Über das Problem des Diamanten.

Von EMIL BAUR, K. SICHLING und E. SCHENKER.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Existenzgebiete von Diamant und Graphit behandelte zuerst ROOZEBOOM.¹ Ausgehend von der Erfahrung, daß Diamant bei hohen Temperaturen² in Graphit übergeht, und von der BERTHELOT-PETITSchen Umwandlungswärme von Graphit (G) in Diamant (D) pro Mol: $G = D + 500 \text{ cal}$ bei 17°C , kam ROOZEBOOM zu der Folgerung, daß Diamant nur bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, unter 1000°C , stabil sein kann. Mit Hilfe der Sätze von NERNST über die Umwandlungspunkte ließ sich aus dem Unterschied der spezifischen Wärmen von Graphit und Diamant berechnen, daß der Tripelpunkt bei etwa 370°C liegt.³ Nachdem dann von NERNST⁴ genaue Daten für die spezifischen Wärmen beider Kohlenstoffarten bei sehr tiefen Temperaturen ermittelt waren und dieselben nach den Formeln von EINSTEIN-NERNST-LINDEMANN berechnet werden konnten, wiederholte POLLITZER⁵ die Berechnung des Tripelpunktes und fand 337°C , mit der älteren Berechnung WEIGERTS zufällig fast übereinstimmend.

Inzwischen ist der Tripelpunkt aber hinfällig geworden durch die Neubestimmung der Umwandlungswärme von W. A. ROTH,⁶ wonach gilt pro Mol:

$$D = G + 180 \text{ cal bei } 17^{\circ} \text{C}.$$

Danach ist Diamant gegen Graphit unter deren Dampfdruck überhaupt unbeständig. Berechnet man mit dem neuen Werte die

¹ Heterogene Gleichgewichte. 1. Heft. Braunschw. 1901. S. 179—180.

² VOGEL-TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **69** (1909), 598.

³ WEIGERT, ABEGGS Handbuch der anorg. Chem. III, 2, Leipzig 1909, S. 48.

⁴ *Ann. d. Physik* (4) **36** (1911) 428 und *Zeitschr. f. Elektrochem.* **17** (1911) 822.

⁵ Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNSTschen Wärmethorem. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. Bd. 17, Stuttgart 1912, S. 137.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 896.

⁷ Ganz neuerdings (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **21** [1915], 1) gibt W. A. ROTH den Wert: $D = G + 156 \text{ cal}$ (Genauigkeit 25%). Im Texte ist mit 180 cal weitergerechnet worden.

Affinitätskurve A und die Kurve der Umwandlungswärme U nach den Formeln von NERNST-LINDEMANN, mit den Zahlenwerten der Formeln (106), (107) und (109) bei POLLITZER¹, so erhält man die Kurven A und U der Fig. 1, welche besagen, daß mit wachsender Temperatur die Unbeständigkeit der Diamanten fortgesetzt wächst.

Fig. 1.

Eine Beständigkeit könnte nur unter demjenigen hohen Drucke eintreten, der hinreichen würde, um das Umwandlungsbestreben der Diamanten in Graphit zu überwinden. Um diesen Druck zu berechnen, müßte man den Einfluß der Zusammendrückung der beiden Phasen auf die Reaktionsarbeit A kennen.

Um eine Annäherung zu erhalten, wollen wir annehmen, beide Phasen seien inkompressibel und die Kompressionswärme sei Null. Dann gilt für den Druck, unter dem sich Graphit gerade in Diamant verwandeln kann, die Gleichung $A + PV = 0$, wo $V = 1.92$ ccm die molare Kontraktion bei der Umwandlung von Graphit in Diamant vorstellt (gerechnet mit dem spez. Gew. für D = 3.5 und dem spez. Gew. für G = 2.25 nach LECHATLIER und WOŁODGINE).²

¹ l. c.

² *Compt. rend.* 146 (1908), 49.

Es ergibt sich so z. B.:

T abs.	A cal.	P Atm.
0°	288	6250
1000°	1150	25000

Durch geradlinige Extrapolation erhält man die in Fig. 3 gestrichelte Grenzlinie d_1 ; links davon wäre Diamant beständig. Bei 2000° abs. wären schon 44000 Atm. nötig, entsprechend einer Erdtiefe von 157 km, wenn für die Erdrinde das spez. Gew. 2.8 zugrunde gelegt wird.

Fig. 2.

Nun aber findet sich, daß die Kurven A und U der Fig. 1 den tatsächlichen Verlauf von etwa 500° abs. aufwärts nicht ganz richtig darstellen. Denn die alten, von H. F. WEBER¹ herrührenden Werte der spezifischen Wärmen von Diamant und Graphit stimmen bei höheren Temperaturen mit den nach NERNST-LINDEMANN zu berechnenden Werten nicht völlig überein. Fig. 2 zeigt Kurven des molaren Wärmeinhaltes von Diamant C_D und Graphit C_G nach den Bestimmungen von H. F. WEBER (Kreispunkte und Dreieckspunkte) und nach den Formeln (106)ff. bei POLLITZER.² Diese gerechneten Werte (Kurven $N-L$ auf Fig. 2) sind Wärmekapazitäten bei konstantem Volum, die WEBERSchen dagegen Wärmekapazitäten

¹ Pogg. Ann. 154 (1875), 367—423.

² l. c.

bei Atmosphärendruck. Für die Differenz $C_G - C_D$ fällt aber der Einfluß dieses Unterschiedes so gut wie völlig fort. Wir erkennen, daß nach WEBBERS Messungen bei etwa 900° abs. $C_G - C_D$ sich der Null nähert. H. F. WEBER sagt, man sei wohl berechtigt, „zu behaupten, daß jede wesentliche Differenz der spezifischen Wärmen der Graphit- und Diamantmodifikation des Kohlenstoffs von der Rotglut an aufgehört hat“.¹

Durch Auswägen des Flächenstückes, das von der experimentellen C_G - und der experimentellen C_D -Kurve eingeschlossen wird, erhält man für die Kurve der Umwandlungswärme einen Verlauf, der auf Fig. 1 durch U' und durch Kreuze auf der Kurve dargestellt ist. Entsprechend geht dann auch die Affinitätskurve etwas weniger steil (aus Tangenten $\frac{A - U}{T} = \frac{dA}{dT}$ zu konstruieren), nämlich wie A' auf Fig. 1 bis 1000° abs.

Es scheint mir nun, daß man nicht annehmen kann, daß der Ausgleich der spezifischen Wärmen, der in der Nähe von 900° gefunden wurde, bei beliebiger Erhöhung der Temperatur erhalten bleibt. Ich nehme vielmehr an, daß es sich um ein Durchschneiden der spezifischen Wärmen handelt und daß oberhalb 1000° die spezifische Wärme des Diamanten über die des Graphits hinauswächst. Man kann in dieser Annahme wohl dadurch bestärkt werden, daß die metastabile Phase tiefer schmilzt, vor dem Schmelzpunkt aber eine erhebliche Zunahme der Wärmekapazität einzutreten pflegt. Auch gilt es als eine Regel, daß die unterhalb eines Umwandlungspunktes instabile Phase die größere spezifische Wärme besitzt. Danach müßte man dem Diamanten für die hohen Temperaturen die größere Wärmekapazität zuschreiben.

Wenn man nun aber diese Annahme macht, so muß die U' -Kurve oberhalb 1000° abs. sich aufwärts wenden, und wenn wir das nur weit genug fortsetzen, so müssen wir wegen des Antagonismus der U - und A -Kurven auch zu einer Durchschneidung beider und schließlich zu einem Umwandlungspunkte kommen.

Es existieren einige Angaben über Diamantbildung bei extremen Temperaturen. M. LA ROSA² will Zuckerkohle im selbsttönenden Lichtbogen geschmolzen und diamantähnliche Kristalle erhalten haben. Q. MAJORANA³ hat dergleichen Kristalle beobachtet,

¹ l. c. S. 416.

² *Ann. d. Phys.* (4) **30** (1909), 369 und **34** (1911), 95.

³ *Rend. Acad. d. Linc.* **6** (1897), 191.

als er Kohle elektrisch erhitzte und gleichzeitig durch explodierendes Schießpulver hohen Druck erzeugte. W. CROOKES¹ vermutet Diamanten in gewissen Rückständen, die sich bei A. NOBLES Explosionsversuchen bildeten, wobei Drucke von 8000 Atm. gemessen wurden. Will man diesen Nachrichten Bedeutung nicht absprechen, so müßte es einen Umwandlungspunkt $G \rightarrow D$ geben, der zwar höher liegen müßte, als 4000° abs., der Temperatur des gewöhnlichen Kohlelichtbogens, in welchem sich nie etwas anderes als Graphit bildet, der aber kaum höher liegen könnte, als 5000° abs., weil sonst die herangezogenen experimentellen Befunde eben nicht mehr möglich wären. Wahrscheinlich liegt der Schmelzpunkt des Graphits, der uns aus den Versuchen O. LUMMERS² mit dem Lichtbogen bei Unter- und Überdruck leider noch nicht bekannter geworden ist, tiefer als 5000° abs. Der Tripelpunkt „G, D, Gas“ wäre also metastabil; aber die Umwandlungstemperatur muß die Eigenschaft haben, durch Druck erniedrigt zu werden, so daß bei Explosionsdrucken ein stabiler Umwandlungspunkt zwischen 4000° und 5000° abs. dann immerhin realisierbar würde. Erheblich tiefer als 5000° abs. kann man aber den fraglichen Tripelpunkt nicht annehmen, weil man sonst zu sehr exaltierten Annahmen über den Gang der spezifischen Wärmen greifen müßte.

Mit einem bei 5000° abs. anzunehmenden Tripelpunkt bestimmt sich nun der aufsteigende Ast der U' -Kurve so, wie er auf Fig. 1 gezeichnet worden ist. Die zugehörige A' -Kurve konstruiert man aus Tangenten nach dem Gesetz: $\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}$. Die U' -Kurve muß zu dem gedachten Zwecke so gezogen werden, daß der Überschuß der Atomwärme des Diamanten über die des Graphits von etwa 1500° abs. aufwärts durchschnittlich 1.5 cal ausmachen würde. Man wird das nicht für geradezu unmöglich halten, nachdem zwischen 200° und 500° abs. die Differenz durchschnittlich doch auch -0.5 cal beträgt. Eine geringere Steilheit der U' -Kurve würde den Umwandlungspunkt so weit hinauftreiben, daß er dem experimentellen Gesichtsfeld hoffnungslos entrückt wäre. Eine größere Steilheit der U' -Kurve andererseits wird physikalisch unmöglich.

Gibt es nun bei extrem hohen Temperaturen, z. B. 5000° abs., einen Tripelpunkt, so schließt sich an diesen eine Umwandlungs-

¹ *Proc. Roy. Soc.* **76** A (1905), 458.

² Verflüssigung des Kohlenstoffs. Braunschweig 1914.

druckkurve, die nach dem Gesetz $\frac{dT}{dP} = \frac{V \cdot T}{Q}$ aus Tangenten konstruiert werden kann, rückläufig ist und wegen des eigentümlichen Verlaufes der U -Kurve ein Maximum haben muß. Diese Kurve ist auf Fig. 3 gezeichnet.

Fig. 3.

V ist die Kontraktion bei der Bildung von Diamant, die abgerundet 2 ccm pro Mol beträgt, Q ist die bei der Umwandlung unter Leistung äußerer Arbeit absorbierte Umwandlungswärme. Die äußere Arbeit ist PV , wo P der Druck in Atmosphären während der Umwandlung und $V = 0.0021$ die obige Kontraktion ist. Die Arbeit PV muß von der Umwandlungswärme U abgezogen werden, um Q zu erhalten: $U - PV = Q$. Man entnimmt U der U' -Kurve auf Fig. 1 und legt zunächst bei $T = 5000^\circ$ abs. und dem Nullwert der Ordinate eine Tangente an; dann ein passendes Stück weiter aufwärts eine zweite unter Abzug von PV für den betreffenden Kurvenpunkt usw. Da U beständig abnimmt, und PV beständig zunimmt, so kommt man schließlich zu einer horizontalen Tangente und bei noch weiter abnehmenden Temperaturen zu einer Zeichenumkehr der P, T -Kurve. Die Kurve d_2 auf Fig. 3 stellt diesen Verlauf dar. Das Maximum findet sich bei 2300° abs. und 35000 Atm. Bei ganz niederen Temperaturen kommt noch ein geringfügiges Minimum zustande, da hier U wieder über PV hinauswächst.

Der Ursprung der Kurve am absoluten Nullpunkt läßt sich aus der Gleichung $\frac{dT}{dP} = \frac{VT}{Q}$ nicht entnehmen, da mit T auch Q

Null wird. Dies ergibt sich aus der Bedingung, daß für den Koexistenzpunkt die Affinität A gleich Null sein soll und diese beim absoluten Nullpunkt der Wärmetönung gleich sein muß. Weiter oben ist der Ursprung der P - T -Kurve unter Annahme der Inkompressibilität zu 6250 Atm. berechnet worden. Mangels genauerer Indikationen sind wir auf diesen Punkt angewiesen; wir müssen ihn als Ursprung unserer P - T -Kurve betrachten; um so mehr, als diese ganze Kurve unter Annahme von Inkompressibilität, also Konstanz von V , konstruiert wurde. Wenn auch der bekannte Unterschied der Kompressibilität von Diamant und Graphit bei niederen Drucken (8×10^{-7} Vol./Atm.) so geringfügig ist, daß er auf V auch bei den höchsten noch in Betracht kommenden Drucken (4×10^4 Atm.) noch nichts Erhebliches ausmacht, so könnte doch die gleichzeitig entwickelte Kompressionswärme auf Q wesentlich einwirken und zwar in dem Sinne, daß der Gipfel der P - T -Kurve herabgedrückt wird, die ganze Kurve also einen flacheren Verlauf nimmt.

Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (etwa 7 millionstel linear bei gewöhnlicher Temperatur) vergrößert bei sehr hohen Temperaturen den Wert von V ein wenig. Ich habe daher die P - T -Kurve mit einem nach oben abgerundeten Wert berechnet, nämlich $V = 2$ ccm, an Stelle des für niedere Temperaturen richtigeren Wertes von $V = 1.92$ ccm, der sich auf LECHATLIER'S Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Graphits stützt.

Die Kurve d_2 der Fig. 3 gibt uns nun die Umrandung an, die das Existenzfeld des Diamanten bestenfalls haben kann, soweit es die heutigen Kenntnisse seiner Eigenschaften und derjenigen des Graphits zu entwerfen gestatten. Schlimmstenfalls aber kommt dem Diamanten Beständigkeit links von der gestrichelten Geraden d_1 zu. Die Möglichkeiten sind also nun zwischen gewisse äußere Grenzen d_2 und d_1 eingegabelt.

Es gibt eine ganze Schar von Angaben¹ über Hochofendiamanten, über Diamanten in speziellen Silikatschmelzen (R. v. HASSLINGER u. a.) und in Metallschmelzen (MOISSAN u. a.). Alle diese Nachrichten sind starken Zweifeln ausgesetzt. Sicher ist nur, daß die Versuchsumstände weit außerhalb der soeben von mir gezogenen Existenzgrenzen liegen. Diamant könnte also in allen diesen Versuchen nur als metastabile Phase aufgetreten sein. Beruft man sich aber auf die Stufenregel und will man Diamant als Zwischen-

¹ Vgl. die Zusammenstellung bei DOELTER, Handb. der Mineralchem. Bd. 1, 48ff. Dresden 1912.

station der Graphitbildung zulassen, so ist nicht einzusehen, warum dieselbe nicht häufig, ja regelmäßig beobachtet wird, wenn irgend Kohlenstoff kristallisiert. Namentlich dürfte man dann erwarten, daß im Mineralreiche Pseudomorphosen von Graphit nach Diamant angetroffen würden. Da dies nicht der Fall ist, muß man umgekehrt schließen, daß, wo immer Graphit oder Diamant entsteht, die eine wie die andere Phase unmittelbar stabil auftritt.

Hält man daran fest, so fällt ein bestimmtes Licht auf die geologischen Bildungsbedingungen des Diamanten. Als Muttergestein der südafrikanischen Diamanten kennen wir einen Peridotit. Wir wissen, daß Diamant in diesem Magma schwimmend kristallisierte; wir finden mikroskopische Diamanten in Olivin eingewachsen.¹ Olivin schmilzt bei $1890^{\circ}\text{C} = 2163^{\circ}\text{abs.}$; im Kalk-Magnesia-Kieselsäure-Magma liegt sein tiefster Schmelzpunkt bei $1387^{\circ}\text{C} = 1660^{\circ}\text{abs.}$ ² Hiermit sind untere Grenzen für die Temperaturen gegeben, bei denen Diamant aus dem Peridotit-Magma kristallisierte. Für 1600°abs. finden wir mit Hilfe der geothermischen Tiefenstufe (1° Zunahme auf 30 m) eine Erdtiefe von 40 km. Hier herrscht bei einem durchschnittlichen spezifischen Gewicht der Lithosphäre von 2.8 ein Druck von 11000 Atm. Es entsprechen 40 km Erdtiefe gerade der Zone, wo, nach den Eigenschaften der Seismogramme zu schließen, die starre Erdkruste aufhört und der schmelzflüssige, bis auf 1500 km, dem Beginn des starren metallischen Erdkernes (der „Nife“), hinabreichende Tiefengürtel beginnt, auf dem jene erstarrten Schollen, wie Eis auf Wasser, schwimmen.

Ein Blick auf Fig. 3 zeigt, daß man bei 40–60 km Erdtiefe und den zugehörigen Temperaturen noch weit vom Existenzfelde des Diamanten entfernt ist. Die diamantführenden Gesteine müssen also aus bedeutend größerer Tiefe emporgestiegen sein. Eine Schätzung derselben kann durch Eintragen der Geotherme in Fig. 3 gewonnen werden. Dies ist mit einer Unsicherheit verbunden, insofern, als man nicht weiß, ob die Geotherme, deren gezeichneter Gang bis zum Beginn der geschmolzenen Zone (etwa 1500°abs.) seismologisch bestätigt wird, von da an geradlinig zu extrapolieren ist, wie g_1 auf Fig. 3, oder krummlinig, wie g_2 . Man neigt mehr der letzteren Ansicht zu; Lord KELVIN rechnet mit einer

¹ PERCY WAGNER, Die diamantführenden Gesteine Südafrikas. Berlin 1910.

² N. L. BOWEN, Das ternäre System Diopsid-Forsterit-Siliciumdioxid. *Z. anorg. Chem.* 90 (1914), 11.

zentralen Erdtemperatur von etwa 3300° abs., eine Schätzung, der sich WIECHERT¹ anschließt.

Bei geradliniger Geotherme, wie g_1 , erreicht man das Diamantfeld links von d_1 gar nicht, bei gekrümmter Geotherme g_2 erst in solchen Tiefen, aus denen wohl kaum anzunehmen ist, daß Magmen bis an die Oberfläche dringen können. Wenn es also eine Grenzkurve wie d_2 für den Diamanten nicht gäbe, so würden wir diesen Edelstein wahrscheinlich gar nicht kennen. Dies ist für mich der eigentliche Grund für die Annahme einer Umwandlungsdruckkurve mit einem Verlauf ähnlich wie d_2 .

Wird dies zugegeben, so erzählen uns die diamantführenden Gesteine von Erdtiefen von rund 100 km und Temperaturen von über 3000° abs.

Man könnte einwenden, daß bei solchen Temperaturen Kohlenstoff neben Silikaten nicht beständig sei wegen Karbidbildung, entsprechend einer Gleichung wie der folgenden:

Für reine Kieselsäure wäre dies vielleicht richtig. Mit der allerdings nur sehr unvollkommen bekannten Dissoziationstemperatur von 2000° abs. bei Atmosphärendruck² und einer gleichfalls nur wenig genauen Reaktionswärme von -134000 cal. für den Umsatz:

(mit den Bildungswärmen: SiO_2 fest : $+196000$ cal; C-amorph = Null; $\text{SiC} = +2000$ cal³; 2CO konst. Vol. = $+60000$ cal) berechnet sich ein Dissoziationsdruck von 40000 Atm. bei 3000° abs. Für die Karbidbildung aus Magnesiasilikat ist aber die Wärmetönung geringer und die Zersetzungstemperatur bei Atmosphärendruck höher, so daß der entsprechende Dissoziationsdruck bei 3000° abs. um mindestens eine, leicht aber auch um zwei Zehnerpotenzen geringer ausfallen muß. Dazu kommen dann noch die Abweichungen vom Gasgesetz, die ebenfalls im druckverkleinernden Sinne liegen. Man kann also mit Sicherheit sagen, daß die Karbidbildung, speziell aus Magnesiasilikat, unter den fraglichen Verhältnissen durchaus hintangehalten wird. Übrigens erkennt man hier wieder eine neue

¹ Vortrag über Erdbebenbewegungen auf der Generalversammlung d. internat. seismolog. Assoziation im Haag, 21.—25. Sept. 1907.

² TUCKER und LAMPEN, *Journ. Am. Chem.* 28 (1906), 853—858.

³ MIXTER, *Sill. Amer. Journ. Sc.* (4) 24 (1907), 130—140.

Möglichkeit für die Eruptionsfähigkeit des Magmas bei plötzlicher Druckentlastung. Vielleicht hängt die Entstehung der südafrikanischen „pipes“ gerade mit der Diamantenführung der betreffenden eruptiven Gesteine zusammen.

Nun hat man noch mit der Schwierigkeit zu tun, daß der in solcher Tiefe gebildete Diamant beim Emporsteigen des Magmas, wobei die Zustände entlang g_1 oder g_2 durchschritten werden, notwendig metastabil wird. Hier kann man nur darauf hinweisen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung des fertigen Diamanten in Graphit auch bei den höchsten Temperaturen eine notorisch sehr langsame ist und daß wir diesem Umstande seine Erhaltung während der Erstarrung seines Muttergesteines verdanken müssen. Die soeben gemachte Bemerkung über die Eruptionsfähigkeit kohlenstoffhaltigen Magmas leitet auch zu der Vermutung, daß die Heraufbeförderung desselben mit Plötzlichkeit vor sich gegangen ist.

Die vorstehenden Darlegungen sind ein Versuch, das tatsächliche mineralische Vorkommen der Diamanten und das thermische Verhalten der beiden Kohlenstoffphasen, insbesondere die von W. A. ROTH angegebene Umwandlungswärme, miteinander in Einklang zu bringen. So wie die Dinge jetzt liegen, sind die Ausichten auf eine experimentelle Zugänglichkeit des Diamanten äußerst prekäre, wenn sie auch noch nicht völlig geschwunden sind.

Wir haben nun zur Prüfung vorhandener Angaben und zur Klärung der vorgetragenen und anderer Ansichten eine Anzahl von Versuchen zur Darstellung von Diamant unternommen, über die wir nur summarisch berichten wollen, da sie sämtlich negativ verlaufen sind. Indessen hoffen wir, unsere Versuche später, nach Beschaffung einer geeigneten Presse, fortsetzen zu können.

Versuche bei gewöhnlichem Druck

von K. SICHLING (1911).

Es schien allein angezeigt, Silikatschmelzen zu untersuchen, und unter diesen konnten nur die Magnesiasilikate Aufmerksamkeit verdienen, teils wegen des südafrikanischen Kimberlits, teils weil mehrere experimentelle Andeutungen vorliegen, die für diese Schmelzen sprechen.¹ Die erforderlichen Silikate stellten wir nach dem Thermitverfahren her durch Abbrennen von Silicium und

¹ W. LUZI, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 2470. — J. FRIEDLÄNDER, *Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleißes*, Berlin 1898. — R. v. HASSINGER, *Wien. Monatshefte* **23** (1902), 817.

Magnesium (auch Calcium) mit Eisenoxyduloxyd, z. B. in folgendem Verhältnis: 4000 g Fe_3O_4 , 520 g Si, 1120 g Mg. Es treten starke Mg-Verluste durch Verdampfen ein; man kann denselben dadurch steuern, daß man zunächst nur einen Teil der Masse abbrennt und in die Schmelze das übrige nach und nach in Form faustgroßer Pakete aus leichtem Papier einwirft. Wenn viel Magnesium verdampft, werden die Silikate stark FeO -haltig. In bezug auf MgO haben die Schmelzen eine Zusammensetzung zwischen Olivin (Mg_2SiO_4) und Enstatit (MgSiO_3).

Wir haben nun zunächst versucht, wie sich solche Silikate gegen Kohle bei den sehr hohen Temperaturen verhalten, die der Thermitbrand selbst hervorbringt. Das gepulverte Silikat wurde mit Zuckerkohle vermischt, eine Blechdose damit gefüllt, diese in Thermit vergraben und dann abgebrannt. Die Blechdose nebst Inhalt schmilzt, gleichzeitig brechen aber auch Stichflammen von Kohlenoxyd aus der weißglühenden Schmelze hervor und der Eisenregulus wird siliciumhaltig. Auf diese Weise bekommt man also zu hohe Temperaturen; es tritt eine Reaktion ein, die auch vom Betrieb der Bessemerbirne her bekannt ist, wenn die Charge zu heiß geht: die Rücksilizierung, etwa nach der Gleichung:

Ähnlich verläuft auch der Schmelzvorgang, wenn der Thermit unter Zuschlag von Silicium- oder Calciumkarbid abgebrannt wird.

Wir mußten deshalb dafür sorgen, daß der Kohlenstoff bei niedrigerer Temperatur in der Schmelze entsteht. Wir mischten eisenoxydulhaltiges Magnesiasilikat mit Calciumkarbid im Überschuß und erhitzen die Masse in einem Tiegel elektrisch durch den Widerstand eines axial angebrachten Kohlestabes. Hier hat man in der Masse von außen nach innen verschiedene Temperaturen. In der Nähe des Kohlestabes bekommt man wieder CO -Entwicklung, in der mittleren Schicht der Schmelze aber bleibt der Kohlenstoff erhalten, der durch die Umsetzung

entstanden ist. Wir haben aber stets nur Graphit erhalten.

Nun gingen wir schrittweise zu niedrigeren Temperaturen über, in der Meinung, daß diese dem metastabilen Auftreten von Diamant vielleicht günstiger sein könnten. Gemische von FeO -haltigen Magnesiasilikaten mit Karbiden wurden in einem großen Kryptol-

ofen auf 1400—1500° erhitzt und teils abgeschreckt, teils langsam erkalten gelassen. Auch hierbei entstand stets nichts anderes als Graphit. Sodann machten wir Zuschläge von Flußspat und Chlorcalcium, um die Schmelzbarkeit herabzusetzen und erhitzen nur auf 1100—1200°. Gibt ebenfalls Graphit.

Schließlich gingen wir zu Natriumboratschmelzen über, trugen in diese Carborund oder Calciumkarbid ein und leiteten bei 950° Kohlenoxyd ein, um die Umsetzungen:

zu bewirken. Diese treten auch ein, und man bekommt braune bis schwarze Gläser mit zum Teil fein verteiltem, wohl amorphen Kohlenstoff. Noch ausgeprägter werden diese Dispersionen und geben Veranlassung zur Bildung glänzend schwarz gefärbter Boratgläser, wenn Gemische von Natrium- und Lithium-Metaborat mit den beiden Karbiden längere Zeit bei 850—650° mit Kohlenoxyd behandelt werden.

Wir haben somit das ganze Temperaturgebiet mit negativem Erfolge abgetastet. Offenbar ist bei gewöhnlichem Druck an Diamantbildung aus Silikat- (und Borat-) Schmelze nicht zu denken.

Versuche unter hohem Druck

von E. SCHENKER (1914).

Durch das dankenswerte Entgegenkommen von Herrn Prof. F. SCHÜLE, Direktor der Eidgen. Materialprüfungsanstalt, wurden wir in den Stand gesetzt, uns einer hydraulischen Presse zu bedienen, mit der Drucke bis 20 Tonnen hergestellt werden konnten. Der Druck konnte am Stande einer Quecksilbersäule abgelesen werden, die einem mit dem vertikalen Druckzylinder in Verbindung stehenden Differentialkolben das Gleichgewicht hielt. Die Aufgabe bestand nun darin, einen Druck von maximal 10000 kg/qcm herzustellen und gleichzeitig die gepreßte Beschickung auf Temperaturen zu erhitzen, die bis an die Zersetzungstemperatur des Carborunds (über 2000° C) heranreicht. Es gelang dies durch innere Widerstandserhitzung mit 6 mm dicken, harten Kohlenstäben.

Der hierzu verwandte Apparat, der in Fig. 4 abgebildet ist, läßt sich kurz charakterisieren als einen dem Drucke angemessenen Zylinder mit einseitiger Bohrung, in den die Reaktionsmasse durch einen hineingetriebenen Stempel gepreßt und gleichzeitig von innen

heraus durch JOULESCHE Wärme auf die gewünschte Temperatur gebracht wird.

Im einzelnen setzt sich der Apparat zusammen aus einem Stahlzylinder *A* von 100 mm äußerem Durchmesser und 26 mm innerer Bohrung. Dieselbe wird durch ein mit Glimmer elektrisch

Fig. 4.

isoliertes zylindrisches Stück *B* verschlossen, welches seinerseits durch eine Mutter *C* an *A* gepreßt und durch den isoliert aufgeschumpften Ring *D* zentriert wird. Mit der äußeren Stromquelle steht *B* in Verbindung durch den Messingbolzen *E*, der, in einem Micanidrohr durch *C* geführt, unten in eine Klemme mündet. Oben ist die Bohrung durch die Mutter *F* bzw. den Stempel *H* und dessen in *F* eingeschraubte Führungshülse *G* verschlossen. Als Material

für diesen Stempel *H* kam gehärteter Chromnickelstahl zur Verwendung. Die Bohrung in demselben dient zur Aufnahme der Widerstandskohle, welche letztere mit ihrem anderen Ende im isolierten Stücke *B* eingesetzt wird. Beim Heizen wird somit der Apparat an den einen, die oben erwähnte Klemme an den anderen Pol unserer Wechselstromquelle angeschlossen. Damit sich aber kein unerwünschter Stromschluß zwischen *B* bzw. der Kohle einerseits und der Wandung von *A* bildet, war die Bohrung des letzteren Stückes elektrisch, wie auch thermisch isoliert durch eine Asbesthülse *J* von ca. 3 mm Wandstärke. Um nun den erstrebten Druck zu erreichen, mußte der Stempel *H*, entsprechend den zur Verfügung stehenden 20000 kg, 2 qcm wirksamen Querschnitt besitzen. Dies erfordert somit mit Rücksicht auf die abzuziehende Lochfläche der 6 mm Bohrung 17 mm Stempeldurchmesser. Da im Innern der Bombe *A* mit einem hydrostatischen Drucke von 10000 Atm. gerechnet werden mußte, erheischten Festigkeitsrücksichten eine kräftige Verstärkung derselben in radialer Richtung. Der ganze Apparat wurde demgemäß noch mit einem flußeisernen Ringe *K* versehen, der warm über *A* aufgeschrumpft ist. Er besitzt 5 tiefe Nuten, die, in zweckmäßiger Weise unter sich verbunden, zur Führung von Kühlwasser dienen.

Die Handhabung des Apparates vollzieht sich in folgender Weise: Nachdem die Asbesthülse *J* frisch eingesetzt, der Apparat komplett zusammengestellt und beide Muttern kräftig angezogen sind, wird in *B* die Widerstandskohle von passender Länge eingesetzt. Durch die Bohrung in *F* trägt man die Beschickung portionenweise ein, preßt jedesmal so gut wie möglich von Hand und füllt so den Apparat bis zum oberen Rand der Führung *G*. Der Kohlenstab soll dann eben noch von dem nun eingesetzten Stempel erfaßt werden können. Nun bringt man den Apparat unter die Presse, verbindet mit Stromquelle und Kühlwasserleitung und treibt den Stempel soweit hinein, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Erst jetzt setzt man die Heizung in Tätigkeit, langsam zur gewünschten Stromstärke emporsteigend. Bei den leicht schmelzenden Gemischen tritt dabei nochmals Kontraktion ein, und *H* muß weiter nachgepreßt werden, um den Druck aufrecht zu erhalten. Die Kühlung wird dabei so gehandhabt, daß der Ring *K* nicht über 50–60° C warm wird. Je nach der Größe des Druckes kann der Versuch 10–60 Minuten andauern, länger konnte ersterer nicht aufrecht erhalten werden, indem die Undichtheiten des Pressekolbens ein

zeitweises Entlasten der Presse nötig machten. Dabei hat man sich immer so einzurichten, daß der Druck für die Beendigung des Versuches noch ca. 5 Minuten aufrecht erhalten werden kann. In der letzten Versuchsphase stellt man nämlich vorerst die Kühlung, die vorher mit relativ wenig Wasser auskam, auf maximale Wirkung ein, unterbricht die Heizung und läßt hingegen den Druck solange andauern, bis sich der Apparat vollständig kalt anfühlt.

Der Apparat hat sich im Prinzip, wie in der Ausführung recht befriedigend bewährt. Insbesondere hat die elektrische Isolierung nie versagt, die Asbesthülsen *J* wurden jeweilen nur beim Öffnen des Apparates defekt. Auch alle Dichtungen waren einwandfrei. Daß sich hingegen beim Pressen zwischen die satt eingepaßten Stücke *G* und *H* hie und da Material einklemmte und dabei die weichere Hülse *G* angefressen wurde, war nicht zu vermeiden. Auch eine geringe Stauchung des Stempels bei den hohen Drucken und eben-solcher Temperatur war zu erwarten, doch fand dieselbe nur an dem aus *G* hinausragenden Teile von *H* statt. Durch Abschmirlgeln konnte *H* jeweilen wieder egalisiert werden, und war so für mehrere Versuche gebrauchsfähig. Endlich hat auch die Widerstandsheizung anstandslos funktioniert, die Zersetzungstemperatur des SiC wurde erreicht, dabei hat die Kohle von ca. 28 qmm Querschnitt 5—6 Amp. pro Quadratmillimeter ertragen. Hingegen hat sich für die tiefer schmelzenden Gemische der Hub des Stempels als zu klein erwiesen, indem die Kontraktion beim Schmelzen derartige Werte annahm, daß der maximale Druck nach vollzogener Schmelzung nicht mehr erreicht werden konnte.

Wir haben nun eine Anzahl verschiedenartiger Versuche mit diesem Apparat ausgeführt. Zunächst preßten wir Gemische von amorpher Kieselsäure und Kohlepulver; es entstand Carborund und durch Zersetzung desselben an den Orten höchster Temperatur unmittelbar an dem Kohlestab Graphit. Es war also möglich, mit unserer Apparatur sowohl die Bildungs- wie die Zersetzungstemperatur des Carborunds zu erreichen. Da hier bei den höchsten erreichten Drucken, die etwa bis 8000 kg/qcm gingen, Diamant nicht entstand, so konnte ein günstigeres Ergebnis nur noch durch die Wirkung eines geeigneten Lösungsmittels, eventuell in Verbindung mit niedrigerer Reaktionstemperatur erhofft werden.

Das Prinzip dieser Versuche bestand darin, den Kohlenstoff innerhalb einer passenden Schmelze durch eine in ihrem Schoße stattfindende Reaktion entstehen zu lassen. Zu diesem Behufe

machten wir Gebrauch von der Wirkung von Eisenoxydul auf Calcium- und Siliciumkarbid. Als Lösungsmittel dienten die von K. SICHLING hergestellten, bei etwa 1500° schmelzenden Magnesia-silikate, sodann leichter schmelzende Gemische von Lithium- und Natriummetaborat und Calciumfluorid und -chlorid. Endlich ist auch mit einem Gemisch von $3\text{FeO} + \text{CaC}_2 + \text{SiC}$ gearbeitet worden, das sich in $3\text{Fe} + \text{CaSiO}_3 + 3\text{C}$ umsetzt. Ob der Versuch gelungen ist, ergeben die Anzeichen eingetretener Schmelzung und die Gegenwart kleiner Kugeln und Flitter von Eisen neben dem abgeschiedenen Kohlenstoff. In welcher Form dieser auftrat, insbesondere, ob in der Schmelze oder auch in den Eisenkügelchen Diamantkristalle anwesend wären, wurde durch mikroskopische Untersuchung, wie in den Versuchen von K. SICHLING, zu ermitteln gesucht. Wir konnten indessen in keinem Falle Kristalle mit den Eigenschaften der Diamanten nachweisen.

Zürich, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidg. techn. Hochschule, Mai 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1915.