

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Die «künstlichen Diamanten» von W. Prandtl und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem Moissan-Verfahren der Diamantsynthese*

Zusammenfassung

In einem Originalpräparat von W. PRANDTL konnten röntgenographisch zwar keine Diamanten, dafür aber Quarz, Korund und Hercynit (Eisenspinell) nachgewiesen werden, die den üblichen Aufschlußmethoden gegenüber bekanntlich sehr resistent sind. Der Hercynit kann außerdem bei oberflächlicher, mikroskopischer Prüfung leicht mit Diamant verwechselt werden. – Auf Grund neuerer Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen des Diamanten in der Natur und bei anderen Syntheseverfahren wird dargetan, daß bei allen aluminothermischen Verfahren, zu denen das Prandtl-Verfahren gehört, die wichtigsten Voraussetzungen für eine Diamantabscheidung fehlen.

1. Mikroskopische Vorprüfung

Ein von W. PRANDTL vor fünfzig Jahren hergestelltes und seitdem für Vorlesungsdemonstrationen benutztes Originalpräparat Prandtlscher Diamanten¹ wurde dem Verfasser im April 1953 zur Prüfung überlassen. Es handelte sich um einen Objektträger mit der handschriftlichen Signatur «Künstliche Diamanten Nov. 1910» (Abb. 1), in dessen Vertiefung etwa 200 durchsichtige, zum größten Teil *doppelbrechende* Kriställchen mit maximal 0,2 mm Seitenlänge in Kanadabalsam eingebettet lagen.

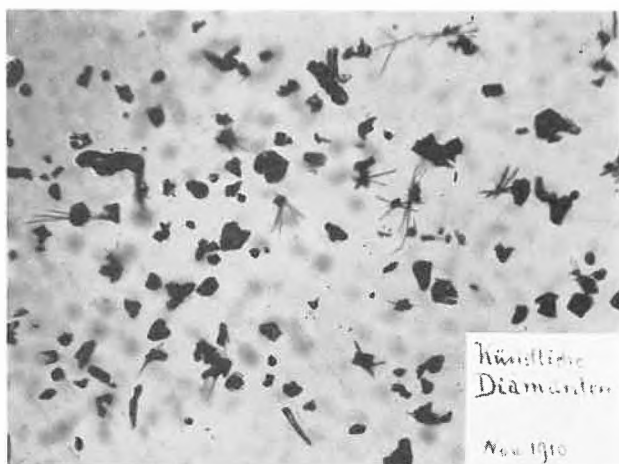


Abb. 1. Prandtl-Kristalle. Ausschnitt 75fach vergrößert, Signatur in $\frac{1}{4}$ der Originalgröße

* Eingegangen am 29. Januar 1960.

¹ W. PRANDTL, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 46 (1913) 216.

Bei der mikroskopischen Vorprüfung der isolierten Kristalle stellte sich heraus, daß der überwiegende Teil eine *kleinere Dichte* als Methylenjodid ($D = 3,3$) und Acetylentetrabromid ($D = 3,0$) und einen *niedrigeren Brechungsindex* als diese beiden Flüssigkeiten hatte ($n = 1,74$ bzw. $n = 1,63$; Beckesche Linie). Eine konoskopische Prüfung erwies sich wegen der geringen Größe der Objekte als undurchführbar. Auch Ritzhärteprüfungen mußten wegen der Kleinheit und historischen Kostbarkeit des Materials unterbleiben.

Kristallographische Begrenzungen ließen sich eindeutig nur bei einem Exemplar feststellen, und zwar bei einem vollkommen ausgebildeten Oktaeder von 0,1 mm Länge. Dieser wurde wegen seiner Form und fehlenden Doppelbrechung, vor allem aber wegen seines schnellen Absinkens in Methylenjodid und seines gegenüber dieser Flüssigkeit höheren Brechungsindex von uns anfänglich als Diamant angesprochen. Die in Abb. 1 erkennbaren Kristallnadeln gingen bereits in dem zur Isolierung benutzten Alkohol-Benzol-Salzsäure-Gemisch in Lösung; es handelte sich dabei offensichtlich um Rückstände der von W. PRANDTL¹ am Schluß des Aufbereitungsprozesses durchgeführten Bisulfatschmelze.

2. Röntgenographische Prüfung

Nachdem eine Pulveraufnahme des gesamten Präparats mit Sicherheit nur die Anwesenheit großer Quarzmengen erkennen ließ, was den eingangs erwähnten Befund der mikroskopischen Prüfung erhärtete, wurden schließlich Drehkristallaufnahmen einzelner Kristalle in einer Debye-Scherrer-Kamera von 114,6 mm \varnothing mit ungefilterter Eisenstrahlung hergestellt** und anhand von Vergleichsaufnahmen und katalogisierten d -Werten geprüft. Auf diese Weise konnten

außer dem erwähnten Quarz (SiO_2):

$$D \approx 2,7; H = 7; n = 1,55; \text{ db.}$$

noch Korund (Al_2O_3):

$$D \approx 4,0; H = 9; n = 1,76; \text{ db.}$$

und Hercynit ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$):

$$D \approx 3,9; H = 7,5; n = 1,80; \text{ ndb.,}$$

** Belichtungszeit 24 bis 48 h.



Abb. 2. Zusammengesetzte Debye-Scherrer-Aufnahme (natürliche Größe)
Untere Hälfte: Prandtl-Kristalle. Obere Hälfte: Quarzpulver als Vergleichssubstanz

jedoch nicht die von W. PRANDTL¹ diagnostizierten Substanzen

Diamant (C): $D \approx 3,5$; $H = 10$; $n = 2,42$; npd.
und Carborund (SiC):

$D \approx 3,2$; $H = 9-10$; $n = 2,79$; db.

nachgewiesen werden. Der oben erwähnte Oktaeder war kein Diamant, sondern ein Hercynit; wie man aus den angegebenen Daten erkennt, kann bei oberflächlicher, mikroskopischer Prüfung leicht eine Verwechslung dieser beiden Substanzen unterlaufen, die bei der röntgenographischen Prüfung ausgeschlossen ist.

Zur Kontrolle wurden anschließend sämtliche Kristalle in einen Platintiegel übergeführt und erschöpfend mit Flußsäure-Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch, darauf mit geschmolzenem Natriumbisulfat behandelt, wobei darauf zu achten war, daß die Temperatur der Schmelze 450 °C nicht überstieg (siehe R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON und D. A. BENFIELD²). Es blieben keinerlei säureunlösliche Rückstände zurück. Die «künstlichen Diamanten» von W. PRANDTL verdankten also ihre Existenz der unvollständigen Aufbereitung der aluminothermisch hergestellten Schmelzen. Bekanntlich werden Quarz von Flußsäure, Korund und Spinelle von geschmolzenem Natriumbisulfat gewöhnlich nur sehr langsam angegriffen.

Von insgesamt sechs in der Literatur beschriebenen, aluminothermischen Verfahren zur Darstellung künstlicher Diamanten müssen

nach dem späteren Eingeständnis der Autoren, dem Ergebnis der originalgetreuen Nachprüfung von anderen Seiten

und dem Ausfall dieser Untersuchung

nunmehr fünf Verfahren als erfolglos betrachtet werden. Der einzige, noch unwiderlegte Anspruch stammt von H. HOYERMANN³, an dessen Beweisführung aber A. NEUHAUS⁴ berechtigte Kritik geübt hat, so daß es als äußerst fraglich gelten muß, ob auf aluminothermischem Wege jemals eine künstliche Darstellung von Diamant erfolgt ist.

3. Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem Moissan-Verfahren

Dabei erhebt sich sofort die Frage, ob dieses negative Ergebnis auch auf das Moissan-Verfahren übertragen

² R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON und D. A. BENFIELD, *Anal. Chim. Acta* 6 (1952) 510.

³ H. HOYERMANN, *Chem.-Zig.* 26 I (1902) 481.

⁴ A. NEUHAUS, *Angew. Chem.* 66 (1954) 525.

werden darf, denn die aluminothermischen Verfahren haben ihren geistigen Ursprung im Moissan-Verfahren und werden auch in der Literatur gewöhnlich als verfahrenstechnische Varianten desselben bezeichnet.

Nach den letzten Erkenntnissen von H. MOISSAN⁵, die er kurz vor seinem Tode in einer leider unbeachtet gebliebenen Arbeit niedergelegt hat, und den experimentell sehr gut fundierten Ergebnissen der von C. A. PARSONS⁶ durchgeführten Nacharbeitung geht die Diamantbildung beim Moissan-Verfahren *nicht* vom graphitischen oder carbidischen Kohlenstoff, sondern von einem Gas aus, das

- im Innern des Moissan-Ofens während des Schmelzprozesses anwesend ist,
- vom flüssigen, kohlenstoffgesättigten Eisen bei den hohen Lichtbogentemperaturen gelöst und
- während der raschen, allseitig gleichmäßigen Abkühlung des Eisenregulus zentripetal komprimiert wird, worauf es unter Diamantabscheidung zerfällt.

Nach unseren Erkenntnissen ist das c)-Gas nicht mit dem unter a) und b) genannten Gas identisch. Es läßt sich leider nicht vermeiden, zur Erläuterung dieses Befunds weiter auszuholen:

Die Nährphase des Diamants ist die hochaktive, *atomare* C-Phase, die allein befähigt ist, die hohe, dem Diamantgitter vorgelagerte Aktivierungsschwelle zu überwinden, die aber normalerweise im Existenzgebiet des Diamanten nicht stabil ist (in dieser Beziehung besteht eine enge Parallele zum schwarzen Phosphor). Grundsätzlich gibt es zwei Wege, um sie im Existenzgebiet des Diamanten zu erzeugen:

1. Auf vorwiegend physikalischem Wege durch Anwendung sehr hohen Drucks, der die Bindungen des Graphitgitters bis zur Freigabe einzelner C-Atome lockert, wobei Katalysatoren eine noch undurchsichtige Rolle spielen (Verfahren der General Electric Co. und der ASEA). Die hier angewendeten Drucke sind aber nach A. NEUHAUS⁴ selbst größenordnungsmäßig nicht aus Naturbeobachtungen ableitbar; dieses Verfahren hat also bei der Entstehung der kimberlitischen Diamanten offenbar keine Rolle gespielt.

2. Auf chemischem Wege durch spontanen oder erzwungenen Zerfall stark endothermer C-Verbindungen bei mäßigen Drucken. Die Muttersubstanz der kimberlitischen Diamanten ist der bei Magmenttemperaturen stabilste Kohlenwasserstoff, das Acetylen, gewesen, die der Hannay-Diamanten war der auch für Züchtungszwecke geeignete Cyanwasserstoff. Das wirksame Agens des Moissan-Verfahrens war das vom C- und N-gesättigten flüssigen Eisen bei der Abkühlung entbundene Cyan. Der unter c) erwähnte Anreicherungsprozeß des Moissan-Ver-

⁵ H. MOISSAN, *C.R. Acad. Sci.* 140 (1905) 185, 277; *Ann. Physique Chim.* (8) 6 (1905) 174.

⁶ C. A. PARSONS, *Engineering* 105 (1918) 485; *Philos. Trans.* 220 (1919) 67.

fahrens stimmt weitgehend mit dem der Kimberlitpipes überein und ist für beide Fälle in Abb. 3 schematisch dargestellt (vgl. H. J. RODEWALD⁷).

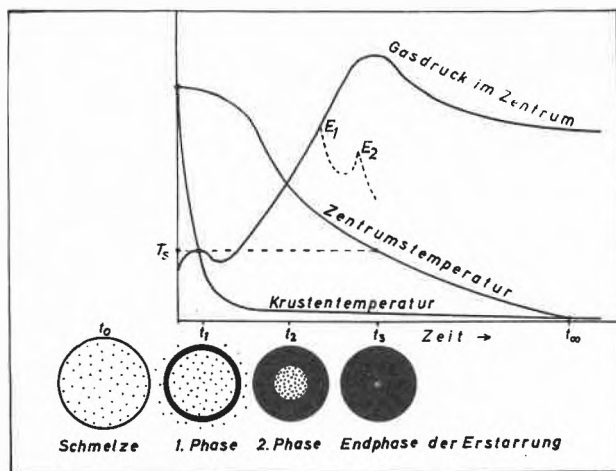


Abb. 3. Zentripetale Kompression der gelösten Gase bei allseitig rascher Abkühlung gashaltiger Schmelzmassen (schematisch)

⁷ H. J. RODEWALD, *Naturwiss.* 1960, März.

Diesem kurzen Überblick, der an anderen Stellen noch in mehreren Richtungen ergänzt wird, läßt sich schon entnehmen, daß die aluminothermischen Verfahren mit dem Moissan-Verfahren physikalisch und chemisch überhaupt nicht vergleichbar sind. Es entsteht bei ihnen zwar auch ein Eisenregulus von etwa 2500°C Spitztemperatur, die Bedingungen für eine reichliche Kohlenstoff- und Gasaufnahme im schmelzflüssigen Zustand sind aber wegen der Anwesenheit von feinverteiltem, überschüssigem Aluminium als denkbar ungünstig zu bezeichnen.

Herr Prof. Dr. W. PRANDTL, dem der Verfasser für die Überlassung des Originalpräparats zu großem Dank verpflichtet ist, betonte bei der Aushändigung desselben, daß es noch nicht erwiesen sei, ob es sich bei seinen Kristallen wirklich um Diamanten handle. Diese Skepsis kommt auch in seiner Veröffentlichung dadurch zum Ausdruck, daß die Bezeichnung «Diamanten» im Titel in Anführungszeichen gesetzt worden ist.

Der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, sei an dieser Stelle für die Genehmigung zur Veröffentlichung vorliegender Arbeit gedankt, die im Jahre 1956 abgeschlossen wurde.

H. J. RODEWALD

Forschungslaboratorium der AIAG, Neuhausen

Nachweis der makrozyklischen Natur des Dihydropalustrins*

5. Mitteilung über Schachtelhalmkaloide¹

Palustrin stellt das Hauptalkaloid des Sumpfschachtelhalmes (*Equisetum palustre*) dar. Es dürfte die Ursache für die nachgewiesene Giftigkeit dieses Weideunkrautes für Vieh sein.

Unsere bisherigen Untersuchungen¹ lassen sich wie folgt zusammenfassen: Palustrin, Smp. 121°, $C_{17}H_{31}N_3O_2$, optisch aktiv mit $[\alpha]_D^{18} + 15,8^\circ$ (Wasser), ist eine in Wasser sehr leicht, in Äther aber schwer lösliche, zweiseitige Base (kristallisierte Salze, z. B. Dihydrochlorid, Dipikrat, Chloroplatinat, Dipikrolonat usw.). Eines dieser beiden basischen N-Atome ist sekundär (mono-N-Dinitrophenyl-palustrin-hydrochlorid, Methylierungen nach ESCHWEILER zu N-Methyl-palustrin), das andere basische N-Atom ist tertiär und trägt eine schwer abspaltbare Methylgruppe (Nachweis des abgespaltenen Methyljodids durch Quaternierung zu Tetramethylammoniumjodid). Das nichtbasische N-Atom liegt in einer sekundären Lactamgruppe vor, denn Palustrin kann mit Mineralsäure zu einer dreisäurigen Base aufgespalten

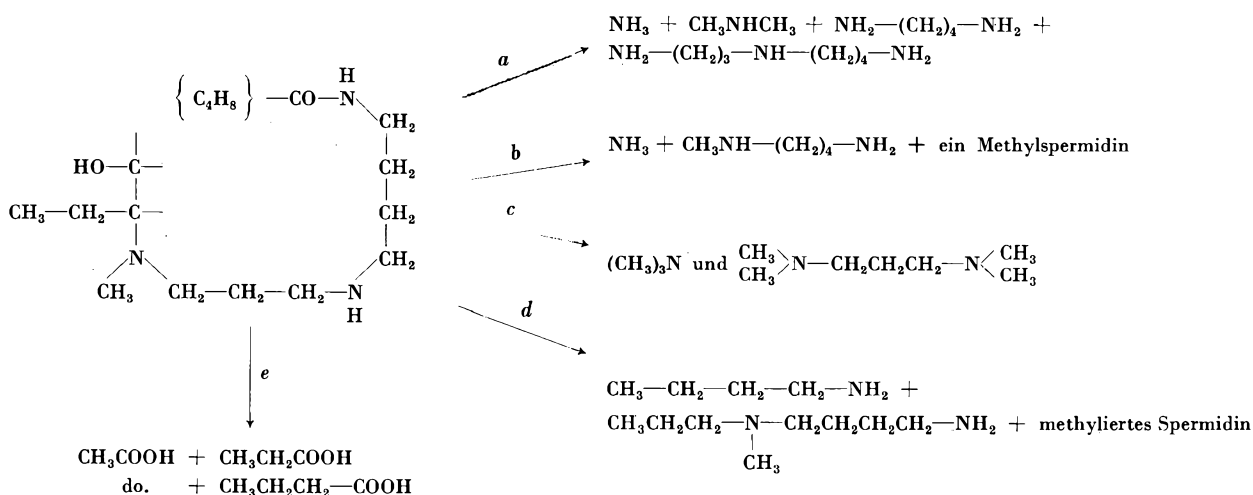
werden, mit einer primären, nach VAN SLYKE nachweisbaren Aminogruppe (ferner IR-Spektren, Reduktionen mittels $LiAlH_4$ zum Desoxypalustrin usw.).

Polarographisch kann im Palustrin keine reduzierbare Gruppe nachgewiesen werden, doch gelingt die katalytische Hydrierung zu Dihydropalustrin schon unter erstaunlich milden Bedingungen (Eintritt von 2H ins Molekül, kristallisiertes Dihydropalustrin usw.). Daraus sowie aus IR-Spektren wurde auf eine Kohlenstoff-Doppelbindung im Palustrin geschlossen. Im UV ist Palustrin bis 220 $m\mu$ transparent. Nach KUHN-ROTH läßt sich eine C-Alkylgruppe nachweisen. Palustrin ist sehr empfindlich gegenüber Acylierungsversuchen und wird auch von starken Basen leicht verändert (Isopalustrin, $[\alpha]_D^{24} - 85,4^\circ$ (Alkohol), Dihydrochlorid Smp. 224 bis 225°, Dihydrobromid Smp. 233°). Eine nach ZEREWITINOFF und durch andere Reaktionen wahrscheinlich gemachte Hydroxylgruppe dürfte tertiäre Natur haben. Der durchgreifende Chromsäureabbau am Palustrin oder am Desoxypalustrin ergab Bernstein-säure, Glycin, β -Alanin und γ -Aminobuttersäure.

Neuere Untersuchungen bestätigten die bisherigen Ergebnisse am Palustrin. Darüber hinaus wurden am Dihydropalustrin Abbauresultate erzielt, welche es erlauben, die folgende Partialformel zu diskutieren:

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 27. Februar 1960 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf.

¹ 1. Mitteilung: *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1062. 2. Mitteilung: *ibid.* 32 (1949) 957. 3. Mitteilung, *ibid.* 32 (1949) 2397. 4. Mitteilung: *ibid.* 36 (1953) 1386.



Die Partialstruktur wird aus den folgenden Argumenten abgeleitet:

- KOH-Schmelzen am Palustrin und Dihydropalustrin lieferten an flüchtigen Basen: *Ammoniak* (nachgewiesen als Hydrochlorid), *Dimethylamin* (Pikrat), *Putrescin* (Dipikrat, Direineckat, Bis-dinitrophenylderivat, N,N'-Tetraacetat usw.) und *Spermidin* (!) (Tripikrat, Trihydrochlorid, Tris-dinitrophenylderivat usw.).
- KOH-Schmelze am mono-N-Methylpalustrin ergab außer NH_3 das *Monomethylputrescin* (Pikrat) und ein *mono-N-Methylspermidin* (Pikrat).

Die Identifizierung des *Spermidins* unter den Abbau-basen legt die Sequenz der basischen Kette vollständig fest, jedoch ohne eine Auskunft über eine eventuelle Substitution zu erlauben, denn unter den rohen Bedingungen der Kalischmelze treten auch C-C-Spaltungen, Oxydationen sowie Decarboxylierungen ein. Der Beweis, daß die Spermidinkette im Palustrin und Dihydropalustrin nicht C-verzweigt ist, konnte durch Hofmannschen Abbau erbracht werden:

- Erschöpfende Methylierung und nachfolgende Pyrolyse der quaternären Base spaltete als leichtflüchtige Base *Trimethylamin* ab (erst in der zweiten Stufe des Hofmannschen Abbaus nach Hydrierung und Methylierung der Methinbase, identifiziert als Pikrat und Hydrochlorid usw.), ferner aus permethyliertem N-Methyl-dihydropalustrin *N,N'-Tetramethyl-trimethylendiamin* schon in der ersten Stufe des Hofmannschen Abbaus, identifiziert als Pikrat.
- Saure *Hydrolyse* mit Mineralsäure ergab in verschiedenen Stufen des Hofmannschen Abbaus (nach jeweiliger katalytischer Hydrierung der Methinbasen) als flüchtige Amine: *Butylamin* (Dinitrophenylderivat, R_f -Wert), *Methylpropyl-putrescin* (R_f -Wert, Abbau mit Chromsäure zu Propionsäure bzw. γ -Aminobuttersäure) und ein methyliertes *Triamin*.

- Modifizierte Chromsäureoxydation² am Palustrin sowie am Dihydropalustrin ergab neben Essigsäure *Propionsäure*. Nach durchgeführtem Hofmannschem Abbau und Hydrolyse zur N-freien Carbonsäure wurden neben Essigsäure und Propionsäure auch *Buttersäure* nachgewiesen.

Diese Befunde führen uns zur oben mitgeteilten Partialformel für Dihydropalustrin, in der die hydroxylierte Seitenkette am tertiären N-Atom allerdings noch nicht bewiesen ist.

Demnach ist Dihydropalustrin ein bitykisches Alkaloid, dessen einer Ring mindestens 12 Glieder enthält.

Seine makrozyklische Natur spiegelt sich unter anderem auch in den IR-Spektren: So weisen Dihydropalustrin (wie auch Palustrin) trotz ihrer Natur als sekundäre Lactame *beide* Amidbanden auf (Amidbande I 1634 bzw. 1639 cm^{-1} , Amidbande II 1543 bzw. 1560 cm^{-1} , in Nujol).

Es sei noch auf die ganz andere Natur der Lycopodium-alkaloide hingewiesen, die aus den ebenfalls zu den Pteridophyten gehörenden Bärlappgewächsen isoliert wurden.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Unsere Untersuchungen wurden vom Schweizerischen Nationalfonds in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

² Nach R. ENTSCHL, C. H. EUGSTER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1253.

C. G. BAUMANN, W. DIETSCHKE und C. H. EUGSTER
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich