteln kristallisierte Rubine hervorragender Qualität für Schmuckzwecke in den Handel bringen. Als geeignete Flußmittel haben sich Gemische von  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  erwiesen<sup>[41-43]</sup>. Der Temperaturbereich für die Züchtung erstreckt sich von 1250 bis 950°C, die Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt etwa 1°C/h. Die hydrothermale Korund-Synthese<sup>[44, 45]</sup> erfolgt zweckmäßig in ein- bis zweimolaren  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen zwischen 400 und 500°C und hat bis zu 60 mm großen Kristallen geführt.

### 3.3. Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )

Die industrielle Spinell-Synthese bedient sich ausschließlich des Verneuil-Verfahrens<sup>[46]</sup>, wobei die Produktionsbedingungen fast die gleichen sind wie beim Korund. Da der stöchiometrisch zusammengesetzte Spinell große Schwierigkeiten bereitet, wählt man wegen der dann besseren Züchtbarkeit stets ein Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ , das oberhalb von 1, im allgemeinen bei 3,5, liegt. Ein solcher Überschußspinell kann formal als Mischkristall zwischen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und dem ebenfalls im Spinell-Gitter kristallisierenden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgefaßt werden. Zur Pulverherstellung geht man von Ammoniumaluminiumalaun und Magnesiumsulfat aus. Die Spinell-Birnen zeigen häufig einen annähernd quadratischen Querschnitt, während die Korund-Birnen nur selten polygonal ausgebildet sind.

Da die synthetischen Spinelle weit überwiegend zu Schmucksteinen verarbeitet werden, spielt die Farbe eine wichtige Rolle. Dabei werden vor allem die Farben von noch nicht synthetisierbaren Edelsteinen wie Aquamarin und Turmalin angestrebt. Zur Dotierung dienen wie beim Korund zwei- und dreiwertige Ionen der Übergangsmetalle, die im Spinell-Gitter tetraedrische Magnesium- oder oktaedrische Aluminium-Plätze einnehmen können. Recht interessant ist der Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$ <sup>[17]</sup>, der beim stöchiometrischen Spinell die visuelle Farbe Rot hervorruft, bei den Überschußspinellen aber über Zwischenstufen vom Molverhältnis 3 ab zu reinem Grün führt. So ist der chromhaltige natürliche (stöchiometrische) Spinell rot, während der übliche synthetische Spinell mit Chrom das Grün des brasilianischen Turmalins zeigt.

Im Laboratorium ist Spinell auch erfolgreich nach dem Czochralski-Verfahren<sup>[47]</sup> und aus  $\text{PbO}/\text{PbF}_2$ -Mischschmelzen<sup>[41]</sup> gezüchtet worden, wobei stöchiometrisch zusammengesetzte Kristalle erhalten werden können.

### 3.4. Beryll ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )

Die Beryll-Synthese erstreckt sich aus verständlichen Gründen vorwiegend auf die wertvollste Varietät, den

chromhaltigen Smaragd. Nach allgemeiner Erfahrung schmilzt Beryll inkongruent bei ca. 1475°C und bildet sich selbst bei langsamem Erstarren einer Schmelze gleicher Zusammensetzung nicht einmal als Nebenphase<sup>[48]</sup>. Die von Gentile et al.<sup>[49]</sup> sowie Wilson<sup>[50]</sup> erwähnte Synthese von Beryll aus der Schmelze ist daher äußerst zweifelhaft. Als Züchtungsmethoden kommen vielmehr nur die in den Abschnitten 2.3 und 2.4 beschriebenen Methoden der Kristallisation aus der Lösung in Betracht.

Größere Smaragd-Kristalle bis 30 mm wurden erstmals bei der ehemaligen I. G. Farbenindustrie gezüchtet und als Igmeralde bezeichnet. 1942 wurde die Produktion kriegsbedingt eingestellt. Das Verfahren beruht auf der Diffusion der oxidischen Komponenten in einer Lithium-molybdat-Schmelze unter Reaktion zu Beryll, wobei sich  $\text{BeO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf dem Tiegelboden befinden und  $\text{SiO}_2$ -Glas auf der Schmelze schwimmt<sup>[51]</sup>. Von den derzeitigen Produzenten arbeiten Chatham (San Francisco), Gilson (Pas de Calais) und vermutlich auch Zerfass (Idar-Oberstein) ebenfalls mit Flußmittelschmelzen, wie sich aus vergleichenden Untersuchungen schließen läßt<sup>[52]</sup>. Ihre genauen Züchtungsbedingungen werden geheim gehalten. In der Literatur<sup>[52-55]</sup> wird über zahlreiche Flußmittel berichtet, von denen die Systeme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$  und  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  besonders geeignet erscheinen. Der Temperaturbereich erstreckt sich von etwa 700 bis 1200°C. Die Kristallisation erfolgt entweder durch langsame Temperaturniedrigung oder durch Transport in einem Temperaturgradienten.

Die Hydrothermal-Synthese von Smaragd brachte erst in den letzten Jahren gute Ergebnisse. Lechleitner (Innsbruck) beschränkte sich zunächst darauf, intensiv farbige epitaktische Smaragd-Schichten auf bereits geschliffene, blasse natürliche Berylle aufzubringen, stellt aber seit 1962 auch völlig synthetische Smaragde her. Linde<sup>[52, 56]</sup> arbeitet ebenfalls nach dem Hydrothermal-Verfahren, wobei die Temperaturen 500 bis 600°C und die Drücke 1000 bis 1500 b betragen. Als Mineralisator ist u. a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Konzentrationen bis 11 mol/l sehr wirkungsvoll. In einer anderen Arbeit<sup>[57]</sup> werden 5-proz. Lösungen von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  als vorteilhaft bezeichnet. Dabei entsprechen die Druck- und Temperaturbedingungen den vorerwähnten.

### 3.5. Quarz ( $\text{SiO}_2$ )

Mit Ausnahme der Varietäten Amethyst, Citrin und Rauchquarz wird Quarz kaum als Edelstein verwendet. Farbloser Quarz hat dagegen große technische Bedeutung für piezoelektrische Anwendungen, insbesondere als Resonatoren. Für diese Zwecke wird heute rund ein Drittel des Bedarfs durch synthetische Kristalle gedeckt.

Die Quarz-Züchtung muß wegen der Phasenumwandlung zu  $\beta$ -Quarz bei 575°C unterhalb dieser Temperatur vorgenommen werden, so daß nur die Hydrothermal-Methode in Frage kommt, die inzwischen industriell beherrscht wird<sup>[58-61]</sup>. Dazu werden bis 3 m hohe Autoklaven (Inhalt ca. 500 l) benutzt. Die Temperatur liegt bei etwa 400°C, der Füllungsgrad bei 85% und damit der Druck bei rund 1500 b. Als Mineralisator dient 1 N NaOH oder auch

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Da die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der c-Achse am höchsten ist, werden als Impfkristalle meist Basisplatten eingesetzt. Auf diese Weise lassen sich innerhalb von drei Wochen in einem Autoklav 40 Kristalle von mehr als je 1 kg züchten. Die synthetischen Quarz-Kristalle bieten große Vorteile bei der Verarbeitung, da sie stets unverzwilligt und in gleichmäßiger Form und Größe anfallen, so daß sich das bei natürlichem Material notwendige Prüfen und Orientieren erübrigt.

Farbige Quarze lassen sich bei geeigneter Dotierung, insbesondere mit Kobalt (blau)<sup>[62, 63]</sup> und Eisen (amethystfarben, grün, gelb)<sup>[64–66]</sup>, hydrothermal züchten, haben aber bisher kaum Eingang in die Schmuckindustrie gefunden.

## 4. Schmucksteine

### 4.1. Rutil ( $\text{TiO}_2$ )

Natürliche Rutil-Kristalle sind infolge von Verunreinigungen stets dunkel und damit für Schmuckzwecke unbrauchbar. Dagegen gelang es 1948 bei National Lead Co.<sup>[67]</sup> und Linde, reine  $\text{TiO}_2$ -Kristalle nach dem Verneuil-Verfahren zu züchten. Obwohl die Flamme mit Sauerstoffüberschuß betrieben wird, beispielsweise durch zusätzliche äußere Zufuhr von  $\text{O}_2$  in einem Dreiohrbrenner<sup>[68]</sup>, sind die Kristalle nach der Züchtung infolge eines Sauerstoffdefizits schwarz. Durch eine anschließende Temperung bei tieferer Temperatur in Sauerstoff werden sie aber nahezu farblos mit sehr hellem Gelbton.

Die Verwendung von synthetischem Rutil als Diamant-Ersatz liegt nahe, da er letzteren im Brechungsindex und in der Dispersion noch übertrifft. Andererseits ist das dadurch bedingte Farbspiel so auffällig, daß größere geschliffene Steine unecht bis kitschig wirken. Zudem erscheinen die Facettenkanten wegen der hohen Doppelbrechung verwaschen.

### 4.2. Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ )

Um Diamant zu ersetzen oder vorzutäuschen, ist Strontiumtitanat, das strukturell zu den Perowskiten gehört, noch günstiger als Rutil. Es ist völlig farblos, optisch isotrop und stimmt im Brechungsindex sehr gut mit Diamant überein, nur die Dispersion ist zu hoch. Aber wie beim Rutil läßt die Härte (ca. 6) zu wünschen übrig.

Die Züchtung von Strontiumtitanat erfolgt nach dem Verneuil-Prozeß, wobei wie beim Rutil das Sauerstoffdefizit nach der Züchtung durch oxidierendes Tempern ausgeglichen werden muß<sup>[69]</sup>. Einziger Produzent ist die National Lead Co., die die  $\text{SrTiO}_3$ -Kristalle unter dem Namen Fabulit in den Handel bringt.

### 4.3. Yttriumaluminiumoxid ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )

Yttriumaluminiumoxid der Formel  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  besitzt Granat-Struktur und wird daher häufig als YAG (=Yttrium Aluminium Garnet) bezeichnet.  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  leitet sich vom normalen Granat  $\text{M}_3^{II}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  durch gekoppelten

Ersatz des zweiwertigen Kations durch Yttrium sowie des Siliciums durch Aluminium ab, wobei das Yttrium dodekaedrische und das Aluminium oktaedrische und tetraedrische Positionen einnehmen. (Näheres zur Kristallchemie der Granate siehe <sup>[70]</sup>.)

Die Verwendung von YAG erstreckt sich zunächst auf den technischen Bereich. Kristalle, die mit Lanthanoiden, insbesondere mit Neodym dotiert sind, eignen sich gut für Laser im kontinuierlichen Betrieb<sup>[71]</sup>. Wegen der Isomorphie dienen YAG-Kristalle ferner als Substrate für ferrimagnetische Granate vom Typ  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Noch günstiger verhält sich  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , das die gleiche Gitterkonstante wie  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  besitzt<sup>[72]</sup>.

Seit eine wirtschaftliche Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren gelungen ist, wird der Yttriumaluminiumgranat auch für Schmuckzwecke eingesetzt, wobei sich die relativ hohe Härte von ca. 8.5 vorteilhaft auswirkt. Obwohl der Brechungsindex nicht sehr hoch ist, wird YAG in den letzten Jahren von Linde als Ersatz für Diamant angeboten. Durch Einbau von Lanthanoid-Ionen auf Yttrium-Plätzen oder Übergangsmetall-Ionen auf Aluminium-Plätzen lassen sich farbige Kristalle gewinnen.

Die Züchtung erfolgt am zweckmäßigsten nach der Czochralski-Methode<sup>[31, 72–74]</sup>, ist aber auch aus Flußmitteln<sup>[75, 76]</sup> möglich. In beiden Fällen sind die Bedingungen ähnlich wie bei der Korund-Züchtung.

### 4.4. Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ )

Lithiumniobat interessiert in erster Linie wegen seiner ferroelektrischen und optischen Eigenschaften<sup>[77]</sup>. Die hohe Lichtbrechung und die starke Dispersion lassen aber auch an eine Verwendung als Schmuckstein denken, obwohl die Härte (5–5.5) nicht voll befriedigt.  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalle werden ausschließlich nach der Czochralski-Technik gezüchtet. Sehr ansprechende Farben können durch Zusatz von Oxiden der Übergangsmetalle erzielt werden, vor allem von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (grün),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rot) und  $\text{CoO}$  (blau)<sup>[78]</sup>.

*Herrn P. Balmer von der Firma Djehahirdjian möchte ich sehr herzlich für seine wertvollen Hinweise und Bemerkungen danken. Weitere Hinweise verdanke ich der Firma Union Carbide.*

Eingegangen am 8. Juni 1972 [A 927]

- [1] A. Verneuil, C. R. Acad. Sci. 135, 791 (1902).
- [2] A. Verneuil, Ann. Chim. Phys. 3, 20 (1904).
- [3] A. Verneuil, C. R. Acad. Sci. 150, 185 (1910).
- [4] A. Verneuil, C. R. Acad. Sci. 151, 131, 1063 (1910).
- [5] J. Czochralski, Z. Phys. Chem. 92, 219 (1917).
- [6] G. C. Kennedy, Amer. J. Sci. 248, 540 (1950).
- [7] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong u. R. H. Wentorf, Nature 176, 51 (1955).
- [8] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong u. R. H. Wentorf, Nature 184, 1094 (1959).
- [9] H. Liander u. E. Lundblad, Ark. Kemi 16, 139 (1960).
- [10] H. T. Hall, Rev. Sci. Instrum. 31, 125 (1960).
- [11] F. P. Bundy, J. Chem. Phys. 38, 631 (1963).
- [12] H. T. Hall, Rev. Sci. Instrum. 29, 267 (1958).
- [13] C. C. Bradley: High Pressure Methods in Solid State Research. Butterworths, London 1969.
- [14] E. C. Lloyd, U. O. Hutton u. D. P. Johnson, J. Res. Nat. Bur. Stand. 63C, 59 (1959).

- [15] J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue u. K. Yasunami, *Rev. Phys. Chem. Jap.* **34**, 1 (1964).
- [16] General Electric Co., *Pressemitteilung*, 1970.
- [17] A. Neuhaus, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **113**, 195 (1960).
- [18] J. N. Burdick u. J. W. Glenn, *US-Pat.* 2488 507 (1947).
- [19] W. G. Eversole u. J. N. Burdick, *DBP* 922 584 (1952).
- [20] E. Ancot u. W. F. Eppler, *DAS* 1002 300 (1955).
- [21] E. Ancot u. W. F. Eppler, *DAS* 1007 753 (1955).
- [22] K. Recker, *Fortschr. Mineral.* **45**, 172 (1968).
- [23] F. A. Reiss in *H. S. Peiser: Crystal Growth*. Pergamon Press, Oxford 1967, S. 63.
- [24] W. Seifert, *J. Cryst. Growth* **12**, 17 (1972).
- [25] M. V. Djevahirdjian, *Schweiz. Pat.* 354 427 (1961).
- [26] M. V. Djevahirdjian, *Schweiz. Pat.* 354 428 (1961).
- [27] M. V. Djevahirdjian, *Schweiz. Pat.* 354 429 (1961).
- [28] R. H. Lester u. M. C. Cannon, *US-Pat.* 2471 437 (1945).
- [29] A. E. Paladino u. B. D. Roiter, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 465 (1964).
- [30] F. R. Charvat, J. C. Smith u. O. H. Nestor in *H. S. Peiser: Crystal Growth*. Pergamon Press, Oxford 1967, S. 45.
- [31] W. Bradsley u. B. Cockayne in *H. S. Peiser: Crystal Growth*. Pergamon Press, Oxford 1967, S. 109.
- [32] J. J. Rubin u. L. G. Van Uitert, *Mater. Res. Bull.* **1**, 211 (1966).
- [33] H. E. LaBelle u. A. I. Mlavsky, *Mater. Res. Bull.* **6**, 571 (1971).
- [34] H. E. LaBelle, *Mater. Res. Bull.* **6**, 581 (1971).
- [35] B. Chalmers, H. E. LaBelle u. A. I. Mlavsky, *Mater. Res. Bull.* **6**, 681 (1971).
- [36] D. Viechnicki u. F. Schmid, *J. Cryst. Growth* **11**, 345 (1971).
- [37] F. Stöber, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **61**, 299 (1925).
- [38] K. Eickhoff u. K. Gürs, *J. Cryst. Growth* **6**, 21 (1969).
- [39] H. M. O'Bryan u. P. B. O'Connor, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 578 (1966).
- [40] W. G. Field u. R. W. Wagner, *J. Cryst. Growth* **3/4**, 799 (1968).
- [41] R. C. Linares, *J. Appl. Phys.* **33**, 1747 (1962).
- [42] R. C. Linares, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1817 (1965).
- [43] D. F. Nelson u. J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* **35**, 522 (1964).
- [44] R. A. Laudise u. A. A. Ballman, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2655 (1958).
- [45] R. R. Monchamp u. R. C. Puttbach: *Hydrothermal Growth of Large Ruby Crystals*. ASD Project No. 8-132, AF Contract 33 (657) 10508, 1964.
- [46] L. Paris, *C. R. Acad. Sci.* **147**, 933 (1908).
- [47] J. G. Grabmaier u. B. C. Watson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 355 (1968).
- [48] R. A. Munson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 669 (1967).
- [49] A. L. Gentile, D. M. Cripe u. F. H. Andrew, *Amer. Mineral.* **48**, 940 (1963).
- [50] W. Wilson, *J. Appl. Phys.* **36**, 268 (1965).
- [51] H. Espig, *Dtsch. Goldschmiede-Ztg.* **59**, 660 (1961).
- [52] E. M. Flanigen, D. W. Breck, N. R. Mumbach u. A. M. Taylor, *Amer. Mineral.* **52**, 744 (1967).
- [53] R. A. Lefever, A. B. Chase u. L. E. Sobon, *Amer. Mineral.* **47**, 1450 (1962).
- [54] R. C. Linares, A. A. Ballman u. L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.* **33**, 3209 (1962).
- [55] R. C. Linares, *Amer. Mineral.* **52**, 1554 (1967).
- [56] E. M. Flanigen u. N. R. Mumbach, *Brit. Pat.* 1094931 (1967).
- [57] E. N. Eme'yanova, S. V. Grum-Grzhimailo, O. N. Boksha u. T. M. Varina, *Sov. Phys. Crystallogr.* **10**, 46 (1965).
- [58] R. A. Laudise, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 562 (1959).
- [59] A. C. Walker, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1670 (1954).
- [60] C. W. Higgins, *Ind. Eng. Chem.* **54**, 16 (1962).
- [61] R. A. Laudise u. R. A. Sullivan, *Chem. Eng. Progr.* **55**, 5 (1959).
- [62] G. Lehmann, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 395 (1969).
- [63] D. L. Wood u. A. A. Ballman, *Amer. Mineral.* **51**, 216 (1966).
- [64] G. Lehmann, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 2080 (1967).
- [65] L. I. Tsinober u. L. G. Chentsova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **4**, 593 (1960).
- [66] A. A. Ballman, *Amer. Mineral.* **46**, 439 (1961).
- [67] C. H. Moore, L. Merker u. L. E. Lind, *Amer. Mineral.* **35**, 127 (1949).
- [68] L. Merker, *FIAT Final Report Nr.* 1001, 1947.
- [69] L. Merker, *US-Pat.* 2684910 (1953).
- [70] S. Geller, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **125**, 1 (1967).
- [71] I. E. Geusic, H. M. Marcos u. L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 182 (1964).
- [72] R. C. Linares, *J. Cryst. Growth* **3/4**, 443 (1968).
- [73] R. C. Linares, *Solid State Commun.* **2**, 229 (1964).
- [74] A. E. Paladino u. B. D. Roiter, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 51 (1966).
- [75] R. C. Linares, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 119 (1962).
- [76] L. G. Van Uitert, W. H. Grodkiewicz u. E. F. Dearborn, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 105 (1965).
- [77] K. Nassau, H. J. Levinstein u. G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 983 (1966).
- [78] J. Liebertz, *Z. Dtsch. Gemmolog. Ges.* **64**, 15 (1968).