Neues über die südafrikanische Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie*

Von Hans J. Rodewald

Forschungsinstitut Neuhausen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft

Zusammenfassung

Das südafrikanische Syntheseverfahren stellt in noch engerem Sinne einen Spezialfall des amerikanischen Verfahrens dar als das nichtstationäre schwedische Verfahren. Obwohl jetzt die für den Ablauf des Umwandlungsprozesses wichtige Rolle der Kohlenstoffübersättigung und die Existenz aktiver Zwischenzustände des Kohlenstoffs erkannt worden sind, fehlt immer noch eine klare Vorstellung über den Umwandlungsmechanismus. Dieser Mangel ist, wie im folgenden gezeigt wird, hauptsächlich der klassischen Ausgangsbasis zuzuschreiben, denn es dürfte äußerst zweifelhaft sein, ob zwei so extrem artfremde Gitter bildende Substanzen wie Graphit und Diamant überhaupt noch unter den klassischen Polymorphiebegriff fallen.

I. Einleitung

Nachdem wir in dieser Zeitschrift über die Diamantsynthesen der General Electric Co. (GE) in den USA[1d] und der Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget (ASEA) in Schweden[1f] berichtet haben, ist inzwischen ein Auslandspatent[2] von Custers (im Original irrtümlich Gusters), Dyer, Senior und Wedepohl zugänglich geworden, in der auf zwei südafrikanische Basispatente[3a,3b] Bezug genommen wird. Es handelt sich dabei um das von Harry Oppenheimer, dem Präsidenten des von seinem Vater gegründeten Naturdiamantenkonzerns, erstmalig am 17. November 1959 in einer Pressekonferenz[4a] erwähnte De Beers-Verfahren der Diamantsynthese, das im Adamant-Laboratorium, Johannesburg, unter seinem Leiter J. F. H. Custers zur Abwehr der amerikanischen Konkurrenz entwickelt und inzwischen in 48 Ländern zum Patent angemeldet worden ist.

Auf dieser Konferenz war von Dr. Custers über die Vorgeschichte des Verfahrens folgendes zu erfahren: Die Arbeit begann mit der Konstruktion einer Hochdruck-Hochtemperatur-Kammer im Jahre 1955. Im September 1958 wurde der erste synthetische De Beers-Diamant erzeugt, dessen Abmessungen 0,4 × 0,25 mm waren; es handelte sich nicht um einen Einkristall, sondern ein Aggregat aus sechs etwa gleich großen Kriställchen. Ein Jahr später (Anmerkung: am 23. Oktober 1959) wurde das endgültige Patent angemeldet, nachdem vorher mehrere Versuche erfolgreich verlaufen waren. Inwieweit Parallelen zwischen De Beers- und GE-Verfahren existieren, war am Konferenztag angeblich noch unbekannt.

Mit der Produktion wurde im September 1959 begonnen. (Anmerkung: Späteren Pressemeldungen zufolge soll die Produktion erst im Frühjahr 1961 angelaufen sein; möglicherweise ist hier zwischen halb- und großtechnischem Produktionsanlauf zu unterscheiden.) Auf einer weiteren Pressekonferenz[4b] sagte Harry Oppenheimer, daß nicht der bessere Schleifeffekt der GE-Diamanten, sondern die verworrene Lage im Kongogebiet, dem jahrzehntelangen Hauptlieferanten, das Bestreben Ghanas, aus dem Naturdiamantenmonopol auszubrechen, die zunehmende Gefährdung der Lagerstätten von Industriediamanten und die Auswirkungen des republikanischen Übergewichts in Südafrika zu diesem Entschluß geführt hätten.

Es ist hier nicht der Ort, um auf die komplizierte Patentsituation[4c] zwischen GE und De Beers einzugehen, bei der die vom US-Verteidigungsministerium über das GE-Verfahren verhängte Geheimhaltungsorder eine Rolle spielt. ASEA und GE haben glaubhaft dargetan, daß ihre Synthesebemühungen erstmalig am 15. Februar 1953 (ASEA) bzw. 16. Dezember 1954 (GE; siehe Hall[5]) zum Erfolg geführt haben, der dann im Februar/März 1955 ohne apparative und stoffliche Einzelheiten, jedoch unter Nennung der p-T-Synthesebedingungen bekanntgegeben wurde. Die detaillierten Beschreibungen erschienen erst im Juni 1960 (ASEA[6]) bzw. im *Nature*-Heft Nr. 4693 vom 10. Oktober 1959 (GE[7]), das jedoch wegen eines Druckerstreiks erst Anfang November 1959 zur Auslieferung kam.

Inwieweit die frühzeitige Bekanntgabe der p-T-Synthesebedingungen und die im März 1958 publizierten Analysenergebnisse von Grenville-Wells und Lonsdale[8] das De Beers-Verfahren inspiriert haben, bleibt Gegenstand von Vermutungen. Tatsache ist, daß in der Pressekonferenz[4a] ausdrücklich auf das GE-Verfahren Bezug genommen, die wissenschaftliche Priorität dieses Unternehmens also anerkannt wurde.

* Beitrag VII zur Polymorphie der im Sinne von W. Hückel artfremde Gitter bildenden Modifikationen. Eingegangen am 13. April 1961.

[1] H. J. Rodewald: a) *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; f) *Chimia 15* (1960) 251.

[2] Franz. Pat. 1243976 vom 4. November 1959 («Perfectionnements apportés à la synthèse de diamants»); Anmelder und zugleich Erfinder siehe Text.

[3] Südafrikanische Patentanmeldungen derselben Anmelder und Erfinder: a) Nr. 3974/58 vom 7. November 1958 («The synthesis of diamonds»), b) Nr. 59/4180 vom 23. Oktober 1959 («The synthesis of diamond»), c) Nr. 3973/58 vom 7. November 1958 («A new die for holding high temperatures and pressures»), d) Nr. 59/4393 vom 5. November 1959 («A new high pressure die»), e) Nr. 59/4458 vom 10. November 1959 («Improvements in plunger dies»).

[4] a) Siehe *Daily Telegraph, The Times* und *Financial Times* vom 18. November 1959, b) siehe *The Times* vom 8. Oktober 1960, c) siehe *Gemmologist 29* (1960) 98, 100.

[5] H. T. Hall, *Proceedings of the Third Conference on Carbon*, University of Buffalo, Pergamon Press 1959, S. 75.

[6] H. Liander und E. Lundblad, *Ark. Kemi 16* (1960) 139.

[7] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong und R. H. Wentorf, *Nature 184* (1959) 1094.

[8] H. J. Grenville-Wells und K. Lonsdale, *Nature 181* (1958) 758; siehe auch K. Lonsdale und H. J. Milledge, *Min. Mag. 32* (1959) 185.

Nr.	Quelle (Metall)	Temperatur [°C]	Druck gemäß Gleichung (3) [Atm.]	Druck gemäß Gleichung (2) [Atm.]	Bemerkung
1	GE (sämtliche Nebengruppenelemente, Cr, Mn, Ta; vorzugsweise Ni)	1200	36 800	48 700	Niedrigste Synthesetemperatur
2	GIARDINI[9] (Ni)	1560	56 500	66 700	
3	De Beers[2] (Ni)	1800	63 000	78 700	Ni–Si-Legierung
4	De Beers[2] (Ni)	1900	65 700	83 700	
5	ASEA (Fe)	2100	71 100	93 700	Siehe Text
6	GE	2500	81 900	113 700	Höchste Synthesetemperatur (insbesondere bei Verwendung von Pt)

II. Die Versuchsanordnungen von De Beers im Licht der von der General Electric Co. gewonnenen Erkenntnisse

Diese Bezugnahme ist nicht nur zeitlich, sondern auch sachlich gerechtfertigt, so daß man von einer Nachentdeckung zu sprechen geneigt sein kann. Schon die beiden in der Patentschrift[2] beschriebenen Versuchsanordnungen zeigen, daß das De Beers-Verfahren unzweifelhaft als ein Spezialfall des metallkatalysierten GE-Verfahrens zu werten ist.

In der ersten Versuchsanordnung wird ein Gemisch von 75 Gew.% Nickelpulver und 25 Gew.% gepulvertem Siliciumcarbid 30 min bei 1800 °C einem Druck von 77 000 Atm. ausgesetzt, wobei sich eine kohlenstoffgesättigte Nickel-Silicium-Legierung bildet. In der zweiten Versuchsanordnung werden ebenso, wie es später von GIARDINI *et al.*[9] detailliert beschrieben wurde, sandwichartig aufeinandergelegte Scheiben aus abwechselnd Nickel und Graphit 10 min bei 1900 °C einem Druck von 85 000 Atm. ausgesetzt (GIARDINI: 3 min, 1560 °C, 85 000 Atm.). In beiden Versuchsanordnungen enthielt die nach Abkühlung und anschließender Druckentlastung der Druckkammer entnommene Masse Diamanten. Über Zusatz und Wirksamkeit von Impfdiamanten werden keine Angaben gemacht.

Die Schmelzkurve des kohlenstoffgesättigten Nickels gehorcht nach unserer Auswertung eines Diagramms von BOVENKERK *et al.*[7] (*l.c.*, Fig. 7) folgender Gleichung

$$T[°K] \approx 0{,}002\, p[\text{Atm.}] + 1600, \qquad (1)$$

d.h. für $p = 85\,000$ Atm. ist $T \approx 1500$ °C. In der zweiten De Beers-Anordnung wie auch bei GIARDINI *et al.*[9] hat also das Reaktionsgut im schmelzflüssigen Zustand vorgelegen. Dasselbe ist bei der ersten De Beers-Anordnung der Fall, da das Silicium als Legierungspartner des Nickels eine Verschiebung von dessen Schmelzkurve nach niedrigeren Temperaturen zur Folge hat. Der schmelzflüssige Zustand ist eine wichtige Grundbedingung für metallkatalysierte polymorphe Umwandlungen[1f], die u.W. zum erstenmal von KREBS *et al.*[10] bei der Herstellung des schwarzen Phosphors erkannt worden ist.

Die Grenzkurve für die Diamantabscheidung aus flüssigen Metallen läßt sich nach demselben Diagramm durch folgende Gleichung darstellen*:

$$p[\text{Atm.}] \approx 50\, T[°K] - 25\,000. \qquad (2)$$

In obenstehender Tabelle enthält die rechte Zahlenspalte die danach berechneten unteren Grenzdrucke bei verschiedenen Synthesetemperaturen; die Genauigkeit beträgt etwa ± 5000 Atm.

Wie man erkennt, harmonieren die Ergebnisse von CUSTERS *et al.* so gut mit denen von BOVENKERK *et al.*, wie man es im Rahmen der Meßgenauigkeit überhaupt erwarten kann. Die zum Vergleich mitaufgeführte Synthesetemperatur des nichtstationären ASEA-Verfahrens liefert einen unbrauchbaren Druckwert, da es sich um die Spitzentemperatur der stoßartig erhitzten Eisenschmelze handelt und die Diamantabscheidung hierbei erst während der Abkühlung einsetzt.

Außer in den *p-T*-Bedingungen stimmt das De Beers-Verfahren auch in den *Ausgangssubstanzen* weitgehend mit dem GE-Verfahren überein. Als Kohlenstoffquellen werden Graphit und Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenwasserstoffe und Carbide genannt; das in der ersten De Beers-Anordnung verwendete Siliciumcarbid wird für so wichtig gehalten, daß es in einem besonderen Unteranspruch erscheint. Als Katalysatormetall wird außer dem Nickel auf Grund theoretischer Überlegungen auch das Kobalt für wirksam gehalten, während das von MOISSAN und ASEA benutzte und in derselben Gruppe und Periode stehende Eisen interessanterweise nicht genannt wird. Von der GE sind bekanntlich neun weitere Metalle als katalytisch wirksam erkannt worden (siehe Tabelle).

* Die entsprechende Gleichung für die metallkatalysierte Synthese des kubischen Bornitrids (B–N-Bindungsenthalpie ≈ 105 kcal) lautet nach unserer Auswertung der Versuchsergebnisse von WENTORF

$$p[\text{Atm.}] \approx 65\, T[°K] - 64\,000. \qquad (2a)$$

[9] A. A. GIARDINI, J. E. TYDINGS und S. B. LEVIN, *Amer. Min. 45* (1960) 217.

[10] H. KREBS, H. WEITZ und K. H. WORMS, *Z. anorg. Chem. 280* (1955) 119.

Am erstaunlichsten ist aber wohl die Tatsache, daß sich die in einer anderen Patentschrift[3d] beschriebene *Druckkammer* von der des Halb-Belts und Belts der GE im Prinzip nur wenig unterscheidet.

III. Die theoretischen Erkenntnisse der De Beers-Forscher

Die theoretischen Erkenntnisse von CUSTERS *et al.* gehen zwar über die bis jetzt publizierten, mehr phänomenologischen Beschreibungen der GE-Forscher hinaus, sie geraten aber so oft in Widerspruch zu der als Basis benutzten klassischen Polymorphielehre, daß sie nur den Charakter eines Provisoriums besitzen. Nach der klassischen Auffassung müssen sich bekanntlich beide Kohlenstoffmodifikationen in ein p-T-Zustandsdiagramm teilen, in dem das Stabilitätsgebiet der Hochdruckmodifikation Diamant durch eine Gleichgewichtskurve scharf gegen das des Graphits abgegrenzt ist. Die am häufigsten diskutierte Gleichung für diese Kurve ist von BERMAN und SIMON[11] unter Benutzung modernster thermodynamischer Daten theoretisch berechnet worden:

$$T > 1200\,°\mathrm{K}: \; p\,[\mathrm{Atm.}] \approx 27\,T\,[°\mathrm{K}] + 7000. \qquad (3)$$

1. Zwischen Diamant und Graphit liegt eine *Energieschwelle*, die bei einer Umwandlung Diamant → Graphit oder Graphit → Diamant durch Temperaturerhöhung überwunden werden muß.

2. Die Umwandlung erfolgt in beiden Richtungen nicht direkt, sondern über einen *angeregten Zwischenzustand des Kohlenstoffs*, der ein beträchtlich größeres spezifisches Volumen als die beiden Kohlenstoffmodifikationen besitzt.

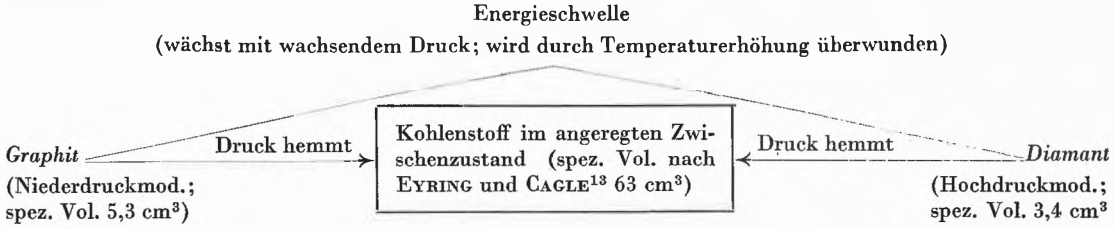
Da nun eine beträchtliche Druckerhöhung zum Eintritt in das Stabilitätsgebiet des Diamanten

$$p > p_{\text{BERMAN und SIMON}}$$

unbedingt erforderlich ist, muß auch die Temperatur entsprechend erhöht werden, um

1. die durch die Druckanwendung vergrößerte Energieschwelle zu überwinden und
2. die durch die Druckanwendung – offenbar infolge des Le Chatelierschen Prinzips – gehemmte Entstehung des angeregten Zwischenzustands zu fördern.

Man kann diesen Gedankengängen besser anhand der Berman-Simon-Geraden und unseres nachstehenden Schemas folgen.



Als logische Folge dieser Auffassung ist beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve in Richtung Graphit → Diamant eine polymorphe Umwandlung im selben Sinne zu erwarten, die jedoch trotz enormer experimenteller Anstrengungen noch nicht beobachtet worden ist. Zur Erklärung dieser Mißerfolge existieren ein statisches Argument, das die Genauigkeit der bis jetzt aufgestellten Gleichgewichtskurven in Zweifel zieht und das wahre Gleichgewicht bei sehr viel höheren Drucken sucht, sowie ein kinetisches Argument. Oft werden auch beide Argumente gekoppelt (siehe z. B. NEUHAUS[12]).

CUSTERS *et al.* knüpfen nun an dem kinetischen Argument an und führen die «unmeßbar kleine» Direktumwandlungsgeschwindigkeit Graphit → Diamant im Stabilitätsgebiet des Diamanten auf zwei Erschwernisse zurück, von denen sie weiter annehmen, daß sie bei wachsendem Druck verschärft in Erscheinung treten:

Diese Konzeption, die unverkennbar an EYRING und CAGLE[13] anknüpft, erklärt nicht nur das Fehlschlagen aller Direktumwandlungsversuche Graphit → Diamant, sondern auch das Vorzeichen des Druckeinflusses bei den Graphitisierungsversuchen von BRIDGMAN[14], die übrigens im Auftrag der GE und zwei weiterer US-Konzerne durchgeführt worden sind und den Auftakt zur Entwicklung der GE-Diamantsynthese bildeten; sie läßt aber den monotropen Charakter des Kohlenstoffsystems unberücksichtigt und widerspricht der klassischen Ausgangsbasis, die nur auf dem Unterschied der thermodynamischen Potentiale beider Kohlenstofformen aufbaut. Auf diesen Unterschied und die Differenz der spezifischen Volumina Graphit–Diamant wird in der Patentschrift[2] überhaupt nicht eingegangen, während er noch von BOVENKERK *et al.*[7] und LIANDER und LUNDBLAD[6] als Haupttriebkraft der GE- und ASEA-Synthese bezeichnet wurde.

[11] R. BERMAN und F. SIMON, *Z. Elektrochem. 59* (1955) 333.
[12] A. NEUHAUS, *Angew. Chem. 66* (1954) 525; *Chem.-Ing.-Techn. 33* (1961) 220.
[13] H. EYRING und F. W. CAGLE, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 480.
[14] P. W. BRIDGMAN, *J. Chem. Physics 15* (1947) 92.

Die Rolle des Katalysatormetalls besteht nach CUSTERS *et al.* darin, daß es einen für die angestrebte Umwandlung Graphit → Diamant geeigneteren Zwischenzustand als den obenerwähnten liefert, nämlich den *Kohlenstoff im gelösten Zustand.* Dieser Gedankengang weicht insofern von EYRING und CAGLE ab, als diese Autoren die Funktion des Katalysators in der Erniedrigung der dem Diamanten vorgelagerten Energieschwelle erblicken und der Monotropie dadurch Rechnung tragen, daß sie diese Schwelle höher bemessen als die vor dem Graphitgitter. Das Katalysatormetall darf ferner im Stabilitätsgebiet des Diamanten mit dem Kohlenstoff keine stabile Verbindung bilden; auch diese Bedingung ist schon von EYRING und CAGLE formuliert worden, obwohl ihnen noch kein geeigneter Katalysator bekannt war.

Der zweite Teilschritt, d. i. die Abscheidung des im Katalysatormetall gelösten Kohlenstoffs in Form von Diamant, muß nach CUSTERS *et al.* durch eine *Übersättigung der Schmelze* oder eines Teils der Schmelze *an Kohlenstoff* erzwungen werden. Diese Erkenntnis, die wir inzwischen unabhängig auf einer umfassenderen Grundlage gewonnen haben[1f], stellt den eigentlichen Inhalt der Patentschrift[2] dar und klärt das wichtigste «stubborn mystery» der Diamantsynthese von BOVENKERK *et al.*[7] auf.

Gemäß bekannten, in der Schmelz- und Lösungszüchtung von Einkristallen angewandten Grundsätzen macht man zur Erzielung einer Übersättigung vom *positiven Temperaturkoeffizienten* der Löslichkeit Gebrauch, indem man a) entweder eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung isotherm abkühlt oder b) in der Lösung ein Temperaturgefälle aufrecht erhält, wobei die überschüssige graphitische Ausgangsphase im Kontakt mit der jeweils heißeren Partie der Lösung stehen muß. Eine dritte Variante c) ist nicht genügend klar beschrieben; sie geht vermutlich vom *negativen Druckkoeffizienten* der Kohlenstofflöslichkeit aus und beruht auf der abwechselnden Anwendung von zwei verschiedenen Drucken bei konstanter Temperatur.

IV. Zur metallkatalysierten Diamantsynthese im Rahmen der Mehrstoffpolymorphie

Wir knüpfen bei dem unter b) erwähnten Züchtungsprinzip an, da es nach unserer Auffassung[1f] allgemeine Bedeutung bei metallkatalysierten polymorphen Umwandlungen in artfremden Systemen besitzt. Zur Präzisierung früher aufgestellter Schemata[1b,1d] für die metallkatalysierte Umwandlung G → D und zur Präzisierung der von CUSTERS *et al.*[2] und BOVENKERK *et al.*[7] geäußerten Ansichten dient die Abb. 1, in der links die Ausgangsphase und rechts die Endphase steht, die Umwandlung also von links nach rechts in Richtung des Temperaturgefälles (Pfeil) verläuft.

Der erste Schritt besteht in der aktivierten *(A)* Adsorption des Kohlenstoffs an der heißesten Partie der Grenzfläche des flüssigen Eutektikums Me–C, wobei das Graphitgitter bereits atomweise abgebaut wird. Von der Grenzfläche wandern die einzelnen C-Atome in das Innere der Schmelze, bis sich der in Abb. 1 durch Punktierung angedeutete, vom Temperaturkoeffizienten der Kohlenstofflöslichkeit und der Form des (in Abb. 1 als linear angenommenen) Temperaturgefälles abhängige Sättigungszustand einstellt. Ob die gelösten Kohlenstoffatome im neutralen oder Ionenzustand[15] vorliegen, ist eine noch ungelöste Frage, die aber hier durchaus irrelevant ist.

Das so erzielte Konzentrationsgefälle der Kohlenstoffatome in der überall gesättigten Schmelze, die nach BOVENKERK *et al.*[8] nur in einer 0,1 mm dicken Schicht um den wachsenden Diamantkristall vorliegt, ist stationär, und es ist zunächst nicht einzusehen, daß es nach CUSTERS *et al.* automatisch eine Übersättigung der kälteren[16] Schmelzpartien zur Folge hat. Die Übersättigung stellt sich vielmehr erst unter dem Einfluß der Diffusion

[15] Siehe z. B. Y. F. BABIKOVA und P. L. GRUZIN, *Met. i Metalloved. 1958*, 314.

[16] Im Beitrag [1f] ist auf S. 257 irrtümlich von einer Übersättigung der heißesten Partie der Schmelze gesprochen worden, was aber dem Sinne der früheren Ausführungen über den Transportmechanismus offensichtlich widerspricht.

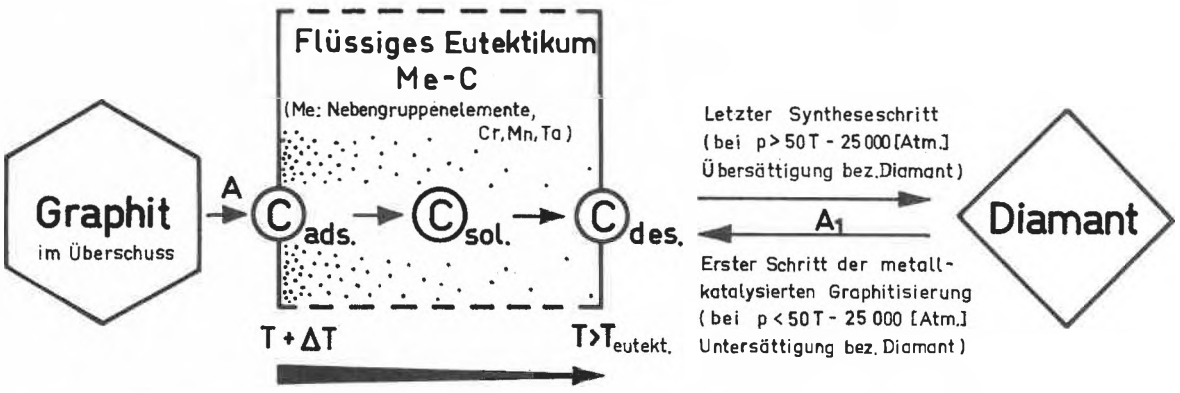


Abb. 1. Reaktionsschema der metallkatalysierten Diamantsynthese

der gelösten Kohlenstoffatome ein, die eine Gleichverteilung anstreben und so dem durch das Temperaturgefälle verursachten Zwangszustand entgegenwirken. Bei der Brownschen Bewegung der gelösten Atome treten m. a. W. von links nach rechts gerichtete Resultanten auf, die eine Verschiebung der in Abb. 1 dargestellten stationären Verteilung im Sinne einer Übersättigung der kälteren und einer Untersättigung der heißeren Schmelzpartien bewirken und den Eintritt zusätzlicher Kohlenstoffatome in letztere erlauben. Inwieweit sich der Diffusion in dickeren Schmelzschichten Konvektionseinflüsse überlagern, bleibt noch abzuklären. Ihr muß jedenfalls bei der Variante b) eine tragende Rolle beigemessen werden, während sie bei den isothermen Varianten a) und c) nur sekundär von Bedeutung ist. Die Varianten b) und c) sind dadurch ausgezeichnet und technisch interessant, daß sie eine Umwandlung weitaus größerer Kohlenstoffmengen zulassen, als dem Lösungsvermögen des betreffenden Schmelzvolumens entspricht.

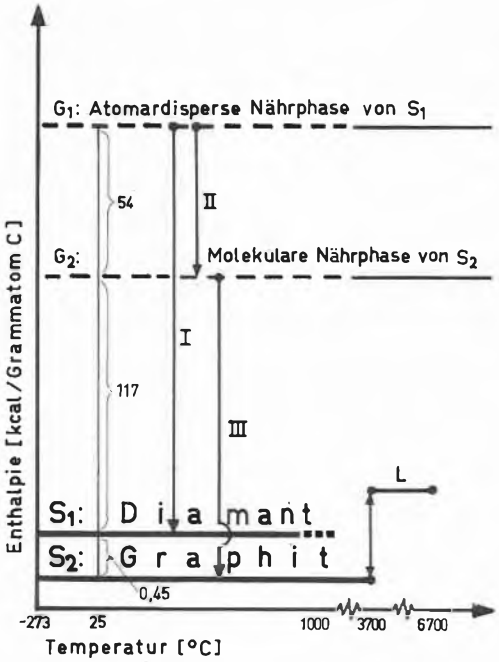


Abb. 2. Provisorisches Enthalpie-Temperatur-Diagramm des Kohlenstoffs. Die drei senkrechten Pfeile (s. Text) sind willkürlich auf der Abszisse verteilt worden

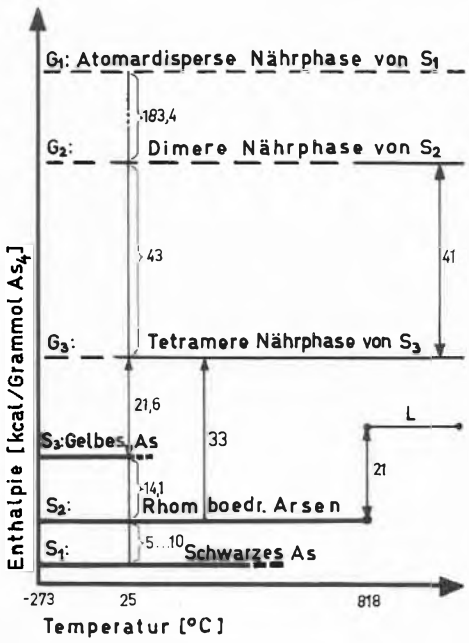


Abb. 3. Provisorisches Enthalpie-Temperatur-Diagramm des Arsens. Die Bezeichnung «schwarzes Arsen» ist hier wie in Tabelle 1[1f] durch «rhombisches Arsen» zu ersetzen

Im Gegensatz zu diesen züchtungstechnischen Fragen der Reaktionsführung ist die wichtigste Frage nach der Bedeutung der empirischen Grenzkurve (2) bis jetzt noch nicht zufriedenstellend beantwortet worden. Das Vorzeichen des Druckkoeffizienten ist zwar dasselbe wie bei der metallkatalysierten Umwandlung farbloser Phosphor → schwarzer Phosphor, bei der KREBS *et al.*[10] festgestellt haben, daß sich der Temperaturbereich für die Bildung des schwarzen Phosphors durch Druckanwendung (350 bis 450 Atm.) nach oben erweitert. Bei dieser Umwandlung ist aber wegen des Auftretens der roten Modifikation das Kennzeichen der Reversibilität nicht festzustellen, das nach unveröffentlichten Versuchen von BOVENKERK, BUNDY, DELAI und STRONG der metallkatalytischen Grenzkurve (2) zukommt: Unterhalb dieser Kurve wird nicht nur kein Diamant gebildet, sondern etwa vorhandener Diamant geht in Lösung bzw. wandelt sich in Graphit um.

Da eine Reversibilität bei der theoretischen Berechnung der klassischen Gleichgewichtskurve Graphit–Diamant vorausgesetzt wurde, lag es für CUSTERS *et al.* nahe, die metallkatalytische Grenzkurve (2) mit der Berman-Simon-Kurve (3) zu identifizieren, zumal sie auch im Vorzeichen des Richtungsfaktors miteinander übereinstimmen. Die beträchtlichen Diskrepanzen zwischen gemessenen und theoretisch berechneten Grenzdrucken (vgl. Tabellenwerte) führten CUSTERS *et al.* auf eine in der Rechnung nicht berücksichtigte, aber in der Praxis erforderliche kritische Mindestübersättigung zurück, die nach ihren Schätzungen etwa 20% betragen soll. Hiermit ist eine Brücke zwischen zwei grundverschiedenen Vorgängen geschlagen worden, die nach CUSTERS *et al.* doch gerade durch die Andersartigkeit ihrer Zwischenzustände voneinander getrennt sein sollen.

Für unsere Deutung der Grenzkurve (2) im Rahmen der schon mehrfach vertretenen Mehrstoffauffassung dient das in Abb. 2 gezeigte provisorische Enthalpie-Temperatur-Diagramm, das in Analogie zu den Diagrammen des Arsens (Abb. 3) und Phosphors[17] aufgestellt wurde. In diesen Diagrammen nehmen die verschiedenen Modifikationen die kristallinen Grund-

[17] Beitrag [1b], S. 58. Die obere Zahlenreihe lautet richtig: 54,5; 49,5; 53,1 (anstatt 53,2; 49,5; 49,4).

zustände S jedes der drei Elemente ein, die in Übereinstimmung mit der Erfahrung, aber im Widerspruch zur klassischen Auffassung vom absoluten Nullpunkt an koexistenzfähig sind. Die Existenzfähigkeit jedes kristallinen Grundzustands reicht jedoch nur bis zu einer spezifischen oberen Grenztemperatur, die normalerweise mit der Schmelztemperatur identisch ist. (Zur Vereinfachung werden die beiden farblosen Phosphormodifikationen als eine Modifikation betrachtet und die Existenz der flüssigen Phasen L außer acht gelassen.)

Ein direkter Übergang von einem kristallinen Grundzustand zum andern ist nicht möglich. Jeder Grundzustand S entsteht nämlich nur aus seiner zugehörigen Nährphase G, die entweder gasförmig mit den in den Diagrammen verzeichneten Enthalpiewerten oder bei tieferen Temperaturen, als sie dem Gaszustand entsprechen, pseudogasförmig mit geringerer Enthalpie vorliegen kann. Die weniger dichten Hauptvalenzmodifikationen S_2, d. s. Graphit, rhomboedrisches Arsen und roter Phosphor, werden z. B. aus ihren entweder gasförmig oder pseudogasförmig vorliegenden Nährphasen G_2, d. s. C_2 (stellvertretend für alle nichtfesten Kohlenstoffphasen mit $n > 1$), As_2, P_2, gebildet.

Dagegen lassen sich die dichtesten Modifikationen S_1, d. s. Diamant, rhombisches Arsen und schwarzer Phosphor, nur aus ihren pseudogasförmig vorliegenden Nährphasen G_1, d. s. C_{atomar}, As_{atomar} und P_{atomar}, erzeugen, da letztere erst bei so hohen Temperaturen im gasförmigen Zustand auftreten, bei denen ihre Dichtmodifikationen S_1 gar nicht mehr existenzfähig sind. Abschreckprozesse zur Überbrückung dieser Kluft sind bisher nicht bekanntgeworden, da sich die ungewöhnlich große Dimerisierungstendenz ($G_1 \rightarrow G_2$) so nicht unterdrücken läßt; die Bildung der weniger dichten Modifikation ($G_2 \rightarrow S_2$) ist die zwangsläufige Folge. Dieser Sachverhalt kommt in Abb. 2 dadurch zum Ausdruck, daß nur der direkte Weg I zum Diamanten führt, während die Teilschritte II und III das Graphitgitter entstehen lassen. Die dimere Kohlenstoffphase ist m. a. W. nicht nur eine ungeeignete Ausgangsphase für die Diamantsynthese, sondern sie stellt auch eine Zwischenstufe dar, die übersprungen werden muß, wenn man von der geeigneten atomaren Kohlenstoffphase ausgehend den Diamantzustand erreichen will.

Die Bevorzugung der dimeren Phasen ist auch der Grund dafür, daß sich die Dichtmodifikationen S_1 im Gegensatz zu den weniger dichten Modifikationen S_2 nicht als solche sublimieren lassen. Diamant, rhombisches Arsen und schwarzer Phosphor bilden bei genügend hoher Erhitzung irreversibel die weniger dichten S_2-Modifikationen, und zwar in den beiden letztgenannten Fällen *via* Verdampfung ($S_1 \rightarrow G_2 \rightarrow S_2$). Allgemeingültige Stabilitätsvergleiche S_1 gegen S_2 lassen sich aber ebensowenig auf dieser Irreversibilität, die auch unter hohen Drucken erhalten bleibt, wie auf den klassischen Kriterien aufbauen, was im folgenden Sonderfall zu beachten ist.

Der Diamant weist weder einen Schmelzpunkt noch einen Dampfdruck auf, obwohl er die thermisch weniger stabile Gitterbindung besitzt. Oberhalb von 1000 bis 1200 °C beginnt er, sich ähnlich wie eine hochmolekulare organische Substanz zu zersetzen, indem er sukzessive Kohlenstoffpartikeln von seinem Gitter abspaltet, die sich dann *irreversibel* in Form des thermisch stabileren Graphits kondensieren[1e]:

Diamant → Abgespaltene Kohlenstoffpartikel → Graphit.

Diese bisher irrtümlich als Gitterumlagerung aufgefaßte Graphitisierung läßt sich im Hinblick auf das Verhalten anderer Nichtmetalle als eine «mißglückte» oder Pseudo-Formierung bezeichnen. Sie wird, wie BRIDGMAN[14] und später BOVENKERK *et al.*[7] gezeigt haben, durch Anwendung hydrostatischer Drucke gehemmt, wobei auch die untere Graphitisierungstemperatur um so mehr steigt, je höher der angewandte Druck ist. Die thermische Stabilität des Diamanten wird also mit wachsendem Druck nach höheren Temperaturen erweitert.

Das ist aus der für Normaldruck geltenden Abb. 2 nicht ersichtlich. Die Aktivierungswärme der Abspaltung ist etwa gleich groß wie die C–C-Bindungsenthalpie des Diamantgitters, was sich direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Graphitisierungsgeschwindigkeit berechnen und indirekt aus der unteren Graphitisierungstemperatur abschätzen läßt. Das Aktivierungsvolumen (≡ spezifisches Volumen des aktiven Zwischenzustands) ergibt sich aus den Messungen BRIDGMANS zu 120 cm^3 (EYRING und CAGLE[13]: 63 cm^3), während es BOVENKERK *et al.*[7] aus eigenen Meßergebnissen zu 160 cm^3 abgeschätzt haben. Die abgespaltenen Kohlenstoffpartikeln sind aus bindungstheoretischen Gründen als atomardispers anzusehen; ihre Enthalpie ist aber beträchtlich kleiner als die der in Abb. 2 dargestellten Grenzform des gasförmigen atomaren Kohlenstoffs.

Trotz äußerer Ähnlichkeit mit dieser katalysatorfreien Graphitisierung verläuft das Inlösunggehen vorhandener Diamantkristalle im flüssigen Katalysator-Eutektikum unterhalb der Grenzkurve (2) grundsätzlich anders und steht eher zu dem kostspieligen historischen Aufkohlungsversuch von GUYTON DE MORVEAU in Parallele. Die atomweise Auflösung des Diamantgitters erfolgt hier nicht mehr rein thermisch, sondern über die aktivierte (A_1) Adsorption an der flüssigen Grenzfläche, die adsorbierten Atome wandern in das Schmelzinnere, wo sie unbegrenzt existenzfähig sind, der Prozeß verläuft mit größerer, vermutlich vom verwendeten Katalysatormetall und eventuell vorhandenen Drittstoffen abhängiger Geschwindigkeit und ist vor allem *reversibel*. Er stellt die Umkehrung des letzten Syntheseschritts (Abb. 1, rechts) dar, an den sich bei Umkehrung des Temperatur- und Sättigungsgefälles innerhalb der Schmelze alle anderen Syntheseschritte in umgekehrter Richtung (in Abb. 1 von rechts nach links) anschließen können. Der letzte Schritt dieser metallkatalysierten Graphitisierung verläuft über das C_2-Molekül als Zwischenstufe, was aber in Abb. 1 aus Übersichtsgründen nicht verzeichnet ist.

Die empirische Grenzkurve (2) gibt nun für verschiedene Temperaturen die Drucke an, bei denen die Auflösungsgeschwindigkeit des Diamanten in der betreffenden Schmelze ebenso groß ist wie die Geschwindigkeit des letzten Syntheseschritts in der schematischen Abb. 1. An der rechten Grenzfläche herrscht in diesem Zustand tatsächlich ein Gleichgewicht, aber entgegen der allgemein vertretenen Auffassung nicht das hypothetische thermodynamische Gleichgewicht

$$\text{Graphit} \longleftrightarrow \text{Diamant},$$

sondern ein Sättigungsgleichgewicht

$$\text{Atomardispers gelöster Kohlenstoff} \longleftrightarrow \text{Diamant}$$

mit dem flüssigen Katalysator-Eutektikum als Lösungsmittel.

Die Grenzkurve vom Typus der von BOVENKERK *et al.*[7] graphisch dargestellten Kurve trennt nicht das im klassischen Sinne stabile Existenzfeld des Graphits von dem des Diamanten, sondern das *der in bezug auf Diamant untersättigten gegen das der in bezug auf Diamant übersättigten Lösung des atomardispersen Kohlenstoffes in dem betreffenden flüssigen Lösungsmittel.* Vom kinetischen Standpunkt ist zwar für die Diamantabscheidung – außer einer dem Betrage nach offensichtlich sehr kleinen Aktivierungsenergie der Keimbildung – das Vorhandensein eines Ostwald-Miers-Bereichs vorauszusetzen, der aber so schmal sein dürfte, daß er wegen der meßtechnisch bedingten Unschärfe der Grenzkurve zurzeit noch nicht experimentell bestimmbar ist. Dessenungeachtet ist die Ableitung eines kritischen Mindestübersättigungsgrads aus der hypothetischen Gleichgewichtskurve vom Typus der Berman-Simon-Kurve (3) nach den obigen Ausführungen jetzt schon als sinnlos zu erkennen.

Die Funktion des Katalysatormetalls besteht darin, daß es

a) an seiner Grenzfläche den atomweisen Abbau des Graphit- bzw. Diamantgitters mittels aktivierter (A bzw. A_1) Adsorption durchführt und
b) die zwischen einzelnen Kohlenstoffatomen normalerweise auftretenden, starken Anziehungskräfte soweit schwächt, daß sie bei viel niedrigeren Temperaturen, als sie der Gaszustand erfordert, unbegrenzt existenzfähig sind.

Für ein bestimmtes Lösungsmittel, das aus einem oder mehreren Katalysatormetallen und Drittstoffen, wie z. B. Silicium, bestehen kann, findet man die mildesten Synthesebedingungen im Schnittpunkt der Kurven vom Typus der Gleichungen (1) und (2). Für Nickel liefern diese Gleichungen

$$p \approx 61000 \text{ Atm. und } T \approx 1450 \text{ °C},$$

wobei aber zu bemerken ist, daß sich im Schnittpunkt die Unsicherheiten der beiderseitigen Messungen und Auswertungen überlagern und daß die Kurve (2) unterhalb von 1600 °C nicht mehr streng linear verläuft. Nach den obigen Ausführungen hat eine Extrapolation der Grenzkurve (2) über diesen Schnittpunkt hinaus nach tieferen Temperaturen bzw. Drucken nur dann einen Sinn, wenn man damit die Unterkühlungsfähigkeit des betreffenden kohlenstoffgesättigten Lösungsmittels zum Ausdruck bringen will. Eine in diesem Sinne metastabile Synthese des Diamanten muß aber – unabhängig von den zahlreichen klassischen Spekulationen über seine metastabile Bildungsmöglichkeit[12] – als aussichtslos erscheinen.

Die genaue Ermittlung dieser Schnittpunkte und der zugrunde liegenden Kurven ist nicht nur von theoretischem Interesse: Milde Synthesebedingungen erfordern zwar längere Wachstumszeiten, sie erhöhen aber die Lebensdauer der Druckkammerteile einschließlich der Dichtungen usw. und erlauben eine optimale Kontrolle des Reaktionsablaufs; die gleichzeitige Reduzierung von Wachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit begünstigt das regelmäßige Kristallwachstum und hat stets eine qualitative, oft auch eine quantitative Ausbeuteverbesserung je Druckversuch zur Folge.

V. Schlußbemerkung

Die Diamantsynthese hat in den vergangenen Jahren nicht nur einen neuen Produktionszweig geschaffen und der Industrie ein überlegenes Schleifmittel geliefert, sondern auch der Wissenschaft starke Impulse gegeben, die für die Hochdruckforschung und die experimentelle Chemie und Mineralogie von unschätzbarem Wert sind. Sie dürfte auch in Zukunft den Anstoß geben, um die zahlreichen Erklärungslücken und Widersprüche bei der Anwendung der klassischen Polymorphielehre auf die im Sinne von W. HÜCKEL artfremde Gitter bildende Systeme zu beseitigen.

Das wachsende experimentelle Material läßt es immer deutlicher werden, daß der Diamant entgegen der allgemein vertretenen Auffassung nicht die instabile bzw. metastabile Hochdruckmodifikation ist, der sich mit dem Graphit in ein Zustandsdiagramm teilen muß und mit ihm ein thermodynamisches Gleichgewicht bildet. Er stellt vielmehr eine besondere Form der Materie Kohlenstoff dar, die sich vom kinetischen Standpunkt hauptsächlich in der thermischen Stabilität der Gitterbindung und der Atomzahl ihrer Nährphase vom Graphit unterscheidet.

Herrn Dr. K. RAST, Lübeck, danken wir für förderliche Diskussionen, der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft für die Genehmigung zur Veröffentlichung.