

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Die relative Stabilität von Diamant und Graphit.

Von **H. E. Boeke** in Halle a. S.

Mit 2 Textfiguren.

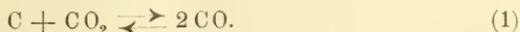
Über die Stabilitätsbedingungen von Diamant und Graphit ist eine ausgedehnte Literatur vorhanden, aber erst in neuester Zeit hat das Problem durch die Anwendung des NERNST'schen Wärmetheorems¹ eine theoretisch sichere Grundlage erhalten. Im folgenden sollen die hauptsächlichsten Versuche zur Lösung dieser wissenschaftlich wie praktisch so wichtigen Frage kurz besprochen werden.

1. Verhalten von Graphit und Diamant beim Erhitzen.

Graphit ergibt beim Erhitzen niemals Diamant. Aber auch Diamant, eingebettet in einem feuerfesten Material (Kohle, Thoriumoxyd oder dergl.) und vor Oxydation geschützt, behält bei der Erhitzung bis etwa 2500° seine physikalischen Eigenschaften bei (Härte, spezifisches Gewicht, Lichtbrechung usw.), abgesehen von einer oberflächlichen Schwärzung, die jedoch kein Graphit ist, sondern einfach „Kohle“². Erst im Lichtbogen, also oberhalb 3000°, hat MOISSAN³ aus Diamant Graphit dargestellt, was später mehrfach bestätigt wurde. Der direkte Weg der Erhitzung führt also zur Beurteilung der relativen Stabilität der Kohlenstoffmodifikationen nicht zum Ziel.

2. Mittelbare Gleichgewichtsbestimmung durch Gasdruckmessungen.

Kohlendioxyd reagiert in umkehrbarer Weise mit Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenmonoxyd:

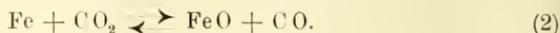


¹ Für eine Übersicht dieses Theorems und der damit gewonnenen Ergebnisse vergl. den Vortrag von W. NERNST, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1914. 47. p. 608—635.

² C. DOELTER, Sitz.-Ber. Akad. Wien. 1911. 120. I. p. 6. — Die angebliche Paramorphose von Graphit nach Diamant im Meteoreisen („Cliftonit“) ist fraglich (DOELTER, p. 6).

³ H. MOISSAN, Compt. rend. Paris 1893. 117. p. 423.

Andererseits oxydiert sich Eisen in Gegenwart von Kohlendioxyd ebenfalls umkehrbar zu Eisenoxyd und Kohlenmonoxyd:



Werden die beiden Reaktionen gekoppelt, so daß Eisen und Kohlenstoff zusammen in einer kohlendioxydatmosphäre erhitzt werden, so bilden sich aus den drei Komponenten vier Phasen: Eisen, Eisenoxyd, Kohlenstoff und eine aus CO_2 und CO bestehende Gasphase. Bei gegebener Temperatur ist daher der Gasdruck entsprechend der Phasenregel festgelegt.

Nimmt man für den Kohlenstoff nacheinander die drei Modifikationen Graphit, Diamant und amorphe Kohle (z. B. Zuckerkohle), so läßt sich mittels des Massenwirkungsgesetzes leicht beweisen, daß die stabilste Form den kleinsten Dampfdruck des Systems, die instabilste Form den größten Dampfdruck bedingt. Die Messung dieses Dampfdrucks erlaubt somit umgekehrt einen Schluß auf die relative Stabilität der Kohlenstoffmodifikationen. Die rechnerische Ableitung dieser Beziehung soll hier nicht wiederholt werden, sie findet sich z. B. in DOELTER's Handbuch der Mineralchemie 1912. 1. p. 41 angegeben.

R. SCHENCK und W. HELLER¹ führten die erwähnten Druckmessungen bei verschiedenen Temperaturen aus und fanden die folgenden Werte:

Temperatur	Druck in mm Hg		
	Amorphe Kohle	Diamant	Graphit
500°	59	22	12
550	150	89	37
600	360	300	75
650	750	570	140

Danach wäre die Reihenfolge abnehmender Stabilität im untersuchten Temperaturintervall: Graphit—Diamant—amorphe Kohle.

Die theoretische Ableitung macht jedoch einige Voraussetzungen, gegen welche besonders A. SMITS² und V. FALCKE³ Einspruch erhoben haben. Erstens sind zwei der reagierenden Gebilde instabil und es wird angenommen, daß sie bei der Reaktion nicht in den stabilen Zustand übergehen. Angesichts der Trägheit des Kohlenstoffs dürfte aber diese Annahme wohl zulässig sein, besonders wo so große Unterschiede im Dampfdruck tatsächlich beobachtet wurden. Zweitens — und dieser Einwand wiegt schwerer als der vorhergehende — beruht die Schlußfolgerung auf der Voraussetzung, daß die drei Kohlenstoffarten denselben

¹ R. SCHENCK und W. HELLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905. 38. p. 2139.

² A. SMITS, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905. 38. p. 4027.

³ V. FALCKE, *ibid.* 1913. 46. p. 743.

Dampf abgeben, was bei der Neigung des Kohlenstoffs zur Bildung von Isomeren mit Recht in Frage gestellt werden kann.

3. Anwendung des Nernst'schen Wärmetheorems.

Beim Element Kohlenstoff sind die Bedingungen zur Anwendung des Wärmetheorems von NERNST genügend bekannt, und zwar kann aus der Wärmetönung der Umwandlung Diamant \rightarrow Graphit bei gewöhnlicher Temperatur (als Differenz der Verbrennungswärmen) und der Abhängigkeit der spezifischen Wärmen dieser beiden Körper von der Temperatur (genau gemessen bis nahe zum absoluten Nullpunkt) berechnet werden, wie groß der Unterschied an freier Energie der beiden Modifikationen ist. Sobald dieser Unterschied gleich Null wird, besteht Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen. Wir können auf Einzelheiten dieser Theorie nicht eingehen und wollen nur die Anwendung auf das vorliegende Problem erörtern.

Frühere Berechnungen einer Gleichgewichtstemperatur Diamant \leftarrow Graphit von F. WEIGERT¹ und F. POLLITZER² fußten auf den von BERTHELOT und PETIT i. J. 1889 gemessenen Verbrennungswärmen von Diamant und Graphit, nach denen die Verbrennungswärme von 1 Grammatom (12 g) Graphit um 500 kal größer wäre als diejenige des Diamanten. Danach würde bei der Umwandlung von Graphit in Diamant bei gewöhnlicher Temperatur eine Wärmeentwicklung von 500 kal stattfinden. Das Vorzeichen dieser Wärmetönung würde das Bestehen einer Gleichgewichtstemperatur Diamant, Graphit ermöglichen, unterhalb welcher der Diamant die stabile Phase wäre. WEIGERT berechnete diese Gleichgewichtstemperatur zu 372⁰ C., POLLITZER zu 340⁰. Nun hat sich jedoch bei einer genauen Nachprüfung durch W. A. ROTH und H. WALLASCH³ herausgestellt, daß die Verbrennungswärme des Graphits von BERTHELOT erheblich zu hoch angegeben worden ist, während diejenige des Diamanten als richtig erscheint (nach einer Korrektur für die bei der Verbrennung benutzten Hilfssubstanz). Die Daten von ROTH und WALLASCH sind:

Verbrennungswärme von 1 g zu Kohlendioxyd:

Diamant	7869 kal
Graphit (im Mittel) . .	7854 „

Danach ist die Umwandlungswärme Graphit \rightarrow Diamant pro Grammatom = — 180 kal, an Stelle des positiven BERTHELOT'schen

¹ F. WEIGERT in ABEGG's Handbuch der anorg. Chemie. Leipzig 1909. III, 2. p. 47.

² F. POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNST'schen Wärmetheorem. Stuttgart 1912. p. 136.

³ W. A. ROTH und H. WALLASCH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1913. 46. p. 896.

Wertes. Beim absoluten Nullpunkt ist dieser Wert nach POLLITZER l. e. noch um 110 kal mehr negativ, also -290 kal. Berechnet man hieraus die Umwandlungsaffinität Graphit in Diamant (d. h. den Unterschied der freien Energien), so zeigt sich, daß diese Affinität beim absoluten Nullpunkt negativ ist und bei zunehmender Temperatur immer mehr negativ wird (Fig. 1).

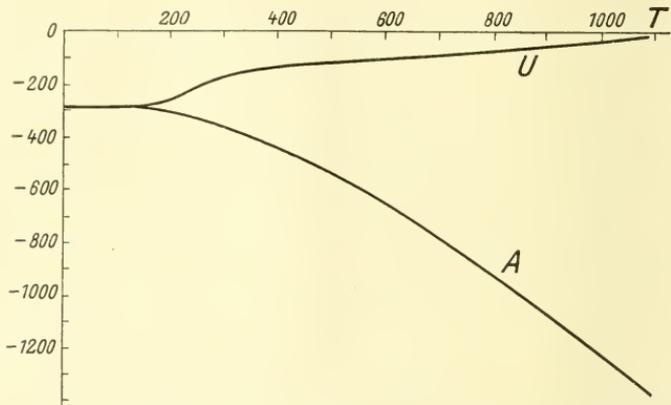


Fig. 1. U Umwandlungswärme Graphit \rightarrow Diamant, A Umwandlungsaffinität Graphit \rightarrow Diamant als Funktion der absoluten Temperatur (nach POLLITZER mit den kalorimetrischen Werten von ROTH und WALLASCH).

Hieraus folgt, daß Graphit bei allen Temperaturen unter Atmosphärendruck stabil, Diamant instabil ist (Fig. 2), was

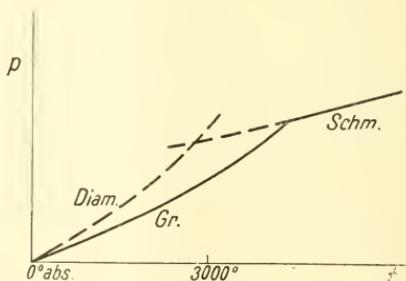


Fig. 2. Stabilitätsschema von Diamant und Graphit.

mit dem Ergebnis von SCHENCK und HELLER und auch mit der direkten Umwandlung von Diamant in Graphit durch MOISSAN im Einklang steht.

Der Einfluß eines hohen Druckes auf die bestimmenden Faktoren des Wärmetheorems ist unbekannt und es kann daher nicht angegeben werden, ob ein Stabilitätsfeld des Diamanten bei hohem Druck möglich ist oder nicht.

Nach Obigem müßte sich also bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck thermodynamisch gesprochen aller Diamant im Laufe der Zeit in Graphit verwandeln, was jedoch erst bei der Temperatur der Bogenlampe (etwa 3000⁰) mit merklicher Geschwindigkeit geschieht. Für die Synthese des Diamanten läßt sich aus dem Gleichgewichtsschema keine Andeutung herleiten. Es kann nur auf gut Glück versucht werden, unter welchen Bedingungen der Diamant entsprechend der OSTWALD'schen Stufenregel als instabile Phase entsteht. Diese Bedingungen scheinen bei den Synthesen aus abgeschrecktem Eisen (MOISSAN) und aus Magnesiumsilikatschmelzen (FRIEDLÄNDER, VON HASSLINGER) erfüllt gewesen zu sein. Die Seltenheit des Diamanten als Naturprodukt im Vergleich zum Graphit ist jetzt ohne weiteres erklärlich; man muß sich vielmehr wundern, daß der Diamant überhaupt und zwar manchmal in recht großen Individuen zu unserer Kenntnis gelangt ist.

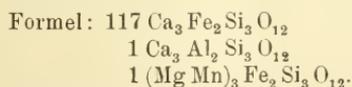
Mineralogisches Institut der Universität Halle a. S.

Analyse eines Granats in Asbest vom Binnental.

Von Dr. **Laura Hezner** in Zürich.

Der in Asbest eingebettete Granat ist smaragdgrün und durchsichtig. Die Körner erreichen einen Durchmesser von ca. 1 mm Sie liegen z. T. so lose im Asbestgewebe, daß sie leicht herausfallen, und bilden dann schöne, scharfe Rhombendodekaeder, z. T. sind sie fest mit dem Asbest und untereinander zu formlosen Knollen verwachsen. Die folgende chemische Analyse zeigt, daß der Granat fast reiner Andradit ist, der seine Entstehung möglicherweise dem bei der Asbestisierung von Hornblende freiwerdenden Gehalt an Kalk und Eisen dieses Minerals verdankt.

	Analyse	Mol.-Prop.	Aus der Formel berechnet
Si O ₂ . . .	35,40	0,587	35,55
Ti O ₂ . . .	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,45	0,005	0,24
Fe ₂ O ₃ . . .	31,19	0,195	31,23
Fe O	—	—	—
Mn O	0,08	0,001	—
Ca O	32,91	0,588	32,79
Mg O	0,18	0,004	0,19 (Mg O + Mn O)
H ₂ O (110 —)	0,03	—	—
H ₂ O (110 +)	0,24	—	—
	100,48		100,00



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno

Artikel/Article: [Die relative Stabilität von Diamant und Graphit. 321-325](#)