

**205. Beiträge zur Polymorphie der im Sinne von W. HÜCKEL
artfremde Gitter bildenden Modifikationen V.¹⁾
Zur Graphitisierung des Diamanten**

von **H. J. Rodewald**

(9. VIII. 60)

I. Einleitung. – Im Hinblick auf unsere zurzeit noch sehr begrenzten Kenntnisse der Polymorphie des Kohlenstoffsystems und verwandter Systeme kommt der Aufklärung des Graphitisierungsprozesses eine ebenso grosse Bedeutung zu wie der des Diamantwachstumsprozesses, der nach dem Eingeständnis der in der technischen Diamantsynthese führenden Fachleute noch immer von hartnäckig festgehaltenen Geheimnissen umwittert ist. Während die Graphitisierung allgemein als eine *normale* Umwandlung im Sinne der klassischen Polymorphiebegriffe, d. h. als eine Gitterumlagerung aufgefasst wird²⁾, haben wir an anderer Stelle³⁾ die Ansicht vertreten, dass das Kohlenstoffsystem wegen der Artfremdheit der Gitter seiner beiden Modifikationen als *Mehrstoffsystem* im Sinne von W. HÜCKEL zu behandeln ist.

Gegen eine Gitterumlagerung sprechen zunächst bindungstheoretische Argumente. Sie würde nämlich die zeitlich oder räumlich begrenzte Existenz eines zusammengesetzten oder gar gemischten Gitters Diamant-Graphit voraussetzen, wie man auch schon Übergangsstrukturen zwischen anderen, Hauptvalenzgitter bildenden Modifikationen zur Deutung ihres Umwandlungsprozesses angenommen hat. Beim Kohlenstoff sind aber nicht nur die Elektronenzustände, sondern auch die formalen Wertigkeiten in beiden Gittern so grundlegend voneinander verschieden, dass sich die Atome an den Nahtstellen eines derart zusammengesetzten Gitters in einem bisher noch nicht bekannten und quantentheoretisch gar nicht vorstellbaren Zustand befinden müssten. Die damit unvereinbare Feststellung von SEAL über die Existenz hybrider Bezirke im graphitisierenden Diamanten ist von diesem Autor inzwischen als irrtümlich erkannt und zurückgezogen worden.

Zwischen beiden Auffassungen lässt sich jedoch nicht auf dem bisher eingeschlagenen *statischen* Wege, sondern nur nach Aufklärung der *Phasenkinetik* der Übergänge Diamant → Graphit und Graphit → Diamant eine Entscheidung erzielen. Erste Vorstösse in dieser Richtung von EYRING & CAGLE⁴⁾, die ältere Daten auf ziemlich willkürliche Weise auswerteten, und von BOVENKERK *et al.*⁵⁾, die ihre

¹⁾ a) I: *Chimia* 14, 83 (1960); b) II: Zur Genesis des Diamanten, Verlag Meier Schaffhausen, März 1960; c) III: *Helv.* 43, 878 (1960); d) IV: *Chimia* 14, 162 (1960).

²⁾ Siehe z. B. N. S. N. NATH, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* 2, 143 (1935); H. J. GRENVILLE-WELLS, *Mineralog. Mag.* 29, 803 (1952).

³⁾ Beitrag II, ^{1b)}. In Beantwortung mehrerer Anfragen sei mitgeteilt, dass wir für unser auf S. 53 ff. beschriebenes Verfahren zur industriellen Diamantzüchtung keinen patentrechtlichen Schutz beantragt haben.

⁴⁾ H. EYRING & F. W. M. CAGLE, *Z. Elektrochem.* 56, 480 (1952).

⁵⁾ H. P. BOVENKERK, F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG & R. H. WENTORF, *Nature* (London) 184, 1094 (1959).

Resultate noch nicht explizit mitgeteilt haben, führten weder zu übereinstimmenden Ergebnissen noch zu Aufschlüssen über den Reaktionsablauf.

II. Druckabhängigkeit der Graphitisierung. – Der wertvollste experimentelle Beitrag zur Aufklärung der Polymorphie des Kohlenstoffsystems ist von BRIDGMAN⁶⁾ geleistet worden, obwohl er die Arbeit wegen der Erschöpfung seiner Mittel in einem frühen Stadium einstellen musste. Da seine Ergebnisse meist unvollständig referiert werden, seien sie im folgenden tabellarisch zusammengefasst:

Ergebnisse der Graphitisierungsversuche von BRIDGMAN

Serie No.	Druck [Atm.]	Anzahl der Versuche	Graphitisierung x [%] (Mittelwert)	Versuchsbedingungen
1	14 520	5	99,9	Versuchstemperatur $T \approx 3000^\circ\text{K}$. Versuchsdauer t unbekannt, jedoch bei allen Versuchen konstant. Je Versuch drei Diamanten von je $\sim 0,1$ g in einer Graphitkapsel. Rückwägung nach Perchlorsäure-Aufschluss.
2	19 360	11	62	
3	24 190	5	42*	
4	29 030	3	0,5 (0,2; 0,3; 1,0)	
*) Unsicher wegen grosser Streuung der Einzelwerte.				

Trotz der enormen experimentellen Schwierigkeiten harmonisieren die Mittelwerte der Versuchsreihen No. 1, 2 und 4 recht befriedigend miteinander. Sie liefern für die Volumenänderung im Übergangszustand einen Wert

$$\Delta V_{3000^\circ\text{K}}^\ddagger = -RT \frac{\partial}{\partial P} \ln \left[-\frac{1}{t} \ln \frac{100-x}{100} \right] \approx 120 \text{ cm}^3 \text{ (14 500 bis 29 000 Atm.)}.$$

BOVENKERK *et al.*⁵⁾ haben kürzlich mitgeteilt, dass sie diese Grösse aus ihren eigenen Versuchsergebnissen zu 160 cm^3 abgeschätzt haben. – EYRING & CAGLE⁴⁾ gelangten bei der Auswertung der BRIDGMANSCHEN Ergebnisse trotz des Einsetzens einer um 20% höheren absoluten Versuchstemperatur und eines um 20% höheren x -Werts bei No. 2 der Tabelle zu einem erheblich kleineren Wert für ΔV^\ddagger (63 cm^3), da sie sich ausser auf No. 2 nur auf den unsichersten Wert No. 3 stützten. (In ihrer Originalarbeit befindet sich ein störender Druckfehler: anstatt «14,600 atmospheres» muss es auf S. 482 heissen «19,360 atmospheres».)

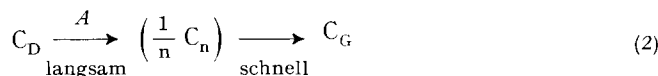
Wenn die Graphitisierung als einfache *Gitterumlagerung* im Sinne der Gleichung



verläuft, ist für die Volumenänderung von vornherein ein Wert zu erwarten, der zwischen der Differenz der Molvolumina Graphit-Diamant ($1,89 \text{ cm}^3$) und dem höchsten der bisher bei anderen Reaktionen registrierten Werte (30 cm^3) liegt. Die beträchtliche Abweichung der experimentellen Werte ist im Gegensatz zu der von EYRING & CAGLE geäusserten Vermutung nicht mehr durch Versuchs- und Auswertungsfehler zu erklären. Sie kann auch im Gegensatz zu BOVENKERK *et al.* nicht durch Zusatzannahmen über den Mechanismus der Gitterumlagerung beseitigt werden, die bewusst oder unbewusst an die Konzeption von DEHLINGER anknüpfen.

⁶⁾ P. W. BRIDGMAN, J. chem. Physics 15, 92 (1947).

Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Graphitisierung nicht einstufig wie eine klassische polymorphe Umwandlung, sondern *unter Abtrennung von Bausteinen des Diamantgitters* im Sinne der Gleichung



verläuft, wobei die Kohlenstoffpartikeln der Atomzahl n von der thermisch weniger stabilen Phase (C_D) einzeln zu der thermisch stabileren Phase (C_G) überwechseln. Reaktionsordnung und Energiebilanz bleiben gegenüber Gl. (1) unverändert, es tritt aber eine Aktivierungsenergie A auf, die um ein Vielfaches grösser ist als alle bekannten Keimbildungsarbeiten und Umwandlungsenergien klassischer Umwandlungsprozesse, und die Molzahl ändert sich während des Transports.

Für die Volumendifferenz des Übergangszustands ist gemäss Gl. (2) ein Wert

$$\Delta V^\ddagger = V_{\frac{1}{n}C_n} - V_{\text{Diamant}}$$

zu erwarten. Geht man mit dem experimentellen Wert $V_{\frac{1}{n}C_n} = 120 + 3,42$ in die allgemeine Virialgleichung für komprimierte Gase

$$PV = RT \left(1 + B b_0/V + C b_0^2/V^2 + D b_0^3/V^3 \right) \dots \quad (3)$$

ein, ergibt sich für den Durchmesser der abgetrennten Bausteine bei Benutzung der Näherung von HIRSCHFELDER, CURTISS & BIRD oder der Monte-Carlo-Methode von ROSENBLUTH & ROSENBLUTH ein Wert

$$r = \sqrt[3]{3 b_0/2\pi N} \simeq 6 \text{ \AA},$$

der von der erwarteten Grössenordnung, numerisch aber etwa 50% grösser als erwartet, ist. Eine wesentlich bessere Annäherung und Aufschlüsse über die Atomzahl n dürfen wegen der starken Vereinfachungen, die bei den Näherungslösungen zur Anwendung kamen, und wegen der Unkenntnis der Elektronenzustände in den abgetrennten Kohlenstoffpartikeln nicht erwartet werden. Selbst für das sehr häufig untersuchte Edelgas Argon weichen z. B. die bei viel niedrigeren Temperaturen und Drucken auf verschiedenen Wegen ermittelten b_0 -Werte im Maximum um 40% voneinander ab und haben die deutliche Tendenz, mit der Temperatur zu wachsen.

Unabhängig davon angestellte Modellbetrachtungen führten bei Beachtung des Prinzips der kleinstmöglichen Strukturänderung zu der Erkenntnis, dass die aus dem normalen Verband von Hauptvalenzgittern primär abgespaltenen Partikeln vor dem Austritt die *kleinstmögliche gerade* Anzahl von erstnächsten Nachbarn aufweisen sollten. Das gilt zunächst nur für Elemente. Für die Graphitisierung erhielten wir auf diesem Wege $n = 1$, und für die Verdampfung des Graphits, Arsens, Bors, roten und schwarzen Phosphors usw. $n = 2$. Die Frage der Atomzahl n spielt jedoch in diesem Rahmen keine entscheidende Rolle und kann offen bleiben, bis aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivierung die spezifische Wärme genügend genau ermittelt werden kann.

Vom Standpunkt der Mehrstoffpolymorphie^{1b)} ist die in Gl. (2) formulierte Reaktion in der ersten Stufe als eine *freie Pseudoverdampfung* aufzufassen, die irreversibel und gehemmt verläuft und sich von der Verdampfung Hauptvalenzgitter bildender Substanzen hauptsächlich durch das Fehlen eines Gleichgewichtsdrucks und einer mit der Verdampfungswärme vergleichbaren Wärmetönung unterscheidet. Die Graphitisierung besteht darin, dass das Diamantgitter sukzessive Kohlenstoffpartikeln abspaltet, die sich wegen ihrer kurzen Lebensdauer und der Unmöglich-

keit einer Gleichgewichtseinstellung unmittelbar danach zu dem thermisch stabileren Graphit kondensieren. Da der Kondensationskoeffizient des Graphits für *gasförmigen* Kohlenstoff nach neueren Arbeiten 0,1 bis 1 beträgt, ist zu erwarten, dass sich auch der *pseudogasförmige* Kohlenstoff schnell kondensiert: Wie die Gasphase bei einer *freien* Verdampfung, wird die Pseudogasphase während der Graphitisierung laufend entfernt, so dass die Kinetik des Prozesses ausschliesslich durch den ersten Schritt bestimmt ist. Mit der thermischen Dissoziation von Verbindungen besteht nur dann eine Ähnlichkeit, wenn die Dissoziationsprodukte mindestens ebenso schnell entfernt werden wie sie entstehen, damit sich kein Gleichgewicht ausbilden kann.

III. Untere Graphitisierungstemperatur. – Kinetische Züge tragen auch die Untersuchungen des Übergangs der amorphen Formen («Bildungsformen» in der Ausdrucksweise von KOHLSCHÜTTER) vieler Hauptvalenzgitter bildender *Nichtmetalle und ihrer Verbindungen* in ihre kristallinen Grundzustände durch KREBS und seine Schule. Diesen Übergang, der sehr oft fälschlich als Phasenumwandlung im Sinne des Phasengesetzes oder als klassische Gitterumlagerung behandelt worden ist und in enger Parallele zur Graphitisierung steht, beschreibt KREBS⁷⁾ auf Grund der Ergebnisse seiner umfangreichen Strukturuntersuchungen wie folgt:

«Die relative Stabilität der untersuchten amorphen Zustände hängt damit zusammen, dass weder hochpolymere Ringe noch Netze sich als solche in der festen Substanz bewegen und ordnen können. Für die Umwandlung in die betreffende kristalline Phase ist es erforderlich, dass die *hochpolymeren Molekeln sich atomweise auflösen* und neue, nun aber richtig liegende Grundbausteine (Ketten bzw. Netze) bilden. Bei Abwesenheit von Katalysatoren erfordert daher die Kristallisation eine *so hohe Aktivierungsenergie, dass die Atombindungen aufgesprengt werden können* (l. c. S. 73, Sperrungen vom Verfasser).»

Dementsprechend ist die untere Grenztemperatur für die Gitterformierung amorph → kristallin umso höher, je kleiner das Atomvolumen und je grösser die Bindungsenthalpie des betreffenden Hauptvalenzgitters ist.

Das geht aus nachstehender Figur hervor, in der die Bindungsenthalpien [kcal] der Nichtmetalle und des kubischen Bornitrids gegen die unteren Übergangstemperaturen [°C] amorph → kristallin, bzw. Diamant → Graphit, bzw. kubisches → hexagonales Bornitrid, aufgetragen sind. Als Unterlagen dienten die Tab. 3 von KREBS⁷⁾ (l. c. S. 30), die von uns revidierten Bindungsenthalpien des Phosphors¹⁰⁾, Arsens⁸⁾ und Bornitrids und im übrigen die von COTTRELL⁹⁾ angegebenen Daten. Das Temperaturintervall 1000–1200°C für die Graphitisierung des Diamanten ist aus den unteren Grenzwerten von VOGEL & TAMMANN¹⁰⁾ (1000°) und PHINNEY¹¹⁾ (1200°) gebildet worden, der entsprechende Bereich für das kubische Bornitrid (1500–1650°C) wurde von MILLEDGE, NAVE & WELLER¹²⁾ angegeben. Der Graphitpunkt gilt für die normale, hexagonale Modifikation und die Bindungen innerhalb der [0001]-Ebene.

Bei Vernachlässigung der Nichtmetalle der VI. Gruppe, die zur Bildung eines Netzwerks nicht befähigt sind, lässt sich die Anordnung der Messpunkte am besten durch die Gleichung

$$\Delta H_{x-x} = 0,05 T + 16 \text{ kcal} \quad (20 \text{ bis } 1650^\circ\text{C}) \quad (4)$$

wiedergeben, deren Verlauf in der Figur unterbrochen eingezeichnet ist. Ob dagegen ein Zusammenhang zwischen Formierungstemperatur und Schmelztemperatur oder «Reaktionstemperatur» (im

⁷⁾ H. KREBS, «Die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle», Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen No. 121, 1955.

⁸⁾ Beitrag VI (unveröffentlicht).

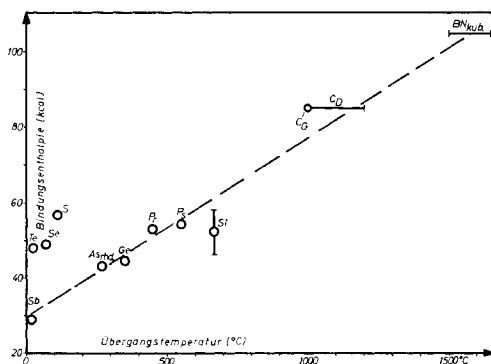
⁹⁾ T. L. COTTRELL, «The Strength of Chemical Bonds», London 1958, Tab. 11. 5. 1.

¹⁰⁾ R. VOGEL & G. TAMMANN, Z. physikal. Chem. 69, 598 (1909).

¹¹⁾ F. S. PHINNEY, Science 70, 393 (1954).

¹²⁾ H. J. MILLEDGE, E. NAVE & F. H. WELLER, Nature (London) 184, Suppl. No. 10, 715 (1959).

Sinne von HEDVALL) besteht, ist fraglich. In mehreren Fällen setzt die Formierung bei etwa der halben Schmelztemperatur ein, aber die Abweichungen sind so gravierend, dass sich daraus keine Regel bilden lässt. Ähnliche Regeln spielen aber in der Theorie der Reaktionsfähigkeit von HEDVALL und der Sintertheorie von HÜTTIG eine Rolle.



Die relative Lage der Messpunkte in der Figur erhärtet nicht nur die Feststellungen von KREBS, sondern weist auch darauf hin, dass der die Graphitisierung des Diamanten und des kubischen Bornitrids bewirkende Mechanismus mit dem der Formierung von Hauptvalenzgittern identisch ist. Das Zusammenfallen von unterer Graphitierungstemperatur und unterer Graphitisierungstemperatur zeigt weiterhin, dass nicht die *integrale* Bindungsfestigkeit der C-Atome im Gitterverband für diese Prozesse massgebend ist, sondern die Festigkeit der *einzelnen C-C-Hauptvalenzbindungen*, die für beide Kohlenstoffformen im kristallinen Grundzustand nahezu von gleicher Grösse ist. Es ist auch nur plausibel, dass die zur Abtrennung gelangenden Partikeln nicht durch einen einzigen Gewaltakt aus dem Gitterverband gerissen werden. Ketten dagegen, wie sie nur die *zweiwertigen* Nichtmetalle bilden, lassen sich einstufig in zwei Teile zerlegen.

Die Koinzidenz beweist aber keineswegs, dass die bei Graphitierung und Graphitisierung primär abgespaltenen Partikeln auch die gleiche Atomzahl n haben, sondern nur, dass der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt derselbe ist. Artfremde Modifikationen im Sinne von W. HÜCKEL unterscheiden sich nach unseren Untersuchungen^{1b)} hauptsächlich durch ihre *Nährphasen*, deren Atomzahlen untereinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen (z. B. As₄, As₂, As). Ihre beim Gitterabbau primär abgespaltenen Phasen brauchen nicht unbedingt mit den betreffenden Nährphasen identisch zu sein, wie es in binären Systemen mit einer ein Molekelgitter bildenden Modifikation der Fall ist (z. B. bei den zur Gruppe 9 der HÜCKELschen Systematik gehörenden Oxyden des Phosphors, Arsens und Antimons). Das Gitter des schwarzen Phosphors wächst nur durch Anlagerung der atomaren P-Phase, bei seiner Verdampfung wird aber primär nicht diese, sondern die Nährphase des roten Phosphors (P₂-Phase) abgespalten.

Nun hat jedes C-Atom im Diamantgitter vier, im Graphitgitter nur drei erstnächste Nachbarn, woraus auf die Entstehung grundsätzlich voneinander verschiedener Primärphasen beim Zerfall der beiden Kohlenstoffformen zu schliessen ist. Für den Diamanten kann es immerhin auf Grund von Modellbetrachtungen und der Ergebnisse früherer Untersuchungen über seine Genesis^{1b)} als wahrscheinlich gelten, dass seine primär abgespaltene Phase mit seiner Nährphase identisch und zwar atomardispers ist. Das vorliegende Versuchsmaterial über den Graphit, dessen Schichtgitter offensichtlich auf mehreren Wegen wachsen und zerfallen kann, so dass die Identitätsfrage gegenstandslos wird, lässt nur den Schluss zu, dass für seine Phasen $n > 1$ ist, ausserhalb des thermischen Stabilitätsgebiets des Diamanten jedoch auch $n = 1$ sein kann.

Die Koinzidenz von unterer Graphitierungs- und unterer Graphitisierungs-Temperatur besagt ferner, dass der Realkristall des Diamanten keine Möglichkeit zur Erreichung seines kristallinen Grundzustands besitzt, obwohl die Tendenz, nach den bei allen anderen Nichtmetallen mit Hauptvalenzgittern gemachten Erfahrungen, zweifellos vorhanden ist; die dafür notwendige atomweise Auflösung führt bei ihm nicht zu einer *regelmässigeren*, sondern einer *andersartigen* Gruppierung der C-Atome, die dabei auch ihren Elektronenzustand ändern. Die Graphitisierung des Diamanten ist nur zu verstehen, wenn man den Anregungen von W. HÜCKEL folgend die struktur- und bindungs-theoretische Behandlungsweise in den Vordergrund stellt. Die bei klassischen polymorphen Umwandlungen zu verzeichnende Tendenz zur Bildung der Modifikation mit der geringeren freien Energie ist hier praktisch nicht vorhanden, so dass also auch die halbtheoretischen Ansätze von H. G. F. WINKLER auf diesen Fall nicht anwendbar sind.

Für die exponierte Stellung des Diamanten unter den Edelsteinen und polymorphen Substanzen wird hier ein neues Argument geliefert, dessen wissenschaftliche Bedeutung für die Erforschung seiner regionalen Entstehungsbedingungen in der Natur und dessen praktische Bedeutung für seine technische Züchtung auf der Hand liegen. In verstärktem Masse werden die hier gewonnenen Erkenntnisse bei der Züchtung des kubischen Bornitrids, des Hartstoffs der Zukunft, zu beachten sein, dessen analoge Behandlung wegen des Fehlens vieler thermodynamischer Daten zurzeit noch nicht möglich ist.

IV. Temperaturabhängigkeit der Graphitisierung. – Während sich die meisten Autoren mit der qualitativen Feststellung fortgeschrittener Graphitisierung oder der Ermittlung einer «genügend schnellen» Umsatz bewirkenden «Umwandlungstemperatur» begnügten, hat PHINNEY¹³⁾ kinetische Messungen unter definierten Bedingungen durchgeführt und alle notwendigen Details mitgeteilt, sich jedoch einer quantitativen Auswertung enthalten. Er arbeitete in Reinsthelium-Atmosphäre mit Sintertonerde-Schiffchen und bestimmte den Umsatz nach einer von ihm entwickelten Analysenmethode. Wir hatten Gelegenheit, deren Brauchbarkeit in langen Versuchsreihen zu prüfen und ihre Überlegenheit gegenüber der zeitraubenden und nicht ganz ungefährlichen MOISSAN-Methode festzustellen.

Die beste phänomenologische Beschreibung des Prozesses stammt dagegen von DEKAY THOMPSON & FRÖHLICH¹³⁾. – Bei einer Fortsetzung der PHINNEYSchen Versuche wird man beachten müssen, dass sich dem abweichenden Verhalten verschiedener Kristallindividuen nur dadurch Rechnung tragen lässt, dass mehrere Messungen am gleichen Objekt durchgeführt werden, und dass die Angabe der Grenzflächengrösse vor und nach jedem Versuch wünschenswert ist.

Aus den Ergebnissen von PHINNEY erhielten wir für die Aktivierungswärme der Graphitisierung

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[- \frac{1}{tT} \ln \frac{100-x}{100} \right] \simeq 90 \text{ kcal (1300 bis 1400 } ^\circ\text{C)},$$

wobei x der Prozentsatz des in der Zeit t [sec] bei der Temperatur T [°K] gebildeten Graphits bedeutet. Dieser Wert stimmt – in Anbetracht des kleinen Temperaturintervalls mehr als befriedigend – mit der Bindungsenthalpie des Diamantgitters überein, die seit einigen Jahren sehr zuverlässig bekannt ist (85,6 kcal unter Standard-

¹³⁾ M. DEKAY THOMPSON & P. K. FRÖHLICH, Trans. Electrochem. Soc. 43, 161 (1923).

bedingungen). Unsere oben gemachte Feststellung, dass der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Lösung einer C–C-Hauptvalenzbindung des Diamantgitters besteht, wird damit soweit gestützt, wie es das vorliegende experimentelle Material gestattet.

Bei Berücksichtigung aller älteren Messergebnisse erhält man zwar einen um etwa 10% höheren Wert für ΔH^\ddagger , dessen Unsicherheit aber ein Mehrfaches dieses Prozentsatzes beträgt. – EYRING & CAGLE⁴⁾ errechneten aus zwei älteren und 'averaged' Daten $\Delta H^\ddagger = 56$ kcal (1825–2000°C) und bezeichneten ihren Wert als sehr klein gegenüber der Sublimationswärme des Graphits, die sie offenbar erwarteten, obwohl ihre klassische Konzeption – wie auch unsere Konzeption – keinen Raum dafür lässt. Die Sublimationswärme spielt u. W. nur in der Theorie der polymorphen Umwandlung von HARTSHORNE, die aber bisher noch nicht von anderer Seite bestätigt worden ist, eine Rolle.

V. Geschwindigkeit der Graphitisierung. – Da jetzt die Aktivierungswärme bekannt ist, lässt sich aus den PHINNEYSchen Daten auch die Konstante in der Gleichung von ARRHENIUS für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\log v = \text{Const.} - b/T$$

bestimmen. Wenn v die Dimension [Mol sec⁻¹] erhält, beträgt ihr Zahlenwert ca. 2, bei Ersatz des experimentellen Werts von ΔH^\ddagger durch den theoretischen sogar nur 1, fällt also im Vergleich zu anderen Reaktionen ungewöhnlich klein aus. Das haben schon EYRING & CAGLE⁴⁾ erkannt, aber auf eine Weise abgeleitet und gedeutet, die zumindest als verfrüht bezeichnet werden muss.

Die experimentell fundierte Erklärung für diese Abweichung ist, dass die Graphitisierung keine *Volumen-* sondern eine *Grenzflächen-Reaktion* darstellt, der sich allerdings bei Vorhandensein von inneren Spannungen und spezifischen Kristallbaufehlern Volumeneffekte überlagern können. Qualitative Beweise liefern die bei niedrigen Graphitisierungsgeschwindigkeiten zu beobachtenden Graphithäute und das Verhalten von Diamantpulver in neutraler Atmosphäre, das durchweg *höhere* Graphitisierungswerte und nach PHINNEY eine um 50–100° *niedrigere* untere Graphitisierungstemperatur aufweist als der kompakte Kristall, während die unter Partikelbeschuss oder in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Metall entstandenen Graphithäute nicht beweiskräftig sind. Ohne Beweiskraft sind auch die bei raschem Aufheizen und bei hohen Temperaturen erzielbaren Effekte, die nach Ergebnissen der ASEA im Extremfall zur Explosion des Diamanten führen.

Es wäre aber falsch, aus dem Grenzflächencharakter der Graphitisierung auf eine schwächere Bindung der Aussenatome zu schliessen, wie sie durch die Valenzstrich-Denkweise nahegelegt wird und im Falle der Graphitsublimation schon zu unhaltbaren Schlüssen geführt hat. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen sind an allen Stellen des Kristalls von gleicher Grösse, aber die Wechselwirkungssphäre ist bei den Aussenatomen nicht geschlossen. Man kann den Sachverhalt auch so ausdrücken, dass die Aussenatome wegen der grösseren Anzahl von Freiheitsgraden und der grösseren Amplituden der Wärmeschwingungen die statistisch bevorzugten Ansatzpunkte für die Graphitisierung darstellen. Die Anisotropie macht sich nur dadurch bemerkbar, dass die Aussenatome der dichterbesetzten Flächen statistisch etwas weniger bevorzugt sind. Das gilt für die hier ausschliesslich behandelte *thermische* Graphitisierung. Bei der Graphitisierung durch *beschleunigte Partikeln* kommen andere Einflüsse zur Geltung und können den thermischen Effekt vollkommen unterdrücken. Die Vorgänge bei der *katalysierten* Graphitisierung sind noch unklar, obwohl so viel bekannt ist, dass dabei Kohlenstoffverbindungen intermediär eine Rolle spielen.

Definiert man v – wie es bei chemischen Oberflächenreaktionen gebräuchlich ist – als die je Stunde und Quadratcentimeter Diamantoberfläche gebildete Menge Graphit in Milligramm, dann ergibt sich aus den PHINNEYSchen Messergebnissen

$$\text{Const.} \simeq 10,$$

was im Hinblick auf andere Grenzflächenreaktionen nicht als ungewöhnlich erscheint.

Im linearen Bereich beträgt die analoge Grösse für die Oxydation des Aluminiums 11,37 und für die des Magnesiums 12,79. Für die nur in fester Phase verlaufende Bildung des Magnesium-orthophosphats aus dem Oxyd und Pyrophosphat wurde sie zu 13,59 ermittelt. Die noch verbliebene Abweichung dürfte wenigstens teilweise darauf beruhen, dass in der Konstante ein nahezu temperaturunabhängiger Entropieterm enthalten ist und dass die Vergleichsreaktionen durchweg mit grösserer Entropieänderung verlaufen als die Graphitisierung. – Der näherliegende Vergleich mit den gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeiten von Hauptvalenzgittern ist leider nicht durchführbar, da hier – wie bereits erwähnt – kein Gleichgewichtsdampfdruck existiert.

Man kann sich aber wie BOVENKERK *et al.*⁵⁾ über diesen Mangel hinwegsetzen und nur die formalen Umsätze bei Graphitisierung und Graphitsublimation miteinander vergleichen. Der von diesen Verfassern konstatierte, um einen Faktor 10^5 grössere Umsatz bei der Graphitisierung ist zweifellos durch die extrem grosse Änderung der freien Energie bei der Graphitsublimation bedingt, denn im Vergleich mit den analogen Umsätzen des roten Phosphors, Arsens, Selens, Tellurs usw. verläuft die Graphitisierung sehr langsam. Das gilt für die jeweiligen mittleren Messtemperaturen, wird aber noch deutlicher, wenn die Messwerte auf ein und dieselbe Vergleichstemperatur extrapoliert werden. Daher müssen die von BOVENKERK *et al.* aus dem genannten Missverhältnis gezogenen, weitreichenden Schlüsse auf den Mechanismus der Graphitisierung wie auch auf das von ihnen als reversibel betrachtete Diamantwachstum als sehr problematisch bezeichnet werden, obwohl die Schwierigkeiten beim Vergleich der Graphitisierung mit anderen Prozessen ausser Frage stehen.

VI. Einfluss von Kristallbaufehlern. – Sieht man vom Einfluss der inneren Spannungen ab, die sich spätestens während der Graphitisierung unter Neubildung innerer oder äusserer Grenzflächen abbauen, so scheint der grösste Teil der Versuchsstreuungen auf das Konto der homogenen und heterogenen Kristallbaufehler der Naturdiamanten zu gehen. In allen Fällen zeigt sich dabei Neigung zu *höheren* Graphitisierungswerten. Wenn die Baufehler nur in eng begrenzten Bezirken des Kristalls auftreten, sind sie leicht daran zu erkennen, dass die Graphitisierung dort vorzeitig und rasch einsetzt, dann aber haltmacht und bei fortgesetzter Erhitzung ohne Temperatursteigerung nicht weiter fortschreitet.

Letzteres ist übrigens ein Beweis für das Fehlen einer Impfwirkung, das ebenso wie die Nichtbefolgung der Stufenregel für artfremde Gitter bildende Modifikationen charakteristisch ist. Weitere Beweise sind z. B. die in der Natur vorkommenden Mehrfachumwachsungen von Graphit und Diamant, die Unwirksamkeit vorgelegter Keime beim «General-Electric»-Verfahren der Diamantsynthese, beim BRIDGMAN-Verfahren zur Herstellung schwarzen Phosphors und bei der thermischen Erzeugung roten Phosphors aus dem Dampf oder aus flüssigem farblosem Phosphor. Für die Nichtbefolgung der Stufenregel im Kohlenstoffsystem haben GÜNTHER, GESELLE & REBENTISCH¹⁴⁾ schon vor W. HÜCKEL überzeugende Argumente geliefert.

Innerhalb des grossen Komplexes der heterogenen Kristallbaufehler interessiert insbesondere die Frage, ob das durch Aschenanalysen in den meisten Naturdiamanten nachgewiesene *Silicium* auf Gitterplätzen eingebaut ist, so dass man – in der Terminologie von KREBS – von einem Mischpolymerisat Diamant-Siliciumcarbid sprechen

¹⁴⁾ P. L. GÜNTHER, P. GESELLE & W. REBENTISCH, *Z. anorg. allg. Chem.* 250, 357 (1943).

kann. Für diese Möglichkeit spricht das von FRANCK¹⁵⁾ beschriebene Siliciumcarbid mit hyperstöchiometrischem C-Gehalt, dessen Existenz aber noch nicht mit moderneren Hilfsmitteln bestätigt worden ist. Überschlagsweise lässt sich aus der Si-C-Bindungsenthalpie berechnen, dass die Graphitisierungsgeschwindigkeit in der unmittelbaren Umgebung eines Si-Substituenten um einen Faktor 25–30 grösser ist, wobei allerdings nicht das Verhalten des Idealkristalls, sondern das der von PHINNEY benutzten Kristalle als Basis dienen musste.

Als wesentlich schwieriger erscheint uns die Beantwortung der vor kurzem in anderem Zusammenhang¹⁶⁾ aufgeworfenen Frage, ob der in vielen Naturdiamanten vom Typ I – wie übrigens auch in den HANNAY-Diamanten – enthaltene Stickstoff Substitutionsplätze im Diamantgitter einnimmt. Die von uns erhaltenen Pulveraufnahmen von (aus Quecksilbercyanid gewonnenem) Paracyan lassen nämlich auf ein Graphitgitter schliessen. Die exakte Strukturaufklärung steht noch aus, da es noch nicht geglückt ist, Paracyan-Präparate genügender Kristallinität herzustellen. Da aber die untersuchten Proben nahezu stöchiometrische Zusammensetzung aufwiesen und bei niedrigen Zersetzungstemperaturen primär CN-Radikale abspalteten, ohne dass sich das Atomverhältnis änderte, scheint in diesem Graphitgitter jedes zweite C-Atom durch ein N-Atom ersetzt zu sein, so dass also im Paracyan entgegen den bisher geäusserten Ansichten nur C-N-Bindungen vorkommen dürften. Wenn der Stickstoff andererseits zur Substitution des Kohlenstoffs im Diamantgitter befähigt ist, so bedeutet das, dass seine Elektronenzustände in dem einen und dem anderen Fall sehr verschiedenartig sein müssen.

Der ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, Zürich, sei an dieser Stelle gedankt für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit, die im Jahre 1956 durchgeführt worden ist. Herr Dr. rer. pol. OTTO-CLAUDE MÜLLER-BANCRODT, Varinas (Mexico), hat durch seinen Zuspruch in dankenswerter Weise die Veröffentlichung beschleunigt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufschlüsse, die sich bei kritischer Auswertung des vorliegenden experimentellen Materials über Druckabhängigkeit, Temperaturabhängigkeit, untere Grenztemperatur und Geschwindigkeit der Graphitisierung des Diamanten gewinnen lassen, führen zu dem Ergebnis, dass dieser Prozess nicht als klassische Gitterumlagerung, sondern unter Abspaltung von Bausteinen des Diamantgitters verläuft, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Lösung einer C-C-Bindung besteht. Dadurch wird die an anderer Stelle vertretene Auffassung gestützt, dass Diamant und Graphit trotz pauschalchemisch gleicher Zusammensetzung *thermodynamisch als zwei verschiedene Stoffe* zu behandeln sind, die sich vom kinetischen Standpunkt betrachtet hauptsächlich in der Aktivität und der Atomzahl ihrer Nährphasen voneinander unterscheiden.

Alle relativen Stabilitäts- und Gleichgewichts-Betrachtungen sowie die Suche nach Umwandlungspunkten bzw. -linien im gemeinsamen Zustandsdiagramm sind daher als äusserst problematisch zu bezeichnen. Der Diamant ist nicht die instabile bzw. metastabile Tief- bzw. Hochdruck-Modifikation des Kohlenstoffs im Sinne der

¹⁵⁾ L. FRANCK, Stahl u. Eisen 16, 585 (1896); 17, 449, 485 (1897).

¹⁶⁾ W. KAISER & W. L. BOND, Physic. Rev. (2) 115, 857 (1959); F. A. RAAL, Proc. Physic. Soc. 74, 647 (1959).

klassischen Polymorphiebegriffe, sondern sein Gitter weist einfach eine Bindungsart auf, die thermisch weniger stabil ist als die des Graphits, und erfordert zu seinem Wachstum eine andere Nährphase als letzterer. Ganz analog dürfte das kubische Bornitrid, der Hartstoff der Zukunft, zu behandeln sein.

Forschungsinstitut Neuhausen der
ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIE-GESELLSCHAFT,
Zürich

206. Herzaktive Glykoside aus *Urginea altissima* BAKER

45. Mitteilung über Herzglykoside¹⁾

von H. Lichti und A. von Wartburg

(11. VIII. 60)

Urginea altissima BAKER²⁾ ist eine relativ seltene afrikanische Liliacee, die vorwiegend in den tropischen Gebieten vorkommt. Die Droge ist den Eingeborenen als toxisch bekannt und dient einigen Stämmen zur Bereitung von Arzneimitteln³⁾. Im südlichen Kongogebiet und in Südafrika wird *U. altissima* als gefährliche Giftpflanze für das Vieh gefürchtet^{3) 4)}. Die Zwiebeln sollen herzaktive Prinzipien enthalten und sogar als Ersatz für die offizinelle Meerzwiebel *U. maritima* (= *Scilla maritima*) verwendet werden³⁾. Wir konnten jedoch in der Literatur keinerlei Angaben über eine diesbezügliche pharmakologische oder chemische Untersuchung finden.

Für eigene Untersuchungen standen uns zwei Drogensendungen zur Verfügung (Probe SCA-1 und SCA-2), die Herr P. R. O. BALLY⁵⁾ in den Ngong-Bergen südwestlich von Nairobi gesammelt hatte.

Probe SCA-1: 72 kg kopfgrosse Zwiebeln, die während des Transports (Seeweg) lange Blätter ausgetrieben hatten. Nach üblicher Aufarbeitung konnten wir aus diesem Muster ein Glykosidgemisch gewinnen, aus dem sich nach mühsamen Trennungsoperationen ein neues Scilla-Glykosid, das Altosid, in einer Ausbeute von 0,001% isolieren liess⁶⁾.

Probe SCA-2: 43 kg frische Zwiebeln, die uns Herr BALLY per Luftfracht aus Nairobi zustellte. Die Droge befand sich noch im Ruhezustand und wies nach orientierenden Prüfungen einen rund 5 mal höheren Glykosidgehalt als Probe SCA-1 auf.

¹⁾ 44. Mitt.: Helv. 43, 686 (1960).

²⁾ J. Linn. Soc. London 13, 221 (1873); W. T. THISELTON-DYER, Flora of Tropical Africa VII, 538, London 1898.

³⁾ J. M. WATT & M. G. BREYER-BRANDWIJK, The Medicinal and Poisonous Plants of Southern Africa, Edinburgh 1932; J. M. DALZIEL, The Useful Plants of West Tropical Africa, 2nd reprint, London 1955.

⁴⁾ P. QUARRÉ, Rev. Bot. appl. 14, 211 (1934).

⁵⁾ Wir möchten Herrn BALLY auch an dieser Stelle für die Beschaffung dieser seltenen Droge bestens danken.

⁶⁾ Vorgetragen von H. L. an der 7. Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung in Münster, 24. Oktober 1959; vorläufige Mitteilung in Planta medica 7, 451 (1959).