

Über die Synthese des Diamanten

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS, Bonn*)

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität

Clemens Schäfer zum 75. Geburtstag am 24. März 1953

Die wichtigsten Syntheserversuche und Patentansprüche wurden nach Reaktionstypen gruppiert und ihre Grundgedanken und Ergebnisse diskutiert. Hiernach ist es zum wenigsten sehr zweifelhaft, ob bei den bis 1953 bekannt gewordenen Synthesen auch nur das kleinste Diamantsplitterchen erzeugt wurde. Sodann werden die Bedingungen und Ansichten der natürlichen Diamantentstehung diskutiert und der bisherigen, sehr hypothetischen Vorstellung der Diamantentstehung im quasi-unerforschlichen Sima d. h. in ~ 100 km Erdtiefe, eine neue, greifbarere These der natürlichen Diamantbildung in Lokalherden im subvulkanischen Bereich (d. i. in ~ 25 km Erdtiefe) gegenüber gestellt. — Die theoretischen Grundlagen der Diamantsynthese werden behandelt und es wird gezeigt, daß die Synthese neben sehr harten, aber doch bereits weitgehend übersehbaren und experimentell nicht unerfüllbaren thermodynamischen Bedingungen auch ganz ungewöhnliche kinetische Schwierigkeiten birgt. Diese letzteren bilden z. Zt. die größte Unbekannte für die stabile Diamantbildung. Sie nehmen uns zugleich weitgehend die Hoffnung auf metastabile Erzeugung.

Einführung

Seit Lavoisier gezeigt hat, daß Diamant reiner Kohlenstoff ist, daß er also stofflich mit dem in der Natur so häufigen und experimentell so leicht erzeugbaren Graphit identisch ist, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, auch den Diamanten, diesen König im Reich der Kristalle, künstlich darzustellen. Vor allem als Henri Moissan 1894¹⁾ seine berühmt gewordenen Diamantexperimente bekannt machte, begann eine Flut von Syntheserversuchen, die gerade im letzten Jahrzehnt wiederum einen Hochstand verzeichnen kann. An diesem Wettlauf beteiligten sich anerkannte Wissenschaftler und Außenseiter aller Nationen, Männer, die die Erkenntnisgrundlagen und Experimentalmöglichkeiten ihrer Zeit übersahen und moderne Alchimisten in bunter Folge. Zahlreiche Syntheseansprüche wurden erhoben, in vielen Fällen Patente genommen, aber niemals wurde ein einwandfreies Syntheseprodukt auch einwandfrei als Diamant identifiziert! Unsicher und widerspruchsvoll erscheint vielfach die Haltung der Fachwelt zu diesen Syntheseansprüchen, bedingt teils durch die verschiedene Beurteilung der theoretischen Grundlagen der Diamantsynthese, teils durch die Schwierigkeit der Urteilsbildung infolge des Bestrebens der „Erfinder“ nach Geheimhaltung bzw. Verschleierung der Synthese-Unterlagen. Bedenken wir ferner, daß dem Diamanten neben seiner großen wirtschaftlichen Bedeutung mehr als jedem anderen Edelstein noch der Reiz des Irrationalen zukommt, ein Reiz, der keineswegs nur auf die Laienwelt beschränkt ist, so verstehen wir leicht, daß gerade die Diamantsynthese von je eine besondere Anziehung auf Fach- und Laienwelt ausübte. Ihre Geschichte zeigt aber auch, daß sie große Versuchungen birgt und daß es bei ihr in besonderem Maße notwendig ist, Wunsch und Wirklichkeit, Dichtung und Wahrheit zu scheiden.

I. Die wichtigsten Syntheserversuche

a) Metallschmelzen als Lösungsmittel für Kohlenstoff

Angeregt vom Diamantfund²⁾ im Eisenmeteoriten vom Cañon Diablo³⁾ hat H. Moissan Fe im elektrischen Ofen geschmolzen, bei sehr hoher Temperatur (> 3000 °C) mit

*) Vorgetragen anlässlich der 100-Jahrfeier des Naturhistor. Vereins der Rheinlande und Westfalens, Bonn, November 1953.

1) a) H. Moissan, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 118, 320 [1894]; b) ebenda 123, 206, 210 [1896]; c) ebenda 117, 288 [1893]; d) C. Friedel, ebenda 116, 224 [1893].

2) In der als „Carbonado“ bezeichneten, koksartigen Ausbildung, zusammen mit Graphit in Troilit-Einschlüssen (FeS), also nicht im eigentlichen Eisen. Der Befund ist in neuester Zeit überprüft und bestätigt worden (C. J. Ksanda, Amer. Mineralogist 24, 677–680 [1939]). Der Diamantfund dürfte also unbezweifelbar sein.

Zuckerkohle gesättigt und die Schmelze als Ganzes in Luft bzw. in Wasser bzw. in Hg bzw. in flüssigem Blei bzw. in einem Eisen- oder Kupferblock rasch abgekühlt. Nach geeigneter Aufarbeitung des Metallregulus⁴⁾ wurden, besonders bei Abkühlung der Schmelze in flüssigem Blei bzw. im Eisen- und Kupferblock⁴⁾ winzige, einige mg schwere, z. T. wasserklare, optisch isotrope, oktaederförmige Kriställchen isoliert, die in Methylenjodid ($s \sim 3,3$) unter-sanken⁵⁾ und Stahl und Korund ritzten. Die Verbrennung von zwei, in verschiedenen Versuchen hergestellten, Proben dieser Kriställchen im Sauerstoff-Strom bei ~ 900 °C ergab sehr nahe 100% C! Es wurde kein nennenswerter Rückstand festgestellt. Da die angegebenen Eigenschaften nur und bestens mit Diamant vereinbar waren, hat Moissan diese Kriställchen als Diamanten angesprochen und die Fachwelt seiner Zeit stimmte ihm darin allgemein zu⁶⁾. In der Tat ist auch heute außer Diamant keine Kristallart bekannt, die mit den oben angegebenen Eigenschaften voll verträglich wäre. Hat Moissan also Diamanten erzeugt? Diese Frage läßt sich z. Zt. nicht eindeutig beantworten, weil Moissans Kriterien hierfür nicht ausreichen, seine Zeit methodisch auch garnicht in der Lage war, so geringe Mengen sicher zu diagnostizieren und da Kristallproben für eine nachträgliche Untersuchung mit modernen Methoden (Brechungswert; Röntgendiagramm) nicht aufbewahrt worden sind. Was besagen also die Moissanschen Ergebnisse in heutiger Sicht?

Bei der Bedeutung des Objektes überrascht zunächst, daß Moissan, wie auch spätere Bearbeiter, sich mit einer so rohen Angabe des spez. Gewichts (schwerer als Methylenjodid) und der Härte (härter als Korund, aber keine Prüfung z. B. gegenüber Karborund) begnügen. Seine Syntheseprodukte waren auch keineswegs einheitlich. Außer völlig durchsichtigen Diamanten (*diamants transparents*) erhielt er solche mit schwarzen Einschlüssen (*diamants à*

3) Auflösung des metallischen Fe in heißer HCl und anschließende wiederholte Behandlung des unlöslichen Restes mit rauchender HNO_3 (+ etwas KClO_4), ferner mit konz. HF und konz. H_2SO_4 zwecks Autoxydation des Graphit- und Rußkohlenstoffs und Lösung bzw. Zerstörung aller Silicate. Diamant, aber auch SiC, Korund und Spinell werden bei dieser Behandlung nicht bzw. wenig angegriffen.

4) Die Ursache für die unterschiedliche Güte der Syntheseprodukte bei Abkühlung in Luft, Wasser, flüssigem Metall bzw. im Metallblock sieht Moissan in der verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeit. Sie ist bei Luftkühlung infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft, bei Wasserkühlung infolge des Leidenfrostschen Phänomens, offensichtlich zu gering.

5) ρ -Diamant $\sim 3,52$; $n \sim 2,4$; ρ -Korund $\leq 3,9$; $n \sim 1,76$; ρ -SiC (hex) $\sim 3,2$; $n \sim 2,7$; ρ -SiC (kub) $\sim 3,2$; $n \sim 2,7$; ρ -Edelspinell $\sim 3,6$; $n \sim 1,73$; ρ - γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 3,5$; $n \sim 1,73$.

6) a) M. Bauer: Edelsteinkunde S. 301 [1909], (2. Aufl.); b) C. Dölter: Handb. d. Mineralchem. Bd. 1, S. 43.

crapauds) und völlig schwarze Kriställchen (*diamants noirs*), die gleichfalls für Diamanten erklärt wurden. Schließlich waren die verbrannten Kristallmengen und die gebildeten CO_2 -Mengen für die damalige Meßgenauigkeit recht gering⁷⁾. Dennoch dürfte der dadurch bedingte Fehler bei der Verbrennungsroutine eines *Moissan* 10% nicht überschritten haben, so daß diese Verbrennungsbefunde — übrigens fast die einzigen quantitativen C-Bestimmungen in der langen Reihe der Syntheseansprüche — nur den Schluß zulassen, daß entweder wirklich Diamanten vorgelegen haben oder daß eine noch unbekannte, reine oder fast reine C-Phase existieren muß. So läßt die Literatur z. B. vermuten, daß bei hoher Temperatur eine C-reichere Si-C-Phase als SiC existiert^{8a, 9)}, deren C-Überschuß infolge der extrem schnellen Abkühlung, die für all diese Versuche kennzeichnend ist, instabil im Phasenverband verbleibt. Als naheliegende weitere Möglichkeit ergäbe sich die mit den Synthesebedingungen und vielen Eigenschaften gut verträgliche, mit dem Analysenbefund aber unvereinbare Annahme, daß *Moissan* das damals noch unbekannte kubische β -SiC in Händen hatte¹⁰⁾.

Widerspruchsvoll und unklar, wie die Syntheseergebnisse, war auch das Syntheseprinzip. Wesentlich sollte der durch schnelle Abkühlung des geschmolzenen Fe entstehende hohe Kontraktionsdruck sein. Nach *O. Ruff*¹¹⁾ u. a. erzeugt abkühlendes, mit C gesättigtes Fe aber überhaupt keinen nennenswerten Kontraktionsdruck, so daß *Moissan* sich in seinen späteren Arbeiten auf die schnelle Abkühlung, also auf instabile Diamantbildung zurückzog (vgl. unten).

Der *Moissan*-Versuch ist mehrfach wiederholt worden. So hat *O. Ruff*¹¹⁾ im Rahmen von umfangreichen Nacharbeiten und Nachprüfungen fast aller bis dahin bekannt gewordenen ernsthaften Diamantsynthesen in den Jahren 1914–17 auch die *Moissan*-Synthese wiederholt. Er kam zu dem Ergebnis, daß letztere die einzige der von ihm nachgeprüften Synthesen sei, mit der er Kriställchen erhalten habe, die er als Diamant anspreche, wenngleich sie zu klein waren, um sicher als solche identifiziert werden zu können. Er hat diese optimistische Einstellung zur *Moissan*-Synthese, vermutlich unter dem Eindruck neuerer röntgenographischer Überprüfungen, späterhin jedoch widerrufen¹²⁾. Weitere Nachprüfungen unternahm, im Rahmen jahrzehntelanger Versuche zur Diamantsynthese, *W. Crookes*¹³⁾ und *Ch. A. Parsons*¹⁴⁾. Beide waren erfolglos. Besonderes Interesse dürfte noch eine neuere Nachprüfung des *Moissan*-Versuches durch *M. K. Hoffmann*, einen ehemaligen Mitarbeiter *Moissans*, beanspruchen¹⁵⁾. *Hoffmann* hat nach dem ihm genauestens bekannten Synthese- und Aufbereitungsverfahren³⁾ ebenfalls winzige, durchsichtige, optisch isotrope Kriställchen erhalten, aber ihre Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode zu etwas kleiner als 1,74 gefunden! Diese Kriställchen waren also sicher keine Diamanten, auch kein SiC. Leider ist ihre volle Identifizierung unterblieben, so daß wir über ihre Natur nur Vermutungen haben können (edler Spinell? $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$?). Kriställchen mit derart niedriger Lichtbre-

chung sind mit den Beschreibungen *Moissans*, der mit der Mikroskopie hochlichtbrechender Kriställchen offensichtlich bestens vertraut war, aber schlecht vereinbar. Es erscheint daher sehr zweifelhaft, ob *M. K. Hoffmann* die *Moissanschen* Syntheseprodukte reproduziert hat.

Über eine erfolgreiche Wiederholung der *Moissan*-Synthese berichtete neuerdings *J. W. Hershey*. Die Syntheseprodukte erwiesen sich jedoch als Glas^{16a)}. — In jüngster Zeit ist das *Moissan*-Verfahren, trotz seines völlig problematischen Charakters, in nur unwesentlicher Abwandlung als Patent erteilt worden^{16b)}.

Nach *Moissans* Syntheseversuchen und ihrem großen Widerhall in der zeitgenössischen Fachwelt kann es nicht überraschen, daß man die Bildungsbedingungen für Diamanten bald auch im technischen Eisenguß und bei der Stahlherstellung erfüllt sah und demgemäß technische Eisen und Stähle auf Diamanten untersuchte. So hat *L. Frank*^{8a)}, angeregt durch *A. Rossel*^{17b)}, etwa 50 verschiedene, z. T. selbst erschmolzene, Stahlsorten der radikalen *Moissanschen* Aufbereitung unterworfen und in fast allen Aufbereitungsrückständen winzige, kristallisierte, durchsichtige, optisch isotrope, oktaederförmige harte Kriställchen vom spez. Gewicht $\approx 3,2$ gefunden, die fast ohne Rückstand im Sauerstoff-Strom verbrannten (nur qualit. Versuch). Das sind wiederum Eigenschaften, die außer mit Diamant mit keiner bekannten Kristallart vereinbar sind, so daß auch diese Autoren den Schluß ziehen, daß es sich nur um Diamant handeln könne. Auch *Franck* und *Rossel* waren sehr geübte Mikroskopiker. Simple Verwechslungen mit den damals bereits bekannt gewesenen Kristallarten Spinell, Korund, α -SiC (doppelbrechende Modifikation) usw., wie öfter vermutet^{17, 18)}, kommen daher kaum in Frage. Möglich bleibt, wie bei *Moissan*, wiederum eine Verwechslung mit dem kubischen β -SiC, zumal keine quantitative Verbrennung ausgeführt wurde. An SiC erinnern auch sehr die Abbildungen der größeren „Diamant“-Bruchstücke dieser Autoren.

Dem *Moissanschen* ähnliche Verfahren benutzten *H. Hoyer*¹⁹⁾, *A. Ludwig*²⁰⁾ und andere^{21d)}, indem sie Gemenge von Eisenoxyd, Zuckerkohle und Al- bzw. Mg-Pulver mit einer Zündkirsche bzw. nach dem Thermitverfahren zur Reaktion und damit zur Schmelze brachten. Anschließend folgte wiederum schnelle Abkühlung der Schmelze und Aufschluß nach *Moissan*. Auf diesem Wege will *Hoyer* winzige, farblose Kriställchen erhalten haben, die härter als Korund waren, in Methylenjodid unter-sanken, im Sauerstoff-Strom zur berechneten (?) Menge CO_2 verbrannten, bei der Verbrennung aber gleichwohl einen Rückstand aus SiO_2 , MgO und Eisenoxyd hinterließen (!) und doppelbrechend waren. *Hoyer* erklärte diese Produkte für Diamanten. Seine Angaben sind jedoch in sich schon grob widerspruchsvoll. Sehr wahrscheinlich hat er α -SiC gehabt. *A. Ludwig* hat mit obigem Verfahren keine Diamanten erhalten.

Im Gegensatz zu *Moissan* und *Franck* läßt die *Hoyer*mannsche Arbeit sehr die nötige Sorgfalt und Kritik bei der Identifizierung der Syntheseprodukte vermissen, ein Brauch, der in der Geschichte der Diamantsynthese mehr die Regel als die Ausnahme ist und die Ergebnisse zahlreicher Synthesen gänzlich undiskutabel macht. Zusammenstellungen solcher dilettantischer Synthesversuche finden sich in vielen Handbüchern und Zusammenfassungen²¹⁾. Sie können hier übergangen werden.

Abschließend sei zu dieser Synthesegruppe festgestellt, daß *Moissans* Angaben, besonders die sehr präzise quantitative C-Angabe, nur schwer anders denn als Diamant zu

⁷⁾ 13 mg bzw. 5,7 mg Kriställchen lieferten 49,6 bzw. 20,5 mg CO_2 . Eine 3. Verbrennung besagt nichts, weil sie mit „*diamants noirs*“ ausgeführt worden war, deren Diagnostizierung völlig unsicher ist.

^{8a)} *L. Frank*, Stahl u. Eisen 16, 585 [1896]; 17, 449, 485 [1897]; *b)* *A. Rossel*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 123, 113 [1896].

⁹⁾ *O. Ruff*, Z. Elektrochem. 24, 160 [1918].

¹⁰⁾ *B. Reuter* u. *H. Knoll*, Naturwiss. 34, 372 [1947].

¹¹⁾ *O. Ruff*, Z. allgem. anorgan. Chem. 99, 73 [1917].

¹²⁾ *P. L. Günther*, P. Geselle u. W. Reber, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 250, 357 [1943].

¹³⁾ *W. Crookes*, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 76, 485 [1905].

¹⁴⁾ *Ch. A. Parsons*, Phil. Trans. (A) 220, 67 [1919]; Proc. Roy. Soc. [London] 79, 532 [1907], Engng. 105, 485 [1918].

¹⁵⁾ a) *M. K. Hoffmann*, Zbl. Mineralog., Geol. Paläontol. (A) 1937, 214; b) Fortschr. Mineralog., Kristallogr. Petrogr. 18, 17 [1934].

^{16a)} *J. W. Hershey*, Trans. Kansas Acad. Sci. 32, 52 [1929]; 40, 109 [1937]; 43, 213 [1940]; b) *J. J. Marec* u. *F. B. Salt*, Brit. P. 681 128 v. 5. Dez. 1950.

¹⁷⁾ *O. Johannsen*, Stahl u. Eisen 29, 348 [1909].

¹⁸⁾ *B. Neumann*, ebenda 29, 906 [1909]; Z. Elektrochem. 15, 817 [1909].

¹⁹⁾ *H. Hoyer*, Chemiker-Z. 26, I, 481 [1902].

²⁰⁾ *A. Ludwig*, ebenda 26, 677 [1902].

²¹⁾ a) *O. Hintze*: Handb. Mineralogie Bd. I; b) *Döller*: Handb. Mineralchem. Bd. I, S. 42ff.; c) *H. Michel*: Die künstl. Edelsteine, Leipzig 1926; d) *F. Kraus*: Synthet. Edelsteine, Berlin 1929; e) *Bauer-Schloßmacher*: Edelsteinkunde, Leipzig 1932, 3. Aufl. S. 465.

deuten sind, während *Francks* und *Rossels* Angaben auch das kubische β -SiC noch zwanglos zulassen. Alle anderen Autoren, einschließlich *Ruff*, identifizieren so wenig ausreichend, daß noch viele weitere, harte, kubische bzw. pseudokubische, nichtmetallische Kristallarten (z. B. Spinell, γ - Al_2O_3 , Perowskit, nichtmetallische kubische Boride, evtl. in Mischung mit Oxyden²²⁾) möglich erscheinen. Für eine solche Deutung des *Ruffschen* Syntheseproduktes spricht z. B. die von *M. K. Hoffmann* an einer nachgearbeiteten *Ruff*-Synthese ausgeführte Bestimmung der Lichtbrechung, die erstaunlicherweise n_D etwas kleiner 1,74 ergab (Spinell?, γ - Al_2O_3 ?). Aber *Hoffmann* hat auch für die Kriställchen der von ihm nachgearbeiteten *Moissan*-Synthese eine Lichtbrechung wenig kleiner 1,74 gefunden, ein Wert, der mit den Beschreibungen und Abbildungen von *Moissan* und *Frank* und mit deren Geübtheit in der Beurteilung mikroskopischer Objekte nur schwer vereinbar ist! Es scheinen also mehrere Hartphasen im Spiele zu sein, was bei der stofflichen Verschiedenheit und Undefiniertheit der von den verschiedenen Bearbeitern benutzten Eisensorten auch nicht überraschen kann.

Wenn *Moissans* Syntheseanspruch aus seinen Angaben heraus somit auch heute noch nicht widerlegbar ist, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß dieser Anspruch, wie schon *B. Neumann*¹⁸⁾, *H. Fleissner*²³⁾ u. a. betonen, mit seinen Synthesebedingungen nur schwer vereinbar ist. Ihnen fehlt die wichtige Druckkomponente des kosmischen Vorbilds, so daß nach den Ergebnissen von *Vogel* und *Tammann*²⁴⁾, dgl. *Lebeau* und *Picon*²⁵⁾, nicht Diamantbildung, sondern schnelle Graphitisierung etwa vorhandener Diamanten zu erwarten wäre. Es verbleibt nur die Hoffnung auf metastabile Diamantbildung gemäß der *Ostwaldschen* Stufenregel und ihre Bewahrung vor Graphitisierung durch schnellste Abkühlung. Dies war nach Fallenlassen seiner Kontraktions-These auch *Moissans* Leitgedanke und er glaubte ihn bestätigt, als seine „Diamanten“ sich mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit aus „*diamants noirs*“ über „*diamants à crapaux*“ zu „*diamants transparents*“ wandelten. Wir werden jedoch später sehen, daß metastabile Diamantbildung wenig wahrscheinlich ist (s. Kap. III).

b) Silicat-Schmelzen als Lösungsmittel für Kohlenstoff

Eine zweite wichtige Gruppe von Synthesen geht auf die irdische Entstehung des Diamanten zurück. Ausgehend von der Beobachtung, daß Diamant sich auf ursprünglicher Lagerstätte in einem ultrabasischen, vulkanischen Silicatgestein, dem Kimberlit, findet, haben *Friedländer*²⁶⁾ und *v. Hasslinger*²⁷⁾, *E. Baur* und Mitarb.²⁸⁾ und andere^{21b)} elementaren Kohlenstoff in synthetischen Kimberlit-ähnlichen Schmelzflüssen gelöst und diese unter verschiedenen Bedingungen erstarren lassen. *Friedländer* übernahm hierbei den *Moissanschen* Gedanken der schnellen Abkühlung, *v. Hasslinger* und *Wolf*²⁷⁾ ließen unter Zusatz verschiedener Mineralisatoren (Na, Ca, Ti) erstarren und *Baur* und Mitarb. arbeiteten sowohl mit wechselnden Temperaturen der Schmelzen (1500 °C bis 3000 °C), wechselnden Erstarrungsgeschwindigkeiten und wechselnden Zusätzen. Letztere Autoren haben keine Diamanten erhal-

ten. *Friedländer* fand in der Erstarrungsmasse oktaedrische, hochlichtbrechende Kristalle bis $\sim 0,01$ mm Größe, die Korund ritzten, in Methylenjodid ($s \sim 3,3$) untersanken und im Sauerstoff-Strom verbrannten. *v. Hasslinger* und *Wolf* fanden nach Aufarbeitung der erkalteten Schmelze mit Ammonfluorid und Schwefelsäure im Rückstand bis 0,05 mm große Oktaeder, die Rubin ritzten, deren Brechwert größer als der des Spinells war (Edelspinell hat $n = 1,72$) und die im Sauerstoff-Gebläse verbrannten. *Friedländer* wie *v. Hasslinger* erklärten ihre Kriställchen für Diamanten. Es ist aber ganz offensichtlich, daß die angegebenen Kennzeichen und das schonende Aufschlußverfahren noch mancherlei andere Kristallarten zulassen (z. B. β -SiC; γ - Al_2O_3 ; Boride usw.²²⁾). Eine nachträgliche, durch *M. K. Hoffmann* an einem Originalpräparat vorgenommene Lichtbrechungsbestimmung ergab $n < 2,2^{15a)}$. Auch diese Kriställchen waren also sicher keine Diamanten.

Eine Nacharbeitung dieser Verfahren unter vielfacher Variierung der Zusammensetzung der Versuchsmasse unternahm *F. Kraus*^{21d)}. Er fand des öfteren Korund, aber keinen Diamant.

Bei der Ähnlichkeit der Verfahren dieser Gruppe mit dem technischen Hochofenprozeß kann es wiederum nicht überraschen, daß man bald auch in Hochofenprodukten Diamanten vermutete und fand^{9, 23)}. Als Beweis für die Diamantnatur ihrer Kriställchen geben *Rossel* und *Franck* wiederum Isotropie, Oktaedergestalt, Verbrennbarkeit im Sauerstoff-Strom und Härte $>$ Korund an, während *Fleissner* von schwarzen Oktaederchen spricht, hinter denen sich naturgemäß auch halbmimetallische, kubische Hartphasen verbergen können²³⁾. Gegen diese „Diamantfunde“ wurden jedoch nachdrückliche Stimmen laut. So fand *Johannsen*¹⁷⁾ in Hochofensauen in analysierbarer Menge Kristalle, die den *Franckschen* in jeder Beziehung gleich gewesen sein sollen, deren Analyse aber einwandfrei Al_2O_3 ergab! Und *B. Neumann*¹⁸⁾ kommt auf Grund einer eingehenden Diskussion der möglich erscheinenden und bis dahin auch wirklich gefundenen Hartphasen in Hochofenprodukten zu dem Ergebnis, daß zwar Karborund und Korund zu erwarten seien, keinesfalls aber Diamant. Letztere Deutung mag für die weniger sorgfältig identifizierten Kristallpräparate von *Friedländer* und *v. Hasslinger* zutreffen, sie ist aber unvereinbar mit der *Franckschen* Feststellung der Isotropie und der Oktaedergestalt seiner Kriställchen, Feststellungen, die angesichts der sehr sorgfältigen und fachmännischen mikroskopischen Identifizierungsmethoden dieses Autors nicht einfach beiseite geschoben werden können. Diskutabel wäre, wie bei *Moissan*, wiederum eine Verwechslung mit kubischem β -SiC, das neuerdings auch aus Hochofenprodukten isoliert wurde²⁹⁾. Im übrigen gelten die prinzipiellen Einwendungen gegen die *Moissan*-Synthese auch für die Syntheseansprüche dieser Gruppe, nämlich:

Hochofen und künstliche Kimberlitschmelzen arbeiten mit dem Druck einer oder weniger Atmosphären, statt, wie die Natur (terrestrisch wie kosmisch) mit hohen Bildungsdrücken. — Bei Atmosphärendruck ist bei der Temperatur eines Hochofens oder einer Silicatschmelze schnelle Graphitierung etwa vorhanden gewesener Diamanten (unter reduzierenden Reaktionsbedingungen) bzw. schnelle Verbrennung (unter oxydierenden Reaktionsbedingungen) zu erwarten. — Es bleibt also auch hier nur die Hoffnung auf metastabile Diamantbildung gemäß der *Ostwaldschen* Stufenregel und seine Bewahrung vor Graphitierung durch schnelle Abkühlung der Schmelze (vgl. jedoch Kap. III).

²²⁾ *Kieffer-Schwarzkopf*: Hartstoffe u. Hartmetalle, Wien 1953, S. 287.

²³⁾ *H. Fleissner*, Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes. 1910, S. 540.

²⁴⁾ *Vogel u. Tammann*, Z. physik. Chem. 69, 598 [1909].

²⁵⁾ *Lebeau u. Picon*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 179, 1059 [1924].

²⁶⁾ *J. Friedländer* Verhandl. Vereins, z. Förd. d. Gewerbetriebs, 1898, 45; Naturwiss. Rundschau 13, 279 [1898].

²⁷⁾ *R. v. Hasslinger u. J. Wolf*, Mh. Chemie 23, 817 [1902]; 24, 633 [1903].

²⁸⁾ *E. Baur, K. Sicking u. E. Schenker*, Z. anorg. Chem. 92, 313 [1915].

²⁹⁾ *H. Bräcken*, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 75, 572 [1930].

c) Synthesversuche mit dem elektrischen Lichtbogen

Groß ist die Zahl der bekannt gewordenen, viel größer sicherlich die der nicht bekannt gewordenen Synthesversuche, die die vielfältigen experimentellen Möglichkeiten des elektrischen Lichtbogens, besonders des Kohlenlichtbogens, für die Diamantsynthese zu nutzen versuchten. Dieser erscheint in der Tat prädestiniert für die Diamantsynthese, denn er gestattet einmal das theoretisch weit durchsichtigere Arbeiten im reinen Einstoffsystem statt mit stofflich komplexen Schmelzen und er ermöglicht zum anderen die bequeme und intensive Verdampfung des Kohlenstoffs und damit die Bildung einer reaktionsfähigen, dispersen Ausgangsphase für die Kristallisation. Und man hoffte, daß es nur geeigneter, insbes. hinreichend schneller Kondensation dieses C-Dampfes bedürfe, um stabil oder metastabil Diamanten zu erhalten. Die Lichtbogenversuche wurden im übrigen auf das mannigfaltigste variiert, indem man den Lichtbogen in verdünnter oder komprimierter Luft, in flüssiger Luft, in CO_2 , in H_2 , in Benzin, Benzol und vielen anderen aliphatischen und benzolischen Kohlenwasserstoffen, mit und ohne Zusatzbedingungen (z. B. Druckerhöhung) abbrennen ließ. Auch hierbei sollen in zahlreichen Fällen kleinste Diamantkörner gefunden worden sein und viele dieser Versuchstechniken sind daraufhin als Patent angemeldet und auch erteilt worden (näheres s. 21a-e). Gerade für diese Gruppe gilt aber der Vorwurf des Dilettantismus und der mangelnden Gewissenhaftigkeit bei der Identifizierung der Syntheseprodukte in besonderem Maße. Das ist auch verständlich, denn die experimentell schwierigen und sehr mühsamen, unromantischen Schmelz- und Aufbereitungsarbeiten des *Moissan*- bzw. des *Hasslinger*-Versuchs, die ohne Fachausbildung kaum zu bewältigen sind, dürfte im wesentlichen nur der Fachmann auf sich nehmen, während das bequeme Basteln und Experimentieren mit einem Kohlebogen auch manchen Alchimisten gereizt und zu Versuchen verleitet haben dürfte, deren Bedingungen und Grundlagen dann nicht ausreichend geklärt und beherrscht und deren Ergebnisse dilettantisch ausgewertet wurden³⁰). Im folgenden ein ernst zu nehmendes Beispiel dieser Gruppe:

*O. Ruff*³¹) erzeugte einen Kohlenlichtbogen unter Atmosphärendruck bei $\frac{1}{2}$ Amp. und 5000 Volt Belastung kurzzeitig in flüssiger Luft. Er erhielt nach Abdampfen der flüssigen Luft ein Reaktionsprodukt, dessen Aufarbeitung 1 mg glitzernde Kriställchen lieferte, die auf Grund unzureichender Tests als Diamant angesprochen wurden³¹). Er vermutet metastabile Entstehung dieser „Diamanten“ aus Kohlenstoffdampf und ihre Bewahrung vor Graphitisierung infolge der extrem schnellen Abkühlung durch die flüssige Luft. Eine genau nach *Ruffs* Vorschrift vorgenommene Wiederholung dieses Versuches durch *M. K. Hoffmann* ergab zwar auch Kriställchen von dem beschriebenen Aussehen, aber ihr Brechungsindex wurde zu etwas kleiner als 1,74 statt 2,4 bestimmt^{31a}). Diese Kriställchen waren also sicher keine Diamanten ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$?; Spinelle?) Und wenn *Hoffmann* das *Ruffsche* Syntheseprodukt wirklich reproduziert hat, was bei der stofflichen und technischen Einfachheit dieses Versuches wohl angenommen werden darf, so hat auch *Ruff* keine Diamanten erzeugt (s. a.¹²)).

Besondere Erwartungen für die Diamantsynthese knüpfen sich naturgemäß an die Hoffnung, Kohlenstoff im Lichtbogenversuch wirklich zu schmelzen. Viel Energie ist daher auf diese Frage gewandt und öfter der An-

spruch der Schmelzverflüssigung erhoben worden^{32, 32-36}). Neuere Arbeiten³⁶) über das noch recht unvollständig bekannte Zustandsdiagramm des reinen Kohlenstoffs haben nun ergeben, daß der Tripelpunkt des Schmelzens bei rund 100 atm und 4000 °K liegt und daß der Schmelzpunkt mit steigendem Druck leicht ansteigt (200 °C auf 5000 atm). Wirkliches Schmelzen setzt daher Mindestdrucke von 100 atm und gleichzeitige Mindesttemperaturen von 4000 °K voraus. Das sind Bedingungen, die von den älteren Bearbeitern nur selten erreicht worden sind, so von *Ludwig*³²), *Ruff*³¹), *Crookes*³³), *Parsons*³⁴) und vor allem *Leypunski*³⁵) und *Basset*³⁶), nicht aber von *O. Lummer*³⁷). *Ludwig* und *Ruff*³⁸) arbeiteten mit Drucken von 1500 bis 3000 atm und Temperaturen von 3800 °C, *Crookes* und *Parsons* mit 4000 bis 8000 atm bei ebenfalls sehr hohen Temperaturen. *Ludwig* behauptet, nach seinem Verfahren Diamanten erhalten zu haben, freilich ohne Beweise dafür zu erbringen. *Ruff* hat bei seinem Versuch nur harte graphitische Schmelztropfen aber keine Diamanten erhalten. Negatives Ergebnis verzeichnen auch *Crookes* und *Parsons*. *Leypunski* und *Basset* erhitzten die Kohlestäbe ihres Lichtbogens unter hohen Drucken in inerter Atmosphäre bis zum Durchschmelzen. Hierbei steigerte ersterer den Druck bis 10000 atm, *Basset* auf 11500 atm, ohne etwas anderes zu erhalten als normalen Graphit von der Dichte 2,25! — Das war ein enttäuschendes und gewiß nicht zu erwartendes Ergebnis. Denn wenn Bedingungen für eine Diamantsynthese als günstig gelten dürften, so die Kristallisation aus schmelzflüssigem Kohlenstoff unter hohem Druck. Da dennoch kein Diamant, auch keine Pseudomorphosen von Graphit nach evtl. primär gebildetem Diamant erhalten wurden, sondern nur normaler, primär kristallisierter Graphit, so muß man wohl schließen, daß das stabile Diamantfeld immer noch nicht erreicht war, daß es also offenbar bei noch höheren Drucken zu suchen ist und daß selbst diese Versuchsbedingungen für metastabile Diamantbildung nicht günstig sind (näheres Kap. III).

d) Synthesversuche durch chemische Reaktion

Eine vierte Gruppe von Experimenten schließlich läßt sich unter dem Gedanken der Erzeugung und Anlieferung des für die Diamantbildung benötigten Kohlenstoffs durch chemische Reaktion zusammenfassen. Ihre Vertreter gehen davon aus, daß der Zustand des angelieferten Kohlenstoffs für die Diamantbildung entscheidend ist und sie erwarten, daß der reaktiv erzeugte Kohlenstoff, d. h. der Kohlenstoff in „statu nascendi“, bessere Voraussetzungen für die Diamantbildung birgt, als der nur gelöste (*Moissan*, *Friedländer*) bzw. der dampfförmige oder schmelzflüssige Kohlenstoff. Mannigfach und sehr verschiedenartig sind naturgemäß die benutzten Reaktionen zur Freisetzung des Kohlenstoffs. Wir wollen einige anführen:

1.) Schon in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts brachte *Hannay*³⁹) ein Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen und Knochenöl mit feinst verteiltem metallischem Li in zugeschweißten Flintenläufen auf Rotgluttemperatur,

³²) *A. Ludwig*, Z. Elektrochem. 8, 273 [1902]; Chemiker-Z. 1914, 266.
³³) *O. Lummer*: Verflüssigung der Kohle, Verl. Vieweg Braunschweig 1920.

³⁴) *Agte u. Alterthum*, Z. techn. Physik 1930, 182.

³⁵) *O. J. Leypunski*, Fortschr. Chemie 8, 1519–1534 [1939].

³⁶) a) *J. Basset*, Brennstoffchemie 23, 127–135 [1942]; b) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 208, 267 [1939]; *J. Phys. et Radiol.* 10, 217 [1939]; c) *H. Steinle*, Z. angew. Mineralog. 2, 28–64 [1940].

³⁷) *O. Lummer*³⁸) bleibt bei allen Versuchen weit unterhalb des Tripelpunktdruckes für reinen Kohlenstoff, so daß bei ihm eine echte Schmelzverflüssigung der Kohle schwerlich vorgelegen haben kann. Diamanten hat er nicht erhalten.

³⁸) *O. Ruff*, Z. allgem. anorgan. Chem. 99, 102 [1917].

³⁹) *J. B. Hannay*, Proc. Roy. Soc. [London] 30, 188 u. 450 [1880].

³⁰) Auf Abbrennen eines Kohlenlichtbogens in wenig komprimierter Luft beruhte auch die „Methode“ des Bonner Diamantenmachers.

³¹) *O. Ruff*, Z. allgem. anorg. Chem. 99, 81 [1917].

also auf hohe Innendrucke und will in der kohligen Reduktionsmasse winzige Diamanten gefunden haben. — Dieser ohne Zweifel hochinteressante Syntheseversuch hat neuerdings Berühmtheit erlangt, weil zwei namhafte englische Gelehrte, vor wenigen Jahren erst, 12 winzige Kriställchen, die im britischen Museum als „Hannay-Diamanten“ abgelegt waren, als echte Diamanten nachgewiesen haben, und zwar merkwürdigerweise fast alle vom seltenen, UV-durchlässigen Typ II⁴⁰⁾. Und man glaubte hierin einen Beweis für ihren synthetischen Charakter sehen zu können. In einer abschließenden Arbeit stellen die Autoren allerdings fest, daß sie zwar garantieren können, daß diese Kriställchen echte Diamanten sind, allerdings nicht, „that Hannay made them“. Sorgfältige Nacharbeitungen des Hannayschen Versuches durch Ch. A. Parsons⁴¹⁾, der der Diamantsynthese fast ein ganzes Leben gewidmet hat, waren in allen Fällen negativ.

2.) *Boismenu*⁴²⁾ schmolz Calciumcarbid im Kohlebogen und unterwarf die Schmelze der Elektrolyse. Hierbei sollen sich an der Kathode u. a. winzige Diamantkriställchen gebildet haben. *Boismenu* hat das Verfahren patentrechtlich schützen lassen, einen Nachweis für die Diamantnatur seiner Kriställchen allerdings nicht erbracht.

3.) Die *Bell Telefon Ges.* stellte ganz neuerdings⁴³⁾ durch Erhitzen von Polydivinylbenzol auf sehr hohe Temperaturen reinen Kohlenstoff in Form kleiner, schwarzer Kügelchen von diamantartiger Härte her, die man zunächst für Diamanten hielt und demgemäß als „synthetisches Diamantpulver“ bezeichnete. Die genauere Untersuchung ergab aber, daß es doch keine Diamanten waren, so daß man das neue Hartprodukt in „Polymercarbon“ umbenannte. Gedanken zur konsequenten „chemischen“ Synthese (Polymerisation), an Stelle der bisher stets mißlungenen „thermodynamischen“ findet man ferner bei *Mellor*⁴⁴⁾.

4.) Wie in Abschnitt III gezeigt wird, beginnt die stabile Umwandlung des Diamanten bei mäßigen Temperaturen oberhalb rd. 13000 atm und verschiebt sich mit steigender Temperatur nach steigendem Druck. Eine chemische Reaktion, die Kohlenstoff bei mäßigen Temperaturen in genügender Konzentration erzeugt und keine hemmenden Stoffe entwickelt, würde oberhalb 13000 atm also im Stabilitätsfeld des Diamanten ablaufen. Eine solche Reaktion ist nach *Slawson*⁴⁵⁾ die Druck-Zersetzung von festem HgC_2 in $\text{Hg} + \text{C}$. *Slawson* unterwarf demgemäß Pulver-Preßpastillen von HgC_2 bei Raumtemperatur Drucken bis 35000 atm. Er befand sich mit diesen Bedingungen also sicher im Stabilitätsfeld des Diamanten, erhielt aber stets nur Graphit in der bekannten, gewöhnlichen Strukturform. Welches sind die Gründe, daß bei diesem theoretisch (und konstruktiv) geradezu idealen Versuch, der thermodynamisch weit im Diamantfeld stattfand und den benötigten Kohlenstoff in „*statu nascendi*“ bereitstellt, doch kein Diamant entsteht? *Slawson* kann nur darauf hinweisen, daß HgC_2 den Kohlenstoff in Form von C_2 -Baugruppen enthält und daß diese für den Aufbau des Diamantgitters möglicherweise energetisch ungünstig sind.

e) Umwandlung von Graphit in Diamant

Von prinzipieller Bedeutung sind schließlich noch Versuche zur unmittelbaren thermodynamisch stabilen Umwandlung von Graphit in Diamant im reinen Einstoff-

system. Die Herstellung von Diamant ist zwar auch auf diesem Wege bisher nicht gelungen. Aber diese Arbeiten haben unser Wissen über das Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs, insbes. über den Verlauf der Umwandlungskurve Graphit \rightarrow Diamant sehr gefördert. Sie werden daher zweckmäßig im Kapitel III behandelt.

Mit den vorstehenden Synthesegruppen sind Reaktionstypen gegeben, die sich auf das mannigfaltigste abwandeln lassen und in praxi auch abgewandelt worden sind und die in so zahlreichen Fällen den Anspruch erhoben, Diamanten erzeugt zu haben, daß man hiernach die Diamantsynthese, zum wenigsten wissenschaftlich, als gelöste Frage betrachten müßte! Leider führt ein kritisches Studium dieses Schrifttums, wie hier gezeigt wurde, zu einem ganz anderen Ergebnis: So zahlreiche die Synthese- und die Patentansprüche sind, so unzureichend, ja leichtfertig, waren, bis auf wenige Ausnahmen, die Bemühungen zur Identifizierung der erhaltenen Produkte. Und seit man gelernt hat, auch kleinste Kristallsplitterchen sicher zu identifizieren, d. h. seit etwa 1920, hat sich kein einziges geprüftes Syntheseprodukt als Diamant erwiesen! Heute ist es die Ansicht wohl aller Sachkenner, daß es zum wenigsten höchst zweifelhaft ist, ob bei den bisher bekannt gewordenen Versuchen auch nur das kleinste Diamantsplitterchen erzeugt worden ist^{41, 42, 44, 45, 46)}.

II. Bedingungen der natürlichen Diamantbildung

Wir finden Diamant auf primärer Lagerstätte, d. h. im ursprünglichen Gesteinsverband, vor allem im „*Blue-ground*“, dem graugrünen Füllgestein der „*Pipes*“, jener seltsamen, zuerst aus den südafrikanischen Diamantgebieten bekannt gewordenen jungvulkanischen Durchschußschlote, die durch explosive Entlastung hochgespannter magmatischer Gase, vermutlich im Zusammenhang mit der Hebung des afrikanischen Kontinents an der Zeitwende Kreide-Tertiär gebildet wurden, neuerdings aber auch in allen anderen Diamantländern nachgewiesen worden sind, so in Brasilien, Indien, Borneo, Australien usw.^{46–49)}. Diese Pipes durchsetzen vor allem den süd- und mittelafrikanischen Kontinent in großer Zahl und sind durch den Diamantbergbau verschiedentlich bis zu erheblicher Tiefe aufgeschlossen worden (z. B. die berühmte Kimberley-Pipe bis rund 1200 m). Hierbei zeigte sich, daß sie praktisch senkrechte, sich nach oben trichterförmig erweiternde Durchschußkamine sind, die in den mittleren und oberen Partien etwa kreisförmigen bis elliptischen Querschnitt aufweisen (Durchmesser der Kimberley-Pipe in 300 m Abbautiefe \sim 250 m, in 700 m Abbautiefe \sim 150 m), sich nach unten aber, wie mehrfach beobachtet wurde, zu einer Spalte oder Kreuzspalte verengen und damit in vermutlich tief hinabreichende tektonische Großspalten einmünden. Die aus der Tiefe aufgestiegenen Eruptionsmassen und -gase haben somit auf langen Wegstrecken leichte Aufstiegsmöglichkeit gehabt und nur die obersten 1000 bis 2000 m Deckgebirge aus eigener Kraft und, wie die öfter fast polierten Pipewände zeigen, in häufigen, mit Feinkorn beladenen Gasdurchbrüchen durchschlagen.

Füllgestein dieser Pipes ist der „*Blueground*“ bzw. Kimberlit, ein in den oberen Partien des Pipersaumes serpentinisiertes, nur in den tiefsten Horizonten frisches, tuffigporphyrisches und brecciöses, olivinreiches Gestein, das neben wechselnden Mengen von diamantleeren, meist

⁴⁰⁾ a) *Bannister* u. *Lonsdale*, *Nature* [London] 151, 334 [1943]; b) *K. Lonsdale*, *Nature* [London] 153, 669–672 [1944].

⁴¹⁾ *F. Boismenu*, *Franz. P.* 531091 v. 17. 2. 1921 (*Chem. Zbl.* 1922, II, 560).

⁴²⁾ *Bell Telephone Comp.* s. *Dtsch. Goldschmiede-Ztg.* 1952, 43 u. 76.

⁴³⁾ *D. P. Mellor*, *J. Chem. Physics* 15, 525–526 [1947]. Vgl. auch diese *Ztschr.* 66, 217 [1954].

⁴⁴⁾ *C. B. Slawson*, *Amer. Mineralogist* 38, 50 [1953].

⁴⁵⁾ *R. Brauns*, *Dtsch. Goldschmiede-Ztg.* Nr. 15 v. 11. 4. 1936.

⁴⁶⁾ *E. Rimann*, *Fortschr. Mineralogie* 16, I, 349–52 [1931].

⁴⁷⁾ *C. W. Correns*, *Z. prakt. Geolog.* 40, 161–176, 177–181 [1932].

⁴⁸⁾ *V. S. Dubey* u. *M. Sukumar*, *Quart. J. geol. Mining metallurg. Soc. India* 21, 1–5 [1949].

⁴⁹⁾ *R. Beck*, *Z. prakt. Geolog.* 6, 163 [1898]; *Z. dtsch. Geol. Ges.* 59, 145–307 [1907].

eckigen Bruchstücken der von der Pipe durchschlagenen Gesteinsschichten (kohlige Schiefer, Amphibolit, Granit, Gneis usw.) in einer feinkörnigen bis dichten, überwiegend aus Olivin bestehenden Grundmasse endogene Einschlüsse verschiedenster Art führt: Größere Olivinkristalle (Einsprenglingskristalle) gleichen kristallographischen Charakters wie die Olivine der Grundmasse, grobkörnige, knollige Aggregate aus wesentlich Chromdiopsid + Pyropgranat (Griquatknollen⁵⁰) bzw. aus Olivin + Pyroxen ± Glimmer (Olivinknollen) und insbesondere Diamanten sehr wechselnder Menge, Größe⁵² und Verteilung⁵³⁻⁵⁵). Im Gegensatz zu den Nebengesteinsbrocken (exogene Einschlüsse) sind Einsprenglingskristalle und Knollen, wie Mineralbestand, -folge und Verwachsungsverband anzeigen, komagmatisch mit der Kimberlitgrundmasse (endogene Einschlüsse). Sie sind Frühkristallisationen eines gemeinsamen Magmas, aber im Gegensatz zur Kimberlitgrundmasse langsam auskristallisiert. Endogene Einschlüsse und Kimberlitgrundmasse sind also trotz naher Blutsverwandtschaft durch scharfen Hiatus der Zustandsbedingungen voneinander getrennt. Erstere können somit nicht durch den gleichen genetischen Vorgang entstanden sein wie letztere, sondern sind als schon fertige Gebilde in den jungen Eruptionsvorgang, der Pipe-raum und Pipegestein schuf, hineingeraten. Die Pipe ist also sicher nicht ihr Bildungsort und die Kimberlitgrundmasse nicht ihr eigentliches Muttergestein! Bildungsort und Muttermagma sind in einem gemeinsamen, tiefer gelegenen Herd zu suchen, der dann späterhin auch das Magma lieferte, das die eigentliche Kimberlitmasse bildete.

Zu diesem jungen kimberlitischen Genesistyp gehören fast alle bekannten primären und sekundären Diamantvorkommen unserer Erde. Außer ihm gibt es aber noch wenigstens eine weitere und zwar sehr alte Epoche der Diamantbildung, wie die Vorkommen von Diamanten im präkambrischen Witwatersrand-Konglomerat, im Ural⁵⁴ usw. zeigen. Auch sie scheinen an basische Gesteine geknüpft zu sein. Doch ist z. Zt. wenig darüber bekannt.

Von größter Bedeutung für die natürliche Diamantentstehung sind, wie bald erkannt wurde^{49, 53, 56}), wechselseitige Auf- und Umwachsungen vor allem der Einsprenglingsminerale, Olivin, Diopsid und Granat mit Diamant, wobei Wechsel-Auf- und -Umwachsungen der drei ersteren Minerale mit Diamant und Diamant mit Diamant bis zu 4 Generationen beobachtet worden sind (⁵³), Bd. II; ⁵⁷). Hierbei können Tracht, Habitus und gegenseitige Orientierung, ferner Wachstums- und Lösungsstadien der sich umwachsenden Diamanten verschiedener Generation bzw. Diamanten, Pyroxene und Granate erheblich wechseln. Eine neuere Untersuchung von einigen tausend Diamanten auf Mikroeingeschlüsse ergab weiter, daß überraschend viele von ihnen winzige idiomorphe Olivinkriställchen, teilweise sogar in orientierter Verwachsung,

beherbergt⁵⁸). Es ist klar, daß solche Einschlüssebeobachtungen wichtige Rückschlüsse auf die Diamantgenese und -Paragenese ermöglichen, wenn es sich um zweifelsfreie primäre Aufwachsungen bzw. primäre Umhüllungen handelt. So folgt aus den obigen Aufwachsungen und Rekurrenzen von Ausscheidung, Wachstum und Lösung, daß die Sättigung des Magmas für Diamant und obige Silicate, mit den für Natursysteme selbstverständlichen zeitlichen und örtlichen Schwankungen, etwa zugleich erreicht wurde und daß die Zustandsbedingungen längere Zeit in diesem Sättigungszustand verblieben. Damit wird eine Deutung der Diamanten dieses Entstehungstyps auf metastabilem Wege aber sehr unwahrscheinlich (näheres Kap. III). Leider fehlt es, wegen der kostbaren Materie; noch sehr an Verwachsungs-Unterlagen, vor allem an kritisch ausgewerteten. So berichtet die Literatur^{57, 59}) z. B. von Quarzeinschlüssen in brasilianischen Diamanten und schließt daraus auf ein saures Diamant-Muttermagma. Mit dem Nachweis der sekundären Natur dieser Pseudoeinschlüsse⁶⁰), die übrigens schon durch die Beschreibung nahe gelegt wird, entfällt jedoch dieser Schluß. Auch die brasilianischen Diamanten leiten sich von kimberlitischen Gesteinen ab^{46, 47}).

Von größtem genetischen Interesse wären noch zonare Graphithäute und Graphiteinschlüsse in Diamanten^{58, 57}). Die diesbezüglichen Beobachtungen sind z. Zt. jedoch noch wenig gesichert (vgl. Kap. III). Auch die sehr häufigen mikroskopischen Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in Diamanten lassen sich z. Zt. genetisch noch nicht auswerten.

Somit darf wohl geschlossen werden, daß Griquatknollen und Diamanten unter praktisch gleichen Bedingungen entstanden sind, daß eine Klärung der Genesis der ersteren also auch für die natürliche Diamantsynthese von größter Bedeutung sein muß. Mit der Paragenese von Griquatknollen und Diamant steht auch gut im Einklang, daß Olivin, Pyrop, Diopsid und Diamant schon bei Normalbedingungen (1 atm; 25 °C) nahe gleiche spez. Gewichte⁶¹) besitzen, die sich, infolge der extrem geringen Kompressibilität⁶²⁻⁶⁴) und Temperatúrausdehnung des Diamanten bei hohen Drucken und Temperaturen noch weiter angleichen. Wegen des schwebenden Wachstums aller 4 Minerale während der mannigfachen Umwachsungen muß auch das gemeinsame Muttermagma z. Zt. der Diamantbildung ein spez. Gew. von 3,3–3,5 besessen haben.

Hinweise auf den stofflichen Charakter des Diamant-Muttermagmas liefert, außer den Griquatknollen, vor allem die Analyse der Diamanten selber auf primäre Einschlüsse und Spurenelemente. Sie ergab, unbeschadet der Ergänzungs- und Kontrollbedürftigkeit dieser Angaben, die Elemente Si, Al, Ca und Mg, also eben die Hauptelemente der Griquatminerale als häufigste Spurenelemente. Fe, Ti und Cr besonders in gefärbten Varletäten und CO₂ und H₂O als häufige Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse^{65, 66}). Das ergibt als unmittelbare Gleichgewichtsphase des Diamanten ein relativ Fe-armes, peridotitisches Muttermagma mit besonderen Zusätzen (CO₂, H₂O, Zr, Ba, Sr u. a.).

⁵⁰) Diese endogenen Granat-Pyroxen-Einschlüsse seien hier mit Beck⁴⁹) als „Griquaitite“ bezeichnet und von den Granat-Pyroxen-Gesteinen der kristallinen Schiefer, den eigentlichen „Eklogiten“, unterschieden (s. a. ⁵¹), S. 107).

⁵¹) H. Borchert u. E. Tröger, *Gerlands Beitr. Geophysik* 62, 100–126 [1950].

⁵²) Der größte bisher gefundene Einkristall, der wasserklare „Cullinan“, ist etwa faustgroß und wiegt 3106 Karat = 620 g. Idiomorphe, ebenmäßig gewachsene Einkristalle von der Größe 1 cm³ sind keine Seltenheit!

⁵³) A. F. Williams: *The Genesis of the Diamond*, London 1932. 2 Bde.

⁵⁴) Stutzer-Eppler: *Lagerstätten der Nichterze*, Bd. VI, S. 154 u. 200 [1935].

⁵⁵) A. Holmes, *Trans. Geol. Soc. South-Africa* 39, 379–428 [1936].

⁵⁶) T. G. Bonney: *The parent rock of the diamond*, *Geol. Mag.* 7, 309 [1899]; *Proc. geol. Soc. South-Africa* Okt. 1907.

⁵⁷) a) E. J. Gubelin: *Inclusions in Diamonds*, *J. Gemology* 3, 175–187 [1952]; b) *Inclusions as a means of Gemstone Identification*, Los Angeles 1953.

⁵⁸) Mitchell u. Giardini, *Amer. Mineralogist* 38, 136–138 [1953].

⁵⁹) L. J. Moraes u. D. Guimaraes, *Econ. Geol.* 26, 502–530 [1931].

⁶⁰) C. W. Correns, *Z. Kristallogr., Mineralo., Petrogr.* 80, 37–44 [1931].

⁶¹) ρ -Olivin (Fe-arm) $\sim 3,3$
 ρ -Cr-Diopsid $\sim 3,3$
 ρ -Pyropgranat $\sim 3,5$
 ρ -Diamant $\sim 3,52$ für 1 atm und 25 °C

⁶²) P. Niggli: *Gesteine und Mineralagerstätten*, Bd. I, S. 438 [1948].

⁶³) x-Diamant = 0,18
x-Pyrop = 0,55
x-Forsterit = 0,82
x-Diopsid $\sim 1,05$ x = Kompressibilitätszahl in Dyn⁻¹ cm³ · 10⁻⁷ bei niedrigen Drucken⁶⁴)

⁶⁴) K. Lonsdale, *Nature* [London] 153, 669–672 [1944].

⁶⁵) F. G. Chesley, *Amer. Mineralogist* 27, 20–36 [1942].

⁶⁶) J. Orr u. J. De Ment, *The Mineralogist* (Portland/Oregon) 10, 45, 64 [1942]; *Gemologist* [London] 71, 55 [1942].

Was wissen wir über die Temperatur- und Druckbedingungen dieses Magmas zur Zeit der Diamantbildung? — Über seine Temperatur sind begrenzende Aussagen auf Grund synthetischer Schmelzversuche an stofflich ähnlichen Systemen möglich. So besitzt das System Diopsid-Anorthit ein Eutektikum von Griquait-ähnlicher Zusammensetzung bei 1270 °C⁶⁷⁾ und das stofflich ebenfalls sehr Griquait-ähnliche System Diopsid-Forsterit-Anorthit eine pseudoeutektische tiefste Temperatur von gleichfalls 1270 °C⁶⁸⁾. Diese Temperaturen gelten allerdings für erdoberflächennahe Drücke und reine, trockene Schmelzen. Sie steigen mit steigendem Druck, also mit wachsender Erdtiefe und sinken mit Hinzutreten weiterer, insbes. leicht flüchtiger, Stoffkomponenten. Nimmt man, um die Größenordnung zu kennzeichnen, 10 °C Temperatursteigerung auf je 1000 atm Drucksteigerung an, und zwar 13 °C für Diopsid⁶⁹⁾ und 4 °C für Anorthit⁶⁷⁾, so ergäbe sich z. B. für 15000 atm, entsprechend dem Belastungsdruck einer Erdtiefe von 40–50 km, eine Temperaturerhöhung von 150 °C, die aber durch weitere Stoffkomponenten im Magma (insbes. Mineralisatoren) mehr als kompensiert werden dürfte. Wir können also annehmen, daß die Temperatur unseres peridotitischen Magmas bei Drücken bis ~ 35000 atm, entsprechend einer Erdtiefe bis ~ 100 km, 1300 °C nicht überschreiten wird. Das entspricht nahe den Schätzungen von *F. von Wolff*, *B. Gutenberg*⁷⁰⁾ und *A. Rittmann*⁷¹⁾, die auf Grund allgemeiner geochemischer Erwägungen für ein basisches Magma in ~ 50 km Erdtiefe eine Temperatur von ~ 1200 °C ableiten^{51, 62)}.

Weit unsicherer als die Abschätzung der Temperatur unseres Magmas ist allerdings die Abschätzung des wirksam gewesenen Druckes zur Zeit der Diamantbildung. — Wir haben gezeigt, daß die Griquaitknollen ± Diamant mit Teilen des peridotitischen Muttermagmas aus unbekannter Tiefe heraufgebracht worden sind und daß sie, wie ihre metamorphen Äquivalente, die Eklogite⁵⁰⁾, besonders dichte, also besonders druckliebende Mineralparagenesen sind. So bildet sich die Mineralkombination Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ + Olivin Mg_2SiO_4 bei ausreichendem Druck um zu Pyropgranat, $(\text{Mg}, \text{Ca})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, unter Raumeinsparung bis zu 15 %⁷²⁾. Leider wissen wir nichts über die Größe des Umwandlungsdruckes dieser für die Griquait- und damit für die Diamantbildung so wichtigen Umwandlung. Man gibt zwar gern für Diamant einen Druck von 30 bis 40000 atm an^{73, 74)}, aber diese Druckangabe entstammt thermodynamischen Näherungsberechnungen des Gleichgewichtsdruckes Graphit-Diamant im reinen Einstoffsystem (s. Kap. III) und ist selbst größenordnungsmäßig nicht aus Naturbeobachtungen ableitbar. Aus dieser Druckzahl wurde dann, unter der Annahme rein hydrostatisch wirkenden Gesteinsbelastungsdruckes und eines mittleren spez. Gesteinsgewichts von ~ 2,8 die Tiefenlage von ~ 100 km errechnet und auf dieser Basis eine besondere Erdschale, die „Griquaitische“ bzw. „Eklogitschale“ postuliert^{75, 76)}. In ihr müßte sich also, nach bisheriger Vorstellung, die Diamantbildung vollziehen. Es ist aber selbst bei Annahme thermodynamisch stabiler Diamantbildung unwahrscheinlich, daß die für ausreichende Geschwindigkeit der Reaktion Graphit → Diamant im reinen,

trockenen Einstoffsystem notwendigen hohen Temperaturen, und damit hohen Drucke, auch für die Diamantbildung aus schmelzflüssiger Silicat-Phase mit ihren mannigfachen Katalysemöglichkeiten erforderlich sind! Mit Katalysator könnte die Diamantbildung selbst thermodynamisch stabil, z. B. auch noch bei 15 bis 20000 atm erwartet werden (s. Kap. III); thermodynamisch metastabil bei noch weit niedrigeren Außendrucken. Mit 15000 atm würden wir aber, selbst bei Umrechnung als reinen Belastungsdruck, bereits in die unteren Bereiche der starren Erdkruste gelangen^{51, 62, 71)} und damit zur Möglichkeit abgeschlossener lokaler Bildungsherde des Diamanten mit hohen Innendrucken an Stelle des bisherigen universellen, tiefen Sima-Herdes! Eine solche Vorstellung der Diamantbildung wird nun durch neue Untersuchungen von *J. Frechen*⁷⁴⁾ über die „Endogenen Einschlüsse“ der basischen Vulkanite, besonders der Eifel, nahegelegt. Hiernach bilden sich die den Griquaitknollen nahe verwandten „Olivinknollen“ in jungen Basalten nicht, wie bisher meist angenommen^{73, 75)}, als Früh- und Tiefenkrystallisationen der aus tiefsten plutonischen Bereichen aufsteigenden basaltischen Magmen, sondern erst nach deren, bei den eigentlichen Vulkanen⁷⁶⁾ meist mit mehreren Haltezeiten erfolgreichem Aufstieg in die Kruste (s. a.⁵¹⁾, S. 123/24! Erst in diesen mittleren und höheren Krustenbereichen, also in recht später Phase, folgt hiernach, je nach Zahl und Dauer der Haltezeiten und der allgemeinen Zustandsbedingungen die Differenzierung der einheitlichen basaltischen Schmelze der Tiefe und damit die Bildung der „Olivinknollen“. Diese Vorstellungen gelten zunächst zwar nur für die „Olivinknollen“ der von *J. Frechen* untersuchten basischen Vulkanite. Die Verwandtschaft zwischen dem Kimberlit- und z. B. dem Eifelvulkanismus, desgl. zwischen Olivinknollen und Griquaitknollen ist jedoch so eng, daß eine Ausweitung der *Frechen*-schen Ergebnisse auf die letzteren und damit auf die Diamantbildung wohl vertretbar ist. So finden sich im Kimberlit neben den Griquaiten allgemein auch „Olivinknollen“ analoger Zusammensetzung, wie die der Basalte^{53, 54)} und umgekehrt unter den endogenen Einschlüssen basischer Vulkanite, allerdings selten solche mit Pyropgranat, also Griquait-artiger Zusammensetzung^{73, 74)}. Als Charakteristikum der Griquait verbleibt jedoch der Pyropgranat, als wichtige Komponente der Olivinknollen der Plagioklas. Es liegt also mehr als nahe, die Olivinknollen im Sinne von *Eskola*⁷²⁾ über die bereits erwähnte Druckumwandlung Olivin + Plagioklas → Pyropgranat genetisch unmittelbar mit den Griquaitknollen zu verbinden, letztere also als Hochdruckäquivalente der ersteren aufzufassen. Halten wir weiterhin an der Paragenese Griquait-Diamant fest, so ergibt sich eine von der bisherigen völlig abweichende These der natürlichen Diamantbildung in einem peridotitischen Teilmagma mit Mineralisatoren (CO_2 , H_2O , Zr u. a.) im subvulkanischen Bereich. Eine solche Vorstellung der Diamantbildung hätte manche Vorzüge vor der bisherigen These, die seinen Bildungsort in quasi unerforschliche Tiefen verlegt:

1.) Sie erklärt das genetisch so gleichförmige und extrem lokale primäre Vorkommen des Diamanten an der Erdoberfläche zwanglos als Folge der Sonderstellung des Kimberlitvulkanismus innerhalb des jungen basischen Vulkanismus.

⁷⁴⁾ *J. Frechen*, Ns. Jahrb. Mineralog. u. Geolog. Abhandl. 79, 307–406 [1948] sowie Habilitationsschrift Bonn 1948.

⁷⁵⁾ *Th. Ernst*, Chem. d. Erde 16, 631–666 [1936].

⁷⁶⁾ Im Gegensatz hierzu die riesigen Massen der Plateaubasalte, für die gleichmäßiges Aufsteigen aus der Simaschale und explosionsfreies Ausfließen die Regel ist. Sie sind infolgedessen i. allg. chemisch wenig differenziert und führen kaum Einschlüsse, interessieren hier daher nicht.

⁶⁷⁾ *Boeke-Eitel*, Grundlagen d. physik.-chem. Petrographie, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 273.

⁶⁸⁾ *E. F. Osborn u. D. B. Tait*, Amer. J. Sci. 1952, 413.

⁶⁹⁾ *H. S. Yoder jr.*, J. Geol. (Chicago) 60, 364–374 [1952].

⁷⁰⁾ *B. Gutenberg*: Der Aufbau der Erde, 1925.

⁷¹⁾ *A. Rittmann*, Schweiz. Miner. Geol. Mitt., Niggli-Festbd. 1948, 36–48.

⁷²⁾ a) *P. Eskola*: Kristalle u. Gesteine, Springer 1946; b) ders.: Entstehung der Gesteine, Springer 1939, S. 365–67; ders., Geol. Rundschau 27, 61–74 [1936].

⁷³⁾ *V. M. Goldschmidt*: Der Stoffwechsel der Erde, Videnskaps. Skr. Oslo math. nat. Kl. 11 [1922].

2.) Sie läßt verstehen, daß diamantführende und diamantfreie Kimberlitstöcke nahe benachbart liegen können, daß innerhalb derselben Pipe diamantreiche vertikale Gesteinssäulen mit diamantarmen und diamantfreien wechseln und daß Wachstumshabitus und Farbe der Diamanten für die jeweilige Pipe typisch sind (⁶⁸) Bd. 2, S. 419).

3.) Sie arbeitet mit Bedingungen, die der Anschauung und der künstlichen Nachahmung weit zugänglicher sind als jene der Tiefentheorie und sie enthebt uns der Notwendigkeit, Vorstellungen zu entwickeln für den kaum vorstellbaren Hochtransport der Diamanten durch 100 km teils plastische, teils feste Erdkruste und das quasi in einem Schuß, zur Verhinderung von Gleichgewichtsangleichungen, die den an Tiefenbedingungen gebundenen Diamanten unfehlbar auflösen bzw. graphitisieren würde.

Auch die wichtige Frage nach der Herkunft des Kohlenstoffs stellt sich nach beiden Bildungstheorien ganz verschieden:

Bildet sich der Diamant wirklich in der hypothetischen Griquaitzone *Goldschmidts* und *Eskolas*, so kann sein C wegen des stofflich und zustandsmäßig \pm gleichförmigen Charakters dieser universellen Erdschale nur ihrem allgemeinen C-Gehalt entstammen. Diamanten sollten dann aber eigentlich ein universeller Bestandteil dieser Zone und an der Erdoberfläche nicht seltener sein als Griquait- und Olivinknollen. Ihre tatsächliche Beschränkung auf Kimberlite muß dann auf sekundäre Ursachen (Selektionsvorgänge während des Hochtransports) zurückgeführt werden. — Wenn die Diamantbildung jedoch in Lokalherden in mittleren Erdtiefen (um 20 km) stattfindet, müssen, wie frühzeitig aber unzulänglich versucht wurde (⁶⁹) Bd. 2 S. 412), lokale C-Quellen (Carbonat, Bitumen) in Betracht gezogen werden. Eine Entscheidung hierüber könnte von Bestimmungen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Quotienten erwartet werden. Neueste diesbezügl. Untersuchungen^{77, 78}) haben für verschiedene natürliche C-Verbindungen auch tatsächlich deutlich verschiedene $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Quotienten ergeben. Insbesondere erwies sich letzterer für C in Carbonat-Gestein, CO_2 vulkanischer Gase und Diamant als praktisch identisch und merklich verschieden von jenem für Steinkohlen, Holz, Erdöl und einem Teil des Graphits. Hieraus dürfte folgen, daß eine Herleitung des Diamantkohlenstoffs aus letzterer C-Gruppe⁷⁹) zum wenigsten sehr unwahrscheinlich ist, daß eine neuere interessante These der Ollvinbildung von *Nacken* durch Einschmelzung von Carbonaten und dadurch bedingte Differentiationsvorgänge für die Diamantbildung aber von Interesse werden könnte⁸⁰). Leider ist die Auswertbarkeit dieser Isotopenmessungen noch recht problematisch, da sie in z. Zt. noch unbekanntem Ausmaß durch das geologische Schicksal der Proben, insbes. Oxydationen und Reduktionen, verändert werden können.

Das vorstehende Kapitel zeigt also, daß Diamanten in der Natur auf zwei sehr verschiedenen Wegen gebildet worden sind:

1.) Kosmisch in Eisenmeteoriten⁸¹). Doch muß betont werden, daß die gefundenen Diamantkriställchen in Troilit-Einschlüssen im Eisen, nicht in letzterem selber gefunden wurden. Es ist daher fraglich, ob *Moissans* Grundidee überhaupt richtig ist!

2.) Terrestrisch in Paragenese mit bestimmten ultrabasischen Gesteinen, den Griquaiten, als thermodynamisch stabile Bildung. Es wird gezeigt, daß die Bedingungen für stabile Bildung nicht nur im quasi unerforschlichen Sima,

d. h. in ≥ 100 km Erdtiefe, sondern auch in Lokalherden im subvulkanischen Bereich (~ 20 km Erdtiefe) vorstellbar ist.

III. Theoretische Grundlagen der Diamantsynthese

a) Allgemeines

Die Einzigartigkeit und Ungewöhnlichkeit des primären Vorkommens des Diamanten in der Natur und seine Paragenese mit dem an der Erdoberfläche ebenfalls ungewöhnlichen „Griquait“ lassen für ihn auch ungewöhnliche Bildungsbedingungen erwarten. Anhaltspunkte hierfür lieferte zunächst die Natur, deren Genesisbedingungen, allerdings nur unvollkommen, nachgeahmt wurden (*Moissan*, *Friedländer*, v. *Hasslinger* u. a. s. Kap. I). Hierbei waren wesentliche Faktoren der kosmischen, wie der irdischen Diamantentstehung offenbar noch nicht erkannt bzw. nicht in Rechnung gestellt worden. Zu ihnen gehört vor allem hoher Druck, wie man aus dem hohen spez. Gewicht und der Instabilität des Diamanten gegenüber Graphit bei Atmosphärendruck erschloß. Regelrechte Hochdrucksynthesen zur stabilen Darstellung des Diamanten lagen der damaligen Zeit aber noch zu fern. Nach den allgemeinen Erfahrungen der *Ostwaldschen* Stufenregel konnte seine Bildung zwar auch als metastabile Synthese bei Atmosphärendruck erwartet werden. Da aber niemals Pseudomorphosen von Graphit nach evtl. primär entstandenem Diamant beobachtet worden waren, weder in der Natur noch im Experiment, muß man wohl folgern, daß die Wahrscheinlichkeit für metastabile Diamantbildung zum wenigsten äußerst gering ist. Wir werden zeigen, daß diese geringe Wahrscheinlichkeit theoretisch auch wohl begründet ist.

b) Grundlagen der metastabilen Diamantsynthese

Überschreiten wir die stabilen Zustandsbedingungen einer Phase, so sucht sie sich umzubilden. Hierbei pflegt nicht die unter den neuen Bedingungen stabilste Phase, d. h. die Phase mit größtmöglicher Umwandlungsaffinität, unmittelbar zu entstehen, sondern eine (bzw. mehrere) weniger stabile (*Ostwaldsche* Stufenregel). Die Natur der neu entstehenden Phase wird eben nicht von der Größe der Umwandlungsaffinität bestimmt, sondern von der Kleinheit der Energieschwelle (Aktivierungsenergie) zwischen beiden Zuständen (⁸¹), S. 201). Das läßt sich nach *Stranski* und *Totomanow*⁸²) mit Hilfe der von *M. Volmer*⁸¹) für Kristallisation aus Schmelze wie für Reaktionen im festen Zustand angegebenen Formel für die Keimbildungshäufigkeit (*J*) leicht verstehen. Es ist (abgekürzt nach⁸¹), S. 180 u. S. 184):

$$J = K \exp. - \frac{u_1}{kT} \cdot \exp. - \frac{A_K}{kT} \quad (1)$$

Hierin ist u_1 die Aktivierungsenergie beim Phasenübergang $I \rightarrow II$ und A_K die Keimbildungsarbeit, d. h. die Änderung der freien Energie bei der Keimbildung. Für A_K gilt (⁸²), S. 400):

$$A_K = \frac{4}{3} \frac{M^2}{N^2 k^2 T^3} \cdot \frac{b \sigma^2}{d^3} \cdot \frac{1}{\ln^2 \frac{p_r}{p_\infty}}; \quad (2)$$

(b = geometrischer Faktor, gegeben durch Keimoberfläche/Radius der einbeschriebenen Kugel; σ = spez. freie Oberflächenenergie; d = spez. Gew.; p_r = Dampfdruck des kritischen Keims vom Radius r , zugleich Dampfdruck der Ausgangsphase; p_∞ = Gleichgewichtsdampfdruck der zu bildenden Phase).

Für eine qualitative Ableitung der Stufenregel genügt eine Diskussion der Keimbildungsarbeit A_K , insbesondere

⁷⁷) *H. Craig*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 3, 53–92 [1953].

⁷⁸) *Rankama, Kalervo*, ebenda 5, 142–52 [1954].

⁷⁹) *E. J. Dunn*, *Quart. J. Geol. Soc. [London]* 37, 609 [1881].

⁸⁰) *R. Nacken*, *Festschr. z. 100jähr. Jub. d. Gymnasiums Gütersloh* 1951.

⁸¹) *M. Volmer*: *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf 1939.

⁸²) *J. N. Stranski* u. *D. Totomanow*, *Z. physikal. Chem. (A)* 163, 399–408 [1939].

der Faktoren, die für Keime verschiedener Modifikation aus derselben übersättigten Phase verschieden werden. Das sind σ , d , b und p_∞ . Hierbei sei zunächst angenommen, daß die Keimbildung nicht zu fern vom Umwandlungspunkt eintritt. Dann sind die Dampfdrucke p'_∞ und p''_∞ zweier konkurrierender Modifikationen wenig verschieden voneinander und das logarithmische Glied des Ausdrucks 2 kann vernachlässigt werden. Nehmen wir weiterhin an, daß der geometrische Faktor b sich von Modifikation zu Modifikation nur geringfügig ändert, so wird A_K wesentlich bestimmt durch den Ausdruck σ^3/d^2 . Da freie Oberflächenenergie und Dichte einer Phase im allgemeinen parallel gehen, so folgt roh qualitativ $A_K \sim \sigma \sim d^{1/2}$. Die Modifikation mit geringerem d bzw. σ besitzt hiernach also die geringere A_K , mithin die größere Keimhäufigkeit J . Das ist in unserem Falle aber der Graphit. Er ist, obwohl die stabile Modifikation, also die Form mit der geringeren Aktivierungsschwelle, mithin größeren Bildungshäufigkeit. Die Graphit-Struktur erscheint also in doppelter Weise begünstigt. Sie ist metastabil begünstigt, aber sie ist zugleich auch die stabile, also beständige Form. Umgekehrt ist die Diamantbildung metastabil und stabil gleichermaßen benachteiligt, so daß die zahllosen mißlungenen Syntheseversuche hiernach theoretisch gut verständlich werden.

Noch eine zweite Konsequenz ist zu ziehen: — Nehmen wir an, wir hätten, wie z. B. beim Versuch von C. B. Slawson⁴⁴⁾ der Fall, die Zustandsbedingungen für stabile Diamantbildung verwirklicht. Dann wäre nunmehr Diamant die stabile und zugleich die spezifisch dichtere Phase, Graphit die weniger stabile und weniger dichte. Nach Vorstehendem würde Graphit also die geringere Keimbildungsarbeit erfordern, mithin die größere Keimbildungshäufigkeit aufweisen. Seine Bildung wäre also wiederum, nunmehr als normaler Fall der Ostwaldschen Stufenregel, bevorzugt! Soll sich Diamant bilden, so müßte man also über die Erfüllung der stabilen Zustandsbedingungen hinaus noch die Keimbildungsarbeit des Diamanten ausreichend erniedrigen, also z. B. mit Eigenkeimen, wie O. Ruff⁴¹⁾ oder mit sonstigen strukturverwandten Keimunterlagen⁴⁵⁾ arbeiten.

Die bisherigen Betrachtungen gelten zunächst nur für $p'_\infty \approx p''_\infty$, d. h. nicht zu fern vom Umwandlungspunkt. Entfernen wir uns von der Umwandlungskurve in stärkerem Maße, dann wird p''_∞ stärker verschieden von p'_∞ . Das Glied $\ln^3 p_r/p_\infty$ könnte dann größeren Einfluß auf die A_K gewinnen und möglicherweise sogar die Keimbildung der stabilen Form begünstigen⁴²⁾. Wegen des ungewöhnlich großen Dichtesprungs im System Diamant-Graphit (2,25–3,52) dürfte eine solche Möglichkeit in diesem System aber gering sein. Größere Entfernungen von der Umwandlungskurve in Richtung fallender Temperatur bedingen aber merkbare Platzwechsel-(Diffusions-)Hemmungen. Es werden dann zwar Keime gebildet, aber sie werden nicht oder nicht merkbar wachsen. Die A_K genügt für stärker unterkühlte, also zähe Schmelzen, dgl. für Umwandlungen im festen Zustand daher nicht, um das Keimbildungsgeschehen zu erfassen. Hierzu muß noch ein Faktor $e^{-u_1/kT}$ berücksichtigt werden, (s. Formel 1; u_1 = Aktivierungsenergie des Platzwechsels), der den Einfluß der Platzwechselhemmungen auf das Keimgeschehen wiedergibt^{43, 44)}. Gerade für die Diamantsynthese dürfte dieser Faktor von großer Wichtigkeit sein, da zahlreiche Syntheseversuche mit unterkühlten, also zähen Schmelzen arbeiten (Moissan, Friedländer und Nachfolger) bzw. gar

die direkte Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant im festen Zustand anstreben^{42, 45)}. Leider mindert der Faktor die Bildungschance für Diamantkeime i. allg. noch weiter als bei Berücksichtigung von A_K allein ohnehin der Fall. Um ihn auszuschalten, müßte der Platzwechsel möglichst erleichtert, der Kohlenstoff also leicht wandlungsfähig gemacht werden. Das könnte nach den Erfahrungen an den Nachbar-elementen des C, P und As durch extreme Krackprozesse geschehen⁴⁶⁾. Doch dürfte die dazu benötigte Temperatur bei der ungeheuren Bindungsfestigkeit des Graphit-Gitters sehr hoch sein, da im geschmolzenen Kohlenstoff, also bei $\sim 4000^\circ\text{K}$ immer noch größere Strukturkomplexe und selbst im Dampf neben C-atomar C_2 -Molekeln vorliegen, deren Bindungsfestigkeit die des Diamanten weit übersteigt, deren vollständige Aufspaltung also die Überschreitung einer für die Bildung des Diamanten gefährlichen Aktivierungsschwelle verlangen würde. Die Ursache für diese reaktionskinetische Schwierigkeit ist naturgemäß in der Sonderstellung der Bindungszustände in den beiden kristallisierten C-Formen und ihrer dispersen Phase zu suchen, in der kunstvollen aber labilen, hybriden σ, π -Bindung des Diamanten mit seiner dreidimensional gleichförmigen Bindungsenergie $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{al}} = 59$ Kal, in der sehr stabilen und viel stärkeren aber nur zweidimensional gleichförmigen σ, π -Bindung in (0001)-Graphit mit $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}} = 85$ Kal und der noch stärkeren Bindungsenergie der C_2 -Molekel in Schmelze und Dampf mit $\text{C}=\text{C} = 102$ Kal bzw. $\text{C}\equiv\text{C} = 126$ Kal. Die aromatische C—C-Bindung als 1. Wachstumsschritt zum Graphitgitter, dgl. die C=C- bzw. C=C-Bindung in Schmelze und Dampf, werden im Konkurrenzfall vor der aliphatischen Diamantbindung also energetisch immer bevorzugt sein. Haben sich erstere einmal gebildet, so bewirken sie wiederum Keimbildungserleichterungen für Graphit und bedeuten zugleich eine hohe Potentialschwelle für Keimbildung und Wachstum des Diamanten. Wegen des stets vorhandenen partiellen Zerfalls $\text{C}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}$ ist jedoch stets auch ein Anteil an atomarem C zugegen, so daß die stabile Bildung von Diamantkeimen und ihr stabiles Wachsen keineswegs unmöglich werden. Von hier aus lassen sich jedoch die vielen vergeblichen Syntheseversuche aus gasförmiger und schmelzflüssiger Kohlenstoff-Phase gut verstehen.

Eine andere Möglichkeit zur Erzielung ausreichenden Platzwechsels, als extrem hohe Temperatur, wäre die Zuhilfenahme eines Mineralisators, d. h. eines in Grenzhflächenbereichen vorübergehend atomare Lösung des Kohlenstoffs bewirkenden Hilfsstoffes. Als solcher scheint z. B. Sauerstoff in geringer Menge zu wirken, indem er Kohlenstoff atomar in Gestalt von CO von Phase zu Phase transportiert. Ein anderer, für die natürliche, wie für die künstliche Bildung des Diamanten, gleich wichtiger Weg zur Erhöhung des Platzwechsels im festen Zustand dürfte die Möglichkeit der Verflüchtigung von Graphit mit MnS als azeotropes Gemisch bei 1375°C , also bei relativ tiefen Temperaturen sein⁴⁷⁾.

Vorstehende Betrachtungen zur Kinetik der Graphit-Diamant-Umwandlung dürften gezeigt haben, daß die Chance für metastabile Diamantbildung allgemein äußerst gering ist und daß auch seine stabile Bildung durch die ungewöhnliche Keimbildungs-Begünstigung des Graphits und aller Graphit-artigen Gruppierungen einschließlich der C_2 -Molekel stark benachteiligt wird, ohne indes die stabile Bildung und das stabile Wachstum unmöglich zu machen.

⁴³⁾ A. Neuhaus, Z. Elektrochem. 56, 453–458 [1952]; ders., Fortschr. Mineralog. Kristallogr. Petrogr. 29/30 (H. 2), 136–296 [1950/51].
⁴⁴⁾ R. Becker, Ann. Physik 32, 125 [1938].

⁴⁵⁾ a) Bridgman, J. chem. Physics 15, 92 [1947]; b) Physic. Rev. 48, 832 [1935]; 57, 342 [1940]; c) J. appl. Physics 12, 461 [1941].

⁴⁶⁾ H. Krebs, diese Ztschr. 65, 293–99 [1953].

⁴⁷⁾ M. Picon u. J. Flahaut, Bull. Soc. Chim. France 1950, 1070.

c) Grundlagen der stabilen Diamantsynthese

Der Weg zur thermodynamisch stabilen Darstellung einer Kristallart geht zweckmäßig über das Zustandsdiagramm. Dieser Weg ist für das System Kohlenstoff auch frühzeitig besprochen worden (*Roozeboom, Tammann*), erwies sich experimentell aber als ungewöhnlich schwierig (Graphit schmilzt erst bei 4000 °K unter erhöhtem Druck) und führte wegen Benutzung von unrichtigen kalorischen Werten längere Zeit zu gänzlich falschen Zustandsbeziehungen zwischen seinen kristallisierten Zustandsformen Graphit und Diamant. Hiernach sollte Diamant die stabilere Modifikation sein. Umwandlungsversuche ergaben jedoch, daß Diamant sich zwar zwischen 1700° und 2000 °K im Vakuum mit merklicher Geschwindigkeit in Graphit umwandelt^{84, 85, 86}, daß dieser sich aber nie in Diamant überführen ließ. Hiernach war zu vermuten, daß nicht Diamant, sondern Graphit bei Atmosphärendruck die stabile Form sei. Den Nachweis dafür lieferten zuerst *Roth und Wallasch*⁸⁷, die zeigten, daß Diamant außerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik die größere Verbrennungswärme besitzt. Sie sicherten damit erstmals den Richtungssinn der Wärmetönung der Umwandlung Graphit → Diamant, erhielten jedoch 2 Gruppen von Graphit-Verbrennungswärmen und glaubten demgemäß, zwei Graphitformen (α , β) annehmen zu sollen. Sorgfältigste Nachprüfungen durch das American National Bureau of Standards zeigten jedoch^{88, 91}, daß diese Unterschiede auf Verunreinigungen beruhten und daß völlig gereinigte Graphite (Hochvakuumausglühung) verschiedenster Herkunft völlig gleiche Verbrennungswärmen liefern. Folgende Bestwerte wurden ermittelt: C (Diamant) + O₂ (Gas) = CO₂ (Gas): $\Delta H_{298,16}^0 = -94505,1 \pm 22,9$ cal/Mol; C (Graphit) + O₂ (Gas) = CO₂ (Gas): $\Delta H_{298,16}^0 = -94051,9 \pm 10,8$ cal/Mol. Hieraus ergibt sich die Wärmetönung der Umwandlung Graphit → Diamant zu $\Delta H_{298,16}^0 = 453,2 \pm 20,3$ cal/Mol^{91, 92}. Diamant ist unter Normalbedingungen (1 atm; 298 K°) also die instabile Modifikation. Sein sehr hohes spezifisches Gewicht gegenüber Graphit und seine sehr geringe Kompressibilität (s. Tab. 1) lassen aber vermuten, daß die Stabilitätsbeziehungen der beiden C-Formen sich bei hohen Drucken umkehren können. Das System Kohlenstoff wäre demnach bei niedrigen Drucken monotrop, könnte bei hohen Drucken aber enantiotrop werden. Der Aufklärung dieser Zustandsverhältnisse und damit der Aufstellung des Zustandsdiagramms sind zahlreiche, sehr gründliche und mühsame Arbeiten gewidmet worden, deren Ergebnisse kurz dargestellt seien.

1.) Der Tripelpunkt und seine Umgebung.

Nach *Steinle und Basset*⁸⁹ liegt der Tripelpunkt des Graphits bei 4000 °K und 100 kg/cm². Als Bezugstemperatur diene gemäß *Lummer* 3800 °K, d. i. die Temperatur des bei 1 atm in Luft brennenden Lichtbogens. Erst bei Drucken ≥ 100 kg/cm² kann also neben gasförmigem und festem auch schmelzflüssiger Kohlenstoff stabil auftreten. Darunter vermag C nur zu sublimieren. Oberhalb des Tripelpunktendrucks steigt der Schmelzpunkt mit dem Druck langsam an, und zwar bis 5000 atm um ~ 200 °C. Die Schmelzkurve ist also leicht nach rechts geneigt. *Basset* hat seine Schmelzversuche (in Argon) in Abhängigkeit vom Druck bis 11500 atm hinauf und bis zu kleinsten Drucken hinab fortgeführt und daraus das in Bild 1 wiedergegebene Teil-

Zustandsdiagramm für Kohlenstoff abgeleitet. In ihm sind die ausgezogenen Kurvenzüge bis 5000 atm experimentell bestimmt, die gestrichelten durch gleichförmige Extrapolation erhalten. Kritische Temperatur (7000 °K) und kritischer Druck (12000 atm) der Verdampfung wurden mittels allgemeiner Proportionalitätsbeziehungen zwischen Schmelz- und Siedepunkten gewonnen und können auch wesentlich höher liegen.

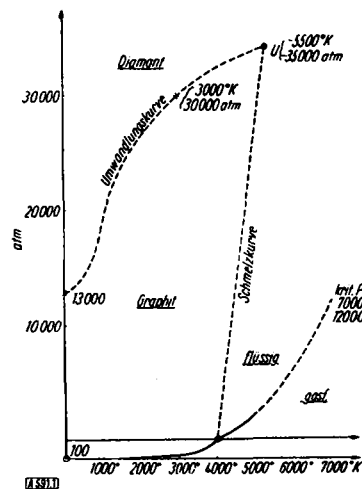


Bild 1
Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs
Umgebung des Schmelzpunktes nach Basset. Umwandlungskurve nach Bridgman

Basset hat seine Versuche auch mit Hinblick auf die Diamantsynthese angesetzt und zahlreiche Schmelzungen von Graphit, teils bis 20000 atm, ausgeführt. Beim Erstarren bildete sich jedoch stets nur Graphit von normaler Struktur und normaler Dichte. Bedeutet das, daß das Zustandsfeld des Diamanten erst oberhalb dieser Drucke zu suchen ist? Rein thermodynamisch gesehen könnte dieser Schluß nahe liegen. Kinetisch betrachtet ist er ganz unsicher. Denn der geschmolzene Graphit erstarrte meist im Kontakt mit dem stets vorhandenen festen Rest. Die metastabil ohnehin stark bevorzugte Graphitform (s. S. 533) wurde also auch noch geimpft, d. h. ihre Bildung noch weiter erleichtert. Auch abgetropfte, nicht mit der Graphit-Hauptmasse in Kontakt befindliche Schmelzkügelchen dürften nach allgemeiner Erfahrung stets noch reichlich restliche Graphitkeime enthalten. Die Graphitschmelze ist überdies nicht atomar-dispers, sondern in unbekannter Weise komplex und bevorzugt auch aus diesem Grunde die Bildung von Graphitkeimen. Die Bildung von Diamantkeimen wäre also, selbst wenn wir uns schon in seinem Zustandsfeld befänden, aus kinetischen Gründen ganz unwahrscheinlich. Das Weiterwachsen vorhandener Keime infolge des partiellen Zerfalls C₂ → 2 C aber möglich! Seine Nichtbildung ist jedenfalls kein Beweis dafür, daß wir uns noch im stabilen Zustandsfeld des Graphits befinden!

2.) Die Umwandlungskurve Graphit-Diamant

Die experimentelle Bestimmung der Umwandlungskurve Graphit → Diamant ist, mit einer weiter unten zu besprechenden Einschränkung⁹³, bisher nicht gelungen. Ihre Lage ist jedoch aus geeigneten physikalischen, insbes. kalorischen Daten mittels thermodynamischer Beziehungen verschiedentlich bestimmt^{28, 35, 93, 94} und in neuester Zeit mehrfach kritisch diskutiert worden^{85, 90, 91, 95}. Wir können uns daher mit der Wiedergabe und Erläuterung dieser

⁸⁵ H. J. Grenville-Wells, *Mineralog. Mag.* 29, 803 [1952].

⁸⁶ Roth u. Wallasch, *Z. Elektrochem.* 27, 1 [1915]; *Ber. dtsch. chem. Ges.* 46, 896 [1913].

⁸⁷ F. Rossini u. R. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (USA)* 27, 491–512 [1938].

⁸⁸ E. Prosen, R. Jessup u. F. Rossini, *ebenda* 33, 447–49 [1944].

⁸⁹ W. de Sorbo, *J. chem. Physics* 21, 876–880 [1953].

⁹³ F. Simon: *Handb. d. Physik* Bd. 10, Berlin 1926.

⁹⁴ E. Wiberg: *Die chemische Affinität*, Berlin 1951.

⁹⁵ H. Eyring u. F. W. Cagle, *Z. Elektrochem.* 56, 480–483 [1952].

Kurven (Bild 2) und einer Zusammenstellung wichtiger Bestwerte zu ihrer Berechnung begnügen (zur Berechnung selber s.^{36, 90}):

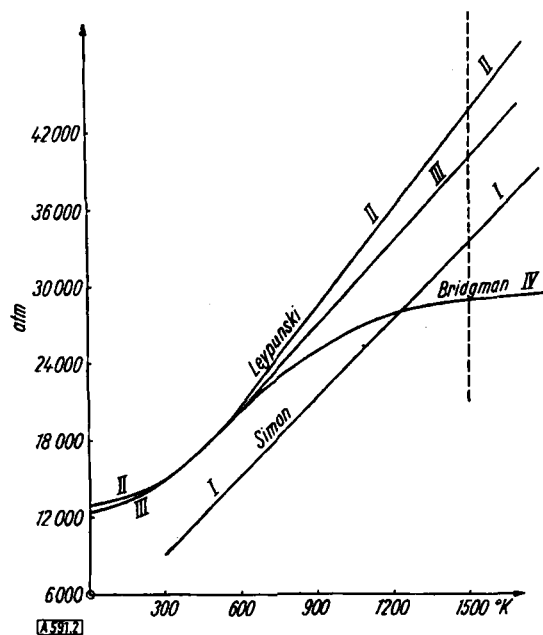


Bild 2

Umwandlungskurven von Graphit-Diamant. Kurve I nach F. Simon bzw. E. Baur. Kurve II nach O. Leypunski. Kurve III nach E. Wiberg. Kurve IV nach P. W. Bridgman

Eigenschaft	Graphit	Diamant
Spez. Gew. (25 °C)	2,260 g/cm ³	3,513 g/cm ³
Atomvolumen (25 °C)	5,314 cm ³	3,418 cm ³
ΔV Graphit \rightarrow Diamant (25 °C; 1 atm)	-1,896 cm ³	
Wärmeausdehnungs- koeffizient (20 °C)	$6 \cdot 10^{-6}$ grad ⁻¹	$2,7 \cdot 10^{-6}$ grad ⁻¹
Kompressibilitätszahl (bis 10000 atm)	$3 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /kg	$0,16 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /kg
Umwandlungswärme Graphit-Diamant (25 °C)	$\Delta H_{298,15}^0 = + 453 \pm 20$ cal/Mol	
Umwandlungswärme Graphit-Diamant (0°K)	$\Delta H_0^0 = + 578 \pm 30$ cal/Mol	
Innere Energie bei 0°K (U_0^0)	0	
Entropie bei 25 °C ($S_{298,15}^0$)	$1,365 \pm 0,025$ cal/grad-Mol	$0,585 \pm 0,010$ cal/grad-Mol
Umwandlungsentropie $D \rightarrow G$ (298 °K)	$+ 0,780$ cal/grad-Mol	

Tabelle 1 (nach ^{36, 90, 91})

Die erste brauchbare Bestimmung der Gleichgewichtskurve der Umwandlung Graphit-Diamant verdanken wir E. Baur²⁸) und F. Simon⁹³). Letzterer errechnete folgende Wertepaare für die Gleichgewichtsdrücke verschiedener Temperaturen (Kurve I, Bild 2):

T in K°	300°	600°	1000°	1500°	2000°
P_{GI} in atm	8400	15000	23000	34000	45000

Eine neuere Berechnung der Umwandlungskurve auf Grund der sorgfältigst kontrollierten und neu errechneten Bestwerte von Rossini und Jessup⁹⁰) führte Leypunski³⁵) durch (Kurve II in Bild 2). Seine Kurve umfaßt auch den Bereich der tiefen Temperaturen, ist im übrigen von der Simonschen aber nicht sehr verschieden.

Eine sehr ähnliche Kurve, wie die letztere, erhält man nach einer vereinfachten Berechnung gemäß E. Wiberg (⁹⁴), S. 171). Für das Gleichgewicht gilt (Bezeichnungen nach Ulich-Jost):

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S + p \Delta V = \Delta A + p \Delta V = 0$$

(G = Gibbssche freie Energie bzw. freie Enthalpie, A = freie Energie); also $\Delta A = -p \Delta V$ ($p \Delta V$ = äußere Volumenarbeit bei der Umwandlung; p = Gleichgewichtsdruck). Für die Berechnung von ΔA wurden, abweichend von Wiberg, die Bestwerte nach Rossini und Jessup (s. Tab. 1) benutzt und demgemäß erheblich andere Zahlen errechnet als bei Wiberg verzeichnet. Das ergibt die in der Tabelle 2 aufgeführten Wertepaare für T und P_G und Kurve III, Bild 2, die der Leypunskischen Kurve sehr nahe kommt.

T in °K	0°	300°	600°	900°	1200°
ΔA in kcal	-0,578	-0,69	-0,98	-1,28	-1,58
ΔA cm ³ ·atm)	-23800	-28300	-40200	-52500	-64800
P_{GI} (atm)	12500	14900	21200	27600	34100

Tabelle 2

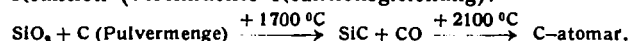
Der Umwandlungsdruck steigt in allen 3 Kurven also steil mit der Temperatur an, so daß Temperaturen von 1500° K, die vermutliche ungefähre Temperatur der natürlichen Diamantbildung, schon einen Mindestdruck von 35–45000 atm erfordern, während die direkte, trockene Umwandlung von Graphit in Diamant bei Annahme einer notwendigen Reaktionstemperatur von $\geq 3000^\circ$ K Umwandlungsdrücke von ≥ 70 –80000 atm benötigen würde. Das sind Forderungen, die auch von der heutigen Technik nicht zu bewältigen sind. Bridgman hat nun die bisherigen thermodynamischen Berechnungen erneut diskutiert und gezeigt, daß die sorgfältigen Untersuchungen und Berechnungen von Rossini und Jessup zwar Wärmetönung und freie Energie der Umwandlung Graphit-Diamant unter Normalbedingungen wesentlich verbessert und damit den konstanten Term der folgenden Bestimmungsgleichung für die freie Enthalpie gesichert haben:

$$\Delta G_{(p, \tau)} = \Delta H_0 - \tau \Delta S_0 + \left\{ \int_{\tau_0}^{\tau} \Delta C_p d\tau - \tau \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\Delta C_p}{\tau} d\tau \right\} + \int_{p_0}^{p_1} \Delta v dp$$

(Bezeichnungen nach Ulich-Jost), nicht aber die bei höheren p und τ wichtiger werdenden variablen Integralterme. Eine eingehende Diskussion der bisher nicht berücksichtigten Temperatur-Druck-Abhängigkeit der spezifischen Wärmen C_p und C_v , der Kompressibilitäten und der thermischen Ausdehnungszahlen führt Bridgman zu dem Ergebnis, daß der Beitrag des 1. und 2. Integralterms zum Wert von ΔG in steigendem Maße negativ wird, d. h. daß die Umwandlungskurve bei höherer Temperatur nicht linear weiterläuft, sondern mehr und mehr nach der Abszisse hin umbiegt. Damit ergibt sich die von den bisherigen stark abweichende Umwandlungskurve IV (Bild 2) mit wesentlich kleineren P_{GI} , deren Schnitt (U) mit der gleichförmig verlängerten Schmelzkurve (Bild 1) einen Anhalt für die noch völlig unbekannte Lage des Dreiphasenpunktes der Umwandlung liefert. Dieser liegt bei der gewählten Krümmung der Kurve (Begründung s. unten) bei $\sim 5500^\circ$ K und ~ 35000 atm.

Damit ist das stabile Zustandsfeld des Diamanten für die experimentelle Prüfung hinreichend abgesteckt und die Voraussetzung für rationelle Synthesversuche gegeben. Im folgenden seien die bekannt gewordenen Versuche⁹⁶) auf dieser Basis aufgeführt.

a) Baur und Mitarb. erzeugten in einer gut durchkonstruierten Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur C in *statu nascendi* bei 8000 atm und 2200 °C gemäß folgender Reaktion (vereinfachte Reaktionsgleichung):



⁹⁶) Unter den nicht bekannt gemachten, deren Zahl sicherlich groß ist, seien Versuche der früheren Physikalisch-technischen Reichsanstalt, der früheren IG-Farben, Bitterfeld, und des früheren Luftfahrtministeriums genannt. Diese Versuche wurden offensichtlich mit sehr großen Mitteln unternommen. Verlässliche Auskünfte sind mir nicht bekannt geworden.

Sie erhielten stets Graphit. Auch Wiederholungen unter Zusatz von Mineralisatoren (Borate, Fluoride, Chloride) waren erfolglos. Das ist auch verständlich, da sie sich während des gesamten Reaktionsablaufs gemäß Bild 1 noch im stabilen Zustandsfeld des Graphits befanden. Bemerkenswert ist die Apparatur, die Drucke bis 10000 atm bei gleichzeitiger Heizung des Druckraumes auf $\sim 2200^\circ\text{C}$ während 10 bis 60 min ermöglichte.

β) P. W. Bridgman^{25b}) hat in seinen älteren Arbeiten versucht, reinen Graphit durch extrem hohe Drucke, aber bei mäßigen Temperaturen, unmittelbar in Diamant umzuwandeln. Seine Drucke betrugen bei Raumtemperatur bis zu 400000 atm, bei 600°C bis 75000 atm. Er befand sich mit diesen Bedingungen sicher im stabilen Zustandsfeld des Diamanten, hat aber dennoch nur Graphit erhalten. Das ist nach den Ausführungen unter Abschn. IIIb über die Reaktionskinetik der Umwandlungen, insbesondere über Platzwechselhemmungen und Keimbildungsbenachteiligung für Diamant, leicht verständlich.

γ) Unmittelbare Druckumwandlung von Graphit in Diamant versuchten auch P. Günther und Mitarb.¹²⁾. Sie entwickelten hierzu eine besondere, mit besten Spezialstählen gebaute Höchstdruckapparatur, die Drucke bis zu ~ 100000 atm herzustellen gestattete. Mit ihr wurden zahlreiche Umwandlungsversuche an reinem Graphit zwischen 100000 und 18000 atm und $\sim 3000^\circ\text{C}$ ausgeführt, die aber sämtlich negativ verliefen. Dies Ergebnis überrascht nicht, obwohl die Versuche ebenfalls im stabilen Zustandsbereich des Diamants stattfanden. Denn die hohe Reaktionstemperatur von 3000°C beschränkte die Dauer des Einzelversuches aus Materialgründen auf wenige Sekunden, die nicht genügen, um einen merkbaren Platzwechsel im festen Kohlenstoffpreßling zu ermöglichen. Überdies wären besondere Maßnahmen zur Erleichterung der Keimbildung von Diamant nötig gewesen, also Eigenkeime¹¹⁾ oder andere imperfleichternde Zusätze²³⁾, da an sich die metastabile Graphitbildung nach der Ostwaldschen Stufenregel der bevorzugte Vorgang ist.

Den folgerichtig nächsten Schritt machte P. W. Bridgman^{25a}), indem er dazu übergang, die umgekehrte Umwandlung, also die öfter realisierte^{12, 24, 25)} Umwandlung Diamant \rightarrow Graphit thermodynamisch festzulegen, um so das Gleichgewicht vom Diamant her, statt vom Graphit her, zu erreichen. Dazu diente eine, der Güntherschen nach Anlage und Versuchsmethodik übrigens recht ähnliche, Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur, die in jahrelanger Entwicklung mit Unterstützung der General Electric Co., der Carborundum Co. und der Norton Co. aus besten Spezialstählen gefertigt worden war. Je Versuch wurden mehrere ausgewogene Diamantsplitter von 0,1 g Gewicht, in Graphit eingebettet, der unten angegebenen Druck-Temperaturbelastung ausgesetzt und nach chemischer Beseitigung des gebildeten Graphits zurückgewogen. Da sich zeigte, daß Diamant, unabhängig vom jeweiligen Druck, erst oberhalb $\sim 2000^\circ\text{C}$ schnell genug graphitiert, um den Reaktionsablauf verfolgen zu können, wurde die Temperatur von schmelzendem Molybdän als Reaktionstemperatur und zugleich Temperatur-Testmarke gewählt. Das ist 2630°C bzw. 2900°K bei 1 atm, also etwas mehr bei höheren Drucken. Bei dieser Temperatur, die praktisch ungehemmten Reaktionsablauf verbürgen dürfte, und Drucken von 15000, 20000, 25000 und 30000 atm wurden die entscheidenden Versuche durchgeführt. Sie ergaben für:

15000 atm u. $\sim 3000^\circ\text{K}$ völlige Graphitisierung der Diamantkeime			
20000 atm u. $\sim 3000^\circ\text{K}$ weitgehende	"	"	"
25000 atm u. $\sim 3000^\circ\text{K}$ mäßige	"	"	"
30000 atm u. $\sim 3000^\circ\text{K}$ keine	"	"	"

Das ist ein überzeugendes Ergebnis, das erstmalig den Druckeinfluß auf die Umwandlung Diamant-Graphit beweist und damit zugleich einen Punkt der Umwandlungskurve IV in Bild 2, angenähert festlegt. Mit ihm ergibt sich in 1. Näherung auch der allgemeine Verlauf dieser Kurve und über den Schnitt mit der gleichförmig verlängerten Schmelzkurve ein 1. Anhalt für den Tripelpunkt der Umwandlung (s. Bild 1). Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, daß im Extrapolationsbereich keine neuen Modifikationen auftreten. Nach den zahlreichen, unter extremsten Druck- und Temperatur-Bedingungen ausgeführten Versuchen, vor allem von Bridgman, Basset und Günther, die immer wieder nur den bekannten normalen Graphit lieferten, dürfte diese Voraussetzung wohl zutreffen.

Bei diesem hoffnungsvollen Stand der Versuche (1946) mußten sie leider abgebrochen werden, weil^{25a}): „the time limit on the contractual relations with the three companies expired“. Sie sind hoffnungsvoll und von größter grundsätzlicher Bedeutung für die Ausgestaltung des Zustandsdiagramms, aber es erscheint sehr fraglich, ob es zweckmäßig ist, die Diamantsynthese auf diesem Wege, d. h. durch Umwandlung im festen Zustand (bzw. aus reiner Schmelze) anzustreben, da diese beiden Ausgangsphasen gemäß IIIb Keimbildung und Wachstum des Graphits stabil und metastabil ungewöhnlich begünstigen und Keimbildung und Wachstum des Diamants selbst in seinem stabilen Zustandsfeld noch benachteiligen. Aussichtsreicher für die Synthese erscheinen Verfahren, die die besonderen Platzwechsel- und Keimbildungshemmungen der direkten Graphitumwandlung vermeiden, die den Kohlenstoff also bei mittleren Temperaturen (etwa 1500°K) mit ausreichender Platzwechsel- und Wachstumsgeschwindigkeit bereitstellen. Auch bei dieser Versuchsführung müssen gemäß IIIb noch die Bedingungen für stabile Bildung eingehalten werden, doch genügen hier, im Gegensatz zur Umwandlung im festen Zustand bzw. aus Schmelze, die niedrigsten Werte des stabilen Feldes d. i. für die vermutlichen Naturbedingungen $\gtrsim 1500^\circ\text{K}$ und $\gtrsim 25000$ atm. Damit sind Bedingungen gestellt, die der heutigen Technik erreichbar sind. Zusammenfassend ergeben sich die folgenden allgemeinen Erkenntnisse und Richtlinien:

1.) Metastabile Keimbildung und Wachstum von Diamant sind aus reaktionskinetischen Gründen praktisch ausgeschlossen. Seine Bildung kann nur im stabilen Zustandsgebiet angestrebt werden.

2.) Die Ausgangsphase muß möglichst frei von aromatischen oder graphitischen Gruppierungen, einschließl. der C_2 -Molekel, sein, also C gelöst bzw. in *statu nascendi* bzw. in aliphatischer Bindung enthalten.

3.) Selbst im stabilen Bildungsbereich des Diamants ist die metastabile Bildung von Graphitkeimen der kinetisch bevorzugte Vorgang. Es sind daher imperfleichternde Zusätze für Diamant nötig.

4.) Es ist ohne unnötige Temperaturerhöhung für ausreichenden Platzwechsel zu sorgen. Es müssen also geeignete Mineralisatoren gesucht werden.

Vorstehendes zeigt, daß die Diamantsynthese thermodynamisch wie kinetisch, ganz ungewöhnliche aber sicher nicht unüberwindliche Schwierigkeiten birgt, Schwierigkeiten, die in ihrem ganzen Umfang erst in letzter Zeit mehr und mehr erkannt worden sind und die negativen Ergebnisse aller bisher bekannt gewordenen Versuche durchaus begründet erscheinen lassen.

Eingeg. am 26. April 1954 [A 591]