

Über die Bildung von Diamanten.

VON OTTO RUFF.

Mit 4 Figuren im Text.

Angesichts der vielen vergeblichen Versuche, Diamant in größeren Kristallen herzustellen, könnte es leicht zwecklos erscheinen, deren Zahl durch unsere Mitteilung noch um einige zu vermehren. Indem wir aber im Gegensatz zu früheren Forschern auf diesem Gebiet nicht bloß eine einzelne Möglichkeit der Bildung von Diamant geprüft, sondern systematisch die Nachprüfung und Ergänzung möglichst aller bisher angegebenen Wege in Angriff genommen haben, glauben wir doch eine für jede spätere Forschung auf diesem Gebiete hinreichend nützliche Arbeit geleistet zu haben, um unsere Mitteilung gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Die Zahl dieser Wege war freilich so groß und die Versuche selbst waren so zeitraubend, daß die Arbeit von 3 Jahren nicht ausgereicht hat, die Aufgabe zu erschöpfen. Der Ausbruch des Krieges hat die Arbeit unterbrochen. Da durch ihn aber auch ihre Fortsetzung, besonders im Gebiete der hohen Drucke, für längere Zeit unmöglich geworden ist, haben wir uns entschlossen, ihr Ergebnis den Fachgenossen mitzuteilen, obwohl es ursprünglich unsere Absicht gewesen war, solches nicht früher zu tun, als bis ein durchgreifender Erfolg erzielt war oder wenigstens alle Möglichkeiten für uns erschöpft waren. Insbesondere bedauern wir, daß uns die Wiederholung und Ergänzung der aussichtsreichen Versuche von A. LUDWIG¹ über das Schmelzen von Kohle in Wasserstoff von mehr als 1500 Atm. Druck nicht mehr möglich gewesen ist.

Der leitende Gesichtspunkt für unsere Versuche war letztes Endes aber weniger die Frage nach der Möglichkeit der Bildung

¹ A. LUDWIG, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 8 (1902), 273; *Chem. Ztg.* 1914, 266, Nr. 24.

von Diamant überhaupt — obwohl das Ergebnis der Versuche schließlich doch nur die Zahl dieser Möglichkeiten begrenzte — als die Frage nach der Möglichkeit seiner technischen Gewinnung. Es war für uns deshalb wichtiger, auf Wegen, welche nach den Angaben früherer Forscher zu Diamant führen sollten oder auf Grund theoretischer Überlegungen führen konnten, zu versuchen, fertige Diamanten zu vergrößern, als neue Wege zu suchen; unser Ziel war so gut wie ausschließlich die Herstellung von Diamanten solcher Größe, daß deren analytische Untersuchung und technische Verwertung zweckvoll erscheinen konnte.

Die Versuche sind deshalb vorzugsweise so durchgeführt worden, daß die Abscheidung von Diamant aus kohlenstoffhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken, wenn irgend möglich auf fertigen Diamanten erstrebt wurde, so daß allein die einwandfreie Feststellung einer Gewichtszunahme den Erfolg verbürgen konnte. Nur wenn dies Verfahren nicht anwendbar war, bemühten wir uns um die Abscheidung von Diamanten ohne die Zugabe von Diamantkeimen.

Wir werden unsere Versuche in folgender Weise gruppieren und nach Möglichkeit in Tabellenform wiedergeben:

A. Versuche unter Atmosphärendruck.

I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen und Dämpfen.

1. Gase für sich allein.

- a) bei 200—300°,
- b) bei etwa 415°,
- c) bei 750—800°,
- d) bei 3500—4000°.

2. Gase, beladen mit Dämpfen von bei Zimmertemperatur festen und flüssigen Stoffen.

- a) bei etwa 450°,
- b) bei etwa 560°,
- c) bei etwa 680°.

II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten.

1. Flüssigkeiten organischer Herkunft.

- a) durch Wärmezufuhr,
- b) durch chemischen Umsatz.
- c) durch Belichtung.

2. Flüssigkeiten anorganischer Herkunft.

- a) durch Abkühlen kohlenstoffgesättigter Metallschmelzen, qualitativ und in einigen Fällen auch quantitativ;
- b) durch Überleiten kohlenstoffhaltiger Gase über leicht schmelzende Legierungen;
- c) durch Verdampfen kohlenstoffgesättigter Metalle, bzw. Carbide;
- d) durch Abkühlen kohlenstoffhaltiger Silikatschmelzen.

B. Versuche bei Drucken bis zu 3000 Atmosphären.

I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten organischer Herkunft.

(Die Versuche mit Karbidschmelzen stehen noch aus.)

II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen.

III. Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff.

Über die Art der Ausführung der Versuche wird bei den einzelnen Abschnitten berichtet werden.

Das wesentlichste Ergebnis der bisherigen Arbeit sehen wir in der Feststellung, daß sich Diamant bei allen bisher versuchten Wegen bis zu etwa 2000 Atmosphären, wenn überhaupt, so doch nur dann gebildet haben dürfte, wenn flüssiger bzw. gelöster oder dampfförmiger Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung in feste Form übergeführt wurde. Aber selbst dies Ergebnis, so wahrscheinlich es auch sein mag, ist nicht ohne Vorbehalt als Erfolg zu buchen; denn wir erhielten das als Diamant angesprochene Material neben amorphem oder graphitischem Kohlenstoff unter diesen Bedingungen stets nur in so kleiner Menge und so fein zerteilt, daß eine quantitative Analyse in einwandfreier Form nicht möglich war, und wir uns meist mit nicht einmal ganz einwandfreien qualitativen Belegen für das Vorhandensein von Diamant begnügen mußten.

Die tiefste Temperatur, bei der wir die Abscheidung von Kohlenstoff in Form eines feinen Pulvers mit Diamanteigenschaften noch zu verwirklichen vermocht haben, betrug etwa 1600°; alle bei niedrigerer Temperatur angestellten Versuche haben nur Graphit oder amorphen Kohlenstoff ergeben, wahrscheinlich deshalb, weil

es in diesem Temperaturgebiet nicht mehr möglich ist, Kohlenstoff in genügender Konzentration in Lösung oder als Dampf zu bekommen. Der bei ganz niedriger Temperatur, d. h. bei etwa 200 bis 800° aus chemischer Bindung abgespaltene Kohlenstoff ist überhaupt nur in amorpher Form erhalten worden. Die Löslichkeit und der Dampfdruck des Kohlenstoffes scheinen bei so niedriger Temperatur zu klein zu sein, als daß man wägbare Mengen Diamant in absehbarer Zeit niederschlagen könnte; scheidet man größere Mengen Kohlenstoff gewaltsam aus, so erreicht man nur die Bildung amorphen Kohlenstoffes, verfügt also bis zur vollendeten Bildung dieses weder über die Konzentration noch die Zeit, welche zur Einfügung einer größeren Zahl von Kohlenstoffmolekülen in das Raumgitter des Diamantkristalls erforderlich sind. Es ist dies bemerkenswert, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit auch des als instabil¹ angenommenen Diamanten in Graphit bei so niedriger Temperatur unter allen Umständen außerordentlich klein ist, und deshalb um so weniger Bedeutung haben sollte, als ja auch amorpher Kohlenstoff gebildet wird, welcher rein thermodynamisch noch weniger stabil sein dürfte als Diamant. Die Bildung von Diamant in diesem Temperaturgebiet erscheint nach den zurzeit geltenden theoretischen Anschauungen darum nicht unmöglich. Trotzdem wird man auf Grund der im Nachstehenden mitgeteilten Erfahrungen sagen dürfen, daß Versuche zur künstlichen Erzeugung größerer Diamantkristalle bei Temperaturen unter etwa 1600° und wahrscheinlich auch bei Drucken unter etwa 1000 Atmosphären so gut wie aussichtslos sind.

Im Hinblick auf die Bedeutung, welche die Art der Gewinnung bzw. Reinigung und Identifizierung etwa gebildeten Diamants für die Beurteilung des Ergebnisses der Arbeit hat, sei auf die Beschreibung der benutzten Verfahren im ersten der folgenden Abschnitte besonders hingewiesen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der früher gelegentlich als Diamant bezeichneten Pulver sind Karborund, Aluminiumoxyd, vielleicht auch Quarz und glasige Silikate. Ihre Reaktionsträgheit unter denjenigen Bedingungen, welche für die Abscheidung der winzigen Diamantmengen aus meist großen Schmelzmassen gewählt werden müssen, läßt vor allem den Karborund und das Aluminiumoxyd bis zum Schluß die vermeintlichen

¹ ROTH u. WALLASCH, *Ber.* **46** (1913), 896; BOECKE, *Zeitschr. für Mineralogie, Geolog. u. Paläontol.* (1914), 321.

Diamanten begleiten. Die Entfernung dieser und auch aller übrigen Verunreinigungen erreichten wir aber durch längeres Erhitzen der Rückstände zunächst mit Flußsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbad, dann mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einzelner Salpeterkriställchen auf etwa 250° und schließlich im sauerstofffreien Chlorstrom auf 950—1000°.

Eine Literaturübersicht über die älteren Arbeiten hier zu geben, dürfte sich erübrigen; die wichtigeren sind in Anbetracht des großen Interesses, welches die Aufgabe bietet, allgemein bekannt, und in unseren Handbüchern aufgeführt; zudem wird sich weiter unten Gelegenheit zu entsprechenden Hinweisen finden, da wir die meisten der Arbeiten nachgeprüft haben. Im übrigen aber verweisen wir insbesondere auf die diesbezügliche Zusammenstellung in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie.

A. Versuche unter Atmosphärendruck.

I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen und Dämpfen.

Es sollte festgestellt werden, ob sich bei der freiwilligen Zersetzung gasförmiger organischer Stoffe bei höherer Temperatur der Kohlenstoff auf vorhandenen Diamanten etwa als solcher abzuscheiden vermöchte.

In der Mehrzahl der Fälle wurden kleine Diamanten im Gewicht von einigen Centigrammen sorgsam gereinigt (s. u.), getrocknet und auf $\frac{1}{100}$ mg abgewogen, auf $\frac{1}{1000}$ mg geschätzt; dann wurden sie in Glas-, Porzellan- oder Nickelrohren in einem langsamen Strom des verzeichneten Gases und während der angegebenen Zeit erhitzt. War der Versuch beendet, so wurden die Diamanten wieder genau so behandelt, wie zu Beginn des Versuches und zurückgewogen. Reinigung: Da die Diamanten nur durch amorphen oder graphitischen Kohlenstoff verunreinigt sein konnten, war deren Reinigung vor und nach dem Versuch ziemlich einfach. Zunächst wurden sie zur Zerstörung des amorphen Kohlenstoffs mindestens 2 Stunden lang mit 60% iger Salpetersäure, dann zur Zerstörung des Graphits mindestens ebensolange mit rauchender Salpetersäure unter zeitweiliger Zugabe einer kleinen Messerspitze Kaliumchlorat auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei etwa gebildete Graphit-oxyd wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 250° unter Zugabe von einzelnen Salpeterkriställchen zer-

stört, Säure- und Salzreste schließlich durch öfteres Dekantieren mit heißem reinen Wasser entfernt.

Diamant wird bei diesem Verfahren nicht merkbar angegriffen. Z. B. wog ein Diamant von 0.134725 g, welcher zusammen mit etwa ebensoviel feingepulvertem Achesongraphit bis zur Zerstörung des letzteren behandelt worden war, nach dem Versuch 0.134723 g.

Sehr viel schwieriger lagen die Verhältnisse bei einigen späteren Versuchen, z. B. I. 1. d), bei welchem der Dampf von Elektrodenkohlen durch Wasser abgeschreckt worden war. Hier mußte man wegen des Aschegehaltes der Kohle nicht nur mit den allotropen Kohlenstoffformen, sondern auch mit Karborund und Aluminiumoxyd und glasigen Silikaten rechnen. Zur Entfernung dieser wurde der von amorphem Kohlenstoff und Graphit in der zuvorgeschilderten Weise befreite diamanthaltige Rückstand zunächst 1 bis 2 Stunden mit 2—3 ccm Flußsäure unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, gewaschen und getrocknet, wodurch die Silikate und das Aluminiumoxyd beseitigt wurden. Der Rest wurde im Chlorstrom etwa 20 Minuten lang bei 950—1000° geglüht. Dadurch wurde der Karborund unter Abscheidung von amorphem Kohlenstoff und Bildung von Siliciumtrichlorid zerstört, der Diamant aber nicht angegriffen; freilich war die Voraussetzung dafür, daß das verwendete Chlor durch Überleiten über glühende Holzkohle von jeder Spur freien Sauerstoffs befreit worden war. Um ganz sicher zu gehen, legten wir deshalb dem Schiffchen mit dem diamanthaltigen Rest zwei Schiffchen mit Zuckerkohle vor oder brachten das diamanthaltende Schiffchen mit der Holzkohle in ein und dasselbe Rohr.

Bei der Verwendung von Bombenchlor konnten wir bei unseren Diamanten Gewichtsverluste bis zu 3% feststellen; bei Verwendung des über Holzkohle geleiteten Chlors blieb das Gewicht der Diamanten konstant. (Beispiel: 0.09275 g Diamant vor dem Glühen wogen nach 20 Minuten langem Glühen 0.09273 g.)

Der aus dem Karborund etwa gebildete amorphe Kohlenstoff wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure usw. wieder wie oben entfernt.

Wir haben versucht, Karborund und Aluminiumoxyd auch durch Schmelzen mit Kaliumbifluorid zu beseitigen. Es zeigte sich, daß bei 300° und vierstündigem Erhitzen die vollständige Zerstörung eines überaus feinen Karborundpulvers nicht zu erreichen ist, sondern erst bei 900—1000°; es ging bei dieser Temperatur aber nicht, ohne daß gleichzeitig auch der Diamant an Gewicht verlor.

Wir beobachteten z. B. an 0.06450 g Diamant binnen einer Stunde einen Gewichtsverlust von 0.00040 g = 0.6%. Der Gewichtsverlust dürfte allerdings

weniger durch das Kaliumbifluorid als durch den Sauerstoff der zugetretenen Luft veranlaßt worden sein, so daß anzunehmen ist, daß man bei Ausschluß von Luft auch auf diesem, allerdings weniger bequemen Wege zum Ziel kommen könnte.

Die qualitative Prüfung der Rückstände auf einen Gehalt an Diamant geschah mit Hilfe der folgenden drei Verfahren.

1. Durch Eintragen und Abschleudern in Azetylentetrabromid (spez. Gew. 3.0), in welchem die Diamanten niedersinken, Karborund und Aluminiumoxyd aber schwimmen. 2. Durch eine Untersuchung des Verhaltens im ultravioletten Licht auf Eisenblech und gegen Radiumbestrahlung auf Glimmerblättchen und 3. des Verhaltens im polarisierten Licht auf gewöhnlichen Objektträgern. Im ultravioletten Licht erkennt man die Diamanten an ihrer starken teils bläulichen, teils hellorangenen Fluorenz auf dem nicht fluoreszierenden Metallblech, während Radiumbestrahlung (α -Strahlen) sie zu starker gelblich weißer Fluoreszenz veranlaßt. Die Untersuchung im polarisierten Licht erwies sich als weniger zuverlässig, weil die Diamanten nicht immer isotrop, sondern auch schwach doppelt brechend erhalten werden.

Die von DOELTER empfohlene Bestimmung des Brechungsquotienten hat sich wegen der Geringfügigkeit der Rückstände in keinem Fall durchführen lassen.

I. Gase für sich allein.

a) Temperatur 200—300°.

Die Diamanten wurden in Glasröhren erhitzt, durch welche die nachstehend in Tabelle 1 erwähnten Gase mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Blase pro Sekunde hindurchströmten.

Tabelle 1.

Gas	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
Leuchtgas	200°	11 Tage	0.01145	0.01145
„	200	11 „	0.02221	0.02221
„	300	7 „	0.03124	0.03124
„	300	7 „	0.03125	0.03125
Azetylen	200	11 „	0.01845	0.01847
„	200	11 „	0.02456	0.02456
„	300	11 „	0.02221	0.02221
„	300	11 „	0.01145	0.01145
„	Zimmertemp.	2 Stunden	0.03125	0.03125
„	„	2 „	0.04634	0.04634
Kohlenstofftetra- chloriddampf	220°	8 Tage	0.01145	0.01145
„	220	8 „	0.02221	0.02221

Die beiden letzten Versuche bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Eine über die Versuchsfehler hinausgehende Gewichtszunahme hat sich somit nicht feststellen lassen.

b) Temperatur etwa 415°.

Es fanden bei den hier wie im folgenden Abschnitt erwähnten Versuchen Porzellanrohre Verwendung, soweit in den Tabellen nichts anderes bemerkt ist. Das Erhitzen geschah in einem Gasofen. Die Gasgeschwindigkeit war noch etwas geringer, wie im vorhergehenden Fall; eine Blase in etwa 5 Sekunden. Die während der Versuche innerhalb 14 Tagen im ganzen durchgegangenen Gasmengen wurden bestimmt und sind in den nachstehenden Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2 (Temp. 415°; Dauer 14 Tage).

Gas	Gasmenge	Gewicht der Diamanten	
		vorher	nachher
Azetylen	34 Liter {	0.00027	0.00027
		0.00042	0.00039
Methan	45 „ {	0.00054	0.00041(?)
		0.00259	0.00254
Leuchtgas	202 „ {	0.00204	0.00200
		0.00266	0.00253
Kohlenoxyd	36 „ {	0.00058	0.00058
		0.00051	0.00050

Die durchweg sehr kleinen Diamanten waren in Azetylen und Kohlenoxyd durch Kohleabscheidung geschwärzt worden, in den anderen Gasen klar geblieben. An Stelle einer Gewichtszunahme wurde in einzelnen Fällen eine Gewichtsabnahme festgestellt, deren Ursache nicht aufgeklärt worden ist, wahrscheinlich aber in Unvollkommenheiten der Ausführung gesucht werden muß, da diese Versuchsreihe zeitlich die zuerst ausgeführte der Art war.

c) Temperatur 750—790°.

Die Art der Durchführung und die Dauer der Versuche war dieselbe wie vorher.

In Azetylen und Kohlenoxyd war eine reichliche Kohleabscheidung und Schwärzung der Diamanten zu bemerken. Auch diese Versuche brachten keine wesentliche Gewichtszunahme.

Tabelle 3 (Temp. 750—790°; Dauer 14 Tage).

Gas	Gasmenge	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
Azetylen	9.5 Liter	0.000268 0.000388	0.000268 0.000399
Methan	30.5 „	0.000410 0.002542	0.000399 0.002545
Leuchtgas	152 „	0.002002 0.00253	0.002007 0.00251
Kohlenoxyd	26 „	0.000582 0.000496	0.000576 0.000496

d) Temperatur 3500—4000°.

Versuche, Diamanten durch Abschrecken von Kohlenstoffdampf zu erhalten.

α. Lichtbogen in flüssiger Luft.

Die Kohleelektroden wurden vertikal in einem geeigneten Stativ¹ befestigt und in einen WEINHOLDSchen Zylinder mit flüssiger Luft eingesenkt. Zum Zünden wurde Wechselstrom von 5000 Volt verwendet; die Stromstärke betrug, während der Lichtbogen brannte, etwa $\frac{1}{2}$ Amp. Während des Versuches reicherte sich die flüssige Luft allmählich an Sauerstoff an; es bestand deshalb die Gefahr, daß sich die Kohlen entzündeten. Der Versuch konnte deshalb nur kurze Zeit in Gang gehalten werden.

Der am Grunde des die flüssige Luft enthaltenden Gefäßes abgesetzte Staub wurde in der schon oben geschilderten Weise von amorphem Kohlenstoff, Graphit, Aluminiumoxyd und Karborund befreit. Das Überführen von einem Gefäß ins andere geschah durch Überspülen mit frisch destilliertem Wasser und Eintrocknen mit diesem, das Auswaschen durch Dekantation. Es war bei diesen Arbeiten nicht zu vermeiden, daß etwas von dem feinsten Pulver mit dem Waschwasser davon schwamm, und daß für die schließliche Kennzeichnung als Diamant nur ein kleiner Bruchteil (etwa 1 mg) des Pulvers übrig blieb. Was hinterblieb, waren sehr kleine, gelblich durchscheinende, im ultravioletten Licht stark orange leuchtende, im polarisierten Licht isotrope Splitterchen, die wir dieser Eigenschaften wegen als Diamanten ansprechen konnten.

¹ Homogenkohlen mit 0.27% Asche.

β. Lichtbogen in strömendem Wasser.

Zwischen zwei unter einer starken Brause horizontal eingespannten Kohleelektroden von etwa 4 cm Durchmesser wurde¹ einmal mit einem Wechselstrom von 30—40 Amp. (Maschinenspannung 120 Volt), zwei andere Mal mit Gleichstrom von 400 bis 600 Amp. (Maschinenspannung 50 Volt) ein Lichtbogen gezogen, und durch denselben hindurch mit der Brause Wasser gespritzt. Von dem Wasser (ca. 10 Liter) wurde der darin befindliche Schlamm abzentrifugiert und mit Salzsäure, 60%iger Salpetersäure, rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat erhitzt, um die Eisenteilchen der Elektrodenasche zu lösen und die Hauptmasse des amorphen Kohlenstoffs und Graphits zu zerstören. Der Rest wurde mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einiger Kriställchen Salpeter auf etwa 250° erhitzt, bis der dann noch bleibende Rückstand weiß geworden war. Dieser wurde durch Waschen an der Zentrifuge gereinigt.

Der Rückstand (er wog bei dem dritten Versuch 0.0428 g) enthielt noch wesentliche Mengen Kieselsäure und wurde deshalb erst mit Flußsäure und dann mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum starken Rauchen erhitzt (Gewicht dieses Rückstandes vom dritten Versuch 0.0190 g). Er enthielt nun in allen drei Fällen sehr kleine und sehr wenige in Tetrabromazetylen untersinkende, im polarisierten Licht teils isotrope, teils schwach doppelbrechende, im ultravioletten Licht aufleuchtende Teilchen, die nach diesem Verhalten als Diamant angesprochen werden konnten. Ein Teil des Rückstandes verflüchtigte sich beim Erhitzen im Chlorstrom; nach Entfernung des abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffs durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat hinterblieben beim dritten Versuch dann noch 0.0038 g, welche im ultravioletten Licht und bei Radiumbestrahlung das Diamantlicht nur noch schwach zeigten. Daß auch dieser Rückstand noch nicht einheitlich war, bewies dessen Verbrennung:

0.00151 g ergaben 0.00044 g Asche, entsprechend etwa 30% verbrannten Diamants.

Wenn also überhaupt Diamant entstanden war, so war dessen Menge zu unbedeutend, um zu einer Wiederholung dieser Versuche zu ermutigen.

¹ Homogenkohlen mit 1.7% Asche.

γ. Tönender Lichtbogen (Versuch von LA ROSA).¹

LA ROSA gibt an, daß sich beim tönenden Lichtbogen an den Elektroden Diamant bilde. Die Anordnung unseres Versuches zeigt die beistehende Fig. 1:

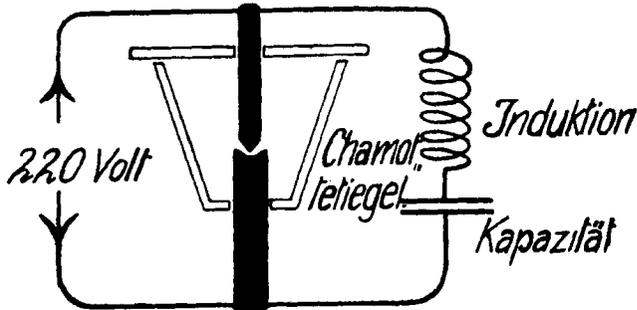


Fig. 1.

Strom, 220 Volt, 5—10 Amp.; im Nebenschluß eine Kapazität von 40 M.F. und eine Induktionsspirale aus einem 2 m langen und 1 $\frac{1}{2}$ mm starken Kupferdraht.

An den Elektrodenspitzen bildete sich, den Angaben von² LA ROSA entsprechend, eine harte, zusammengesinterte Schicht. Diese wurde zerrieben und in der oben geschilderten Weise auf Diamant verarbeitet; es hinterblieb kein wahrnehmbarer Rückstand.

Das Ergebnis blieb dasselbe, auch als der Schamottetiegel vor dem Versuch bis 3 mm über der unteren Elektrodenspitze mit Zuckerkohle gefüllt worden war.

**2. Gase gemischt mit Dämpfen bei Zimmertemperatur
fester und flüssiger Stoffe.**

Das Kohlenoxyd wurde über Bimstein geleitet, auf dem die zu verdampfenden flüssigen oder festen Körper ausgebreitet waren. Die Diamanten wurden in Porzellan- oder Nickelröhren erhitzt. Die Versuchsanordnung war im übrigen wie zuvor. Gasgeschwindigkeit etwa eine Blase pro Sekunde.

¹ *Ann. d. Phys.* **30**, 369—380.

² Homogenkohlen mit 0.27% Asche.

a) Temperatur 440—460° (Dauer 11 Tage).

Tabelle 4.

Gas	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
Kohlenoxyd gemischt mit Jodoform	0.07563	0.07563
„ „ „ Tetrabromäthan	0.05379	0.05380
„ „ „ „	0.01595	0.01595
„ „ „ Azetylendichlorid	0.07263	0.07264
„ „ „ „	0.02153	0.02153
„ „ „ „	0.06332	0.06333
„ „ „ Ligroin	0.07580	0.07579
„ „ „ „	0.08113	0.08110
„ ohne Zusatz im Nickelrohr	0.05988	0.05988
„ „ „ „	0.05842	0.05841

b) Temperatur ca. 560° (Dauer 6 Tage).

Tabelle 5.

Gas	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
Kohlenoxyd gemischt mit Schwefelkohlenstoff	0.05897	0.05900
„ „ „ „	0.05844	0.05844
„ „ „ Ligroin	0.05380	0.05380
„ „ „ Benzol	0.07570	0.07570
„ „ „ „	0.07582	0.07580
„ „ „ Jodoform	0.08112	0.08113
„ „ „ „	0.01593	0.01595
„ ohne Zusatz	0.07262	0.07262

c) Temperatur 680—690° (Dauer 14 Tage).

Tabelle 6.

Gas	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
Kohlenoxyd gemischt mit Jodoform	0.07580	0.07581
„ „ „ „	0.08113	0.08106
„ „ „ Tetrabromäthan	0.01595	0.01595
„ „ „ „	0.07262	0.07263
„ „ „ Azetylendichlorid	0.02152	0.02153
„ „ „ „	0.06372	0.06332
„ ohne Zusatz im Porzellanrohr	0.07570	0.07563
„ „ „ „	0.05380	0.05379
„ „ „ „	0.05987	0.05988
„ „ „ „ Nickelrohr	0.05844	0.05842

Eine Zunahme der Diamanten über den Betrag der möglichen Versuchsfehler hinaus war in keinem Falle festzustellen.

Eine Kohlenstoffabscheidung in amorpher oder graphitischer Form fand trotzdem bei fast allen Versuchen statt. In den unter 1 und 2. beschriebenen Versuchen ergaben insbesondere Azetylen, Leuchtgas und Kohlenoxyd, etwas weniger Methan, dichte schwarzglänzende Kohleabscheidung in den erhitzten Rohren. Beispielsweise wurden bei 750—790° der Tabelle 3 aus dem Azetylen 0.609 g, aus dem Leuchtgas 0.323 g und aus dem Kohlenoxyd 0.213 g solcher Kohle abgeschieden.

In einigen Versuchen mit Leuchtgas und Azetylen fanden an Stellen glasierter Porzellanrohre solche aus MARQUARTScher Masse Verwendung. In diesen Fällen hatte der Kohlenstoff die Masse der Rohre ganz durchsetzt und zeigte speckigen Glanz und glasartigen Bruch. Offenbar hatte die Tonerde dieser Rohre den Zerfall der Gase besonders beschleunigt. Graphische Abscheidungen, ähnlich denjenigen in den Retorten der Gasfabriken, fanden sich bei mehreren Versuchen, in welchen Kohlenoxyd, gemischt mit den Dämpfen fester und flüssiger Verbindungen, Verwendung gefunden hatte.

II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten.

1. Flüssigkeiten organischer Herkunft.

a) durch Wärmezufuhr.

Die Diamanten wurden in der heißen Flüssigkeit während der angegebenen Zeit gehalten.

Tabelle 7.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten durch Erhitzen abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
			vorher	nachher	
Paraffin + Dextrin	300	7	0.02070	0.02070	Die Versuche bei
Paraffin + Wachs	300	7	0.03079	0.03082	300° C ergaben
„ „	300	7	0.02474	0.02474	keine Zunahme d.
Paraffin + Graphitsäure	300	5	0.03358	0.03358	Diamanten, mit
Rüböl	320	10	0.03389	0.03389	einer Ausnahme,
Pech	300	5	0.03126	0.03125	d. zweifelhaft ist.

Tabelle 7. (Fortsetzung.)

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Gew. d. vorher	Diamanten nachher	Bemerkungen
Mannit	200	10	0.02366	0.02366	} bei 200° C
Paraffin + Trioxymethylen	200	5	0.02364	0.02366	
„ „	200	5	0.03121	0.03121	
Paraffin	200	11	0.02293	0.02293	
Kolophonium	200	10	0.02474	0.02477	
„	200	7	0.02477	0.02481	
„	200	5	0.04639	0.04639	
„	200	9	0.03086	0.03086	
„	200	13	0.01774	0.01776	
„ ¹	200	13	0.04639	0.04643	
Wachs	200	10	0.04638	0.04639	
„	200	10	0.03082	0.03084	
„	200	7	0.03084	0.03087	
„	200	14	0.01566	0.01566	
„ ¹	200	14	0.03466	0.03466	
Rüböl	200	10	0.01139	0.01145	
„	200	10	0.02221	0.02221	
„	200	13	0.02367	0.02367	
Pech	200	13	0.03121	0.03126	
„	200	5	0.02367	0.02369	
Rizinusöl	200	10	0.03412	0.03412	
Paraffin	100	10	0.03463	0.03466	} bei 100° C
„	100	3	0.01606	0.01609	
„	100	5	0.03466	0.03466	
„	100	5	0.01566	0.01567	
Rizinusöl	100	6	0.04913	0.04916	
Pech	200	13	0.02455	0.02455	
„	200	13	0.02373	0.02373	
Siegellack	200	11	0.03086	0.03086	
„	200		0.04645	0.04645	
Diphenylamin	200	13	0.04916	0.04916	
„	200	15	0.02366	0.02366	

¹ Die Schmelze wurde jeden zweiten Tag erneut.

Zum Teil wurden die Diamanten in einen Brei aus der betreffenden Flüssigkeit und solchen Stoffen eingebettet, von welchen man eine katalytische Beeinflussung des Zersetzungs Vorganges der Flüssigkeit erwarten konnte.

Tabelle 8.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten
abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
Paraffin	300	8	$U_2O_6FeCl_3$	0.03085	0.03086	
	300	18	U_2O_6	0.04528	0.04528	
„	300	18	$FeCl_3$	0.03086	0.03086	
Wachs	300	8	U_2O_6	0.01845	0.01856	
	300	18	U_2O_6	0.01846	0.01846	
„	300	18	$FeCl_3$	0.04223	0.04223	
Nitrobenzol	200	7	—	0.04916	0.04916	
	200	7	—	0.02366	0.02366	
Glyzerin	200	13	—	0.03390	0.03390	
	200	13	—	0.03415	0.03415	
Paraffin	200	23	Na Amalg	0.03085	0.03086	
	200	14	$NaUO_3$	0.03390	0.03390	
„	200	14	$NaUO_3$	0.03415	0.03415	
„	200	14	Na Amalg	0.02630	0.02631	
„	200	10	UO_3	0.02479	0.02479	
„	200	17	UO_3	0.03124	0.03124	
„	200	17	$FeCl_3$	0.03124	0.03125	
Wachs	200	8	—	0.02456	0.02455	
	200	11	—	0.01847	0.01845	
„	200	31	—	0.03124	0.03124	
„	200	31	—	0.03125	0.03125	
„	200	15	Na Amalg	0.04529	0.04529	
„	200	15	UO_3	0.03086	0.03086	
„	200	15	Na Amalg	0.01845	0.01845	
„	200	10	UO_3	0.03390	0.03390	
„	200	10	UO_3	0.03415	0.03415	
„	200	10	$UO_3 + FeCl_3$	0.02631	0.02627	
„	200	10	$UO_3 + FeCl_3$	0.04644	0.04640	
„	200	10	$FeCl_3$	0.03467	0.03467	
Kolophonium	200	13	—	0.01145	0.01145	
	200	13	—	0.02221	0.02221	
„	200	12	Na Amalg	0.03124	0.03124	
„	200	12	Na Amalg	0.03125	0.03125	
„	200	12	Na Amalg	0.02479	0.02479	

Zum Teil wurden die Flüssigkeiten in einem zugeschmolzenen Glasrohr, sei es mit, sei es ohne einen Zusatz von möglicherweise katalytisch wirkenden Stoffen erhitzt.

Tabelle 9.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
Paraffin	300	11	—	0.04911	0.04913	} Das Röhren war zersprungen; Zeitpunkt unbestimmt.
„	300	11	—	0.02450	0.02453	
„	200	8	—	0.01846	0.01845	
„	200	8	—	0.02453	0.02456	
Rüböl	300	8	—	0.03130	0.03127	
„	300	8	—	0.01846	0.01846	
Paraffin	250	18	Si, Ca, Hg	0.02373	0.02373	
„	200	18	U ₂ O ₆	0.04916	0.04916	
„	200	18	FeCl ₃	0.04585	0.04585	
„	200	18	—	0.01145	0.01145	
Rizinusöl	200	18	U ₂ O ₆	0.01567	0.01567	
„	200	18	—	0.02220	0.02221	

b) durch chemischen Umsatz.

Das Halogen von Halogenkohlenstoffverbindungen sollte durch passende Zusätze von Metallen u. dergl. allmählich gebunden und so schließlich die Abscheidung von Kohlenstoff herbeigeführt werden. Soweit nötig wurden die Versuche in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt.

Tabelle 10.

Versuche, aus Halogenkohlenstoffverbindungen Kohlenstoff abzuscheiden.

Verbindung	Temperatur in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
CCl ₄	150	15	Hg	0.01589	0.01589	
C ₆ Cl ₆	150	19	—	0.01845	0.01845	
	200	32	—	0.01591	0.01591	
C ₂ Cl ₂	200	32	Hg	0.02365	0.02367	
	200	32	CBr ₄	0.04645	0.04645	
	200	32	Hg + CBr ₄	0.04916	0.04916	
	250	18	Hg	0.01774	0.01774	
	250	14	Si + Hg	0.04645	0.04645	
	250	14	SiCa	0.01591	0.01591	
	250	14	SiCa	0.01567	0.01567	
CCl ₄	Siedetemp.	11	Silicium	0.02293	0.02296	
	„	11	„	0.02366	0.02371	

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Verbindung	Temperatur in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
CCl ₄ ¹	Siedetemp.	9	Silicium	0.02296	0.02296	
	"	9	"	0.02371	0.02371	
Acetylen- tetrabromid	200	10	"	0.03389	0.03390	
	200	10	"	0.03412	0.03415	
Tetrachlor- äthan	Siedetemp.	9	Silber	0.01590	0.01589	
	"	9	"	0.02480	0.02479	
CCl ₄	"	5	"	0.02372	0.02373	
	"	5	"	0.02296	0.02297	
Acetylen- tetrabromid	"	5	"	0.01589	0.01589	
	"	5	"	0.02479	0.02479	
CCl ₄	"	4	Zinn	0.02373	0.02373	
	"	4	"	0.02297	0.02297	
Acetylen- tetrabromid	"	5	Ag	0.01589	0.01589	
	"	5	"	0.02479	0.02481	
	200	14	Al	0.03466	0.03466	
	200	16	"	0.01566	0.01566	
	200	15	Hg	0.04643	0.04645	
	200	13	"	0.01776	0.01776	
	Siedetemp.	10	HgAl	0.02630	0.02630	
	"	5	CCl ₄ + Al	0.02297	0.02298	
	200	13	Hg	0.01566	0.01567	
	200	13	"	0.03466	0.03467	
	200	11	Paraffin	0.01146	0.01146	
	200	11	C ₂ J ₄ + Hg	0.03124	0.03124	
200	9	Hg	0.04528	0.04529		
Tetrachlor- kohlenstoff	Siedetemp.	4	Sn	0.02373	0.02373	
	"	7	Si	0.01589	0.01590	
	"	7	Sb	0.03124	0.03124	
	"	35	CS ₂	0.01567	0.01567	
	"	35	Na Amalg	0.02372	0.02373	
	"	16	Si	0.01595	0.01595	
	"	16	Ca	0.04585	0.04585	
Tetrabrom- kohlenstoff	200	7	—	0.03124	0.03124	
	200	7	—	0.03125	0.03125	
	200	10	Paraffin	0.01146	0.01146	
	200	11	—	0.03390	0.03390	
	200	9	C ₂ Cl ₂	0.03415	0.03415	
Kohlenstoff- dichlorid	Siedetemp.	13	Si	0.01590	0.01591	
	"	10	Hg	0.01776	0.01776	
	"	10	—	0.02373	0.02373	
	"	18	Hg + U ₂ O ₆	0.023729	0.023729	
Azetylen- tetrajodid	200	5	Paraffin	0.02366	0.02366	
	200	11	"	0.03467	0.03467	
Hexachlor- benzol	200	11	"	0.03086	0.03086	
	200	11	"	0.02479	0.02479	

¹ Das CCl₄ war bereits beim vorigen Versuch benutzt.

c) durch Belichtung.

Tabelle 11.

Versuche, Kohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff mit Hilfe ultravioletten Lichtes abzusecheiden.

Dauer	Gewicht d. Diamanten		Lichtquelle
	vorher	nachher	
1 Stunde	0.02654	0.02658	} Bogenlicht von Eisenkohlen durch Quarzlinen konzentriert
1 „	0.03387	0.03388	
12 Stunden	0.02657	0.02660	} Quecksilberdampf Lampe
12 „	0.03387	0.03388	
10 Tage	0.03463	0.03463	} Sonnenlicht
9 Stunden	0.02221	0.02221	} Quecksilberdampf Lampe
„	0.01145	0.01145	

2. Flüssigkeiten anorganischer Herkunft.

a) Durch Abkühlen kohlenstoffgesättigter Metallschmelzen.

Die Versuche dieses Abschnittes waren einerseits der Nachprüfung und Ergänzung derjenigen MOISSANS¹, andererseits der Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Diamantbildung aus kohlenstoffhaltigen Metallschmelzen gewidmet. Wenn Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur aus einem sehr schwer schmelzbaren Metall rasch und in genügender Menge zur Abscheidung gebracht werden konnte, war es denkbar, daß er sich zunächst in unterkühlter, geschmolzener Form abschied und durch die Erstarrung und rasche Abkühlung des Muttermetalles vor der Umwandlung in Graphit bewahrt blieb (1. Versuchsreihe *a*). Wenn es gelang, eine Legierung mit hinreichend niedriger Schmelztemperatur und größerem Lösungsvermögen für Kohlenstoff zu finden, durfte man hoffen, bei einem geeigneten Temperaturgefälle innerhalb der Legierung den gelösten Kohlenstoff auch auf fertigen Diamanten niederschlagen und diese so vergrößern zu können; Bedingung dabei war nur, daß die Ausscheidungs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit des Diamant wesentlich größer war, als dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit (2. Versuchsreihe *β*).

1. Versuchsreihen über 1350°.

a) qualitativ.

Die Versuche sind so ausgeführt worden, daß immer 10 g Metall oder Metallgemisch im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmo-

¹ MOISSAN, Der elektrische Ofen. Berlin 1894. C. R. 116 (1893), 220.

späre im Kohletiegel eingeschmolzen, dabei an Kohlenstoff gesättigt und dann in Eiswasser oder Öl abgeschreckt worden sind. Der Kohletiege befand sich in einem geschlossenen elektrischen Widerstandsofen, an dessen unterem Teil wir eine mit einer Klappe verschließbare Abschreckvorrichtung angebaut hatten. Die Klappe wurde, damit möglichst wenig Wasser- oder Öldampf in den Ofen trat, erst kurz vor dem Abschrecken geöffnet, und war so eingerichtet, daß sie der durchfallende Tiegel wieder schloß.

Das abgeschreckte Metall wurde je nachdem zunächst mit Salzsäure oder Salpetersäure oder Salzsäure-Salpetersäure oder Flußsäure-Salpetersäure behandelt, oder auch im Chlorstrom aufgeschlossen; die stets weniger als 0.5 mg betragenden Rückstände wurden ebenso wie bei den Versuchen zu Abschnitt I. 1. d) behandelt und untersucht.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Schmelze	Abschrecktemperatur	Mikroskopische Untersuchung des Rückstandes	Bemerkungen
Fe in Öl abgeschreckt	2200°	farblose, annähernd würfelförmige, isotrope Teilchen mit Diamantlicht u. bis zu 0.03 mm Durchmesser, daneben auch einige ähnliche doppelbrechende Teilchen	Einzelne Teilchen mit den von MOISSAN abgebildeten Formen.
Fe in Wasser abgeschreckt	2400°		
Fe mit 5% Si	2300°	kein Rückstand	Der gebildete Carborund ist im Chlorstrom aufgeschlossen worden.
„ „ 12% Si	2000°		
„ „ 25% Si	2000°		
reines Si	2100°		
Fe mit 25% Ti	über 2700°	sehr wenige und sehr kleine farblose isotrope Teilchen mit Diamantlicht	
„ „ 50% Ti			
Fe mit 25% V	über 2500°	Keine oder nur wenige farblose, isotrope Teilchen mit Diamantlicht	Im ursprünglichen, von Graphit und amorphem Kohlenstoff befreit. Rückstand größere farblose, doppelbrechende Kriställchen (bis 0.5 mm Durchm.) ohne Diamantlicht.
„ „ 50% V			
„ „ 75% V V rein			
Fe mit 25% W	über 2600°	Nur sehr wenige u. sehr kleine, farblose isotrope Teilchen mit Diamantlicht. Zu wenig Rückstand zur Untersuchung	In Öl abgeschreckt.
„ „ 50% W			
„ „ 66% W W rein			

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Zusammensetzung der Schmelze	Abschrecktemperatur	Mikroskopische Untersuchung des Rückstandes	Bemerkungen
Fe mit 25% Mo „ „ 50% Mo „ „ 75% Mo Mo rein	etwa 2500°	Nur sehr wenige u. sehr kleine isotrope Teilchen mit Diamantlicht	
Ni rein	etwa 2200°	einzelne kleine Teilchen mit Diamantlicht	
Co rein	etwa 1500°	kleine Teilchen mit Diamantlicht	
U in Öl abgeschreckt	über 2700°	zu wenig Rückstand zur Untersuchung	
Mn in Öl abgeschreckt	etwa 1350°	kein Rückstand	

Die Mehrzahl der Versuche ergab somit die Bildung von Diamant. Deren Menge und Größe war aber so geringfügig, daß ein sicheres Urteil über den Einfluß der Wahl des Metalls oder der Höhe der Abschrecktemperatur aus ihnen nicht gewonnen werden konnte; immerhin schien es, als ob die eisenhaltigen Schmelzen die größeren Diamantmengen gegeben hätten — möglicherweise, weil bei den Eisenschmelzen die Abscheidung von Kohlenstoff während des Erkaltes eine besondere reichliche ist.

β) quantitativ.

Um die Menge dieser Diamanten wenigstens ungefähr zu erfahren, haben wir uns bemüht, den Aufschluß einiger Eisenschmelzen so gut als möglich quantitativ zu gestalten, und zu dem Zweck zunächst auf den Chloraufschluß verzichtet. Der Rückstand wurde also nicht von Karborund befreit, sondern mit diesem erst in einem Platinschälchen gewogen, dann in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, um den Diamant zu verbrennen und dann wieder zurückgewogen. Trotzdem sind die mitgeteilten Werte Minimalwerte; denn ein gewisser Verlust an Diamantstaub ist bei der Vorbehandlung nicht zu vermeiden. Daß bei diesen Versuchen aber wirklich Diamant verbrannt worden ist, zeigt der letzte Versuch, bei welchem der Rückstand von 20 g kohlenstoffgesättigtem Eisen, schließlich noch durch Erhitzen im Chlorstrom von Karborund befreit worden war.

Tabelle 13

Substanz	Temperatur vor Abschrecken	Gewicht des diamantenthalt. Rückstandes			Durchm. mm
		vor Verbrennung in Sauerstoff	nach Verbrennung in Sauerstoff	Gewicht Verl.	
(Kohletiegel)		nur qualitativ untersucht			0.05—0.10
8.2 g	1700°				
8.3 „	1600°	0.223 mg	0.128 mg	0.095 mg	0.05—0.10
(Zirkontiegel)					
20.4 g	1900°	0.224 „	{0.064 „	0.160 „	ca. 0.1
23.3	1600°	0.144 „	0.032 „	0.112 „	0.05—0.10
(Kohletiegel im Wasserstrahl abgeschreckt)					
18.6 g	1600°	0.235 „	0.0696 „	0.1654 „	0.05—0.10
(Kohletiegel in Eiswasser abgeschreckt)					
20.2 g	ca. 2100—2200° ¹	0.232 „	0.022 „	0.210 „	nicht bestimmt

In zwei weiteren Versuchen haben wir 300 g Eisen das eine Mal bei etwa 1800°, das andere Mal bei etwa 2200° im Hellberger Ofen mit Kohlenstoff gesättigt und dann auf eine Eisenplatte ausgegossen.

100 g des so abgeschreckten Eisens sind dann in derselben Weise wie die zuvor genannten Proben auf einen diamanthaltigen Rückstand verarbeitet worden; der Rückstand selbst aber (Versuch 1 = 0.0113 g; Versuch 2 = 0.0190 g) wurde im Chlorstrom erhitzt. Es hinterblieben 0.0050 bzw. 0.0100 g; diese aber enthielten keine in Sauerstoff verbrennbare Substanz mehr.

Es mag sein, daß bei diesen letzten Versuchen die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht groß genug gewesen war. Jedenfalls haben wir keine Veranlassung, auf Grund unseres Versuchsergebnisses an der Richtigkeit von MOISSANS Versuchen zu zweifeln², der bei der Verbrennung seiner Diamanten von 0.006 g 0.023 g CO₂ erhalten hat. Die auf diesem Wege im günstigsten Fall erzielbare Diamantmenge ist aber zu klein, um irgendwelche Hoffnung auf eine technische Nutzung oder wesentliche Verbesserung des Verfahrens zu lassen.

2. Versuchsreihe unter 1350°.

Wenn es gelang, eine Legierung zu finden, in welcher sich Kohlenstoff in einiger Menge lösen und bei so niederer Temperatur

¹ Die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen ist bei 2200° vorhanden. Das aus dieser Temperatur abgeschreckte Eisen ist aber immer, trotz intensivster Kühlung von Graphit so stark durchsetzt, daß es weich ist und von einem Innendruck keine Rede sein kann.

² Entgegen COMBES. *Mém. scientif.* 17 (1903), 785; 19 II (1905) 492.

auch wieder zur Ausscheidung bringen ließ, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Diamanten in Graphit gegenüber seiner Bildungsgeschwindigkeit zurückblieb, durfte man hoffen, diesen Kohlenstoff auch auf fertigen Diamanten niederschlagen zu können. Legierungen wie die gewünschte, scheint es aber nicht zu geben; der Kohlenstoffgehalt der schließlich verwendeten Legierungen lag an der Grenze des eben noch nachweisbaren.

Wir haben uns vor allem um geeignet zusammengesetzte Eisenlegierungen bemüht und dabei als niedrigst schmelzende eine solche aus 100 Teilen Eisen, 100 Teilen Antimon und 60—75 Teilen Mangan gefunden. Dieselbe erstarrt bei 850°.¹ So haben wir denn unter Verwendung dieser Legierung, sowie von Blei, von Zinn und von Blei-Zinklegierung den folgenden Versuch angestellt.

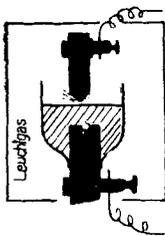


Fig. 2.

Zwischen der Oberfläche der geschmolzenen Legierung und einem Kohlestab wurde ein Lichtbogen gezogen. In dem Metall befand sich dicht unter der Oberfläche ein Diamant, der in einen Kohlestab eingelassen war. Das ganze befand sich in einer Leuchtgasatmosphäre, um das Verbrennen des Metalls zu verhindern (vgl. nebenstehende Fig. 2).

In dem Temperaturgefälle vom Lichtbogen zum Diamanten hofften wir, Kohlenstoff lösen und wieder ausscheiden zu können. Es war aber in keinem Falle eine Gewichtsveränderung der Versuchsdiamanten festzustellen, obwohl wir den Lichtbogen bis zu 6 Stunden brennend erhalten hatten. Wir mußten mit der Möglichkeit rechnen, daß eine solche Versuchsdauer wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs in diesen Schmelzen zu kurz war.

Um eine längere Versuchsdauer zu ermöglichen, suchten wir der Schmelze den für die Übersättigung nötigen Kohlenstoff deshalb auf chemischen Wege zuzuführen:

b) Durch Überleiten von Leuchtgas und Azetylen über leicht schmelzende Legierungen.

Die Legierung befand sich in einem Tiegel aus reiner Kohle, der Tiegel in einem von Leuchtgas oder Azetylen durchströmten

¹ Die flüssigen Eisen-Mangan-Antimonlegierungen bilden innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalles zwei nicht mischbare Schichten, eine obere antimonreichere, manganärmere und eine untere manganreichere, antimonärmere, mit etwa gleichem Eisengehalt. Die oben genannte Schmelze ist eine solche der oberen Schicht.

Tabelle 14.
Versuche, Kohlenstoff aus Metallschmelzen abzuschneiden.

Zusammensetzung der Schmelze	Dauer des Erhitzens	Gewicht d. Diamanten vorher	Diamanten nachher	Temperatur in C°	Atmosphäre	Bemerkungen
Zinn-Zinklegierung 90% Sn	200 Std.	0.02055	konstant	300	Leuchtgas	klar
Silberamalgalam ca. 1% ₀	28 "	0.02091	"	250	Azetylen	"
Natriumamalgalam ca 1% ₀	28 "	0.04466	"	250	"	"
"	150 "	0.02657	"	200	"	"
Natriumamalgalam 10% ₀ Na	33 Tage	0.01146	0.01146	200	Leuchtgas	"
"	11 "	0.04525	0.04528	200	Azetylen	"
"	15 "	0.03390	0.03390	200	"	"
Silberamalgalam	150 Std.	0.01558	konstant	200	Leuchtgas	"
Blei gesättigt mit der Eisen-Mangan-Antimonlegierung	50 "	0.02991	"	400	"	"
Blei gesättigt mit der Eisen-Mangan-Antimonlegierung	75 "	0.02991	"	350	"	"
Blei gesättigt mit der Eisen-Mangan-Antimonlegierung	100 "	0.03990	"	"	"	"
Bleiamalgalam	19 Tage	0.01556	"	400—450	"	Die Diamanten waren durch Graphitabscheid. geschwärzt
Ca Amalg. 1—5% ₀ Ca	35 "	0.02054	"	200	"	klar
Zinnamalgalam 50% ₀ Sn	34 "	0.04223	0.04223	200	"	"
Woodssches Metall	150 Std.	0.02455	0.02456	200	"	"
"	24 "	0.01595	0.01595	200	"	"
"	24 "	0.02991	konstant	250	"	"
"	24 "	0.02991	"	250	"	Die Schmelze wurde stark gerührt
Zinn, Zink, Bleilegierung	24 "	0.03388	"	300	"	Die Schmelze wurde stark gerührt

Blechkästchen. In die Legierung tauchte ein Kohlestab, in welchen zwei Diamanten eingelassen waren. Der Tiegel wurde von außen elektrisch geheizt, während der Kohlestab, welcher von der Oberfläche des Metalles ab mit dickem Kupferdraht umwickelt war, Wärme nach außen ableitete. Es ergab sich so ein Wärmestrom von der Tiegelfwand zum Kohlestab, durch dessen Wirkung Kohlenstoff an der heißen Tiegelfwand gelöst und am Stab bzw. den Diamanten wieder abgeschieden werden sollte.

Die Versuche haben also in keinem einzigen Falle zu einem Erfolg geführt. Die große Zahl von Versuchen mit Amalgamen hatte ihren Grund zunächst in der leichten Schmelzbarkeit der Amalgame; dann aber auch in der Hoffnung, daß der Mitteilung WERNER VON BOLTONS über die Bildung von Diamanten eine richtige Beobachtung zugrunde gelegen hätte. Nach WERNER VON BOLTON sollten sich beim Überleiten von Azetylen über Natriumamalgam Diamanten bilden.¹ WERNER VON BOLTON ist aber offenbar das Opfer einer Täuschung geworden; denn wir haben nicht bloß die Diamanten gewogen, sondern auch die Oberflächenschicht unserer Amalgame auf das Vorhandensein von Diamanten untersucht, — ohne jeden Erfolg.

c) Durch Verdampfen kohlenstoffhaltiger Metalle.

Wir haben im elektrischen Vakuumofen teils unter vermindertem, teils unter atmosphärischem Druck, teils durch indirektes Erhitzen, teils im Lichtbogen Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Aluminium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Titan und Zirkon in Karbide verwandelt, und die Karbide dann verdampft. In allen Fällen hinterblieb, wenn überhaupt etwas, dann nur blätteriger Graphit.

Wir haben über diese Versuche zum Teil schon in anderem Zusammenhang berichtet, zum Teil konnten die betreffenden Arbeiten noch nicht völlig abgeschlossen werden.

d) Durch Abkühlen kohlenstoffhaltiger Silikatschmelzen.

1. Nach dem Vorgang von HASLINGER² wurde zunächst eine Silikatschmelze von der Zusammensetzung des Muttergesteins der Diamanten, des Kimberlits, angewandt. Die Schmelze wurde in einem Graphittiegel bei etwa 1500° derart erhitzt, daß ein Temperaturgefälle von der Außenseite des Tiegels nach der Mitte hin er-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochemie* **16** (1910), 667 u. **17** (1911), 970.

² *Wiener Monatshefte f. Chem.* **23** (1902), 817; *Sitzungsber. Wiener Akad.* **111** (1902). 622.

von sehr harten, farblosen und durchsichtigen Kristallen, der aber beim Überleiten von Chlor bei dunkler Rotglut zum größten Teil unter Bildung von Siliciumtetrachlorid verflüchtigt werden konnte. Der geringfügige nun bleibende Rückstand wurde mit Tetrabromazetylen nach der Schwebemethode behandelt, um die etwa vorhandenen schwereren Diamantteilchen abzuscheiden. Aber das wenige, was noch schwerer als Tetrabromazetylen in diesem zu Boden gesunken war, wurde bei längerer Behandlung mit Salpetersäure und Flußsäure und danach mit rauchender Salpetersäure und Kal umchlorat gelöst.

Diamanten ließen sich also in keinem Versuchsstadium nachweisen; es wurden zwei Versuchsreihen mit demselben Ergebnis durchgeführt.

B. Versuche bei Drucken bis zu 3000 Atmosphären.

Die zur Erzielung der Drucke gebrauchte Einrichtung zeigen schematisch die nachstehenden Skizzen, und zwar Fig. 3 in der Gesamtanlage, Fig. 4 in einem Querschnitt durch die Bombe mit derjenigen Inneneinrichtung, welche wir beim Erhitzen fertiger Diamanten in Kohlenstoff abscheidenden Flüssigkeiten und Gasen benutzt haben. Die Einrichtung ist in engster Anlehnung an die von JOHNSTON und ADAMS beschriebene¹ von der Augsburger Maschinenfabrik A.-G. gebaut, und von dem Maschinenmeister meines Institutes PAUL GESELLE zusammengestellt worden. Hinzugefügt haben wir den Multiplikator mit Akkumulator, um den Druck in der Bombe dauernd aufrecht erhalten zu können, auch dann, wenn geringfügige Gasverluste ein allmähliches Sinken des Druckes herbeiführten, und geändert das Zwischengefäß zwischen Multiplikator und Bombe, welches bei der Kompression von Gasen Verwendung gefunden hat. Das letztere war zweischenklig und zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, so daß geeignet angebrachte Kontakte in den Köpfen die Einschaltung des Stromes zweier Läutwerke veranlaßten, sobald das Quecksilber in dem einen der Schenkel den Kontakt im Kopf erreichte. Bezüglich der Inneneinrichtung der Bombe dürfte die Zeichnung alle wünschenswerten Einzelheiten wiedergeben.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Dichtung der Ventile in den Ventilstöcken und Kolbenpackungen im Multiplikator, sowie

¹ *Z. anorg. Chem.* 72 (1911), 11. Wir sind den Herren auch für die Erlaubnis zur Besichtigung ihrer Einrichtung in Washington zu Dank verbunden.

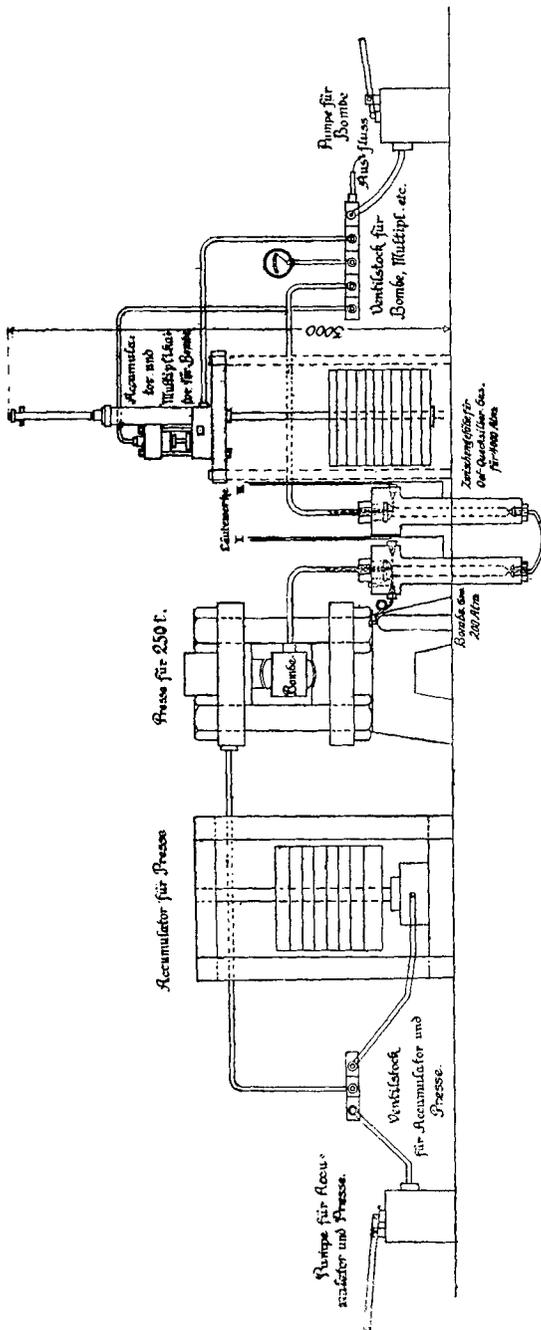


Fig. 3. Hochdruckanlage. Schematisch etwa 1:10.

diejenige der Einführungsstellen für die Thermoelement- und Heizstromdrähte an der Bombe. Indem wir aber alle Lederpackungen durch solche aus Lagermetall, alle Bronzespindeln durch solche aus hochpoliertem Stahl ersetzten, erreichten wir eine befriedigende Dichtung der Ventile und Kolbenpackungen. Die Dichtung der Einführung für die Drähte des Thermoelements und Heizstromes für den Ofen, versuchten wir nach der Vorschrift von JOHNSTON und ADAMS zunächst mit Speckstein, erreichten sie aber erst in befriedigender Weise, als wir Isolierkitt an der Innenseite aufschmolzen, welcher durch den hohen Druck dann in den Speckstein eingepreßt wurde. Wo keine Gase, sondern Flüssigkeiten in der Bombe unter hohen Druck gesetzt waren, verwendeten wir als letzte Dichtung Zahnzement. In der zweiten und dritten der folgenden Versuchsreihe mußten

die Bombenköpfe isoliert eingesetzt werden. Als beste Materialien, welche isolierten und gleichzeitig starken Druck aushielten, auch in den verwendeten Flüssigkeiten nicht erweichten, erwiesen sich Zelluloid und der von der A. E. G. gelieferte Stabilit.

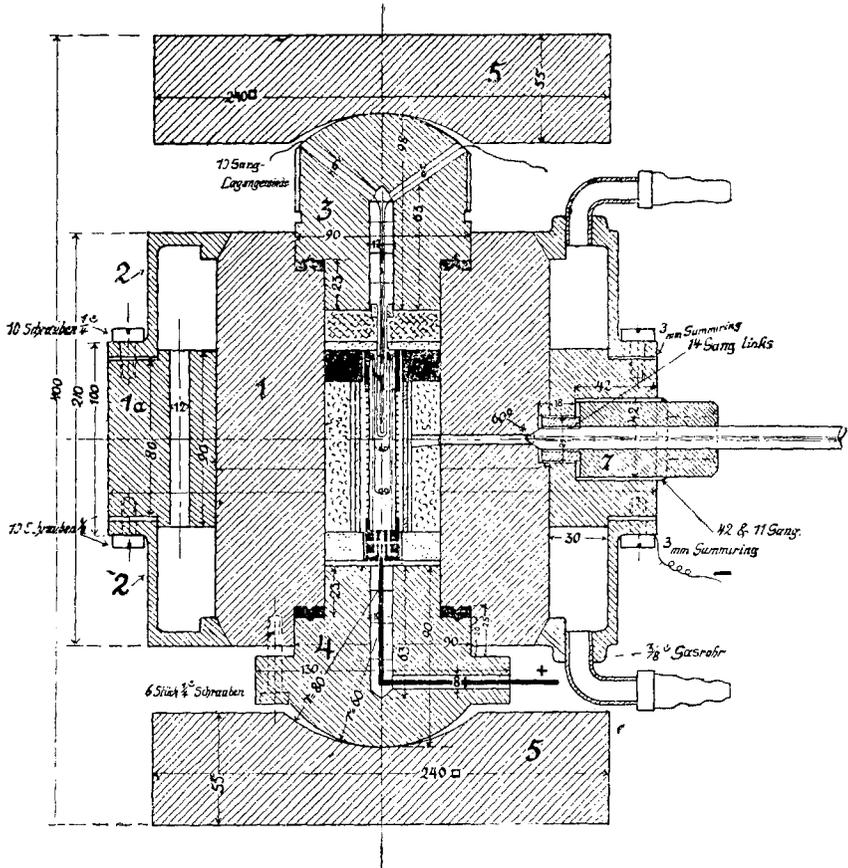


Fig. 4.

I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten organischer Herkunft.

Als Flüssigkeiten fanden Rizinusöl, Paraffinöl und Anthrazenöl Verwendung. In dem Bombenöfchen wurden fertige Diamanten auf die in den Tabellen angegebenen Temperaturen und Drucke erhitzt. Die Versuche konnten nicht länger fortgesetzt werden, als dies in in den Tabellen angegeben ist, weil sich in den Heizspiralen des Öfchens und um die Diamanten herum soviel Kohlenstoff abgeschieden hatte, daß der Heizstrom Kurzschluß bekam.

Die Reinigung der Diamanten vor und nach dem Versuch für die Wägung geschah in der üblichen Weise.

Tabelle 16. In Rizinusöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
I 2450—2700 Atm.	260—320°	12 Stunden	{ 0.05321 0.02532	{ 0.05322 0.02532
II 2200—2640 Atm.	300—380°	6 Stunden	{ 0.05321 0.02532 0.05462	{ 0.05319 0.02534 0.05457

Tabelle 17. In Paraffinöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
2000—2600 Atm.	300—400°	72 Stunden	{ 0.05319 0.07613	{ 0.05351 0.07612

Tabelle 18. In Anthrazenöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der vorher	Diamanten nachher
2900 Atm.	ca. 330°	5—6 Stunden	{ 0.05323 0.07631 0.02534	{ 0.05322 0.07634 0.02532
2300 „	328°	24 „	{ 0.05322 0.07634 0.02532	{ 0.05321 0.07635 0.02531
2100 „	328—330°	12 „	{ 0.05321 0.07635 0.02531	{ 0.05331 0.07638 0.02528
3000 „	680°	72 „	{ 0.05331 0.07638 0.02528	{ 0.05329 0.07637 0.02531
3000 „	190—277°	6 „	{ 0.05329 0.07637 0.02531	{ 0.05321 0.07635 0.02531

Die Diamanten zeigten sich nach allen Versuchen durch Graphit stark geschwärzt.

II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen.

Als Gas kam bis jetzt nur Kohlenoxyd zur Verwendung. Der aus ihm sich abscheidende Kohlenstoff sollte die Diamanten vergrößern.

Tabelle 19.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
250 Atm.	ca. 400°	1½ Stunden	0.02532	0.02530
1000 „	„ 250°	18 „	0.05329	0.05329

In beiden Fällen war am Schluß des Versuches das Öfchen, welches den Diamanten enthielt, von ausgeschiedenem Kohlenstoff dicht erfüllt.

III. Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Bei der ersten fanden Wasser und Ligroin für die Füllung der Bombe Verwendung, bei der zweiten Kohlenoxyd. In beiden Versuchsreihen wurde einerseits ein Kohlenstäbchen¹ so hoch als möglich, eventuell bis zum Durchbrennen erhitzt, andererseits ein direkter Lichtbogen zwischen zwei Kohlenstäbchen erzeugt. Bei der Verwendung von Heizstäbchen schied sich in Benzin um das Heizstäbchen herum in dem Maße als die Temperatur stieg, Kohlenstoff in solchen Massen aus, daß ein Durchbrennen des Stäbchens nicht zu erreichen war und schließlich selbst Kurzschluß in der Flüssigkeit eintrat. Der ausgeschiedene Kohlenstoff war um das Stäbchen herum graphitisch, in weiterer Entfernung amorph.

In Wasser konnte das Stäbchen mit einem Strom von 35 Amp. und 80 Volt bei einem Durchmesser von 1½ mm innerhalb 5 Sekunden durchgebrannt werden. Die Enden, an denen der Lichtbogen gebrannt hatte, zeigten harte, graphitische Schmelztropfen. Einige ebensolche fanden sich auch am Grund der Bombe, darin aber keine Spur von Diamant. Der Versuch ist insofern bemerkenswert, als der seiner Form nach zweifellos geschmolzene Kohlenstoff² durch das umgebende Wasser ungemein rasch abgekühlt worden sein mußte, und als trotzdem der geschmolzene Kohlenstoff nicht zu Diamant, sondern zu Graphit erstarrt war.

Der entsprechende Versuch mit Kohlenoxyd verlief ebenso, wie derjenige mit Benzin. Die Leitfähigkeit des Stäbchens wurde beim Hindurchschicken des Stromes immer größer, und ein Durch-

¹ Homogenkohlen mit 0.27% Asche.

² Daß es sich hier um wirklich geschmolzenen Kohlenstoff handelte, kann nach den Versuchen von LUDWIG (l. c.) FERDINAND BRAUN (*Ann. d. Phys.* 17 [1905], 359 und LUMMER („Verflüssigung der Kohle“, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn 1914) kaum noch zweifelhaft sein.

brennen des Stäbchens war nicht zu erreichen. Der Anfangsdruck betrug in den drei Versuchsreihen 1500 Atmosphären, stieg aber während der Versuche rasch auf über 2000 und bis zu 3000 Atmosphären. Bei dem Durchbrennen des Kohlenstäbchens in Wasser zeigte das Manometer vorübergehend selbst über 3000 Atmosphären.

Zur Erzeugung des Lichtbogens wurde in die Bombe eine kleine automatisch sich regulierende Bogenlampe eingebaut, welche im Wesentlichen aus den zwei Kohlenstäbchen bestand, deren eine in einer weichen Eisenfassung steckte; die letztere wurde bei Kurzschluß von einer eingebauten Stromspule gehoben und dann der Abstand der Kohlenspitzen konstant. Es machte keine Schwierigkeit, in Wasser und Kohlenoxyd einen Lichtbogen zu erzeugen und für einige Augenblicke zu erhalten, wie die Untersuchung der Kohlenspitzen erwies, an denen sich wieder graphitische Schmelztropfen¹ befanden. Der Lichtbogen ließ sich aber nicht längere Zeit erhalten, da unter der hohen Spannung der intermittierenden Induktionsströme und dem rasch ansteigenden Druck in der Bombe die Isolierung der Bombenköpfe nachgab oder im Innern der Bombe Kurzschluß eintrat.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. GOERGES, dem inzwischen leider gefallenen Dr. LAUK und Herrn Dipl.-Ing. FOEHR, sowie Herrn Maschinenmeister PAUL GESELLE, schulde ich für ihre treue und gediegene Mitarbeit an der von soviel Mißerfolg begleiteten Aufgabe herzlichsten Dank.

Wir erfreuten uns bei dieser Arbeit der materiellen Unterstützung durch die Badische Anilin- und Sodafabrik, deren Leitern, den Herren Professor Dr. CARL MÜLLER, Dr. C. BOSCH, Geheimrat Dr. BERNTHSEN und dem inzwischen leider verstorbenen Dr. SAPPER wir zu großem Danke verpflichtet sind.

Zusammenfassung.

Die Nachprüfung der verschiedenen Möglichkeiten für die Bildung von Diamant ist bei Temperaturen bis etwa 3000° und Drucken bis etwa 3000 Atmosphären so weit es irgend anging, quantitativ, d. h. durch die Feststellung einer etwaigen Änderung des Gewichts fertiger Diamanten vollzogen worden; dabei ist das Temperaturgebiet von etwa 250—650° besonders berücksichtigt worden. Un-

¹ Völlig aschefrei.

berücksichtigt geblieben, wegen des Kriegsausbruchs, sind von den wichtigen älteren Versuchen im wesentlichen nur diejenigen von A. LUDWIG.

Es hat sich gezeigt, daß keine der angegebenen Möglichkeiten eine über die Größe der Versuchsfehler hinausgehende Gewichtsvermehrung fertiger Diamanten gestattet,

daß die Richtigkeit des Ergebnisses der Versuche MARSDENS und MOISSANS nicht angezweifelt werden darf,

daß dagegen die Mitteilungen von LA ROSA, HASSLINGER, W. v. BOLTON und BOISMENU über die Bildungsweise von Diamant auf unvollständiger bzw. ungenauer Beobachtung beruhen dürften.

Danzig und Breslau, Anorganisch-chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1917.
