

Neues über die schwedische Diamantsynthese und andere metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen*

Von HANS J. RODEWALD

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft,
Neuhausen am Rheinfall

Zusammenfassung

LIANDER und LUNDBLAD haben kürzlich Einzelheiten über die Diamantsynthese der ASEA mitgeteilt, die mit einem hochdrucktechnisch völlig neuartigen Pressentyp durchgeführt wurde. Physikalisch-chemisch weist sie große Ähnlichkeit mit dem Verfahren der General Electric Co. auf und ist daher auch als Hochdruckvariante des MOISSAN-Verfahrens anzusprechen.

Im vergangenen Jahrzehnt sind mehrere analoge Umwandlungen entdeckt worden, die alle auf demselben Grundprinzip der Metallkatalyse beruhen. Auf die Gleichgewichtsuntersuchungen Graphit-Diamant wurde nicht eingegangen, da es äußerst zweifelhaft sein dürfte, ob diese so extrem artfremde Gitter bildenden Modifikationen überhaupt noch unter den klassischen Polymorphiebegriff fallen.

* Beitrag VI zur Polymorphie der im Sinne von W. HÜCKEL artfremde Gitter bildenden Modifikationen. Eingegangen am 19. Oktober 1960.

I. Einleitung

Kürzlich haben wir in dieser Zeitschrift^{1d} über die erste technische Diamantsynthese berichtet, mit deren Hilfe die General Electric Co. jetzt jährlich etwa eine Tonne Diamantgrieß und -pulver für Schleif- und Läppzwecke herstellt und – ungeachtet seines deutlich höheren Nutzeffekts – etwa zum Detailpreis der entsprechenden Naturprodukte reibungslos absetzt. Damit sind die USA auf diesem schmalen, aber wirtschaftspolitisch wichtigen Rohstoffsektor nicht nur autark, sondern sogar zum Exporteur geworden, was noch vor vier Jahren selbst Optimisten kaum erwartet hätten. Inzwischen

¹ a) H. J. RODEWALD, *Chimia* 14 (1960) 83; b) *Zur Genesis des Diamanten*, Verlag Meier, Schaffhausen 1960; c) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 878; d) *Chimia* 14 (1960) 162; e) *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1657.

sind die ersten Patentschriften erschienen²; das Basis-Verfahrenspatent weist eine USA-Priorität vom 29. August 1955 aus.

Die USA verbrauchen jährlich Industriediamanten im Werte von weit über 100 Millionen Franken, die bisher vollumfänglich importiert werden mußten, da die eigenen Vorkommen so arm sind, daß sie die Ausbeutung nicht lohnen. Wegen der weiten Entfernungen zu den natürlichen Hauptlagerstätten und der selbst in Friedenszeiten oft unzureichenden Belieferung waren sie bisher zu einer umfangreichen und kostspieligen Vorratshaltung zu Lasten der Regierung gezwungen, die jetzt auf den geringen Anteil an größeren, synthetisch noch nicht herstellbaren Kristallen eingeschränkt werden kann. Das ist nicht nur im Hinblick auf den von Jahr zu Jahr steil ansteigenden Verbrauch an Industriediamanten in allen technisch hochentwickelten Staaten, sondern auch im Hinblick auf die augenblickliche Lage im Kongogebiet, dem Hauptlieferanten seit über zwanzig Jahren, sowie auf die energisch vorgetriebene Ausbeutung angeblich sehr ergiebiger Lagerstätten in der Sowjetunion von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Trotz dieser technischen Evolution hat die Diamantsynthese heute kaum etwas von dem Nimbus verloren, den sie eh und je in der Fachwelt und einer breiten Öffentlichkeit genoß. Sowohl ihre wissenschaftlichen Grundlagen als auch ihre historische Vergangenheit liegen fast unverändert im dunkeln. Ihre technische Zukunft hängt aber nicht zuletzt davon ab, welche Verbesserungen und Leistungssteigerungen aus der allmählich vertieften wissenschaftlichen Einsicht erwachsen werden. Eine potentielle Gefahr zeichnet sich schon heute in der – besonders in der Sowjetunion intensiv betriebenen – Forschung über billige, dem Diamanten überlegene Superhartstoffe ab. Es ist fast eine Ironie, daß der Anstoß dazu auch von der GE ausging: Der erste Superhartstoff, das in der Natur nicht vorkommende kubische Bornitrid, wurde 1957 von WENTORF im Rahmen desselben Ultrahochdruckprogramms entdeckt, das 1955 zur Entwicklung der GE-Diamantsynthese geführt hatte. Zwei weitere Jahre später konnte es schon von anderer Seite auf rein chemischem Wege und bei gewöhnlichem Druck, d. h. also ohne den ungewöhnlich großen technischen Aufwand, dargestellt werden.

II. Das ASEA-Syntheseverfahren

1. Die ASEA-Pressen

LIANDER und LUNDBLAD³ haben kürzlich Einzelheiten über die Diamantsynthese mitgeteilt, die der ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Schweden) nach mehr als zehnjährigen Bemühungen erstmalig am 15. Februar 1953, d. h. genau zwei Jahre vor der ersten Verlautbarung über die GE-Synthese, geglückt ist⁴. Prioritätsfragen zwischen diesen beiden

Konzernen stehen allerdings nicht zur Debatte, da die ASEA-Synthese noch vervollkommenet wird und in der vorliegenden Form offensichtlich keine technische Bedeutung besitzt.

Beim Vergleich der von GE und ASEA freigegebenen Gesamtansichten ihrer zur Diamantsynthese verwendeten Pressen gewinnt man den Eindruck, als ob die Konstruktionsweise der ASEA-Pressen einfacher wäre. Wie aus der Gegenüberstellung der drei Grundprinzipien der Ultrahochdruckerzeugung (Abb. 1) hervorgeht, ist aber das Gegenteil der Fall. Der GE-Belt stellt eine Weiterentwicklung des mit einem oder zwei koaxial verschiebbaren Kolben ausgerüsteten klassischen Typs dar, der vorher durch den Hochdruckpionier BRIDGMAN soweit vervollkommenet worden ist, daß keine Leistungssteigerung durch Maßnahmen rein konstruktiver Art mehr als möglich erschien.

Obwohl diese Ansicht, wie wir heute wissen, falsch war, führte sie zur Parallelentwicklung von zwei völlig neuen Typen von Pressen mit mehr als zwei Kolben, der Würfelpresse von VON PLATEN⁵ und der Tetraederpresse von HALL⁶, der übrigens auch der Konstrukteur des GE-Belts ist. Bei der von LIANDER und LUNDBLAD zur Diamantsynthese benutzten Würfelpresse stoßen sechs Kolben durch die Flächenmitten eines Würfels simultan und konzentrisch auf den Würfelmittelpunkt zu, in dem sich der Reaktionsraum befindet. Bei Verwendung der elektrisch beheizten Druckkammer fallen die beiden vertikalen Kolben (in Abb. 1 unterbrochen gezeichnet) weg. Die Würfelpresse weist dann die gleiche Kolbenanzahl auf wie die tetraedrische Presse, bei der die Kolben durch die vier Ecken eines (gedachten) Tetraeders simultan und konzentrisch auf dessen Mittelpunkt zustoßen.

Die jetzige technische Unvollkommenheit des ASEA-Verfahrens ist aber nicht in der Kompliziertheit der Presse und ihrer Bedienungsweise, sondern darin begründet, daß die Druckkammern nur einmal verwendbar sind und vor allem keine Hochtemperatur-Dauerbelastung gestatten, wie es beim GE-Belt der Fall und für ein Diamantwachstum unter möglichst milden Bedingungen erforderlich ist. Der graphischen Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs (*l.c.*, Fig. 4) im Innern der thermitbeheizten Druckkammer läßt sich entnehmen, daß der schmelzflüssige Zustand des kohlenstoffgesättigten Eisens bei jedem Versuch höchstens 4 Minuten dauert, eine Zeitspanne, von der das Diamantwachstum wiederum nur einen Teil in Anspruch nimmt (minimale Wachstumsgeschwindigkeit der GE-Diamanten: $\sim 0,1$ mm/min). So ist es verständlich, daß Größe und kristalline Beschaffenheit der ASEA-Diamanten nicht an die der GE-Diamanten heranreichen.

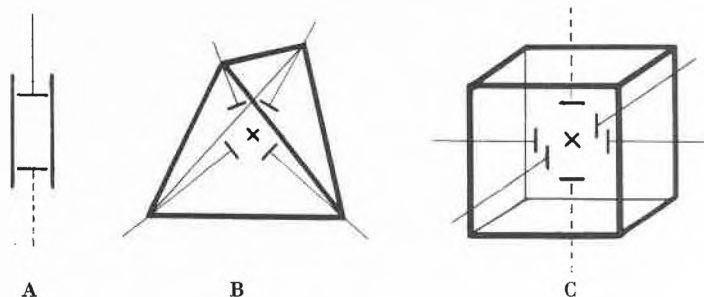
² U.S. Pat. 2947608-11, U.S. Pat. 2941242, U.S. Pat. 2941238, U.S. Pat. 2941250, U.S. Pat. 2944289, Brit. Pat. 830743, Brit. Pat. 840770.

³ H. LIANDER und E. LUNDBLAD, *Ark. Kemi* 16, Nr. 9 (1960) 139.

⁴ R. LILJEBLAD, *ASEA Techn. Mitt.* 8216 vom 2. März 1955; *Ark. Kemi* 8 (1960) 423. H. LIANDER, *ASEA-J.* 28 (1955) 97.

⁵ B. VON PLATEN, Brit. Pat. 788891 und 791099.

⁶ H. T. HALL, U.S. Pat. 2918699 und Brit. Pat. 847067; J. D. DUDLEY und H. T. HALL, *Physic. Rev.* 118 (1960) 1211.



A. Linearer Typ (klassisch) mit zwei bzw. einem Kolben

B. Tetraedrischer Typ (HALL) mit vier Kolben

C. Würfeltyp (VON PLATEN) mit sechs bzw. vier Kolben

zur Diamantsynthese verwendet von

a) HALL *et al.* (GE-Belt)b) COES *et al.*, Norton Co., Worcester (Mass.)c) GIARDINI *et al.*, Fort Monmouth (N.J.), U.S. Army

a) HALL, Brigham Young University, Provo (Utah)

b) FIELD *et al.*, Cambridge Research Center, Bedford (Mass.) U.S. Air Force

a) LIANDER und LUNDBLAD, ASEA

Abb. 1. Grundtypen der Ultrahochdruckerzeugung (schematisch)

2. Die Ergebnisse mit der thermitbeheizten Druckkammer

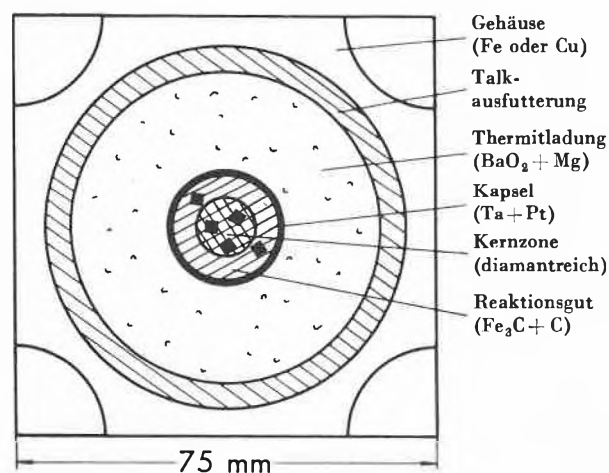


Abb. 2a. ASEA-Druckkammer mit Thermitheizung im Schnitt

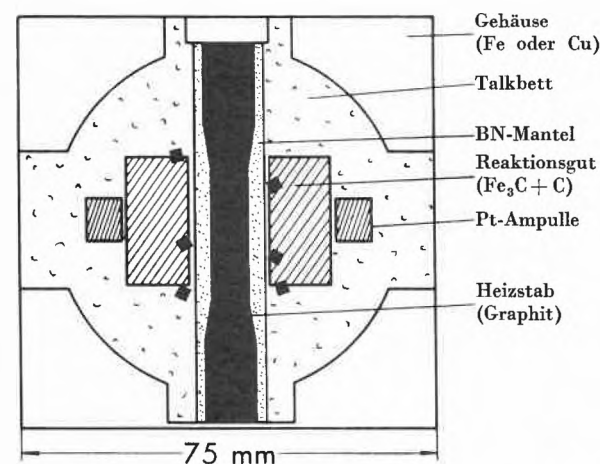
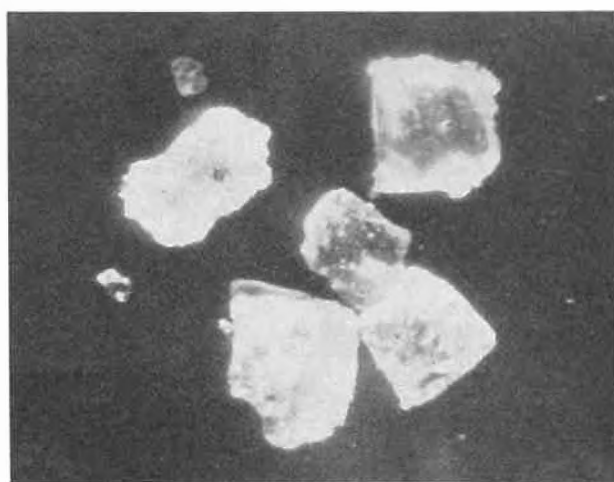


Abb. 2b. ASEA-Druckkammer mit elektrischer Heizung im Schnitt

Das würfelförmige Gehäuse der thermitbeheizten Druckkammer (Abb. 2a) enthält einen kugelförmigen Hohlraum von 6 cm Durchmesser, der mit Talk ausgefüttert ist und die Thermitladung aufnimmt. In der Mitte dieser Ladung ist eine aus Tantal- und Platinblech geformte Kapsel eingebettet, die das aus einem Gemisch von Cementit (Fe_3C) und Graphit bestehende Reaktionsgut enthält. Eisen, Tantal und Platin gehören bekanntlich auch zu den als katalytisch wirksam erkannten Metallen des GE-Verfahrens.

Nach dem Anlegen eines Drucks von 75 000 bis 90 000 Atm. wird die Thermitladung elektrisch gezündet und das Gehäuse nach Abkühlung und Druckentlastung aufgesägt. Je Versuch werden innerhalb des Reaktionsguts 20 bis 50 überwiegend farblose und transparente Synthesediamanten von 0,1 bis 0,5 mm Kantenlänge (Abb. 3)

Abb. 3. ASEA-Diamanten mit $\sim 0,5$ mm Kantenlänge

gefunden, und zwar hauptsächlich in der Kernzone (in Abb. 2a doppelschraffiert). Diese Lokalisierung ist aus zwei Gründen bemerkenswert:

- a) Die bei diamantführenden Meteoriten, Moissan-Schmelzen und Kimberlitpipes gemachten Beobachtungen führen nämlich zu dem hiermit übereinstimmenden Ergebnis, daß die Geburtsstätten der Diamanten unter nichtstationären Bedingungen meist in unmittelbarer Nähe der thermischen Mitte liegen, wo also die jeweilige Matrix am langsamsten auskühlt bzw. am längsten flüssig bleibt.
- b) Sie zeigt weiter, daß von den drei anwesenden Katalysatormetallen nur das Eisen am Prozeß beteiligt sein kann. Die Kapselwand wird zwar während des Thermitabbrands etwas angegriffen, aber nicht durchbrochen: Der Reaktionsraum bleibt also stets vom Heizraum getrennt. Das ist der wesentliche Unterschied dieser Ausführungsform des ASEA-Verfahrens zu den durchweg mißlungenen Thermitvarianten des Moissan-Verfahrens^{1b}, bei denen das Reaktionsgut mit der Thermitladung innig gemischt und mit dieser zusammen abgebrannt wird.

Die ungewöhnliche Größe des Druckkammervolumens, die in den ersten Mitteilungen⁴ mit maximal 500 cm³ angegeben worden ist, hat die Fachwelt 1955 in großes Erstaunen versetzt, da man in der Ultrahochdruckforschung meist mit tausendmal kleineren Kapazitäten auskommen muß. Die maßstäblichen Abb. 2a und b lassen jetzt erkennen, daß die beschriebenen Ausführungsformen nur etwa 150 cm³ fassen und daß es sich dabei obendrein um ein Bruttovolumen handelt. Der eigentliche Reaktionsraum beträgt beim Thermitverfahren 4 bis 5 cm³.

Ebenfalls mißverständlich war in den ersten Mitteilungen⁴ die Temperaturangabe (maximal 5000 °F). Da damals noch verschwiegen wurde, daß das ASEA-Verfahren im Gegensatz zu dem kurz vorher bekanntgewordenen GE-Verfahren nur mit stoßweiser Temperaturbelastung arbeitet, mußte der Eindruck entstehen, daß die maximale Dauerbelastung des Reaktionsraums von der angegebenen Größe ist. In Wirklichkeit erreicht der Reaktionsraum wegen der thermischen Trägheit des Systems eine halbe Minute nach Vollbrand eine Spitzentemperatur von etwa 2100 °C, die sehr schnell, nämlich innerhalb von vier Minuten, auf den halben Wert absinkt. Die Spitzentemperatur des Thermitgemisches (BaO₂ + Mg) ist demgegenüber nur von technologischem Interesse*.

3. Die Ergebnisse mit der elektrisch beheizten Druckkammer

Wegen der bekannten Nachteile der Thermitheizung kehrten LIANDER und LUNDBLAD zur Widerstandsheizung zurück, die sie schon bei erfolglosen Vorversuchen

* Die die erwähnten Mißverständnisse noch verstärkenden Temperaturangaben (~4300 °K und ~3300 °K) von NEUHAUS und MEYER⁷ und die daran geknüpften Spekulationen beruhen offensichtlich auf Verwendung einer falschen Maßeinheit (°K anstatt richtig °F). Unsere Bemerkung^{1d}, daß die *p-T*-Bedingungen der ASEA deutlich von denen der GE verschieden sind, war aber davon nicht beeinflusst: Die tatsächlich existierenden Diskrepanzen sind inzwischen von BUNDY und STRONG⁸ durch die Ungenauigkeit ihrer graphischen Darstellung erklärt worden. Vor einer eingehenderen Stellungnahme wird man die angekündigte Mitteilung von BOVENKERK, BUNDY, DELAY und STRONG abwarten müssen.

⁷ A. NEUHAUS und H. J. MEYER, *Angew. Chem.* 69 (1957) 551.

⁸ F. P. BUNDY und H. M. STRONG, Privatmitteilung an H. LIANDER und E. LUNDBLAD³.

benutzt hatten. Der Längsschnitt durch die elektrisch beheizte Druckkammer (Abb. 2b) zeigt, daß der kugelförmige Hohlraum hier mit Talk ausgefüllt ist. Dieses in der Natur auch derb auftretende Mineral gehört ebenso wie Speckstein und Pyrophyllit zu den Schichtsilikaten, die wegen ihrer geringen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, ihres hohen Verformungswiderstandes senkrecht zur Druckrichtung und ihrer flachen Schmelzdruckkurve ideale, preisgünstige und leicht zu bearbeitende Materialien für Isolation, Abdichtung und Druckübertragung in Hochdruckkammern darstellen.

Das aus Cementit und Graphit bestehende Reaktionsgut liegt hier konzentrisch um den vertikal angeordneten, mit gesintertem Bornitrid ummantelten Graphitheizstab. Nach dem Anlegen eines Drucks von 80000 Atm. wird der Stab mit periodischen Unterbrechungen insgesamt zwei Stunden lang mit 5 kW beheizt. Es ist von vornherein klar, daß die bei dieser Arbeitsweise unvermeidlichen Temperaturschwankungen dem anzustrebenden einkristallinen Diamantwachstum sehr abträglich sein müssen.

Die mit dieser Ausführungsform erhaltenen Ergebnisse sind aber aus zwei Gründen interessant:

a) Die im Reaktionsgut – und zwar hauptsächlich am Kontakt mit dem Talk – aufgefundenen Diamanten treten bei diesem Syntheseverfahren in sehr großer Anzahl auf, sind dafür aber durchweg nur 0,1 mm lang. Diese Eigentümlichkeit läßt sich mit Hilfe des von der GE und ASEA unabhängig voneinander gewonnenen Befunds erklären, daß vorgelegte Naturdiamanten entgegen einer weitverbreiteten Ansicht kaum eine Keimwirkung ausüben. Die während des einen Stromstoßes gebildeten Synthesediamanten verhalten sich während der nächsten Stromstöße so wachstumsindifferent wie die vorgelegten Naturdiamanten, so daß also jedesmal zwischen Unterbrechung und Wiederbeginn der Diamantabscheidung eine unerwünschte Neukeimbildung erfolgen muß. Der jeweils zweistündige Betrieb der elektrisch beheizten Kammer stellt in Wirklichkeit eine Versuchsserie dar, deren Umfang von der Anzahl der Stromstöße abhängt. Leider fehlen Angaben über deren Einfluß auf Ausbeute und Anzahl der ASEA-Diamanten, während die stationäre Arbeitsweise des GE-Verfahrens schon bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen bestimmten Versuchsbedingungen und charakteristischen Merkmalen der Synthesediamanten erkennen ließ.

b) Einige Synthesediamanten dieses ASEA-Verfahrens wurden nicht im Reaktionsgut, sondern vollständig im Talk eingebettet aufgefunden (siehe 3, Fig. 9), woraus man schließen muß, daß sie sich auch in diesem Medium gebildet haben. Diese Feststellung steht in krassem Widerspruch zu den Ausführungen über die Funktion der etwa 0,1 mm dicken metallischen Deckschicht auf den GE-Diamanten. Sie ist aber mit unseren Ansichten über die allgemeinen Entstehungsbedingungen

gen des Diamanten keineswegs unvereinbar; auch die HANNAY- und kimberlitischen Diamanten haben keine metallische Deckschicht benötigt, da sie aus der Gas- bzw. Pseudogasphase gewachsen sind^{1b}.

III. Weitere Ergebnisse der ASEA

Die innerhalb der elektrisch beheizten Druckkammer (Abb. 3b) gesondert eingebetteten, mit Diamantpulver gefüllten Platinampullen dienten vermutlich zu Gleichgewichtsmessungen, teilweise aber auch einem ähnlichen Ziel, wie es schon FRANZ I. verfolgte, als er dieses Pulver im Brennpunkt eines die Sonnenstrahlen fokussierenden Hohlspiegels einer sehr hohen Temperatur aussetzen ließ. Anstatt des erwarteten Zusammensinterns bzw. Zusammenschmelzens der Pulverteilchen trat in beiden Fällen eine teilweise Rückumwandlung in Graphit ein. Nach den Ergebnissen eines früheren Beitrags^{1b} muß sowohl die Existenz eines Diamantschmelzpunkts wie auch seine (u.a. von SMEKAL für möglich gehaltene) Sinterfähigkeit grundsätzlich bezweifelt werden. Wie dort am Beispiel seiner Gitterformierung näher erläutert worden ist, muß die für alle diese Prozesse primär erforderliche Aufspaltung von C—C-Bindungen des Diamantgitters unbedingt zur graphitischen Umgruppierung der C-Atome führen, die dabei gleichzeitig auch ihre Elektronenzustände ändern. Da der Umgruppierung eine Abspaltung von instabilen Kohlenstoffpartikeln vorausgeht, die mit einer intermediären Molzahlvergrößerung verbunden ist, wird der zweite Schritt durch äußeren Druck nach dem Prinzip von LECHATELIER gefördert, die Abspaltung als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt dagegen gehemmt.

Weitere Versuche der ASEA erbrachten das interessante Ergebnis, daß rasch aufgeheizte natürliche Diamantkristalle nicht nur in bekannter Weise zerplatzen, sondern bei Endtemperaturen $\geq 1960^\circ\text{C}$ unter totaler Graphitisierung «explodieren». Unsere Erklärung dafür ist, daß sich unter diesen Umständen alle C—C-Bindungen des Testkristalls ungewöhnlich rasch lockern, während für die nach statistischen Gesetzen erfolgende Auftrennung der Bindungen und Abspaltung der Kohlenstoffpartikel nicht genügend Zeit zur Verfügung steht. Der so aufgestaute, äußerst labile innere Spannungszustand entlädt sich, wenn schließlich die erste Abspaltung erfolgt, kettenreaktionsartig in einem totalen Gitterzusammenbruch. Demgegenüber ist ein eventuell vorhandener Impfeffekt der ersten Graphitpartikel von untergeordneter Bedeutung. Die Initialverzögerung der «Diamantexplosion» hat gewisse Ähnlichkeit mit dem Primärstadium der Hochdruckumwandlung farbloser $\rightarrow$ schwarzer Phosphor^{1b}, das BRIDGMAN eine «quite mysterious affair» genannt hat. Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß diese Umwandlung im Gegensatz zur Graphitisierung von einer starken Wärmetönung begleitet und daher autokatalytisch beschleunigt ist*.

Die von LIANDER und LUNDBLAD mit verschiedenen Kohlearten und Kohlenwasserstoffen – darunter auch das von HANNAY verwendete Knochenöl – in dem ihnen zugänglichen Temperatur-Druck-Bereich durchgeführten Versuche zur katalysatorfreien Umwandlung Graphit $\rightarrow$ Diamant sind ebenso wie die entsprechenden Versuche der GE und ungezählter Vorgänger mißglückt. Beide Teams gehen aber darin einig, daß diese Direktumwandlung in heute noch unzugänglichen Temperatur-Druck-Regionen realisierbar sein muß, und geben sogar schon Richtwerte dafür an. Die katalytische Rolle des Eisens bezeichnen LIANDER und LUNDBLAD als «debatable», obwohl sie dem positiven Temperaturkoeffizienten der Kohlenstofflöslichkeit im Eisen eine gewisse Rolle beimessen.

Ähnlich haben sich die GE-Forscher ausgedrückt, die auch die klassische Konzeption eines Phasengleichgewichts G—D nicht verlassen und die Frage nach der Wirkungsweise der Katalysatormetalle mit einem Hinweis auf den komplexen Charakter des Fe—C-Systems offen lassen.

IV. Metallkatalytische Umwandlungen im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie

Beim Vergleich des ASEA-Verfahrens mit dem GE-Verfahren zur Diamantsynthese wird man zuerst feststellen müssen, daß es sich hierbei um zwei Kabinettstücke der Experimentierkunst handelt, die ihresgleichen suchen. Beide Konzerne standen auf diesem Gebiet, ohne es zu wissen, in einem über zehn Jahre langen Wettstreit miteinander, wobei die ASEA zunächst zeitlich im Vorsprung war. Der entscheidende Durchbruch ist aber der GE gelungen, da sie sich dazu entschloß, in Zusammenarbeit mit BRIDGMAN und HALL den klassischen Pressentyp weiterzuentwickeln, der sich dann auch tatsächlich noch als entwicklungsfähig erwies.

Sieht man von den Unterschieden in der apparativen Gestaltung ab, so ist das ASEA-Verfahren als ein Spezialfall des GE-Verfahrens zu werten, das wir an anderer Stelle^{1d} als eine Hochdruckvariante des bekannten MOISSAN-Verfahrens bezeichnet haben. Da letzteres wiederum durch die Auffindung von Diamanten in Eisen-Nickel-Meteoriten (JEROFEJEFF und LATSCHINOFF 1888) inspiriert worden ist, hat also letzten Endes – ob man es eingesteht oder nicht – allen drei Verfahren die Natur zum Vorbild gedient. Nach neueren Untersuchungen von LIPSCHUTZ und ANDERS ist das Wachstum der meteoritischen Diamanten ohne äußere Druckeinwirkung, jedoch nach starker Erhitzung (Schockwelle beim

* Die hier in einem normalen Diamantkristall künstlich erzeugten Temperaturspannungen dürfen nicht mit den auf Fehlwachstum beruhenden Wachstumsspannungen verwechselt werden. Bekanntlich wurden ja bei der manuellen Ausbeutung primärer Lagerstätten gar nicht so selten Diamanten mit so hohen Wachstumsspannungen gefunden, daß sie schon bei geringen Anlässen (Temperaturwechsel, Stoß, Anschliff) ähnlich wie eine Bologneser Träne in mehr oder weniger zahlreiche Bruchstücke zerspringen konnten.

stets ein Hauptvalenzgitter bildet. Sie verfügt über eine eigene Nährphase, die vor allen Nährphasen ihres Systems dadurch ausgezeichnet ist, daß sie wegen ihrer maximalen freien Energie chemisch und physikalisch die größte Aktivität besitzt. Sie bildet die kleinste stöchiometrische Einheit des Systems, ist also bei den aufgezählten Elementen einatomig.

Wegen ihrer hohen Aktivität besitzt diese Nährphase eine so extreme Neigung zur Bildung von Verbindungen sowie zur Di- und Polymerisierung, daß sie im ganzen Existenzgebiet ihrer Dichtmodifikation nicht stabil ist und daher mit letzterer auch kein Gleichgewicht bilden kann. Umgekehrt bedeutet das, daß die Dichtmodifikation niemals aus einem echten Gleichgewicht mit einer gasförmigen Phase heraus entstehen und wachsen kann, wie es bei polymorphen Modifikationen mit Molekülittern der Fall ist, die den klassischen Polymorphiebegriffen entsprechen und deren Phasenumwandlungen in allen Richtungen durchweg regelmäßig und durchsichtig verlaufen.

Da andere Nährphasen als die spezifische zum Aufbau des Gitters der Dichtmodifikation nicht befähigt sind und da jedes Wachstum aus einem stationären Zustand erfolgt (der die Möglichkeit einer Gleichgewichtseinstellung zur Voraussetzung hat), liegt hier scheinbar ein Dilemma vor. Den Ausweg liefert der pseudogasförmige Zustand im Sinne von KOHLSCHÜTTER⁹, der es gestattet, die hochaktive Nährphase bei Temperaturen weit unterhalb ihres stabilen Existenzgebiets – also auch im Existenzgebiet der Dichtmodifikation – zu erzeugen und an das Gitter der letzteren zu transportieren. Dort kann sich der für das Wachstum erforderliche stationäre Zustand aufbauen, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt und festhält, daß die Nährphase durch Konkurrenzreaktionen nicht wieder verlorengeht.

Eine von mehreren Möglichkeiten zur Erzeugung der Nährphase im pseudogasförmigen Zustand ist die *Metallkatalyse*. Ihr Grundprinzip besteht darin, daß flüssige Metalle mit Elementen atomare Lösungen bilden können, in denen sich bei Anlegung eines Temperaturgefälles ein Konzentrationsgefälle einstellt. Bei Vorhandensein eines Überschusses der Ausgangsphase an der jeweils heißesten Partie der Grenzfläche, die also stets übersättigt sein muß, erfolgt ein abschüssiger Materietransport des in atomarer Form gelösten Elements. In einem Metall können auch mehrere Elemente gelöst sein, so daß man beim Vorliegen stöchiometrischer Verhältnisse sogar von atomar gelösten Verbindungen sprechen kann.

Für das transportierende Metall gilt als wichtigstes Auswahlprinzip, daß es mit dem zu transportierenden Element keine unter den herrschenden Bedingungen stabile Metallverbindung bilden darf, aber doch eine gewisse Affinität zu ihm besitzen muß. Dasselbe Prinzip

gilt nach TAYLOR für die von ihm entdeckte aktivierte Adsorption, die in den hier behandelten Fällen auch stets das Primärstadium der atomaren Auflösung darstellt. Ein Blick auf die vierte Spalte der Tabelle I lehrt, daß die auch bei chemischen Prozessen katalytisch sehr wirksamen Nebengruppenelemente und das Quecksilber hier stark vertreten sind. Die Umwandlungsbedingungen sind um so härter, je größer die Bindungsenergie der zu erzeugenden Dichtmodifikation ist, je höher die Schmelztemperatur des betreffenden Katalysator-Eutektikums liegt und je flacher seine Schmelzdruckkurve verläuft. Bei der Diamantsynthese ist z. B. das Nickel gegenüber dem Eisen deutlich begünstigt.

Wenn die Dichtmodifikation gleichzeitig die Tieftemperaturmodifikation des betreffenden Systems ist, erfolgt ihre Rückumwandlung ohne Katalysator beim Überschreiten einer bestimmten Grenztemperatur $T[^\circ\text{K}]$, die mit der Bindungsenthalpie der Dichtmodifikation in folgendem empirischem Zusammenhang steht:

$$\Delta H_{X-X} \simeq 0,05 T + 16 \text{ [kcal]}.$$

Die gleiche Beziehung gilt für die Gitterformierung amorph $\rightarrow$ kristallin von Hauptvalenzgitter bildenden Nichtmetallen. Die interessante Kinetik dieser Art von polymorpher Umwandlung haben wir im Kohlenstoffsystem näher untersucht^{1b}. Der bei GE- und ASEA-Verfahren angewandte Druck spielt entgegen der allgemein vertretenen Auffassung keine primäre, sondern nur eine sekundäre Rolle, indem er die Rückumwandlung $D \rightarrow G$ im Phasengebiet des flüssigen Katalysator-Eutektikums unterbindet.

Die Tatsache, daß die Dichtmodifikation eine eigene Nährphase besitzt, daß also ein polymorphes System mehr als eine Nährphase, einige Systeme wie z. B. das Phosphor- und Phosphorpentoxyd-System obendrein mehr als eine flüssige Phase aufweisen, hat ernste thermodynamische Konsequenzen: Sie zwingt zu einer Revision entweder der klassischen Polymorphielehre oder des dieser als Basis dienenden Phasengesetzes. Die Schuld an der Revisionsbedürftigkeit trägt aber nicht das Phasengesetz, sondern die an einfachen entiotropen Systemen entwickelte Einstoffauffassung, die die gesamte Polymorphielehre bis heute wie ein Dogma beherrscht.

Für Systeme mit Modifikationen, die physikalisch und bindungstheoretisch so artfremde Gitter bilden wie Graphit und Diamant oder farbloser und schwarzer Phosphor, ist aber die Einstoffauffassung entschieden zu eng, worauf schon W. HÜCKEL¹⁰ mit Nachdruck hingewiesen hat. Die zahlreichen Widersprüche, die sich bei ihrer Anwendung vor allem auf phasenkinetische Probleme ergeben, lassen sich nur dadurch vermeiden, daß man artfremde Modifikationen nicht mehr nach dem chemisch-stöchiometrischen Kriterium als verschiedene Phasen ein und desselben Stoffes, sondern – ungeachtet

⁹ V. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. Chem.* 105 (1918) 35, und die dort zitierte Literatur.

¹⁰ W. HÜCKEL, *Anorganische Strukturchemie*, Stuttgart 1948.

ihrer gleichen chemischen Zusammensetzung – physikalisch als verschiedene Stoffe behandelt, wodurch alle bisher festgestellten überzähligen Phasen einen rechtmäßigen Platz finden.

Unter den Begriff «überzählig vom Standpunkt der Einstoffauffassung» fällt auch die rätselhafte Überlappung der Stabilitätsgebiete artfremder Modifikationen, an der erst kürzlich HOARD und NEWKIRK Kritik geübt haben, als sie die Bormodifikationen nach klassischen Gesichtspunkten einzuordnen versuchten. Sie gibt sich im einfachsten Fall dadurch zu erkennen, daß die feste Phase der Hochtemperaturmodifikation auch im p - T -Bereich der Tieftemperaturmodifikation nicht nur unbegrenzt existenzfähig, sondern auch wachstumsfähig ist, und zwar ohne Rücksicht auf die Anwesenheit von letzterer und auf die Stufenregel.

Wie wir am Beispiel des experimentell sehr gut zugänglichen und daher eingehender untersuchten Phosphorsystems gezeigt haben^{1b}, können die bisher *ad hoc* aufgestellten Stabilitätshypothesen und Modifizierungsversuche zwar ausreichen, um die Beziehungen zwischen

artfremden Modifikationen *rein statisch* zu erklären, obwohl über das Vorgehen in jedem Einzelfalle durchaus noch keine Einigkeit besteht. Die im Rahmen der Einstoffauffassung auftauchenden Widersprüche bzw. Erklärungslücken werden aber unüberbrückbar, wenn man zur *phasenkinetischen* Behandlung übergeht, da man dann mit mehreren spezifischen, oft nicht isolierbaren Nährphasen, ohne echte Gleichgewichte und ohne Umwandlungsfestpunkte fest-fest zu operieren hat.

In diesem Sinne stellt uns heute die Diamantsynthese unausweichbar vor die Entscheidung, ob das kinetische Versagen der klassischen Polymorphielehre in all diesen Fällen als unabänderlich betrachtet oder aber eine vertraute Theorie zugunsten der Mehrstoffauffassung im Sinne von W. HÜCKEL aufgegeben werden soll.

Herrn Direktor Dr. H. LIANDER, ASEA, Herrn Direktor Dr. H. T. HALL, Provo (Utah), und Herrn Dr. O. MÜLLER-SALAUDT, Tägerwil, danken wir für ihre freundliche Unterstützung mit Literatur und Bildmaterial (Abb. 2 und 3), der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.