



Kohlenstoff

- seine Element-Modifikationen -

Petra Oberpaul, WS 01/02

Gliederung

1	Der Kohlenstoff.....	2
1.1	Entdeckung	2
1.2	Stellung im PSE	2
1.3	Vorkommen	3
2	Die Element-Modifikationen des Kohlenstoffs	4
2.1	Der Graphit.....	4
2.1.1	Kristall-Gitter des Graphit.....	4
2.1.2	Graphit-Sorten	4
2.1.3	Verwendung.....	5
2.2	Der Diamant	6
2.2.1	Vorkommen.....	6
2.2.2	Kristall-Gitter des Diamant	6
2.2.3	Diamant-Typen	7
2.2.4	Verwendung.....	7
2.2.5	Umwandlung von Diamant zu Graphit u. U.....	8
2.3	Die Fullerene	10
2.3.1	Vorkommen.....	10
2.3.2	Struktur	10
2.3.3	Vereinfachte Entstehung eines Fullerenes	11
2.3.4	Einteilung der Fullerene	11
3	Diamant-Synthese	12
3.1	Synthese-Verfahren 1.....	12
3.2	Synthese-Verfahren 2.....	13

Einstieg: Der Raum wurde verdunkelt, eine Karikatur von einem Fußball-Spieler im Krankenhaus-Bett an die Wand projiziert und das Lied der Deutschen Fußball-Nationalmannschaft von 1974 „Fussball ist unser Leben“ eingespielt. Anschließend wurde ein Fußball gezeigt und die offensichtliche Verbindung (Ähnlichkeit) zu den Fullerenen hergestellt. Die Tatsache, dass es die Fullerene und das Leben überhaupt nur deshalb gibt, weil der Kohlenstoff dazu befähigt ist, Gitter, Ringe und Ketten auszubilden, soll nun deutlich machen, dass die Fußballer mit ihrem Lied schon damals Köpfchen bewiesen haben - und das nicht nur im Tore schießen.



Abb. 1: Fußball-Karikatur [9]

1 Der Kohlenstoff

Das Element-Symbol „C“ des Kohlenstoffs bedeutet *carboneum* und leitet sich von dem lateinischen Wort für Kohle „carbo“ ab.

1.1 Entdeckung

Kohlenstoff ist den Menschen schon seit langer Zeit bekannt, er wurde in Form von Holzkohle verwendet. Die Römer setzten diese *carbo fossiles* zur Metall-Gewinnung ein, während die Chinesen sie zur Porzellan-Herstellung verwendeten. Erst A. L. Lavoisier erkannte 1775, dass es sich um ein eigenständiges Element handelt und gab ihm den Namen *carboneum*. Ende des 18. Jahrhunderts wusste man bereits, dass Graphit und Diamant Modifikationen des Elements sind.

1.2 Stellung im PSE

Das Element Kohlenstoff ist Namen gebend für die IV. Haupt-Gruppe im Periodensystem. In die Kohlenstoff-Gruppe gehören noch die Elemente Silicium „Si“, Germanium „Ge“, Zinn „Sn“ und Blei „Pb“. Aufgrund des stark zunehmenden metallischen Charakters innerhalb der IV. Gruppe hat der Kohlenstoff kaum noch die gleichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften wie das letzte Element der Gruppe, das Blei.

Ebenso nimmt der Kohlenstoff als Mittel-Glied innerhalb der ersten Achter-Periode eine gesonderte Stellung ein. Während die sich links vom Kohlenstoff befindlichen Elemente (Li, Be, B) eine größere Affinität zum Sauerstoff besitzen, wächst diese bei den sich rechts befindlichen Elementen (N, O, F) gegenüber dem Wasserstoff.

Schale	IV1 Alkali- metalle	IV2 Erdalkali- metalle	IV13 Borgruppe	IV14 Kohlenstoff- gruppe	V15 Stickstoff- gruppe	VI16 Sauerstoff- gruppe	VII17 Halogene	VIII18 Edelgase
1 K	H							He
2 L	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3 M	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 N	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 O	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6 P	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7 Q	Fr	Ra						

Abb. 2: Periodensystem der Elemente

Der Kohlenstoff selbst verhält sich in gleicher Weise affin gegenüber elektropositiven als auch elektronegativen Elementen. Dies zeigt sich in der Stabilität von zahlreichen O- und H-haltigen Verbindungen oder Zwischen-Glieder:



Der Kohlenstoff besitzt die Fähigkeit lange Ketten oder Ringe zu bilden, dies prädestiniert das Element eine bedeutende Gerüst-Substanz biologischer Organismen zu sein.

1.3 Vorkommen

Kohlenstoff kommt in der Natur sowohl im freien Zustand in Form von Diamant und Graphit als auch gebunden in der Lithosphäre (Mineral-Reich), Biosphäre (Tiere und Pflanzen), Atmosphäre und der Hydrosphäre vor. Im interstellaren Raum befinden sich die erst 1985 entdeckten Fullerene.

Im **Mineral-Reich** findet man den Kohlenstoff hauptsächlich in Form der Carbonate (Salze der Kohlensäure H_2CO_3):

- Calciumcarbonate CaCO_3 : Kalkstein, Marmor, Kreide
- Magnesiumcarbonate MgCO_3 : Magnesit
- Eisencarbonate FeCO_3 : Eisenspat
- Mangancarbonat MnCO_3 : Manganspat
- Zinkcarbonat ZnCO_3 : Zinkspat

In der **Biosphäre** bildet der Kohlenstoff den wesentlichen Bestandteil aller Organismen. Als Produkt der Umwandlung urweltlicher Organismen finden sich Kohle, Erdgas und Erdöl.

In der **Luft** kommen etwa nur 0,03 Volumen-Prozent Kohlenstoff vor, als die Kohlenstoff-Menge im Tier- und Pflanzen-Reich aufgrund der räumlichen Ausdehnung trotzdem um 100% übersteigt.

Im **Meer-Wasser** kommt noch ein hundertfaches mehr an Kohlenstoff vor, durchschnittlich $w(\text{C}) = 0,005\%$. Dies entspricht einer Gesamt-Menge von $2,7 \cdot 10^{13}$ t.

2 Die Element-Modifikationen des Kohlenstoffs

Kohlenstoff ist ein typisches Nicht-Metall, von dem heute drei verschiedenen Modifikationen bekannt sind, einerseits der kubisch kristallisierte Diamant und andererseits der hexagonal kristallisierte Graphit. Die Eigenschaften der Modifikationen Diamant, Graphit unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Die dritte Modifikation der Fullerene ist erst seit wenigen Jahren bekannt.

2.1 Der Graphit

Der griechische Name *graphein* (schreiben) gibt dem Graphit seinen Namen, da er so weich ist, dass man ihn zum Schreiben verwenden kann. Auf der Härte-Skala von Mohs erhält der Graphit den Wert 1 und ist somit die weichste der harten Substanzen. Die Dichte von Graphit beträgt $2,3 \text{ g/cm}^3$.

- Die Mohs'sche Härte wird durch das Reiben zweier Substanzen gegeneinander bestimmt; härter ist diejenige, die die andere zerreiben kann
- Die Knoop'sche Härte wird durch eindrücken eines speziell zugeschliffenen Diamanten ermittelt

2.1.1 Kristall-Gitter des Graphit

Das Kristall-Gitter des Graphit setzt sich aus übereinander gelagerten, ebenen Kohlenstoff-Schichten zusammen. Jeder Kohlenstoff ist bei dieser Art von Kristall mit nur drei anderen Kohlenstoff-Atomen kovalent verbunden. Dadurch betätigt es auch lediglich drei seiner vier Valenz-Elektronen an der Bindung, so dass die freien Außen-Elektronen zusätzliche π -Bindungen untereinander ausbilden, also sp^2 -hybridisiert sind. Die Kohlenstoff-Atome einer Schicht sind zu kondensierten Sechs-Ringen zusammengelagert, die die Kanten-Länge von $1,4210 \text{ \AA}$ besitzen (linkes Bild).

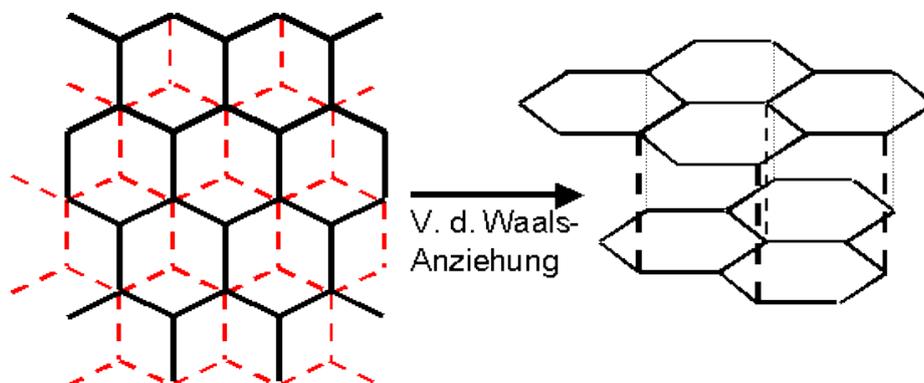


Abb. 3: Aufsicht (links) und Seiten-Ansicht (rechts) eines Graphitgitter-Ausschnitts

Zwischen den Schichten bilden sich schwache van-der-Waals-Anziehungskräfte aus (rechtes Bild). Die Ebenen kommen so aufeinander zu liegen, dass sich je zwei Kohlenstoff-Atome der nächsten Ebene über und unter der Mitte eines jeden 6-Rings befinden (linkes Bild: schwarz= obere Schicht; rot die darunter bzw. darüber liegende Kohlenstoff-Schicht). Im Ganzen betrachtet entsteht ein Schicht-Gitter, in dem die Ebenen $3,3539 \text{ \AA}$ voneinander entfernt liegen. Zwischen den Schichten herrschen nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen, was den relativ großen Abstand zwischen den Schichten und die damit verbundene Spalt- und Verschiebbarkeit des Graphits entlang der hexagonalen Ebene begründet. Der mittlere C-C-Abstand entspricht mit $1,42 \text{ \AA}$ dem erwarteten Wert, der zwischen $1,54 \text{ \AA}$ (einfache C-C-Bindung) und $1,33 \text{ \AA}$ (C-C-Doppelbindung) liegt.

2.1.2 Graphit-Sorten

Je nach Herstellungstemperatur kommt Graphit in verschiedenen Formen vor, die sich in Größe und Anordnung der Kristalle unterscheiden.

Wird der Kohlenstoff aus kohlenstoffhaltigen Substanzen unter relativ niedrigen Temperaturen abgeschieden, erhält man kleine, poröse flockende Kristalle (Ruß, Holz-Kohle) mit sehr großer Oberfläche (gutes Adsorptionsmittel; z. B. Aktivkohle). Bei Temperaturen oberhalb von 800°C „verfilzen“ die kleinen Kristalle (Koks). Erhitzt man über 1.500°C erhält man immer noch ungeordnete, größer kristalline Verbände (Retorten-Graphit).

Übersteigen die Temperaturen Werte von 2.500°C steigt sowohl die Orientierung innerhalb des Kristalls als auch dessen Größe. Dieser Zustand von zunehmender Ordnung wird auch als künstlicher Graphit bezeichnet, der sich nur wenig von geordneten, natürlichen Graphit unterscheidet. **Synthetischer Graphit** kommt meist in der hexagonalen **α-Modifikation** mit der Schicht-Folge ABAB vor. **Natürlicher Graphit** hingegen kommt bis zu 30% in der rhombischen **β-Modifikation** in ABCABC-Reihenfolge vor.

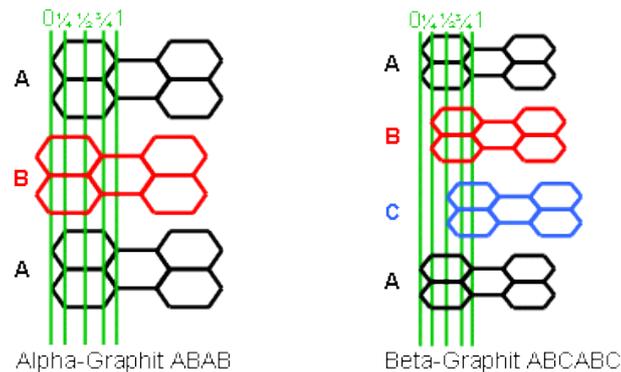


Abb. 4: α - und β -Graphit

2.1.3 Verwendung

Die freien Elektronen sind auch für die hohe Licht-Absorption und der damit verbundenen tiefschwarzen Farbe verantwortlich.

Weil die freien Elektronen sich das Elektron aussuchen können mit welchem sie eine π -Bindung eingehen, sind genau diese Elektronen zwischen den Schichten **leicht anregbar** und haben folglich „**metallische**“ **Beweglichkeit**. Diese werden auch als zweidimensionales Elektronen-Gas bezeichnet, was sich im **elektrischen Leitvermögen parallel** zu den Ebenen widerspiegelt. Senkrecht zu den hexagonalen Schichten kann man Graphit als Isolator einsetzen (anisotrope Leitfähigkeit).



Abb. 5: Graphit-Block [6]

Graphit wird aufgrund seiner Verschiebbarkeit als hitzebeständiges Schmiermittel verwendet, oder man kleidet Öfen und Guss-Formen mit ihm aus, um sie hitzebeständiger zu machen. Die alltäglichste Anwendung besteht darin mit Graphit zu schreiben (Bleistift-Mine). Diese Band-Breite der Anwendungsgebiete erfordert es mittlerweile Graphit industriell herzustellen.

2.2 Der Diamant

Die griechischen Wörter **diaphainein** (durchscheinen) und **adamentos** (der Unbezwingliche) geben dem Stein seinen Namen. In der Mohs-Härteskala nimmt der Diamant als härtester Stein die höchste Stufe von 10 ein. Die Dichte des Diamanten beträgt $3,5 \text{ g/cm}^3$.

2.2.1 Vorkommen

Diamanten findet man in der Natur im Gestein alter Vulkan-Schlote. Die ersten Diamanten wurden 1866 in Südafrika am Oranje-Fluss gefunden, woraufhin ein regelrechtes Diamanten-Fieber ausbrach. Heutzutage wird Diamant bergmännisch abgebaut, wobei 22.000 Tonnen Gestein ca. 1,6 g Roh-Diamanten liefern. Die Haupt-Fundstätten liegen in Kongo, Süd- und Westafrika, Brasilien und Sibirien.

2.2.2 Kristall-Gitter des Diamant

Die Ebenen werden nicht wie beim Graphit durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, sondern durch homöopolare Bindungen. Die beim Graphit freibeweglichen vierten Elektronen (linkes Bild) der Kohlenstoff-Atome einer Ebene bilden mit den vierten Elektronen der benachbarten Ebenen abwechselnd nach oben und unten eine Elektronen-paar-Bindung aus (rechtes Bild). Die π -Bindungen des Graphits verschwinden bei der Zusammenlagerung, wodurch die charakteristische Sessel-Form durch Wellen-Bildung entsteht (siehe Abb. 7). Durch Parallel-Verschiebung findet jedes kohlenstoff-Atom einen Bindungspartner in der benachbarten Ebene.

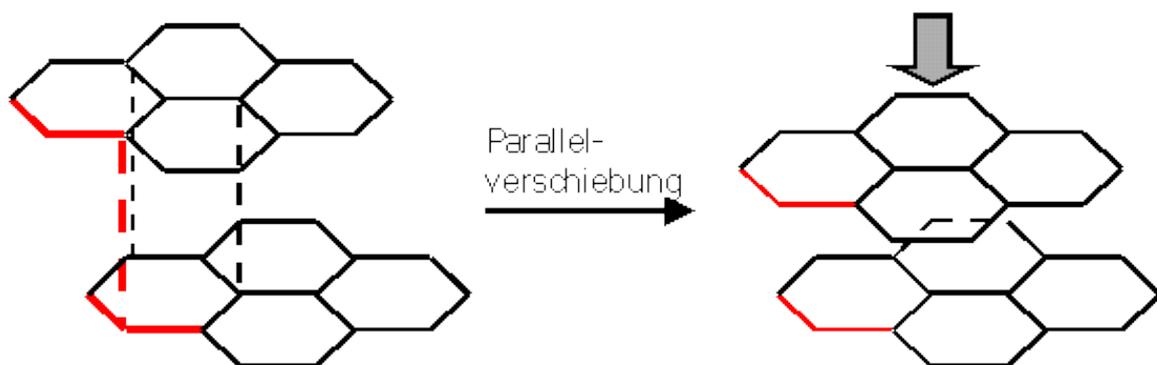


Abb. 6: vom Graphit-Gitter (links) zum Diamant-Gitter (rechts)

Jedes Kohlenstoff-Atom ist jetzt von vier homöopolaren Bindungen tetraedrisch umgeben, also sp^3 -hybridisiert. Da jedes Außen-Elektron in einer Bindung steckt, leitet der Diamant keinen Strom.

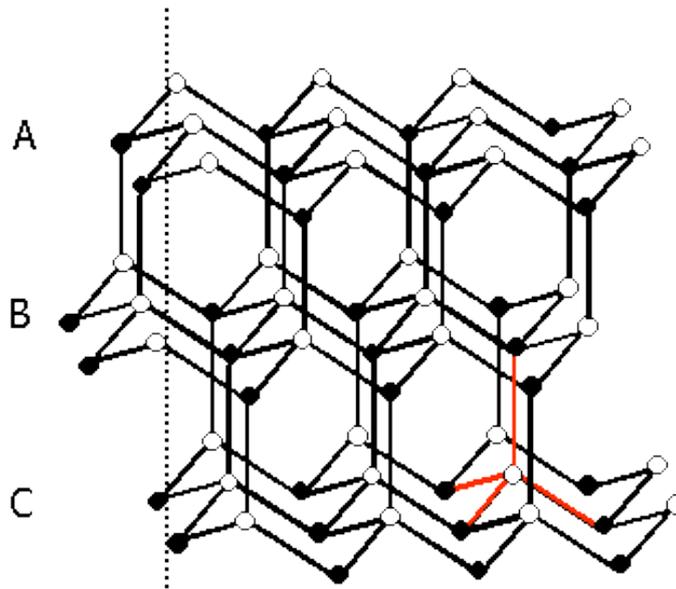


Abb. 7: Diamant-Kristallgitter

Der Abstand zwischen den Bindungspartnern beträgt $1,5445 \text{ \AA}$ was einer normalen C-C-Verknüpfung entspricht. Jedes \circ -Kohlenstoff-Atom ist tetraedisch von vier \bullet -Kohlenstoff-Atomen umgeben und umgekehrt. Der Abstand zwischen den Bindungsebenen beträgt durch die Bindungsbildung nur noch $2,05 \text{ \AA}$ (statt der $3,35 \text{ \AA}$ im Graphit-Gitter). Durch den kleineren Abstand zwischen den Ebenen resultiert die größere Härte des Diamanten. Im Gegensatz zum Ionen-Gitter wird das Diamant-Gitter auch Atom-Gitter genannt, weil an den Gitter-Punkten statt der Ionen Atome sitzen.

2.2.3 Diamant-Typen

Reiner Diamant ist ein Isolator, mischt man allerdings geringe Mengen an Bor ($0,1\%$) zu, erhält man einen tiefblauen Halbleiter vom p-Typ, in dem die Bor-Atome substitutiv ins Gitter eingebaut werden. Da das Bor-Atom ein Elektron weniger besitzt als ein C-Atom, erfolgt die Elektronen-Leitung über Defekt-Stellen mit Elektronen-**Unterschuss**.

Setzt man dagegen Stickstoff-Atome ins Diamant-Gitter ein, erhält man einen Halbleiter vom n-Typ. Die zusätzlichen Elektronen erzeugen einen Defekt mit Elektronen-**Überschuss**. Es ist allerdings noch nicht gelungen solche Diamanten zu synthetisieren.

2.2.4 Verwendung

Nur die reinsten Steine der Diamanten werden in der Schmuck-Industrie verarbeitet. Einige Beispiele werden im Folgenden gezeigt: blauer Diamant „Hope“, der sich im Zepter der englischen Kronjuwelen befindet; der größte je gefunden Diamant „Cullian“ und die Einzelteile in die er zerlegt wurde, der gelbe Diamant „Florentiner“ und der einzige grüne, der in Leipzig gefunden wurde.

Die Farbe wird schon durch einen Verunreinigungsgrad von $0,1\%$ verursacht, d. h. ein farbiger Diamant besteht trotzdem zu $99,9\%$ aus reinstem Kohlenstoff.

Blau wird durch Bor-Atome, gelb durch Stickstoff-Atome, rot, rosa und braun durch kristalline Verunreinigungen erzeugt. Eine grüne Farbe resultiert aus Strahlungen aus der Umwelt.



Abb. 8: Hope-Diamant [10]

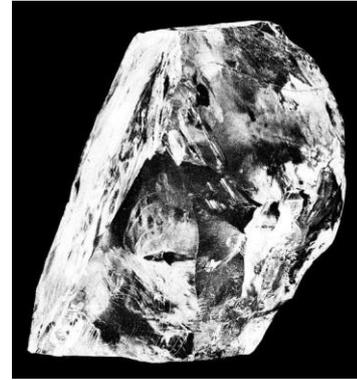


Abb. 9: Cullian-Diamant [11]



Abb. 10: Die neun größten Teile nach der Spaltung des Cullian-Diamanten [12]



Abb. 11: Florentiner-Diamant (Kopie) [13]



Abb. 12: grüner Diamant (Kopie) [14]

Die meisten gefundenen Diamanten eignen sich jedoch nicht dafür, sie werden für technische Zwecke geborgen. Aufgrund der außerordentlichen Härte des Steins wird er zum Schleifen besonders harten Materials verwendet, in Form von Bohrer-Spitzen zum Bohren gebraucht, zu Ösen für harte Metall-Drähte verarbeitet oder zum Glas-Schneiden angewandt.

2.2.5 Umwandlung von Diamant zu Graphit u. U.

Diamant ist unter Normal-Bedingungen metastabil, woraus sich die Frage ergibt, warum er sich nicht spontan in Graphit umwandelt. Für die Umwandlung müssen die Bedingungen im Diamant unter erheblichem Energie-Aufwand wieder aufgebrochen werden. Erhitzt man Diamant unter Luft-Ausschluss auf über 1.700°C, so geht er unter Wärme-Entwicklung in Graphit über. Die verschiedenen Zustandsformen des Kohlenstoffs sind in folgender Abbildung dargestellt:

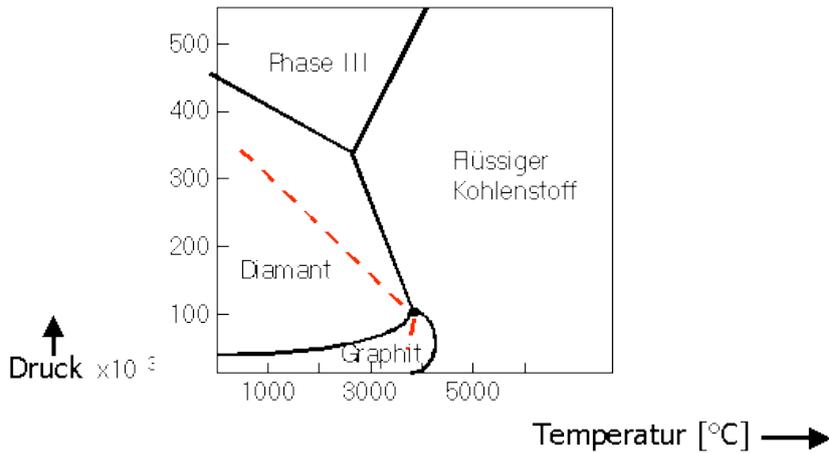
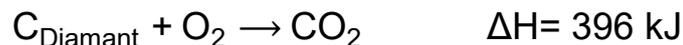


Abb. 13: Phasen-Diagramm von Kohlenstoff [1]

Die Umwandlung von **Graphit in Diamant** ist ebenso möglich und seit ca. 1995 bekannt.

Man muss also sehr hohe Drücke (200.000 Atmosphären) bei hohen Temperaturen (ca. 3.000°C) ausüben und Übergangsmetall-Katalysatoren (Cr, Mn, Metalle der VIII. HG) einsetzen, um eine Umwandlung zu erreichen. Die Wirkung der Katalysatoren beruht wahrscheinlich darauf, dass sich ein Film aus geschmolzenem Metall um den Graphit legt, in dem der (im Zustandsbereich) thermisch instabile Graphit leichter löslich ist als der stabile Diamant. Es scheidet sich dann aus der mit Graphit gesättigten Lösung Diamant ab.

Erhitzt man Diamanten an der Luft verbrennt er bei über 800°C langsam zu Kohlenstoffdioxid:



Aus obigem Phasen-Diagramm wird ersichtlich, dass technischer Diamant auch schon bei 3.000°C und 150.000 at oder bei 800°C und 350.000 at (jeweils ohne Kat.) hergestellt werden kann. Die Material-Schwierigkeiten, die sich bei solchen Reaktionsbedingungen ergaben, konnten ebenfalls gelöst werden, so dass man heute einige Millionen Karat (1 Karat= 0,2 g; urspr. Gewicht eines getrockneten Johanniskerns), ca. 1 Tonne, künstliche Diamanten mit einem Durchmesser von bis zu 0,5 mm herstellt.

Beim Versuch Diamanten herzustellen wurden die geforderten hohen Drücke unter anderem durch Schock-Wellen erzeugt. Die jetzt zur Verfügung stehenden Drücke von 600.000 bis 850.000 atm ermöglichten erstmals das Zustandsdiagramm experimentell zu bestimmen. Der Tripel-Punkt wurde daraufhin von den vermuteten 111 atm und 3.700°C auf ca. 3700°C und 125.000 atm korrigiert. Die Neigung der Schmelz-Kurve Diamant – flüssiger Kohlenstoff zur Druck-Koordinate lässt vermuten, dass bei sehr hohen Drücken eine Kohlenstoff-Phase III gebildet wird. Die Kohlenstoff-Anordnung in diesem Gitter sollte zu einem Super-Diamanten mit noch größerer Dichte und metallischem Charakter führen. Die Darstellung diese Diamanten ist allerdings noch nicht gelungen.

2.3 Die Fullerene

Die dritte Modifikation des Kohlenstoffs wurde erst 1985 durch Curl, Smalley und Kroto entdeckt. Fullerene sind Polyeder aus mehr als n **dreifach koordinierten Kohlenstoff-Atomen**, wobei $n=20$ ist. Die kugelförmigen Moleküle bilden kleine schwarze Kristalle, die metallisch glänzen und im Mikroskop bläulich-rot durchscheinen.

2.3.1 Vorkommen

Natürliche Fullerene kommen in der Natur in verschiedenen Gesteinsformationen vor. Sie wurden im Shungit (Shunga, Russland), in Kreide-Tertiär-Grenzschichten (Neu-Seeland), in Fullgurit, in Kratern von Meteoriten-Eischlägen, im interstellaren Raum und im Kerzen-Ruß entdeckt.

2.3.2 Struktur

Fullerene bestehen aus **12 Fünf-Ecken und n Sechs-Ecken**. Die Anzahl 12 der Fünf-Ecken ergibt sich aus der **Euler'schen Regel**, die besagt, dass eine auf Fünf- und beliebig vielen Sechs-Ecken gebildeten Verbindung genau 12 Fünf-Ecke besitzen muss, um ein in sich geschlossenes System zu sein.

Der Dodekaeder mit 20 Kohlenstoff-Atomen ist folglich das kleinste mögliche Fulleren. Tatsächlich aber ist das C_{60} -Molekül (12*5-Ecke, 20*6-Ecke) das kleinste existierende Fulleren. Der Grund hierfür liegt darin, dass keine Fünf-Ringe direkt aneinander grenzen dürfen, weil somit erst die Stabilität des Moleküls gegeben ist, wie es die **Isolated Pentagon Rule (IPR)** besagt. Die Fünf-Ringe sind für die Wölbung im Molekül zuständig; grenzen jedoch zwei Fünf-Ringe aneinander, verursacht dies eine Verspannung im Molekül, so dass es energetisch nicht mehr stabil ist.

Die Fullerene bilden eine kubisch-flächenzentrierte Kristall-Struktur in der kubisch-dichtesten Kugel-Packung. Als Beispiel soll das wohl bekannteste Fulleren aufgeführt werden, das C_{60} -Buckminster-Fulleren. Es ist benannt nach dem amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller (1895 – 1984), der den amerikanischen Pavillon zur Expo 1967 aus 5- und 6-Ecken konstruierte.

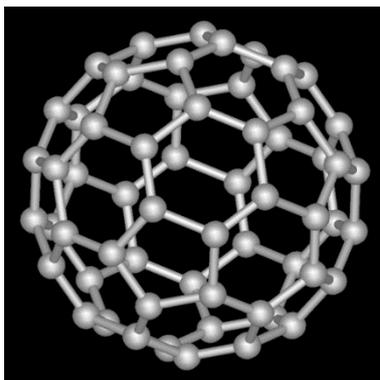


Abb. 14: Buckminster-Fulleren C_{60} [15]

Die Kohlenstoff-Atome im Fulleren-Molekül sind **sp^m-hybridisiert**, wobei **$m=2$ oder 3** ist.

Die freien Valenz-Elektronen bilden eine auf der Käfig-Struktur verteiltes π -Elektronen-System, das je nach Ladung und Anzahl der Kohlenstoff-Atome verschieden lokalisiert ist. Die Lokalisation ist auch für das chemische Verhalten verantwortlich.

Wasser und **Sauerstoff** beispielsweise unterdrücken die Bildung von Fullerenen. Sauerstoff **oxidiert** die reaktiven Moleküle, die sich dann in strukturlosen Ruß umwandeln.

Fullerene sind die einzig bekannte Form von reinen Kohlenstoff-Verbindungen, die **löslich** ist, und somit der Chemie zugänglich. Dass sich Fullerene tatsächlich im Ruß befinden, zeigten Doktoranden in Tuscon, indem sie solche durch Auswaschen in unpolaren Lösemitteln und auch durch Sublimation aus Ruß absepariert haben.

2.3.3 Vereinfachte Entstehung eines Fullerenes

Diamant und Graphit haben Probleme an den Kristall-Grenzen, weil sich dort keine Bindungspartner für die freien Elektronen finden. Die Moleküle tendieren zum Weiterwachsen, wenn sie neuen Kohlenstoff binden können. Die ungesättigten Rand-Atome haben zunächst keinen Einfluss auf den Energie-Gehalt eines gesamten, größeren Moleküls. Dies ändert sich jedoch, sobald man von sehr kleinen Kristallen, sog. Cluster, ausgeht; der Energie-Gewinn durch die Absättigung kann beträchtlich sein. Freie Cluster sind also bestrebt ihre freien Bindungen abzusättigen, um in den energetisch günstigeren Zustand überzugehen.

Ein Graphit-Cluster, der aus nur einer Lage sechseckiger Ringe besteht kann sich stabilisieren, in dem er sich zusammenrollt, eine Kohlenstoff-Kette indem sie sich zusammenfaltet.

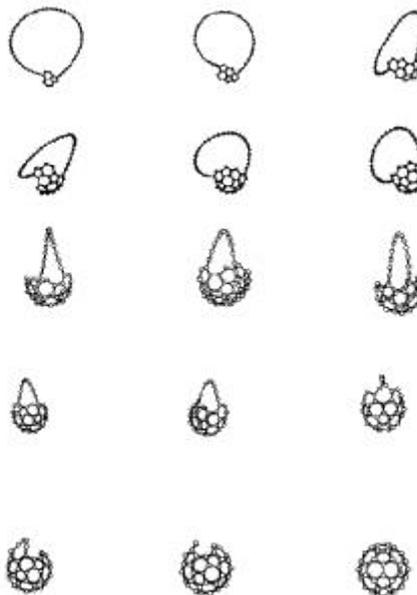


Abb. 15: Vereinfachte Entstehung eines Fullerenes [7]

2.3.4 Einteilung der Fullerene

Intermolekulare Kräfte bewirken, dass sich einzelne „Bucky-Balls“ aneinander lagern und kristalline Molekül-Verbände ausbilden, die man dann **Fullerite** nennt. Die van-der-Waals-Kräfte sind bei Raum-Temperatur allerdings so gering, dass die Moleküle **gegeneinander rotieren**. Bei Formen sind Kleinteilchen-Formen, oder auch Cluster, des Kohlenstoffs. Deswegen steht der Fullerit mit Diamant oder Graphit in keinem thermodynamischen Gleichgewicht, unter Normal-Druck wandelt sich Fullerit erst bei 800 - 1.000°C irreversibel in graphitischen Ruß um. Neben dem C₆₀-Fulleren gibt es noch weitere Spezies mit höheren Kohlenstoff-Zahlen, **C₇₀**, **C₇₆**, **C₈₄**, u. a. diese muss aber immer geradzahlig sein.

Des Weiteren gibt es noch die **Fulleride**, welche Fulleren- oder Fullerit-Moleküle mit negativer Ladung darstellen, **endohedrale** Fulleren – die ein Gas-Atom oder – Ion im Inneren mit sich tragen – und **exohedrale**, die es außen tragen. Anstelle von Kohlenstoff kann auch eine Minder-Zahl anderer Atome, wie Bor oder Stickstoff, vorhanden sein, welche als **Heterofullerene** bezeichnet werden.

3 Diamant-Synthese

Nach der **Ostwald'schen Stufen-Regel** sollte sich beim Abscheiden von Kohlenstoff aus der Gas- oder flüssigen Phase zuerst die instabile Phase, nämlich Diamant, unter Normal-Bedingungen bilden. Nach der **Keimbildungs-Theorie** von Vollmer wird ersichtlich, dass dem nicht so ist. Es müssen sich nämlich zuerst einige freie Atome zu einem **Keim** zusammenschließen, damit sich ein Kristall bilden kann, Bevorzugt werden dann die Keime gebildet, deren **Modifikation die geringere Dichte** hat. Es entsteht aufgrund der Dichte also leichter die Graphit-Modifikation. Man muss sich überlegen, unter welchen **äußeren Bedingungen** (Druck, Temperatur) der Diamant die stabile Modifikation ist; dort müsste sich Graphit in Diamant umwandeln lassen. (Prinzip von Le Chatelier)

Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass das Gleichgewicht Graphit-Diamant bei **1 atm und allen Temperaturen** auf der Seite des Graphites liegt. Allein durch **Druck-Änderung** kann man den voluminösen Graphit in die Gitter-Modifikation des Diamanten pressen.

Rechnerisch bewegt sich der Gleichgewichtsdruck bei 200°C 20.000 atm, bei 700°C 35.000 atm und bei 2.700°C 87.000 atm. Der Amerikaner Bridgman versuchte 1940 mit einer 1.000 Tonnen Presse Diamant zu gewinnen und erreichte immerhin 3.000°C und 30.000 atm. Er konnte jedoch keinen Diamant herstellen.

3.1 Synthese-Verfahren 1

1954 gelang es General Elektrik Co. Mit einem Ultrahochdruck-Gerät Diamanten zu züchten. Die Presse „Belt“ besteht im Wesentlichen aus zwei **konischen Kolben** und einem ringförmigen Mittelstück.

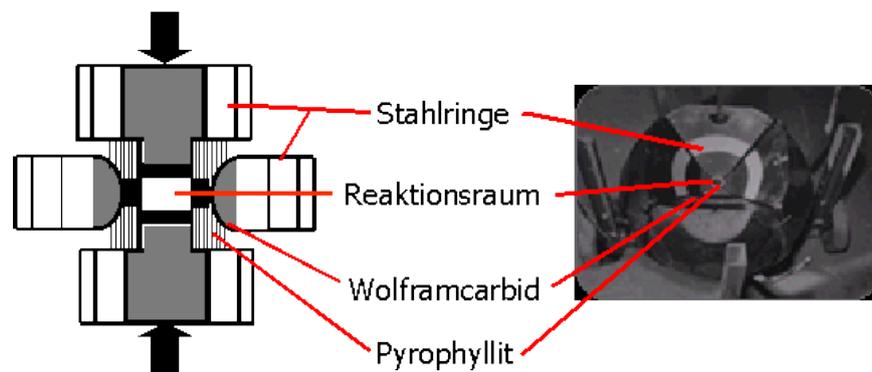


Abb. 16: Schematische Darstellung (links) [1]; und Foto der ersten Diamant-Pressen (rechts) [8]

Die Mittelteile bestehen aus sehr hartem **Wolframcarbid** um die heiße **Stahl-Ringe** gelegt sind. Beim Abkühlen schrumpfen diese und setzen damit den Wolframcarbid-Kern unter Druck. Die **Druck-Übertragung** auf die Probe und die gleichzeitige **elektrische Isolierung** werden durch eine Zwischen-Schicht aus **Pyrophyllit**, einem **Silikat-Mineral**, erreicht. Das Mineral wird bei solch hohen Drücken plastisch und kann den Druck wie eine Flüssigkeit nach allen Seiten weitergeben.

Die Temperaturen werden elektrisch erzeugt. Mit diesem Verfahren können Drücke von 150.000 atm und Temperaturen bis zu 2.000°C erreicht werden.

Da Diamanten auch dann entstehen, wenn Graphit die instabile Modifikation ist, setzt man auch hier **Katalysatoren** ein, um die Umsatz-Geschwindigkeit zu erhöhen. Besonders Metalle der **VI., VII. und VIII. HG** sind gute Katalysatoren, wobei Nickel am besten untersucht ist. Die Katalyse hat man sich in etwa so vorzustellen:

Der **Kohlenstoff** ist im **geschmolzenen Metall teilweise löslich**, bildet sich ein **Diamant-Keim**, scheidet sich gelöster Kohlenstoff an diesem ab. Das verarmte Metall gibt

weiterhin Kohlenstoff ab, welcher sich wiederum an der Diamant-Oberfläche anlagert. Der graphitische Kohlenstoff ist irgendwann völlig aufgebraucht und in Diamant überführt.

Auf diesem Weg hergestellte Diamanten haben noch Nickel-Einschlüsse und sind relativ klein (ca. 0,1 mm), werden deshalb hauptsächlich in der Industrie als Schleif-Staub genutzt.

3.2 Synthese-Verfahren 2

Da die Hochdruck-Syntheseverfahren einen enormen apparativen und finanziellen Aufwand bedeuten und die Ausbeute sehr gering ist, hat man versucht Diamanten im **metastabilen Bereich** nicht zu züchten aber wenigstens **wachsen zu lassen**. Bei solchen Verfahren werden immer **Diamant-Keime vorgelegt**.

Von der Graphit-Quelle **gelöster Kohlenstoff** wird über ein geeignetes **Metall-Bad** zum Keim transportiert. Die Schwierigkeit liegt darin, dass sich graphitischer Kohlenstoff in **Fehler-Stellen** einbauen kann, da ja die Bildung von Graphit-Keimen begünstigt ist. Daher muss mit einem relativ **geringen Überschuss** an Kohlenstoff in der Gas- oder flüssigen Phase gearbeitet werden.

Neuere Experimente haben gezeigt, dass auf diesem Wege tatsächlich Diamanten in einem Kreis-Prozess erzeugt werden können. Man lässt eine Schicht Diamanten auf einem Keim aufwachsen und entfernt den gleichzeitig entstehenden schwarzen Kohlenstoff mit Wasserstoff bei ca. 1.000°C und 70 atm. Diamant reagiert unter diesen Bedingungen wesentlich langsamer mit Wasserstoff.

Zusammenfassung: fehlt

Abschluss: Da sich das Bayrische Geoinstitut (BGI) an der Universität Bayreuth mit Hochdruck-Pressen beschäftigt, wurde ein kurzer Abriss über die Arbeiten in chemischer Hinsicht gegeben und anhand einiger zur Verfügung gestellter Poster bildlich dargestellt. Um die Dimensionsunterschiede solcher Pressen im Gegensatz zu deren Reaktionsraum zu verdeutlichen sind Folien ebenfalls aus dem Fundus des BGI aufgelegt worden.

Um den Bezug zum Anfang wieder herzustellen, wurde darauf hingewiesen, dass die National-Elf 1974 reichlich spät zur Erkenntnis gelangte, dass Fußball unser Leben – im übertragenen Sinne – bedeutet, aber das WM-Ticket für 2006 einiges entschädigt.

Quellen:

1. R. Sappok, Chem. Unserer Zeit, 1970, 70, S. 568-593
2. W. Krätschmer, Fullerene und Fullerite, 1996, S. 7-14
3. Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1976, S. 494-504
4. www.uniterra.de/rutherford/ele006.htm, 16.10.01
5. www.seilnacht.tuttlingen.com/kohlens.htm, 16.10.01
6. Graphit-Block: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphite_ltravo_MNHN_Inv.161.153.jpg?uselang=de; gemeinfrei, 17.11.2020
7. www.wag.caltech.edu, 16.10.01 (verschollen)
8. www.bbc.co.uk, 16.10.01 (verschollen)
9. http://www.volker-henning.de/DIE_BUCHER/Typisch_Henning/_kari_fussball.gif (Urheber: Rabe, Copyright: Volker Henning, 09.03.2016)
10. Hope-Diamant: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HopeDiamondwith-Lighting2_\(cropped\).JPG?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HopeDiamondwith-Lighting2_(cropped).JPG?uselang=de); Urheber 350z33; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 17.11.2020
11. Cullian-Diamant: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rough_cullinan_diamond.jpg?uselang=de; gemeinfrei; 17.11.2020
12. Cullian-Diamantenteile: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cullinanroughpieces.jpg?uselang=de>; gemeinfrei, 17.11.2020
13. Florentiner-Diamant (Kopie): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Florentine_Diamond_copy.jpg?uselang=de; Urheber: Chris 73/ Wikimedia Commons; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 17.11.2020
14. Grüner Diamant (Kopie): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dresden_Gr%C3%BCn_Diamant_copy.jpg?uselang=de; Urheber: Chris 73/ Wikimedia Commons; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 17.11.2020
15. Buckminster-Fulleren: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fullerene-C60.png?uselang=de>; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 17.11.2020