ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **12.** 29. Juni 1906. Nr. **26.** (S. 441—456.)

BETRACHTUNGEN ÜBER DAS DIAMANTPROBLEM.

Von *Adolf Koenig.*

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

Die Frage nach der gegenseitigen Beständigkeit und Verwandelbarkeit der verschiedenen Formen des Elementes Kohlenstoff und damit nach der Möglichkeit der künstlichen Darstellung von Diamant ist heute wieder aktuell geworden. Theorie und Experiment haben gleichen Anteil daran.

Während viele Forscher lediglich die geologischen Reaktionen nachzuahmen suchen, die zur Bildung des Diamanten geführt haben, tritt in neuerer Zeit die rein physikalisch-chemische Seite des Problems mehr in den Vordergrund.

Ein sehr klares Bild unserer diesbezüglichen Kenntnisse entwirft Roozeboom[1]). Die mit einiger Reserve ausgesprochene Vermutung, dass Kohlenstoff einen Fall von Pseudomonotropie darstellt, stützt sich auf folgende Beobachtungen:

1. bei Temperaturen über 1000° C. scheint Graphit allein stabil zu sein[2]);

2 aus den Verbrennungswärmen bei 18° C. für Diamant und Graphit (94300 und 94800 cal pro Grammatom[3])) ergibt sich für diese Temperatur eine Umwandlungswärme von 500 cal;

3. aus der Differenz der spezifischen Wärmen[4]) folgt, dass diese Wärmeabsorption beim Uebergang von Diamant in Graphit mit steigender Temperatur noch zunimmt, nach der Formel:

$$\frac{dq}{dT} = c_g - c_d > 0$$

(q = Umwandlungswärme, c_g = spezifische Wärme des Graphits, c_d = spezifische Wärme des Diamants).

„Danach scheint also Diamant oberhalb 1000° C. eine metastabile Form zu sein, die sich unter Wärmeabsorption umwandelt; ein eventueller Umwandlungspunkt könnte nur bei niedrigeren Temperaturen liegen.

Ob ein solcher Punkt unterhalb 1000° C. existiert und wo, ist aber nicht zu entscheiden. Graphit und Diamant zeigen dann keine Umwandlung; ihre Dampftension ist unmessbar klein, und Lösungsmittel unterhalb 1000° C. sind nicht bekannt, so dass es unsicher bleibt, ob bei niedrigeren Temperaturen Graphit noch die stabile Form ist oder irgendwo bei einem Umwandlungspunkt in Diamant übergehen könnte."

Roozebooms Anschauung ist durch die neuesten Arbeiten von Schenck[1]) und Smits[2]) bestätigt und erweitert worden. Auf dem Umweg des $CO - CO_2$-Gleichgewichtes in Berührung mit Kohlenstoff und einer Kontaktsubstanz (*Ni*, *Co*, *Fe*) wurden die relativen Dampfspannungen von amorpher Kohle, Diamant und Graphit ermittelt, und es ergab sich folgendes Verhältnis:

Temperatur in ° C.	p_{amorph} :	$p_{Diam.}$:	$p_{Graphit}$
500	3,7	1,8	1
550	4,1	2,4	1
600	5,2	4,1	1
641	5,4	4,2	1

Also auch bei 500° C. ist Graphit noch die beständigste Form; der hypothetische Umwandlungspunkt liegt bei Temperaturen, bei denen der Kohlenstoff seine ganze Reaktionsfähigkeit verloren hat; seine Existenz ist für das Problem der Diamantdarstellung ohne Bedeutung. Bei allen Temperaturen bis herunter in das Gebiet völliger Indifferenz ist Diamant die labile, Graphit die stabile Form kristallisierten Kohlenstoffes.

Wir wissen zwar, dass sich der Umwandlungspunkt mit dem Druck verschiebt, nach der Formel:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{q}(V_g - V_d)$$

(T = Umwandlungstemperatur, q = Umwandlungswärme pro Gramm, p = Druck, V_g = spezifisches Volum des Graphits, V_d = spezifisches Gewicht des Diamants), es müssten aber ungeheure Drucke aufgewendet werden, um den Umwandlungspunkt bis in ein Gebiet grösserer Reaktionsfähigkeit zu verschieben, wie folgende kleine Rechnung zeigt: bei 18° C. ist

$$q = \frac{500}{12} = \text{etwa } 42 \text{ cal},$$

$$V_g = \frac{1}{2{,}2}, \quad V_d = \frac{1}{3{,}5}.$$

1) D. heterog. Gleichgew. v. Standp. d. Phasenlehre, Heft 1, S. 180.

2) Moissan, der elektrische Ofen, deutsch von Zettel; Fitz-Gerald, Künstlicher Graphit (in Monographieen f. angew. Elektroch.).

3) Berthelot und Petit, A. ch. [6] **18**, 93, 99; Compt. rend. **108**, 1144 bis 1148 (1889).

4) 0,1604 u. 0,1128 bei 10,7° C. Differenz $c_g - c_d$ positiv gefunden im Temperaturintervall —50 bis +980° C. Siehe Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physikalisch-chemische Tabellen.

1) Schenck und Heller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2139 (1905).

2) A. Smits, ebenda **38**, 4027 (1905).

Wäre hier der Umwandlungspunkt für Atmosphärendruck, so würde unsere Gleichung lauten:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{291 \cdot 12}{500}\left(\frac{1}{2,2} - \frac{1}{3,5}\right) \cdot \frac{24,18}{1000}$$ [1]

und ihre Auflösung ergibt:

$$\frac{dT}{dp} = 0,0285^0 \text{ Temperaturerhöhung pro Atmosphäre Drucksteigerung}$$

und

$$\frac{dp}{dT} = 35,07 \text{ Atmosphären pro Grad Temperaturerhöhung.}$$

Bliebe dieser Koëffizient über ein gewisses Temperaturintervall annähernd konstant, so wären für eine Erhöhung des Umwandlungspunktes um 300° C. schon über 10000 Atmosphären erforderlich.

Es fragt sich nun, wie die bei allen höheren Temperaturen sicher instabile Form Diamant überhaupt entstehen kann.

Allgemeine Bedingung für das Auftreten unbeständiger Formen eines polymorphen Stoffes ist, dass ihr Kristallisationsvermögen (Kernzahl) und ihre Kristallisationsgeschwindigkeit grösser sind als die gleichen Eigenschaften der stabilen Form, und dass Kernzahl und Geschwindigkeit der Umwandlung genügend klein sind[2]).

Bei allen drei Darstellungsmöglichkeiten:

I. Kristallisation aus dem Schmelzfluss,
II. Kondensation der Dämpfe,
III. Ausscheidung aus Lösungen

begünstigt schnelle Abkühlung meist das Auftreten der labilen Formen, da ihre Umwandlungsgeschwindigkeit dann klein ist. Allzu rasche Abkühlung verhindert indes jede Kristallisation, wir erhalten dann je nachdem eine glasig amorphe Schmelze, amorphen Staub oder eine amorphe, resp. kolloïdale Fällung.

I. Die erste Methode ist bei Kohlenstoff schwer anwendbar, da er bei Atmosphärendruck nicht schmilzt, sondern bei etwa 3600° C.[3]) verdampft; das Sublimat ist Graphit[4]). Durch Erhitzung unter Druck die Kohle zum Schmelzen zu bringen, haben Majorana[5]) und A. Ludwig[6]) versucht. Ersterer erzeugt den hohen Druck durch eine Schiesspulverexplosion, letzterer durch elektrische Erhitzung in mit Wasserstoff gefüllter Stahlbombe. Beide behaupten, bei rascher Abkühlung (Ludwig lässt aus einem Reservoir Wasser unter 2000 Atmosphären Druck einspritzen) Diamant erhalten zu haben; doch fehlen weitere Bestätigungen dieser Erfolge.

II. Die Beschaffenheit des sublimierten Kohlenstoffes ist unter anderen von Moissan und Berthelot untersucht worden. Moissan erhitzt ein Kohlerohr bei Atmosphärendruck elektrisch mit einem Strom von 2000 Ampère bei 80 Volt auf hellste Weissglut. Nach dem Erkalten findet er das Rohrinnere mit einem Filz von feinem Graphit erfüllt.

Zur Untersuchung des bei relativ niedriger Temperatur sublimierten Kohlenstoffes bediente sich Berthelot[1]) ausgebrannter elektrischer Glühlampen und fand, dass sowohl Glühfäden, als der schwarze Beschlag an der Glaswand sich ohne Rückstand im Brodieschen Oxydationsgemisch (HNO_3 und $KClO_3$) auflösten, also weder Graphit, noch Diamant enthielten. Diese Versuche können indes keinen Anspruch auf grosse Beweiskraft erheben, denn das benutzte Material war von mehr als zweifelhafter Qualität. Gut bei der Fabrikation ausgeglühte Lampen schwärzen sich bekanntlich fast gar nicht, und der bräunlich-schwarze Anflug kann ganz wohl ein teerartiges Zersetzungsprodukt von Resten schwerer Kohlenwasserstoffe sein, die im Glühfaden verblieben.

In die gleiche (zweite) Kategorie von Versuchen gehören auch alle, die sich mit der Zersetzung gasförmiger C-Verbindungen befassen, denn auch hier können wir von einer Kondensation sprechen.

Hier zeigen sich nun neue Schwierigkeiten: der Kohlenstoff fällt in der Regel nicht rein aus. Insbesondere scheint es beinahe aussichtslos, aus Wasserstoffverbindungen H-freien Kohlenstoff zu erhalten, und Moissan[2]) hat bei Durchprüfung aller technischen Methoden der Russdarstellung durchweg diese Erfahrung gemacht.

Ein neues Verfahren zur Erzeugung von sehr reinem Kohlenstoff bespricht A. Frank[3]). Das Auftreten teerartiger Verunreinigungen wird durch Koppelung zweier Reaktionen möglichst vermieden. Aus Acetylen und Kohlenoxyd, resp. Dioxyd:

$$C_2H_2 + CO = 3\,C + H_2O,$$
$$2\,C_2H_2 + CO_2 = 5\,C + 2\,H_2O$$

erhält man Russ, aus Carbiden bei Temperaturen, die 1600° C. nicht übersteigen, Graphit:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3\,C$$

(Umkehrung des Carbidprozesses).

Frank hofft, auf diesem Wege unter geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen auch Diamant zu erhalten.

---

1) Umrechnungsfaktor auf gleiche Maasse: Liter und Atmosphäre.
2) Roozeboom, l. c. S. 163.
3) Violle, Compt. rend. **120**, 868.
4) Moissan, Compt. rend. **119**, 776 (1894).
5) Ref. in Z. f. Elektroch. **4**, 392.
6) „Die Schmelzung der Kohle", Z. f. Elektroch. **8**, 273.

1) Comp. rend. **137**, 589 (1903).
2) „Der elektrische Ofen"; Erhitzung von Petroleum, Acetylen u. s. w.
3) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1733 (3. Dez. 1905).

Hier sei daran erinnert, dass Maumené[1]) in dem bei der Acetylendarstellung zurückbleibenden Kalkbrei Diamant gefunden haben will.

Niewerth[2]) will die Reaktion:

$$CS_2 + 2\,Hg = C + 2\,HgS$$
(Dampf)

zur Darstellung von Diamant benutzen und gibt an, dass bei richtiger Leitung des Prozesses die Diamanten wachsen; Genaueres hat er aber darüber noch nicht verlauten lassen.

Die Zersetzung des Kohlenoxyds ist viel studiert worden, zunächst von Deville[3]), ausführlicher von Boudouard[4]), Baur und Glaessner[5]), Smits und Wolff[6]), Schenck und Zimmermann[7]). Als besonders energische Katalysatoren für die an sich äusserst träge Reaktion:

$$2\,CO = C + CO_2$$

erwiesen sich die Metalle *Ni*, *Co*, *Fe* in feiner Verteilung auf Bimsstein. Der zur Ausscheidung kommende Kohlenstoff wurde ursprünglich für amorph angesehen; nach den Gleichgewichtsmessungen von Schenck und Heller[8]) (CO und CO_2 neben *Fe*, *FeO* und *C* als Diamant, Graphit und amorphe Kohle) aber scheint er mit Graphit identisch zu sein. Der Katalysator beschleunigt wahrscheinlich nicht nur die Zersetzung des Kohlenoxyds, sondern auch die Umwandlung des ausgeschiedenen *C* in seine stabilste Modifikation, Graphit[9]). Ohne Katalysator findet, wie gesagt, die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen praktisch nicht statt. Bei Hellrot- bis Gelbglut hat wohl Deville eine Zersetzung beobachtet, doch ist es noch fraglich, ob hier nicht auch Katalyse (durch die Porzellanrohrwand) vorlag.

III. Es erübrigt noch, auf die dritte Darstellungsmethode von Kohlenstoff (durch Ausscheidung aus Lösungen) kurz einzugehen. Moissan bespricht sie ausführlich in seiner Monographie „Der elektrische Ofen", und seine aus rasch gekühlten Eisenschmelzen erhaltenen Diamanten sind allbekannt.

Aehnliche Versuche, nur mit anderer Erhitzungsweise, haben A. Ludwig[10]) und H. Hoyermann[11]) ausgeführt. Ludwig arbeitete mit Widerstandserhitzung in seinem patentierten[12]) Druckapparat, Hoyermann liess Thermitmischungen mit Graphitzusatz abbrennen und untersuchte nach dieser Methode eine Reihe von Metallen auf ihre Fähigkeit, Kohlenstoff aufzulösen und beim Erkalten als Diamant auszuscheiden. Positive Resultate werden angegeben für folgende Metalle: *Fe*, *Li*, *Ag*[1]), *Ti*.

C. V. Burton[2]) teilt mit, dass eine etwa einprozentige *Ca*—*Pb*-Legierung eine kleine Menge *C* zu lösen vermag, die bei Zersetzung der Legierung durch überhitzten Wasserdampf auskristallisiert und sich in der Kalkkruste vorfindet. Je nach der Zersetzungstemperatur erhält man Graphit (bei Hellrotglut) oder Diamant (Dunkelrotglut).

Was die Versuche von Friedländer[3]) und von Hasslinger[4]) mit Silikatschmelzen betrifft, so kann ich mich mit ihrer Erwähnung begnügen; zur theoretischen Klärung des Problems haben sie trotz ihrer hübschen Resultate wenig beigetragen.

Wie ersichtlich, ist die letzte Methode, die Kristallisation aus Lösungen, noch die erfolgreichste gewesen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es uns nur noch an dem richtigen Lösungsmittel fehlt, das die Hauptmenge des Kohlenstoffes unter Dunkelrotglut ausschiede, während es selbst noch flüssig bliebe, um grosse künstliche Diamanten darstellen zu können.

Herr E. Baur hat anlässlich einer kritischen Besprechung[5]) der Arbeiten von Schenck[6]) und Smits[7]) auf die Möglichkeit hingewiesen, aus *CO* Diamant darzustellen. Bei der spontanen Zersetzung des *CO* entsteht nach Deville „schwarze Kohle", bei der durch ein Eisenmetall angeregten nach Schenck Graphit. Da nun Diamant und amorphe Kohle in Schencks Versuchsanordnung höhere Gleichgewichtsdrucke ($P = p_{CO} + p_{CO_2}$) ergeben als Graphit, und ein Zurückgehen dieser Werte auf die für Graphit charakteristischen nicht beobachtet worden ist, so ist jedenfalls die Umwandlungsgeschwindigkeit der einzelnen *C*-Arten in dem untersuchten Temperaturintervall (400 bis etwa 700° C.) sehr klein, trotz der Anwesenheit des Katalysators. Danach ist es, wie Baur meint, theoretisch wohl denkbar, dass bei Kompression des mit *Fe*, *FeO* und Diamant im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches Kohlenstoff in Form von Diamant sich ausscheidet.

---

1) Ref. in Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 550.
2) Notiz in Chem.-Ztg. 1903, 155.
3) Compt. rend. **59**, 873; **60**, 317.
4) „Equilibres chimiques", A. ch. [7] **24**, 5 bis 85.
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 354 (1903).
6) Ebenda **45**, 198 (1903).
7) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, I, 1231 (1904).
8) Ebenda **38**, 2132, 2139 (1905).
9) Die Annahme des intermediären Auftretens einer labilen Form ist nicht notwendig.
10) Chem.-Ztg. **25**, II, 979 (1901).
11) Ebenda **26**, I, 481 (1902).
12) D. R.-P. Nr. 130560; engl. Pat. 16908 (1900).

1) Moissan erhielt mit *Ag* nur ein einziges Mal Diamant.
2) Nature **72**, N. 1869. 397 (August 1905).
3) Verh. d. Ver. Bef. d. Gewerbefl. 1898; Chem. Centralblatt **98**, II, 225.
4) Wiener Monatshefte **23**, 817; **24**, 633.
5) Z. f. Elektroch. **12**, 122 (1906).
6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2132, 2139 (1905).
7) Ebenda **38**, 4027 (1905).

Hierzu ist zu bemerken: Wenn dieser Fall realisierbar wäre, so könnte er es auch ohne Zuhilfenahme eines Eisenmetalles als Katalysator sein, allein durch die anregende Wirkung des Diamanten, die freilich energischer sein müsste als der Einfluss der Umgebung (Gefässwand).

Nach dieser Richtung habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Le Blanc im vorigen Sommer einige orientierende Versuche angestellt, die allerdings erfolglos geblieben sind; vielleicht ist aber eine kurze Mitteilung darüber von Interesse, als Wink für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet.

Die Versuchsanordnung wurde möglichst einfach gewählt. Reines CO durchstrich in langsamem Strome ein im Heraeus-Ofen auf etwa 1000° C. erhitztes glasiertes Porzellanrohr, das bis zur Mitte mit Graphit (in langen Schiffchen) gefüllt war. Die Temperatur wurde nach Le Châtelier mit Platin-Platinrhodium-Thermoelement und Galvanometer gemessen.

Unter 1000° C. geschah nichts; bei Anwendung höherer Temperatur (bis 1250° C.) zeigte sich ein Ring von schwarzer Kohle, etwa 14 cm vom Ende des Rohres; die Temperatur betrug dort etwa 80° C. weniger als in der Mitte. Nach Boudouard sind bei 925° C. 97% CO und 3% CO_2 neben C im Gleichgewicht. Angenommen, dieses Gleichgewicht würde an der Stelle des C-Ringes erreicht, während das CO bis dorthin nahe 100 prozentig ist, so ergibt eine kleine Ueberschlagsrechnung auf 30 Liter Gas eine Abscheidung von etwa 17 mg C. Die tatsächlich ausgeschiedene Menge war geringer; die Umsetzung erfolgte wohl noch nicht quantitativ. Dann zeigte auch die im Verhältnis zum C-Beschlag im Rohr viel zu grosse Gewichtszunahme (CO_2) eines angeschlossenen Kaliapparates eine Infiltration von Sauerstoff an (durch die glühende Rohrwand).

Nun wurde ein reiner Diamantkristall in das Rohr an die Stelle des C-Ringes gesetzt, auch vor und hinter dieselbe, und der Versuch in gleicher Weise mehrmals wiederholt. Immer schied sich der Kohlenstoff an dem Porzellan schwarz ab, der Diamant selbst blieb unverändert, sowohl an Gewicht, als an Aussehen.

Danach scheinen Porzellangefässe wegen ihrer katalytischen Wirkung zur Untersuchung des Einflusses von Diamant auf die Zersetzung des Kohlenoxyds nicht geeignet zu sein; vor allem müssten wir ein im Verhältnis zu Diamant indifferenteres Gefässmaterial besitzen. Ob der von Schenck verwendete Quarz in dieser Hinsicht vollkommener ist als Porzellan, wäre noch zu untersuchen. Ueber Gasdurchlässigkeit von Quarzgefässen bei Temperaturen über 600° C. siehe Berthelot, Compt. rend. **140**, 1159 bis 1162; Belloc, Compt. rend. **140**, 1253 bis 1254; Referat in Z. f. Elektroch. **11**, 624 (1905).

(Eingegangen: 2. Juni.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

STICKSTOFFVERBRENNUNG IN EXPLODIERENDEN GEMISCHEN.

W. Nernst hat vor einiger Zeit (Gött. Nachr. **1904**, Heft 4) Versuche über die Darstellung von Stickstoffoxyden aus Luft durch Erhitzen ohne den elektrischen Strom beschrieben und damit die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

ermittelt. Seine Versuche führten zu einem anderen Resultat, als die ebenfalls zur Bestimmung des Gleichgewichtes angestellten Versuche von Muthmann und Hofer (Chem. Ber. **1903**, 438), die die Umsetzung in einem elektrischen Lichtbogen vornahmen (vergl. Z. f. Elektroch. **9**, 232)[1]).

Von F. Häusser sind neuerdings einige Arbeiten: **Ueber die Verbrennung des Stickstoffes in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen**[1]), erschienen, die die Zahlen von Nernst bestätigen, und die als Ergänzungen der bisher in der Z. f. Elektroch. erschienenen Arbeiten und Referate, sowie der demnächst erscheinenden Vortragsserie vor der Dresdener Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft über dasselbe Thema ausführlich mitgeteilt werden sollen. Muthmann und Hofer fanden, dass bei 1800° 3,6% NO im Gleichgewicht mit Luft sind, woraus sich die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur zu:

$$K = \frac{[NO]^2}{[O_2]\,[N_2]} = \frac{(3{,}6)^2}{(20{,}8 - 1{,}8)\,(79{,}2 - 1{,}8)} = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$$

berechnet. Nernst fand dagegen bei 1540° 0,37%, bei 1760° 0,64 und bei 2200° 0,99% Aus dem letzteren Wert erhält man:

$$K = \frac{(0{,}99)^2}{(20{,}8 - 0{,}5)\,(79{,}2 - 0{,}5)} = 6{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

1) Andere Arbeiten über dasselbe Thema sind: Lepel (Z. f. Elektroch. **9**, 501; **10**, 414); Rossi (ebenda **11**, 504); Scheuer (ebenda **11**, 565); Brode (ebenda **11**, 752); Haber (ebenda **9**, 381); Birkeland (ebenda **12**, 33); Witt (ebenda **12**, 33), Winkler (ebenda **12**, 389); vergl. auch das Repertorium (ebenda **9**, 867).

1) Verh. z. Beförd. d. Gewerbefleisses **1906**, 37 bis 55; Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. **1906**, 298—302.