

Zur Färbung von Igmerald (synthetischer Smaragd, hergestellt von der I.G. Farbenindustrie)

Einleitung

Die erste erfolgreiche Methode zur Smaragdsynthese, welche zur Züchtung schleifwürdiger Kristalle einer Länge von mehr als 1 cm führte, wurde in den Forschungslabors der I.G. Farbenindustrie in Bitterfeld entwickelt. Obwohl schleifwürdiges Material schon seit 1929 vorlag, wurden die ersten synthetischen Smaragde erst im Jahre 1935 öffentlich vorgestellt, nachdem eine erste Pressemitteilung im Februar desselben Jahres in der Goldschmiede Zeitung erschienen war.

Erste edelsteinkundliche Beschreibungen und mineralogische Untersuchungen des Synthesematerials wurden ebenfalls 1935 veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser und weiterer Arbeiten über die ersten Smaragdsynthesen wurden dann in den 50er Jahren von mehreren Autoren zusammengefaßt, wobei die edelsteinkundlichen Merkmale der von der I.G. Farben hergestellten Steine mit denen der ersten in den USA von Chatham gezüchteten synthetischen Smaragde verglichen wurden.

Über die Herstellungsmethode der I.G. Farben waren längere Zeit nur mehr oder weniger zutreffende Spekulationen bekannt geworden. So wurde noch bis Ende der 50er Jahre von mehreren Autoren angenommen, daß es sich bei dieser Smaragdsynthese – ähnlich wie bei der Quarzsynthese – um ein Hydrothermalverfahren handele. Erst drei zwischen 1960 und 1962 veröffentlichte Beschreibungen von H. Espig, einem der Erfinder des bei der I.G. Farbenindustrie zur Smaragdzüchtung verwendeten Prozesses, schufen diesbezüglich Klarheit.

Der vorliegende Bericht stellt eine gekürzte Fassung einer erstmals in englischer Sprache in der in London erscheinenden Fachzeitschrift *The Journal of Gemmology* veröffentlichten Arbeit dar.

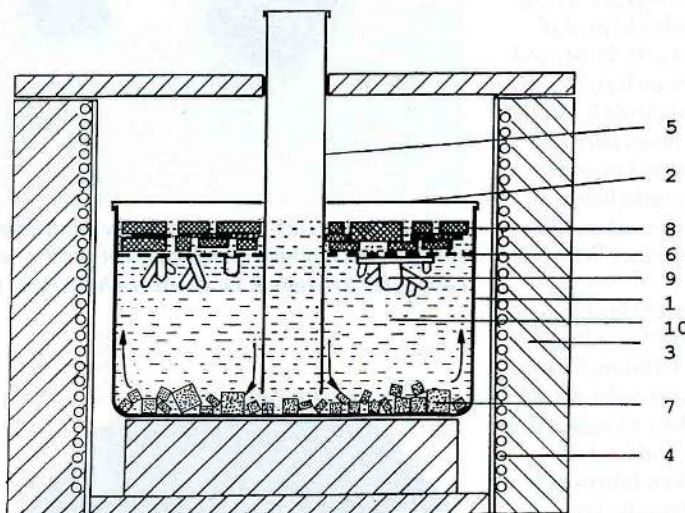


Abb. 1: Schematische Darstellung der Kristallzüchtungsapparatur zur Smaragdsynthese, wie sie in den Labors der I.G. Farbenindustrie in Bitterfeld von 1929 bis 1942 verwendet wurde

1 = Platintiegel, 2 = Deckel aus Platin, 3 = thermische Isolierung, 4 = Ofenheizung, 5 = zentrales Platinrohr zur Zuführung von Nährmaterial zum Tiegelboden, 6 = Siebplatte, 7 = Nährmaterial, 8 = Quarzplatten, 9 = weiterwachsende Smaragdkristalle, 10 = Flußmittel (Lithiummolybdat); nach Recker (1973)

Kristallzüchtung

Nach Espig begannen die ersten Versuche zur Züchtung synthetischer Smaragde in Bitterfeld bereits 1911, wobei er selbst ab 1924 an dieser Entwicklung beteiligt war. Die Kristallzüchtung wurde nach Abschluß des Versuchsstadiums, also etwa ab 1929, in Platintiegeln mit Lithiummolybdat als Flußmittel durchgeführt. Eine schematische Skizze der zur Züchtung verwendeten Synthesapparatur, die sich eng an die Beschreibung von Espig anlehnt, wurde von Recker (1973) veröffentlicht (Abb. 1). Demnach wurden BeO und Al_2O_3 zusammen mit Lithiumchromat als fargebender Substanz als Nährmaterial am Tiegelboden angeordnet. Danach wurde der Tiegel mit Lithiummolybdat gefüllt, wobei Keimkristalle im oberen Tiegelbereich unter einer Siebplatte aus Platin angeordnet wurden. Über der Siebplatte wurden 8 bis 10 mm dicke Quarzplatten auf das Flußmittel aufgelegt. Diese schwammen nach dem Aufschmelzen des Lithiummolybdat bei einer Ofentemperatur von 800°C , die während der Züchtung konstant gehalten wurde, auf der Lithiummolybdatenschmelze.

Die Kristallzüchtung wurde in Wachstumszyklen von 20 Tagen durchgeführt, wobei jeden zweiten Tag neues Nährmaterial mittels eines zentralen Platinrohres zu dem am Tiegelboden noch vorhandenen Nährmaterial hinzugefügt wurde. Nach jedem Wachstumszyklus von 20 Tagen wurden die bis dahin gewachsenen synthetischen Smaragdkristalle aus der Zuchtapparatur ent-

nommen und begutachtet. Nachdem stark verunreinigte Wachstumsschichten durch Schleifen entfernt worden waren, wurden die Kristalle erneut in die Zuchtapparatur eingesetzt und dort wiederum unterhalb der Siebplatte aus Platin angeordnet. Auf diese Weise konnten im Verlauf eines Jahres in 18 Wachstumszyklen prismatisch ausgebildete Smaragdkristalle einer maximalen Länge von 2 bis 3 cm gezüchtet werden. Aus diesem Rohmaterial wurden facettierte synthetische Smaragde bis zu einem Gewicht von etwa 1 ct und 5 bis 6 mm Kantenlänge geschliffen.

Nach Espig wurde die Kristallzüchtung in Bitterfeld zwischen 1929 und 1942 in 12 Öfen durchgeführt. Aufgrund der Marktsituation für natürliche Smaragde und die relativ hohen Kosten der Kristallzüchtung wurde dieses bei der I.G. Farben jedoch nicht zu einer Produktion im großtechnischen Maßstab ausgeweitet. Synthetische Smaragde aus der Herstellung der I.G. Farben gelangten somit nicht in größeren Partien in den freien Handel, sie wurden unter der Bezeichnung Igmerald (für I.G. emerald) lediglich zu Werbezwecken, z. B. als Geschenke für bedeutende Persönlichkeiten oder als Preise in öffentlichen Werbeveranstaltungen, durch die I.G. Farbenindustrie verwendet. 1945 trat ein vollständiger Verlust der teuren Zuchtapparatur aus Platin ein, sie wurde nach dem Krieg nicht mehr erneuert, so daß die Produktion der synthetischen Smaragde später nicht mehr aufgenommen werden konnte. ➤

Zur Färbung von Igmerald

Obwohl die Grundlagen der Smaragdzüchtung durch die I.G. Farbenindustrie seit 1960 bekannt waren, gaben einige Hinweise in der ersten von Espig veröffentlichten Arbeit immer wieder Anlaß zu Spekulationen:

„Zwar steht in allen Lehrbüchern, daß Smaragd durch Chromoxyd gefärbt ist, und in der Hauptsache trifft dies auch zu. Nachdem wir aber zum erstenmal große Kristalle erhielten, zeigte sich, daß Chrom allein ein kaltes, bläuliches Grün gibt, und es waren Hunderte von Versuchen erforderlich, um diejenigen Stoffe ausfindig zu machen, die die Farbe zum warmen Grün einer Wiese im Frühling nuancierten.“

Diese Sätze lassen sich unter Umständen dahingehend deuten, daß eine Vanadiumverbindung zusätzlich zum Lithiumchromat als farbgebende Substanz verwendet wurde und daß eine Zusammenarbeit zwischen den Chemikern der I.G. Farben und Prof. R. Nacken bestand. Prof. Nacken führte in den 20er Jahren in Frankfurt ebenfalls Versuche zur Smaragdsynthese durch, veröffentlichte jedoch selbst keinerlei Angaben über die von ihm hergestellten Kristalle und die Synthesbedingungen. Die von Nacken gezüchteten synthetischen Smaragde wurden, wie auch die Kristalle der I.G. Farben, längere Zeit als Hydrothermalsynthesen angesehen. Erst die von Nassau (1978) veröffentlichten Untersuchungen an bis zu 5 mm großen Kriställchen, welche noch in öffentlichen oder privaten Sammlungen verfügbar waren, führten zum Nachweis von Resten eines molybdän- und vanadiumhaltigen Flußmittels in Einschlüssen der kleinen Smaragdprismen.

Zu der Zeit, in der Nassau die oben erwähnten Untersuchungen durchführte, war Vanadium als farbgebendes Spurenelement neben Chrom in natürlichen Smaragden bestimmter Vorkommen, z. B. in kolumbianischen Steinen, bereits bekannt. Unter der Annahme einer möglichen Zusammenarbeit zwischen den Chemikern der I.G. Farben und Prof. Nacken gegen Ende der 20er Jahre in Deutschland erschien eine Verwendung einer Vanadiumverbindung als weitere farbgebende Substanz auch für die synthetischen Smaragde der I.G. Farben möglich.

Diese von Nassau ausgesprochene Vermutung wird noch dadurch gestützt, daß bereits 1926 von Bernauer (in einer Arbeit über Trapiche-Smaragde aus Kolumbien) synthetische, durch Vanadium grün gefärbte „Smaragde“ erwähnt werden, obwohl zum Züchtungsverfahren dieser Steine keine Angaben gemacht werden. Die Arbeit von Bernauer aus dem Jahre 1926 war jedoch den Chemikern der I.G. Farben und den Wissenschaftlern, welche die synthetischen Smaragde aus Bitterfeld mineralogisch untersuchten, mit Sicherheit bekannt. Sie wurde beispielsweise in der ausführlichen mineralogischen Veröffentlichung von Schiebold (1935) über Igmerald zitiert.



Abb. 2: Rohkristall und facettierter synthetischer Smaragd aus der Produktion der I.G. Farben (links) im Vergleich zu zwei synthetischen Smaragden von Chatham (rechts). – Länge des Kristalls 9,5 mm, Aufnahme H. A. Hänni

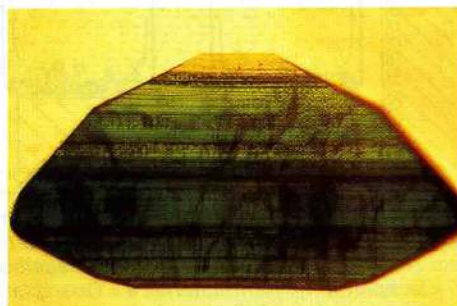


Abb. 3: Wachstums- und Farbzonierung parallel zur Basis in einem synthetischen Smaragd der I.G. Farben. – Blickrichtung senkrecht zur c-Achse, Immersion, 35×

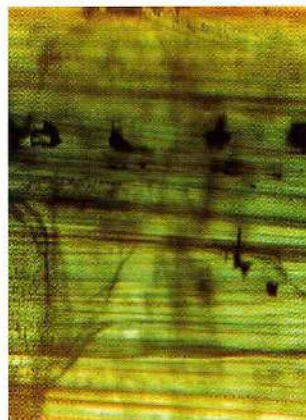


Abb. 4: Wachstums- und Farbzonierung parallel zur Basis in einem synthetischen Smaragd der I.G. Farben; einige der Wachstumsflächen sind unter einem kleinen Winkel gegeneinander geneigt. – Blickrichtung senkrecht zur c-Achse, Immersion, 80×

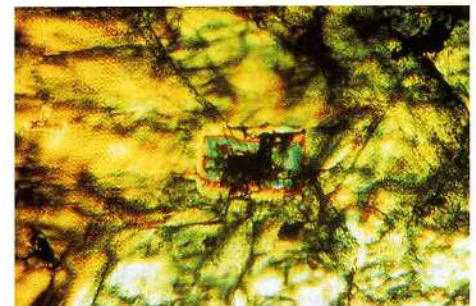


Abb. 5: Prismatischer Beryllkristall als Einschuß in einem synthetischen Smaragd der I.G. Farben; der Berylleinschuß enthält selbst unregelmäßig geformte Flußmittelschlüsse. – Gekreuzte Polarisatoren, Immersion, 80×

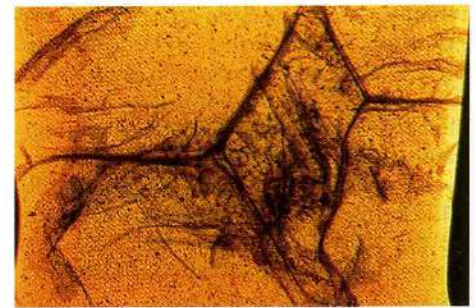


Abb. 6: Zellenartige Bereiche in synthetischem Smaragd, deren Grenzen durch Flußmittlrückstände gebildet werden. – Blickrichtung parallel zur c-Achse, Immersion, 60×

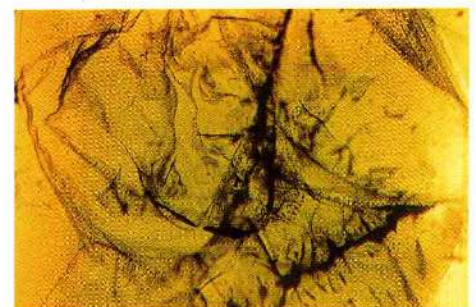


Abb. 7: Fahnen aus Flußmittlrückständen in synthetischem Smaragd. – Immersion, 60×

Gemmologische Eigenschaften

Für die vorliegende Untersuchung standen den Verfassern sechs facettierte synthetische Smaragde und ein Rohkristall aus der Produktion der I.G. Farben zur Verfügung (Abb. 2), welche im Verlauf der 40er und 50er Jahre in die Forschungssammlung von Prof. E. Gübelin in Luzern, Schweiz, gelangt waren.

- Der prismatisch ausgebildete, leicht verzerrte Rohkristall von 3,81 ct besaß bei einem Durchmesser zwischen 6,0 und 6,8 mm eine Länge von 9,5 mm.
- Die sechs geschliffenen Steine mit einem Gewicht von 0,12 bis 0,48 ct waren ausschließlich mit der Tafel senkrecht zur c-Achse der Beryllkristalle orientiert.

Die gemmologischen Merkmale der sieben Proben (Lichtbrechung n_o 1,563–1,566, n_c 1,559–1,561; Doppelbrechung 0,004–0,005; Dichte 2,65–2,66 g/cm³; Fluoreszenz im langwelligem UV deutlich rot, Fluoreszenz im kurzwelligen UV hellrot) sind mit denen von Flußmittelsynthesen anderer Hersteller vergleichbar, insbesondere mit den Daten von Steinen, die in einer Schmelzlösung aus Lithiummolybdat gezüchtet wurden.

Alle Steine zeigten eine charakteristische Wachstumszonierung aus farblich stark wechselnden grünen, gelblich grünen und sogar grünlich gelben Smaragdschichten, welche in Form dünner, alternierender Lagen mehr oder weniger parallel zur Basis der synthetischen Smaragdkristalle angeordnet waren (Abb. 3). Einige der Wachstumsgrenzen waren leicht gegeneinander geneigt (Abb. 4), sie repräsentieren somit Wachstumsflächen, welche im Verlauf des Kristallwachstums unter leicht verschiedenen Winkeln gegen die c-Achse orientiert waren. Der Rohkristall zeigte zusätzlich zu einer dominanten basalen Wachstumszonierung noch Wachstumsflächen parallel zu den äußeren Prismen (11 $\bar{2}$ 0) und (10 $\bar{1}$ 0). Diese Randbereiche mit prismatischer Wachstumszonierung wurden in allen sechs facettierten Steinen durch das Schleifen vollständig entfernt.

In den untersuchten Igemeraldproben waren zwei Typen doppelbrechender Kristalleinschlüsse häufig zu beobachten. Ein erster Einschlusstyp bestand aus prismatisch ausgebildeten, länglichen Kristallen, welche selbst eine Anzahl kleiner, undurchsichtiger Einschlüsse enthielten, bei denen es sich vermutlich um Reste des Flußmittels handelt. Die Lichtbrechung der prismatischen Einschlüsse lag im Bereich der Lichtbrechung der Wirtskristalle aus synthetischem Smaragd, so daß diese kristallinen Einschlüsse mikroskopisch oft nur bei gekreuzten Polarisatoren sicher zu erkennen waren (Abb. 5). Es handelt sich somit um Einschlüsse kleiner Beryllkristalle, deren Orientierung von derjenigen der Wirtskristalle abweicht.

Der zweite Typ kristalliner Einschlüsse besteht aus kleinen Körnern, oft mit leicht

gerundeten Kristallkanten, deren Lichtbrechung deutlich über den Werten von Beryll liegt. Diese Kristalle wurden durch Mikro-Ramanspektroskopie als Phenakit bestimmt. Diese Einschlußart ist als typisch für im Flußmittelverfahren gezüchtete synthetische Smaragde anzusehen.

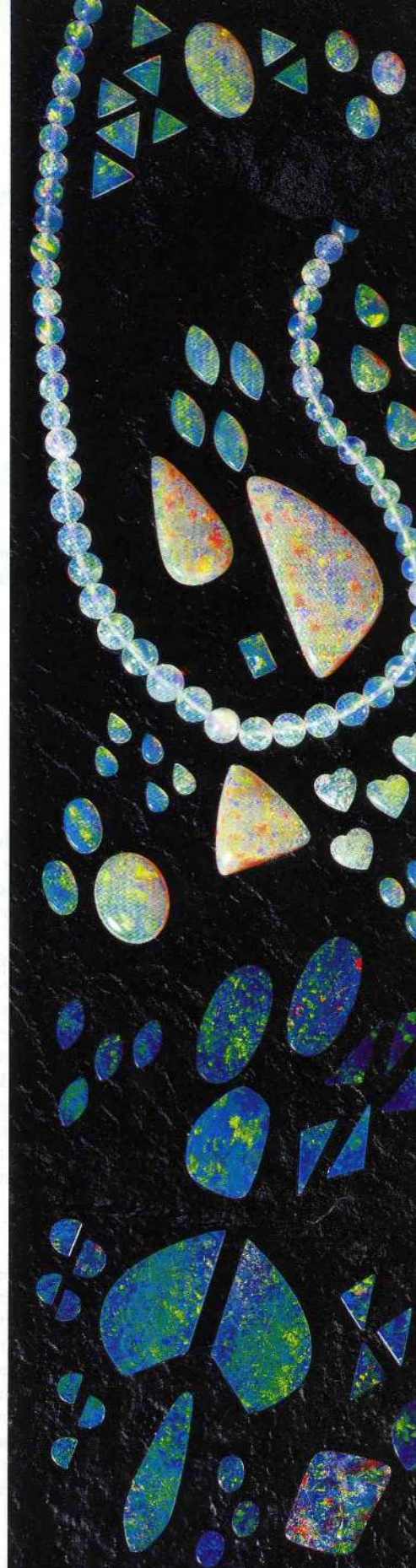
In allen sieben synthetischen Smaragden der I.G. Farben waren häufig Reste der Schmelzlösung als Einschlüsse vorhanden. Bei Blickrichtung parallel zur c-Achse waren in einigen Proben zellenartige Bereiche zu erkennen, deren Grenzen durch Flußmittelrückstände gebildet wurden (Abb. 6). Bei unterschiedlicher Blickrichtung waren die für Flußmittelsynthesen typischen Fahnen aus Resten der Schmelzlösung ebenfalls häufig zu beobachten (Abb. 7).

Gelegentlich waren Flußmittelrückstände auch in Kanälen parallel zur c-Achse zu finden. Durch Mikro-Ramanspektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß in diesen Kanälen zumindest drei verschiedene Molybdänverbindungen vorliegen.

Chemische und spektroskopische Merkmale

Der Rohkristall und die beiden größeren facettierten Steine aus der Produktion der I.G. Farben wurden mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) untersucht. Dabei wurden deutliche Gehalte an Molybdän (als Reste des Flußmittels), Chrom und Nickel sowie Spuren von Eisen nachgewiesen (Abb. 8). Die Relativgehalte der farbgebenden Spurenelemente waren mit Cr>Ni>>Fe in den drei untersuchten Proben sehr ähnlich, Gehalte an Vanadium konnten experimentell nicht nachgewiesen werden. Die Absorptionsspektren aller sieben Proben zeigten das bekannte Spektrum von dreiwertigem Chrom in Smaragden, welchem eine Anzahl weiterer Absorptionsbanden überlagert waren. Durch einen Vergleich mit den Spektren synthetischer, nickelhaltiger Berylle war eine Zuordnung dieser zusätzlichen Banden in den Spektren der synthetischen Smaragde aus Bitterfeld zu zwei- und/oder dreiwertigem Nickel möglich. Die chemischen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen somit die Anwesenheit von zwei farbgebenden Spurenelementen in allen untersuchten Igemerald-kristallen, nämlich Gehalte an Chrom und Nickel.

Es ist an dieser Stelle noch erwähnenswert, daß zwei der Nickel-Absorptionsbanden bereits 1935 von Anderson bei der Untersuchung eines der ersten synthetischen Smaragde aus Bitterfeld nachgewiesen wurden. Dieses Untersuchungsergebnis wurde später unabhängig davon auch in der Schweiz und in den USA bestätigt, wobei die Ursache dieser nicht zu Chrom gehörenden Absorptionsbanden erst jetzt geklärt werden konnte. ➤



OPALE

Australian Suppliers - Associated Buyers Melbourne/Austr

JOSEF MICHEL KO

Glockwiesenstraße 1 · 75217 Birkenfeld bei Pforzhe
Telefon 07231/480335 · Fax 07231/4715

Wir stellen aus:

Inhorgenta, Halle 21, Stand 2021 · Intergem, Halle

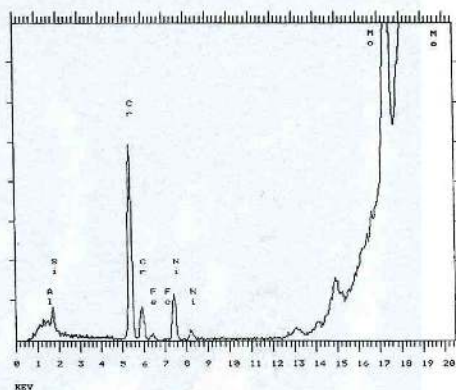


Abb. 8: Energiedispersives Röntgenspektrum eines facettierten synthetischen Smaragds der I.G. Farben mit charakteristischen Röntgenlinien der farbgebenden Bestandteile Chrom und Nickel, Spuren von Eisen und Resten des Flußmittels (Molybdän)

Diskussion

Aus den Untersuchungen der sieben synthetischen Smaragde aus der Produktion der I.G. Farbenindustrie ergibt sich, daß es sich bei der von Espig (1960) erwähnten, aber bislang geheimgehaltenen farbgebenden Substanz, welche zusätzlich zu Lithiumchromat verwendet wurde, um eine Nickelverbindung gehandelt haben muß. Eine vanadiumhaltige Verbindung als Komponente des Nährmaterials und/oder des Flußmittels konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Eine mögliche Verbindung und Zusammenarbeit zwischen Prof. Nacken in Frankfurt und den Chemikern der I.G. Farben in Bitterfeld erscheint somit eher unwahrscheinlich.

Wie aus der Arbeit von Espig aus dem Jahre 1962 hervorgeht, ging er zu dieser Zeit noch immer davon aus, daß es sich bei den synthetischen Smaragden von Nacken um eine Hydrothermalsynthese gehandelt habe. Sollte in den 20er Jahren eine Zusammenarbeit zwischen Espig und Nacken bestanden haben, so ergibt eine Beschreibung der von Nacken verwendeten Züchtungsmethode als Hydrothermalverfahren noch im Jahre 1962 wenig Sinn, wenn gleichzeitig die wichtigsten technischen Merkmale des Flußmittelverfahrens der I.G. Farben bekannt gemacht werden.

Die Autoren sind sich der Tatsache bewußt, daß in Bitterfeld möglicherweise auch einige synthetische Smaragde ohne einen charakteristischen Nickelgehalt gezüchtet wurden und möglicherweise auch noch Steine dieser Art in Sammlungen vorhanden sind. Für Proben unbekannter Herkunft, bei denen ein Nickelgehalt experimentell nicht nachgewiesen werden kann, sollten somit die diagnostischen Einschlußmerkmale dieser Synthese für eine sichere Bestimmung verwendet werden.

Als charakteristisches mikroskopisches Merkmal, welches in allen Steinen beobachtet wurde, ist die Wachstumszonierung mehr oder weniger parallel zur Basis anzusehen, welche mit einer sehr intensiven Farbzonierung verbunden ist. Aufgrund der Angaben von Espig läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit der synthetischen Smaragde mit 0,06 bis 0,09 mm pro Tag näherungsweise abschätzen. Die in zwei Tagen gewachsene synthetische Smaragdschicht entspricht somit einer der Wachstumsschichten, wie sie im Mikroskop bei allen Steinen beobachtet werden können. Aufgrund der Tatsache, daß jeden zweiten Tag neues Nährmaterial über das zentrale Platinrohr zu der am Tiegelboden noch verbliebenen Substanz zugeführt wurde, entwickelten sich jeden zweiten Tag unterschiedliche Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen Komponenten in der Schmelzlösung, wodurch letztendlich die starke Wachstums- und Farbzonierung der Proben erklärbar wird. Synthetische Smaragde ohne diese deutlichen Zonierungen dürften nach dem Verfahren der I.G. Farben nicht entstanden sein.

Die Einschlüsse von prismatischen Beryllkristallen, die wiederum Flußmittelrückstände enthalten, sind ebenfalls als charakteristisch anzusehen, sie wurden jedoch nicht in allen synthetischen Smaragden der I.G. Farben beobachtet. Einschlüsse von Phenakitkristallen und verschiedene Ausbildungsformen von Flußmittelrückständen sind dagegen bei synthetischen Smaragden verschiedener Hersteller häufig anzutreffen.

Es ist noch erwähnenswert, daß in synthetischen Smaragden von Zerfass, die ab 1963 in Idar-Oberstein von einem ehemaligen Mitarbeiter von Espig gezüchtet wurden, experimentell keine Nickelgehalte nachgewiesen werden konnten. Bei einigen Steinen, die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung vergleichsweise bearbeitet wurden, ergaben sich „normale“ Chromspektren ohne zusätzliche Nickel-Absorptionsbanden sowie Spurenelementgehalte von Molybdän (als Reste des Flußmittels) und Chrom (als farbgebender Substanz).

Durch einen bestimmten Gehalt an Nickel – zusätzlich zum Chromgehalt – wird bei synthetischen Smaragden die bläuliche Komponente der Smaragd färbung geschwächt und der Gelbbanteil verstärkt (Abb. 9). Je nach Nickelgehalt relativ zum Chromanteil verschiebt sich die Smaragdfarbe von bläulich grün über grün zu gelblich grün. Aufgrund russischer Untersuchungen ist ein Nickelgehalt von mindestens 0,1 Gew.-% notwendig, um die Farbe eines synthetischen Smaragds nachhaltig zu beeinflussen.

Offensichtlich wurde die grasgrüne Färbung von synthetischen Smaragden mit Chrom- und Nickelgehalten in den 30er Jahren gegenüber dem bläulichen Grün von nickelfreien Smaragden bevorzugt. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes, welcher der Verwendung einer Nickel-

verbindung als farbgebender Komponente für die Kristallzüchtung in Bitterfeld zugrunde lag, wurde dieser Zusatz zum Nährmaterial, der für die „gute“ und „angenehme“ Smaragdfarbe verantwortlich war, auch in den späteren Beschreibungen des Syntheseverfahrens von Espig zu Beginn der 60er Jahre nicht preisgegeben und blieb somit bislang geheim.

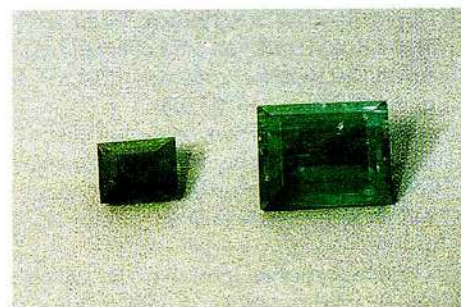


Abb. 9: Chrom- und nickelhaltiger synthetischer Smaragd aus der Produktion der I.G. Farbenindustrie in Bitterfeld (links) im Vergleich zu einem lediglich Chromhaltigen synthetischen Smaragd von Chatham (rechts). – Größe des rechten Steins 9 × 7,3 mm, Aufnahme H. A. Hänni

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. E. Gübelin, Luzern, Schweiz, für die großzügige Überlassung des Untersuchungsmaterials.

Anschriften der Verfasser:

Dr. Karl Schmetzer, Marbacher Str. 22b, D-85238 Petershausen; Dr. Lore Kiefert, SSEF Schweizerisches Gemmologisches Institut, Falknerstr. 9, CH-4001 Basel, Schweiz.