

LA QUIMICA FISICA DEL DIAMANTE DESDE UNA PERSPECTIVA HISTORICA

por Agustín Arévalo Medina

Ilmo. Sr. Presidente, Ilmos. Académicos, Sras. y Sres.:

Permitanme comience agradeciendo al Prof. Jorge Alejandro Arvía sus palabras de elogio a mi andadura universitaria dictadas bajo la influencia de la entrañable amistad que nos une y de su talante generoso con los demás. Las guardaré entre mis más íntimos recuerdos con todo el afecto y aprecio que ha puesto en ellas. ¡Gracias! , ¡muchas gracias! ¡de corazón!, Prof. Arvía!

En la solemnidad de este acto de mi ingreso formal como Académico correspondiente de la *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* debo confesar se entremezclan en mi ánimo muchos tipos de sentimientos: **la gratitud** por la generosidad de la Academia al aceptarme como miembro de ella; **el gran honor** que recae sobre mi persona al vincularme a una institución tradicional de prestigiosos científicos; **los lazos afectivos** que desde ahora me ligarán con legítimo orgullo a esta admirada nación; **los límites** de mi capacidad de respuesta al ejercicio de una colaboración adecuada ... son, entre otros, motivo de íntima satisfacción y también de responsabilidad. Responsabilidad que asumo consciente de vuestra benevolencia.

En la elección de la materia de mi discurso he considerado la conveniencia de desarrollar un tema que dentro de su importancia científica pueda suscitar el interés de una audiencia tan selecta y aligerar, en lo posible, la fatiga inevitable de toda exposición. Que haya conseguido acertar en esta

elección y aún más, que su desarrollo responda a tales propósitos, es otra cosa. Por ello consciente de mis limitaciones ya aludidas debo rogarles de antemano sepan disculparme solicitándoles de nuevo su benevolencia.

Ya en mi época de estudiante admiraba como evidente paradoja y era motivo de reflexión, que substancias tan variadas como el carbón de leña o de fósiles, el negro humo, el hollín, el grafito de los lapices y tantas otras formas del carbono de escaso valor y hasta menospreciadas, poseyesen la misma naturaleza química que el diamante, la joya más admirable y valiosa. Mas tarde, como profesor de Química Física hube de prestar atención a las vicisitudes que culminaron, mediada la década de los cincuenta, en la transformación de esas formas del carbono, menos nobles, en diamantes, y el sometimiento mutuo de dichas variedades a las leyes termodinámicas y cinetoquímicas. Así, la certeza de que todas son intercambiables y el diamante no es necesariamente para siempre, constituyó otra fuente de reflexiones no sólo científicas.

Soy de la opinión que los resultados de la Ciencia no deben desligarse de las circunstancias y personas que han ido enlazando los hechos y han abierto nuevas rutas al saber. Por ello, esta recopilación *sui generis*, centrada en aspectos históricos del diamante, desearía sirviera para exaltar este aspecto humano, esforzado, creativo, de una aventura química, como tantas otras, de ayer, de hoy y también de mañana.

ANTECEDENTES

La perfección y belleza de ciertos minerales bien cristalizados ha ejercido y ejerce

Conferencia pronunciada durante su incorporación como Académico Correspondiente en La Laguna, Tenerife, España, el día 30 de septiembre de 1992.

una atracción especial en el género humano. Entre estas substancias, muy escasas, el diamante ha sido deseado y atesorado desde tiempo inmemorial. Las menciones en textos antiguos son fragmentarias y sometidos estos a sucesivas transcripciones, es casi imposible saber desde cuando han sido objeto de aprecio.

Los manuscritos más antiguos (siglo VI) que describen los criterios para evaluar los diamantes son oriundos de la India, en donde se encontraron por vez primera, y dejan en claro la existencia en esa época de su comercio. Si estos manuscritos tienen sus orígenes en siglos anteriores podría dilatarse a lo sumo el tráfico de diamantes desde la India al siglo IV.

Más difícil es establecer su aparición en los países del Mediterráneo pues el término "diamante" en los textos de la época es posible no corresponda a los auténticos, ya que sus características y clasificación son muy imprecisas. La dificultad de descifrar el verdadero significado de la terminología antigua puede apreciarse en diversos textos de la Biblia. Una versión del pasaje del *Libro del Exodo* (28,18), describe la pedrería del pectoral sagrado de Aron por "esmeralda, zafiro y diamante"; en otra, más moderna y autorizada, cambia a "granate púrpura, lapis-lázuli y jade". También, en una versión antigua del *Libro de Jeremías* (17,1) se lee que "El pecado de Judá está escrito con estilete de hierro, a punta de diamante se ha grabado", habiéndose cuestionado si la referencia corresponde a otro material también de gran dureza. Traducciones más recientes soslayan esta cuestión reemplazando el término *diamante* por el de *adamant*, entendiéndose por *adamant* cualquier material excepcionalmente duro.

En la antigua Grecia el término *adamas* (*indomable*) se utilizaba para describir cualquier material de gran dureza no habiéndose probado de modo convincente la conexión entre este término y la denominación actual *diamante*. Teofrasto, sucesor de Aristóteles en la Escuela Peripatética del Liceo de Atenas, en su monografía *De Lapidibus* (315 D.C) menciona a veces el término *adamas* con significado de incombustible, sin alusión a propiedades ópticas y la descripción del granate rojo

como la gema más valiosa, hace suponer que el diamante era desconocido en aquella época. La misma carencia de testimonios permite aceptar que las verdaderas piedras preciosas eran también desconocidas en el antiguo Egipto.

Sí puede afirmarse, casi con certeza, que los diamantes eran conocidos en el Imperio Romano. En el libro *Astronomica*, escrito por **Manilius**, publicado poco después de la muerte del Emperador Augusto (AD 14) se lee "que el oro excede en valor a gran cantidad de otros metales, pero el diamante, una piedra no mayor que una simiente, es más apreciado que el oro". También en la *Historia Natural* de **Plinio**, una obra monumental de información y observaciones, la sección de piedras preciosas contiene más de un millar de datos. En su opinión "*La más valiosa de las posesiones humanas, a excepción de las gemas, es el adamas conocido de antiguo solo por reyes y no muy numerosos*". Distinguió hasta seis clases de adamas uno de los cuales, el "indio", cuyo tamaño puede superar al de una avellana, coincide en su descripción con la del diamante auténtico: "*no se encuentra unido al oro, parecido al cristal de roca en su transparencia y caras planas que definen seis vértices*". Una de las propiedades que permite identificar al adamas "indio" es que puede ser "*ensayado sobre un yunque y es tan recalcitrante a los golpes que la cabeza de un martillo de hierro puede partirse en dos e incluso el propio yunque de no estar bien asentado*". Sin embargo, dice más adelante, que "*esta fuerza invencible del adamas puede perderse en contacto con sangre reciente de cabra, si se calienta bastante y aún entonces resiste muchos golpes de martillo*". Al romperse lo hace en trozos pequeños muy codiciados por grabadores de gemas para insertar en punzones de hierro con los que pueden hacer orificios en materiales muy duros.

También las creencias de la época en el poder de algunos minerales (imanes, piedra de Assos, etc.) como protección contra las desgracias, contribuyeron a dar otras virtudes al adamas. En el texto de **Plinio** "*Adamas prevalece sobre todos los venenos haciéndolos inofensivos, evita los ataques por sorpresa y elimina de la mente temores infundados*". Dado que las propiedades rea-

les del diamante no guardan relación con estas propiedades míticas, el término *adamas*, en esta descripción, debe estar mal empleado.

Otro tipo de ficciones han acompañado también en épocas posteriores la sugestión que, como se dijo, ha ejercido de siempre el diamante en la humanidad. Así, un texto de origen chino del siglo III relata que los extranjeros llevan anillos con estas piedras inigualables para protegerse de influencias diabólicas y de venenos. Los relatos de ficción han dado alas a las mayores fantasías: En los *Viajes de Mandeville* (1360) se dice que "los diamantes crecen juntos, macho y hembra, se nutren con el rocío de la noche y sus crías se forman durante el año",.. "si se mantienen con un trozo de roca y agua de rocío del mes de Mayo desarrollan su tamaño",.. "portándolos en el lado izquierdo dotan al hombre de virilidad, fortalece todos sus miembros, vence a sus enemigos, exuda en la proximidad de un veneno, protege contra espíritus malignos y artes de brujería"... "a pesar de sus virtudes, el diamante se corrompe y pierde su poder si su portador cae en vicios". Aunque la información de los *Viajes de Mandeville* sobre los diamantes es esencialmente mítica posee algunos aspectos válidos, la alusión a que los diamantes de la India se encuentran incrustados en oro tiene un apoyo cierto, casi excepcional.

Anteriormente a estas historias de **Mandeville** se disponía de información específica de los diamantes en la obra *Speculum Naturale*, parte de un trabajo monumental el *Speculum Majus*, (siglo XIII) debido al dominico **Vicente de Beauvais**, en el que se recopilaba todo el conocimiento humano de la época.

Todavía en el siglo XVI se explotaban los poderes mágicos de los diamantes. La creencia en la curación de enfermedades estomacales con diamantes triturados se ha relacionado con la muerte del Papa **Clemente VII**, cuando sus médicos fueron impotentes para curar sus dolencias. La cuenta por las dosis de piedras preciosas que se le administraron fué de 40.000 ducados. Otras historias, al contrario, se refieren a su poder como veneno, lo que tiene una explicación más racional, y le atribuye también un carácter siniestro. Los fragmentos de dia-

mantas capaces de lesionar el estómago e intestinos, por ingestión, han podido ser, en algunas épocas, un arma asesina.

También los mitos sobre el diamante se han extendido a su origen natural. En los relatos de **Mandeville** se lee que "se encuentran en el fondo de ciertos lagos poco profundos y crecen entre las raíces de cañaverales en una tierra donde la miel y el vino fluye de los árboles". La leyenda de un "valle de diamantes" se ha atribuido a **Epifanio**, obispo de Constantinopla, a finales del siglo IV y su difusión se debe al relato del *Segundo Viaje de Simbad el Marino* en "Las mil y una noches", escrito en Arabia hacia el año 850. Transportado por un pájaro gigantesco, el *ruj*, se encontró Simbad en un valle encajonado entre montañas elevadísimas. Todo su suelo estaba cubierto de diamantes, los metales preciosos y las gemas afloraban por doquier. El valle estaba lleno de serpientes y víboras las cuales, atemorizadas por el *ruj*, se ocultaban durante el día y aparecían por la noche. Después de una noche en vela, a la aurora, cayó una res sacrificada delante de él sin que viese a nadie. Era una técnica ingeniosa que practicaban los traficantes para hacerse con los diamantes. La carne, troceada, aún fresca, al golpear el suelo retenía la preciada mercancía y servía de cebo a las águilas y a los *ruj* los cuales apresaban la carne y remontaban el vuelo hasta la cima del valle. Los comerciantes corrían entonces hacia ellos con gritos y amenazas hasta hacerles soltar su presa permitiéndoles así recuperar los diamantes. En la literatura china del siglo octavo también se menciona el *valle de diamantes* localizándolo en una isla exótica del Mediterráneo.

Estas fábulas eran aún posibles en el siglo XV pues el conocimiento estaba todavía limitado a los saberes del mundo griego. A partir de entonces el método de acceso al conocimiento real de los hechos cambió cuando hombres como **Galileo Galilei** establecieron que la naturaleza ha de ser observada con experimentos que reemplacen al simple razonamiento subjetivo. La creencia en poderes mágicos del diamante desapareció cuando se ensayó su fundamento por vía técnica: **William Gilbert**, p.ej., en la época de Galileo, finalizando el siglo XVI, rodeó una piedra imán con 75 diamantes compro-

bando que no eran afectadas las propiedades magnéticas, contrariamente a lo que se había creído durante siglos. No obstante el avance en el conocimiento científico del diamante requirió más tiempo, como veremos más adelante.

Un legado de esta época precientífica, muy importante en el mundo del diamante, ha sido la definición de la unidad de peso que aún se mantiene actualmente. Como unidad se adoptó para su comercio el peso de la semilla seca de un árbol, el *ceratonia siliqua* (algarrobo). Con independencia de la edad del árbol o del lugar de crecimiento, todas pesan -dentro de un 1 o 2 %- 200 mg. La denominación *carat* dada a esta unidad, procede del nombre griego del árbol: *keration*. Inevitablemente el *carat* no era exactamente el mismo en todos los mercados. Al comienzo de siglo el *carat* en Panna, (norte de la India) era 197 mg en tanto que en Madras era 207 mg. También en los mercados europeos se operaba con sus propios patrones en torno a los 200 mg, así en Florencia era 197,20 mg, el de Londres 205,30 mg, etc. Después de varios intentos para unificar internacionalmente el *carat*, en 1907, en París, el Comité Internacional de Pesos y Medidas propuso el *carat métrico* de 200 mg, generalizado pocos años después como unidad internacional para los diamantes y para otras piedras preciosas. La práctica habitual es anotar el peso con dos cifras decimales de *carat*, redondeando la tercera.

NATURALEZA QUÍMICA

Desde el punto de vista químico un diamante idealmente puro es simplemente carbono de pureza 100%. Este hecho químico está basado en la observación de que en su combustión completa el producto final, al menos en un 99%, es un gas bien conocido, el dióxido de carbono. La fracción remanente se debe a impurezas existentes en los diamantes de gran importancia en sus propiedades.

El comportamiento del diamante frente al calor fué experimentado en 1694 por dos miembros de la *Academia del Cimento de Florencia*, G. Averani y C.A. Targioni al

concentrar puntualmente sobre su superficie la radiación solar mediante una potente lupa, y comprobar se "vaporizaban", probablemente con producción de luminosidad mientras desaparecen.

Los estudios de Newton sobre la naturaleza de la luz y en particular de su refracción por distintos materiales le llevaron a relacionar el cambio de dirección que experimenta la luz, con las fuerzas atractivas internas de las sustancias, proporcionales a su densidad. Sin embargo, los materiales aceitosos, a los que denominaba cuerpos grasos "*sulphureous unctuous*", no seguían esta proporcionalidad. El diamante, en particular, posee un índice de refracción excepcional de acuerdo con su densidad, por lo que Newton lo consideró como una sustancia "*untuosa, probablemente coagulada*". Respecto a la fiabilidad experimental de Newton es sorprendente que su medida del índice refracción del diamante a la luz amarilla: 2.44, difiera sólo en el 1% del valor aceptado actualmente. Su sugerencia de que el diamante comparte propiedades con los aceites y por tanto la de ser inflamable, no era tan disparatada si, como es sabido, los expertos en el comercio de diamantes distinguen su identidad por el tacto sedoso que poseen, diferente al de otras gemas.

La combustibilidad del diamante fué un punto de partida en el desarrollo de su química y caracteriza los experimentos llevados a cabo por Antoine-Laurent Lavoisier en 1772. Enfocando la luz solar sobre diamantes colocados en el interior de una campana de vidrio pudo examinar el gas que se produce en la combustión y comprobar su coincidencia con el "gas de las fermentaciones" -dióxido de carbono-, el mismo que se produce también al quemar carbón. La relación entre los diamantes y el carbón quedó, según Lavoisier, "*a peu près prouvé*" aunque no llegó a demostrar con certeza su identidad. Realmente Lavoisier estaba interesado en un problema más general como era el del papel del oxígeno en la combustión. Su trágica muerte (fué ejecutado en 1794) impidió concluyera sus experimentos sobre la naturaleza del diamante.

La continuación de estos experimentos en 1796 se debe a Smithson Tennant, el cual midió el volumen de *aire fijo* producido al

quemar diamantes, cuidadosamente pesados, y comprobó que el gas resultante, dióxido de carbono, poseía las mismas propiedades y volúmen que el obtenido en la combustión de pesos iguales de carbón. La única conclusión posible; según **Tennant**, era que *"el diamante está formado totalmente por carbon siendo debida su diferencia al estado de cristalización"*. **Tennant**, llegó a ser Profesor de Química en la Universidad de Cambridge y también murió trágicamente cerca de Boulogne, en 1815, al derrumbarse un puente levadizo. A él se debe el descubrimiento del rodio, así como del osmio y del iridio, dos metales del grupo del platino.

La verificación de los resultados de **Tennant** años después, 1807, fué realizada por **William Allen** y **William Hasledine Peppis**, ambos ingleses, utilizando en sus experimentos un sistema de combustión diferente: Los diamantes, previamente seleccionados, se colocaron en un tubo de platino cerrado realizando el calentamiento en un horno. El gas resultante de la combustión se recogió en una disolución acuosa de cal pesando el carbonato de calcio precipitado. Los experimentos con muestras de distintos carbones condujeron a resultados idénticos a los del diamante. En frase de los autores *"el diamante y todas las sustancias carbonaceas (en cuanto nuestros métodos de análisis permiten demostrar su naturaleza) difieren unas de otras principalmente en el estado de agregación de sus partículas"*. Aún después del trabajo de **Allen y Peppis**, la aceptación de que materiales tan diferentes como el diamante y el carbón estuviesen formados por el mismo elemento químico no resultó fácil, tanto fué así que en la lección Bakeriana dictada por **Humphry Davy**, uno de los mas relevantes científicos europeos, en la Royal Society de Londres en Diciembre de 1808, basándose en el efecto dramático que una impureza, en pequeña cantidad, puede ejercer sobre las propiedades de un material -es el caso de la conversión del hierro en acero por adición de sólo un 0.5% de carbono- sugirió, por analogía, que la dureza del diamante fuese debida a la presencia de alguna sustancia, a muy baja concentración, no detectada en los experimentos químicos realizados hasta

entonces. Argumento que respondía, evidentemente, a sus famosos trabajos sobre la descomposición de sustancias químicas en sus elementos por métodos electrolíticos.

Con esta idea, **Davy** calentó diamantes con potasio para estudiar su efecto. Al tratar la mezcla con agua la reacción resultó menos violenta que la observada con el potasio puro lo que atribuyó a la presencia de oxígeno en el diamante el cual al oxidar al potasio disminuía su actividad. Sugirió por ello que el oxígeno fuese el ingrediente extra que convertía el carbón, blando, en diamante, duro. Es cierto que los diamantes contienen una pequeña cantidad de oxígeno pero de hecho no tiene efecto significativo en sus propiedades.

Años después, 1814, con ocasión de un viaje a Italia, **Davy** pudo verificar en Florencia el experimento de la combustión del diamante con las mismas lentes que utilizaron **Averani y Targioni** en 1694, y después en Roma, en el *Colegio de la Sapienza*, otros de gran precisión sobre el producto de esta combustión. Estos resultados dijo *"me hicieron adoptar la opinión de Mr. Tennant que la diferencia entre el diamante y el carbon depende sólo de la cristalización"*

Con el avance del conocimiento químico surgió de nuevo la polémica. La posibilidad de que dos sustancias diferentes tengan propiedades químicas casi idénticas, como ocurre con el cobalto y el níquel -metales descubiertos mediado el siglo XIX- suscitó la cuestión de si el diamante y el carbon pudiesen ser elementos diferentes con propiedades químicas similares. La refutación de esta hipótesis se debe a **A. Krause** con una serie de experimentos muy cuidadosos realizados en 1890. Quemó diamantes en oxígeno puro, disolvió el dióxido de carbono en amoníaco, lo mezcló con hidróxido sódico y por evaporación obtuvo cristales de carbonato de sodio cuya identidad comprobó midiendo un gran número de propiedades. Repetido el experimento con carbón el análisis de los cristales reveló su identidad con los anteriores.

Las técnicas actuales más sutiles como las desarrolladas en física nuclear han llegado a detectar, en algunos diamantes, contenidos de hasta 10^{-11} g de sodio. Hoy se sabe que cualquier diamante de calidad

como gema es, al menos, 99.5 % de carbono puro, el resto es principalmente nitrógeno y en menor cantidad hidrógeno y oxígeno.

SU ESTRUCTURA

Demostrado que el diamante era una variedad del carbono surgió el problema de averiguar como están ordenados los átomos es decir, cual es su estructura interna. La expectativa natural de que la forma externa de los cristales refleja su estructura microscópica, no resultaba muy clarificadora ya que los diamantes se encuentran en formas muy variadas (cubos, tetraedros, laminas triangulares, esferas) y hasta en agregados irregulares.

Dos formas acapararon la atención y la controversia: la "octaédrica" (A.L. **van der Veen**) y la "tetraédrica" (V. **Goldschmidt**). Aún cuando se invocó una relación entre ambas formas era evidente la existencia de diferencias de simetría entre ambas estructuras, lo que llevó, de hecho, al estudio de propiedades relacionadas con la simetría, que tampoco tuvieron éxito. Las señales eléctricas detectadas por A. **Artom** (1902) al calentar o comprimir diamantes, de acuerdo con la simetría axial tetraédrica, fueron rechazadas por W.A. **Wooster** de la Universidad de Cambridge en 1928, en favor de la estructura octaédrica, al detectar que el voltaje generado al comprimir diamantes era, al menos, 200 veces menor que el obtenido con cristales de cuarzo en las mismas condiciones. La inconsistencia de estos resultados debida por una parte a la dificultad de la selección de muestras naturales y por otra a la información, sólo relativa, que suministran estas medidas eléctricas dejaron abierta la discusión, no obstante una nueva técnica, que había de revolucionar la cristalografía, ya estaba desarrollándose.

En Junio de 1912 Max **von Laue**, Walter **Friedrich** y Paul **Knipping**, de la Universidad de Munich, anunciaron que los rayos X podían ser difractados por substancias cristalinas y el mismo año William Henry **Bragg** de la Universidad de Leeds y su hijo mayor William Lawrence **Bragg** de la Universidad de Cambridge, interpretaron que la difracción podía explicarse simplemente por la reflexión que experimentan los rayos X en los planos formados por los átomos del cris-

tal a ciertos ángulos los cuales dependen de la longitud de onda de los rayos X y de la distancia entre los planos es decir, de la colocación de los átomos en el cristal. La importancia del descubrimiento fué reconocida con la concesión a **von Laue** del Premio Nobel en 1914 y a los **Bragg**, padre e hijo, al año siguiente. La técnica no tardó en ser aplicada al problema de la estructura del diamante en una colaboración ideal entre ambos Bragg, un período que mas tarde recordarían como "*...época gloriosa en la que trabajábamos intensamente cada noche, en el silencio del laboratorio, con nuevos mundos no descubiertos*".

Contra las normas, utilizaron cristales prestados del Dpto. de Mineralogía. Los generadores primitivos de rayos X eran de manejo difícil y operaban con anticátodo de platino. Para obtener rayos X de longitudes de onda más corta optaron por reemplazar el platino por rodio, metal descubierto y aislado, como dijimos, por **Tennant** en 1803. Se daba así la circunstancia que, después de poco más de un siglo, en 1913, los **Braggs** con rayos X procedentes del rodio -descubierto por **Tennant**- completaran el trabajo de este autor sobre la naturaleza del diamante, determinando como estaban colocados los átomos de carbono. La fotografía del modelo de **Bragg**, que figura en los Proceedings de la Royal Society, muestra (Fig. 1) a cada átomo como centro de un tetraedro de otros cuatro átomos, disposición por otra parte familiar del enlace tetraédrico de los compuestos orgánicos (el metano es un átomo de carbono enlazado a cuatro átomos de hidrógeno dispuestos en los vértices de un tetraedro). Esta estructura demostró que el diamante era una molécula gigantesca compuesta solamente de átomos de carbono. Vista desde otro ángulo el modelo se asemeja a una malla de cuadrados que revela la construcción del diamante en una red cúbica. Hay una sutileza sin embargo en esta estructura, si se parte de un átomo y se hace un recorrido a lo largo del cuadrado no se termina en el punto de partida, es un camino helicoidal. Los **Braggs** reconocieron la dificultad de representar esta disposición en el espacio.

Aunque el modelo de **Bragg** es el aceptado actualmente y está de acuerdo con la

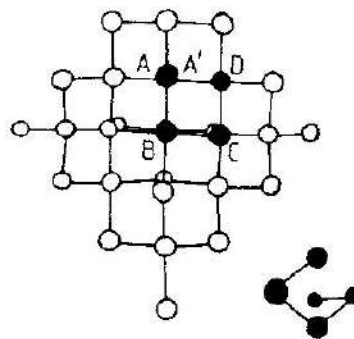
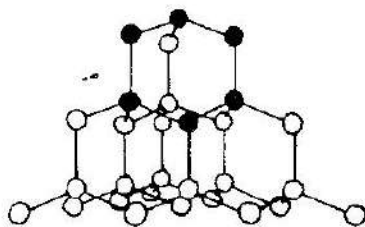
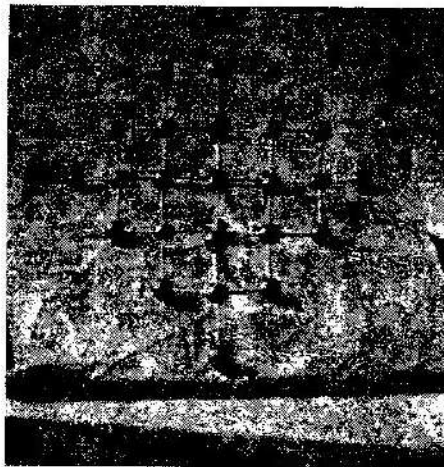
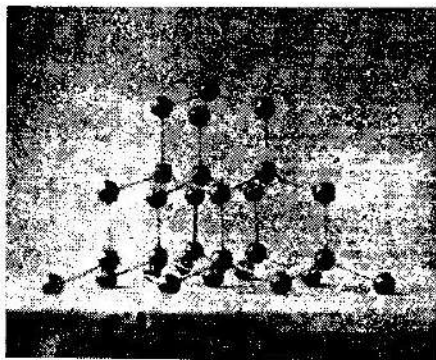


Fig. 1.- Perspectivas del modelo atómico del diamante. (W. H. Bragg y W. L. Bragg. *Proc. R. Soc.* **A89**, 277 1913)

densidad correcta del diamante, no resuelve la cuestión de si un diamante natural es tetraédrico u octaédrico. La razón es que la difracción se debe a la interacción entre los rayos X con los electrones atómicos más próximos al núcleo que poseen mayor densidad de carga, de ahí que la información se refiere sólo a la disposición espacial de los átomos y no a las características de los enlaces químicos entre ellos. Hasta que se dispuso de este conocimiento la alternativa de ambas estructuras siguió siendo tema de especulación.

A partir de 1920 era conocido que los átomos de carbono disponen de cuatro electrones de valencia para la formación de enlaces químicos y el análisis de su espectro de arco aclaró que dos de ellos ocupan un orbital $2s$ y los otros dos, otro orbital muy diferente ($2p$). Si cada átomo está unido a otros cuatro en la estructura del diamante parece, en primera aproximación, que hayan dos enlaces $2s$ y dos enlaces $2p$, y al ser di-

ferentes resulte una simetría axial vértice-plano acorde con la forma tetraédrica. Esta apreciación de enlaces asimétricos fué discutida por Kathleen Lonsdale en 1928 considerando la posibilidad de formación de enlaces compartidos $2s$ y $2p$ entre cada dos átomos siendo así todos los enlaces equivalentes y la simetría vértice-vértice correspondería a la estructura octaédrica. Fué a partir de 1930 cuando la Mecánica ondulatoria abrió nuevos horizontes al demostrar que los orbitales de los átomos aislados, son diferentes a los que intervienen en la formación de los enlaces moleculares. El fenómeno de la *hibridación* dá origen a cuatro orbitales sp^3 iguales que son los que intervienen en el enlazado molecular, es decir todos los enlaces del diamante son idénticos. La sugerencia del soviético N.V. Belov (1947) de un enlazado de los átomos de carbono por transferencia dinámica de los electrones los cuales acumulan rápida y alternativamente cargas negativas y positivas en

los átomos, confiere a los enlaces un carácter iónico *sui generis* al que atribuye la extraordinaria dureza del diamante. Como se ve, es una hipótesis radicalmente opuesta a la opinión casi universal de que el diamante es el prototipo del cristal covalente.

Otra fase que permitió profundizar en la interpretación de los enlaces del diamante tuvo su origen en la investigación sistemática iniciada en 1930 por Sir Robert **Robertson**, John Jacob Fox y A. E. **Martin** en el *Government Laboratory* de Londres para conocer como se absorbe la radiación infrarroja por los diamantes. El interés del estudio de estas radiaciones se debe a que las longitudes de onda de 5 a 10 micrometros (μm) son adsorbidas fuertemente por muchas sustancias, invirtiendo se la energía de la radiación en excitar las vibraciones de los átomos, de acuerdo con la naturaleza de estos y de sus enlaces. (La espectroscopia de absorción infrarroja es en la actualidad una técnica habitual, en los laboratorios químicos, de excepcional importancia para identificar los componentes de muestras desconocidas). Gran parte de los diamantes que examinaron les fueron cedidos en préstamo por William **Gordon** Profesor de Geología del King College, edificio contiguo a dicho Laboratorio.

Ante su asombro resultó que uno de estos diamantes transmitía la radiación de 8 μm a la cual todos los demás eran opacos, es decir, la estructura atómica de dicho diamante debía diferir, de alguna manera, de la de los restantes. La búsqueda bibliográfica comprobó que si bien otros autores confirmaban la absorción de radiación de 8 μm , un investigador alemán O. Reinkober había estudiado ya en 1911 un diamante transparente a dicha radiación citándolo como curiosidad científica. La sorpresa fué en aumento al estudiar como se absorbe la radiación ultravioleta: mientras la mayoría de los diamantes absorben radiaciones cuya longitud de onda sea inferior a 200 nm, de nuevo aparecieron algunos completamente transparentes a estas ondas.

El trabajo de **Robertson**, **Fox** y **Martin**, entró en una nueva fase. Hubo de recurrirse a los stocks de la Diamond Corporation Ltd. e intensificar la investigación espectroscópica con ambas radiaciones IR y UV, bas-

tante incómoda al estar ambas fuera del espectro visible. Los primeros centenares de diamantes eran opacos a dichas radiaciones hasta que detectaron otros transparentes en ejemplares de forma laminar, observación que les permitió seleccionar, entre miles, este tipo de diamantes anómalos por simple inspección visual. Por conveniencia los clasificaron en diamantes de "tipo 1" (opacos) y de "tipo 2" (transparentes) e indicaron que los diamantes del tipo 2 poseen una perfección cristalina superior a los del tipo 1, si bien los experimentos que realizaron en colaboración con Bernard **Robinson** de la *Royal Institution* de Londres, sobre la reflexión de rayos X no detectaron diferencia alguna siendo también iguales las restantes propiedades físicas incluso el espectro de absorción complejo en el IR a longitudes de onda distintas de la de 8 μm . En su opinión, la causa de estas absorciones extra procedía de la existencia de tensiones internas en los diamantes del tipo 1, descartando como tal la presencia de impurezas dada la variedad de orígenes de los diamantes ensayados, incompatible, aparentemente, con la igualdad de estructura e intensidad de la banda de absorción a 8 μm en todos ellos. Como se comprobó posteriormente el comportamiento de los diamantes del tipo 1 se debe a la presencia de una misma impureza, el nitrógeno presente a un nivel de concentración muy análogo en la mayoría de los diamantes.

Indirectamente se demostró que el diamante es un material muy valioso para estudios científicos ya que sus propiedades, bien definidas, pueden someterse a interpretación teórica. La naturaleza de los enlaces del diamante y las anomalías espectroscópicas observadas, atrajo la atención, entrando en los años cuarenta, de un famoso científico indio, Chandrasekhara Venkata **Raman**, premio Nobel de Física en 1930 por el descubrimiento de una espectroscopia singular bien conocida en el mundo científico por el nombre de su autor.

Nombrado Director del *Indian Institute of Science*, reunió un equipo de experimentadores muy competente dedicado por entero al estudio del diamante, fuente de riqueza de su país. La calidad de sus investigaciones no fué mejorada por otros en

quince o veinte años. Al principio trabajó con diamantes prestados por amigos, hasta comprobar que él mismo podía obtenerlos muy baratos seleccionando ejemplares de forma laminar y poco espesor (0.5 mm), no utilizables en joyería pero ideales para estudios ópticos. Más adelante, con permiso del Maharajá del estado de Panna, al norte de la India, trasladó su equipo al edificio de la *Tesorería* para inspeccionar centenares de diamantes procedentes de aquella zona, a los cuales se añadieron un gran número de diamantes de Sudáfrica. Sus medidas trataron de averiguar como era absorbida la radiación, como se emitía por fluorescencia y como se dispersaba mediante el efecto Raman, dando también datos detallados sobre la capacidad calorífica, la expansión térmica y la difracción por rayos X.

Sus resultados, publicados en 1944, confirmaron la "obligación" de admitir "que la configuración electrónica de los átomos posee simetría tetraédrica". Sin embargo, esta restricción permite cuatro disposiciones de los electrones (Fig. 2). De acuerdo con la figura los puntos representan los núcleos de los átomos; las flechas la localización de los electrones entre ellos. En la estructura OhI los átomos contiguos tienen sus electrones localizados entre ellos en una representación ortodoxa de un enlace químico. Esta disposición y también la correspondiente a OhII en

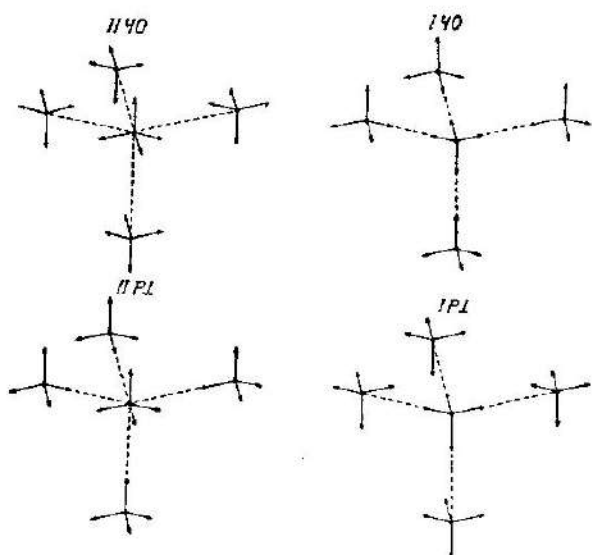


Fig. 2.- Diagrama de las cuatro estructuras posibles del diamante según C. V. Raman. (*Nature* 126 22 1945)

la que los electrones apuntan en direcciones opuestas, no hay direccionalidad uniforme a través del cristal y el diamante debe tener simetría octaédrica consistente con los diamantes del tipo 1. En la estructura Td los enlaces electrónicos de todos los átomos están ordenados en las mismas direcciones, dando un cristal tetraédrico capaz de mostrar propiedades axiales, consistente con los diamantes del tipo 2. Al ser todas las ordenaciones compatibles con las medidas de difracción con rayos X, Raman llegó a la conclusión de que esta técnica no resuelve la debatida cuestión del tipo de simetría del diamante. Lo problemático era que el análisis del "efecto Raman" no manifestaba diferencias en la frecuencia de vibración de la red del diamante fuesen estos del tipo 1 o del tipo 2, lo que indicaba, en su opinión, "que las fuerzas que mantienen juntos a los átomos de carbono en ambos casos no difieren sensiblemente a pesar de la distinta simetría de sus estructuras" hecho que calificó Raman de "notable" y dado su "fundamento experimental" había de admitirse como una "coincidencia". Prescindiendo de este problema la teoría de Raman tuvo gran éxito y su desarrollo le permitió explicar las diferencias en la luminiscencia emitida por los diamantes.

Estas ideas fueron comunicadas por Raman en un Simposium sobre el diamante organizado por el *Indian Institute of Science* y publicadas el mismo año, 1944, en los *Proceedings* del Instituto. La noticia, dada a conocer por la revista *Nature*, tuvo una amplia difusión y dio origen a una interesante controversia científica promovida por Kathleen Lonsdale, la cual, como dijimos, había participado en la interpretación de los enlaces entre los átomos de carbono. Esta investigadora, dirigida por W.H. Bragg desde muy joven, había trabajado sobre una reflexión de rayos X, poco intensa, basada en la estructura octaédrica, denominada 222. La sentencia de Raman de que la difracción de rayos-X dejaba "enteramente abierta" la cuestión de la simetría tetraédrica u octaédrica del diamante, y su teoría de cuatro formas posibles de los enlaces, dieron pie a una réplica inmediata, también en *Nature*, por parte de Lonsdale, cosa, por otra parte, muy frecuente y fructífera entre científicos.

La teoría de **Raman** le pareció "alarmante" por implicar varias formas alotrópicas "si el diamante, prototipo de material covalente, puede existir en varias formas, será entonces probable que todos los compuestos orgánicos puedan existir también con diferentes estructuras". **Lonsdale** llevó la polémica al campo experimental. La reflexión 222, muy débil a partir de estructuras octaédricas, estaría prohibida en las tetraédricas y si, de acuerdo con **Raman**, los diamantes más comunes (tipo 1) son tetraédricos, un experimento riguroso sobre la existencia o no de esta reflexión en una muestra ideal tipo 1 resolvería del todo esta cuestión. El estudio realizado, con un cuidado exquisito, por **Lonsdale** confirmó la existencia de la reflexión 222 también en este tipo de diamantes "esto probó definitivamente la ausencia de la simetría tetraédrica en el diamante" (de hecho, Raman había soslayado también la manifestación del efecto piezoeléctrico propio de la simetría axial tetraédrica, al considerarlo indetectable experimentalmente).

Pero **Raman**, también como es frecuente, aunque no fructífero, en los científicos

reiteró, también en *Nature*, su opinión de que las redes del diamante difieren unas de otras y la existencia de diferentes estructuras atómicas ofrece "una interpretación natural de los hechos". Rechazó los resultados de **Lonsdale** considerándolos de menor importancia y no fundamentales al tema general. **Raman** nunca aceptó la crítica a sus teorías y todavía en 1968, dos años antes de su muerte, defendía su idea de las cuatro estructuras.

Antes de terminar este relato estructural es obligado hacer referencia a las otras formas del carbono. Situándonos en esta época, y aún en la actualidad, se aceptaba que todas ellas están formadas por grafito, bien como agregados de pequeños cristales (caso del carbon, negro humo, etc.) o como tales cristales naturales.

La estructura del grafito a partir de la difracción con rayos X, no fué tan inmediata debido a la dificultad de conseguir cristales adecuados. Ya en 1914, W.H. **Bragg** intentó determinar, sin éxito, el espaciado entre los planos, como tampoco lo consiguieron P. **Debye** y P. **Scherrer** en 1917. Has-

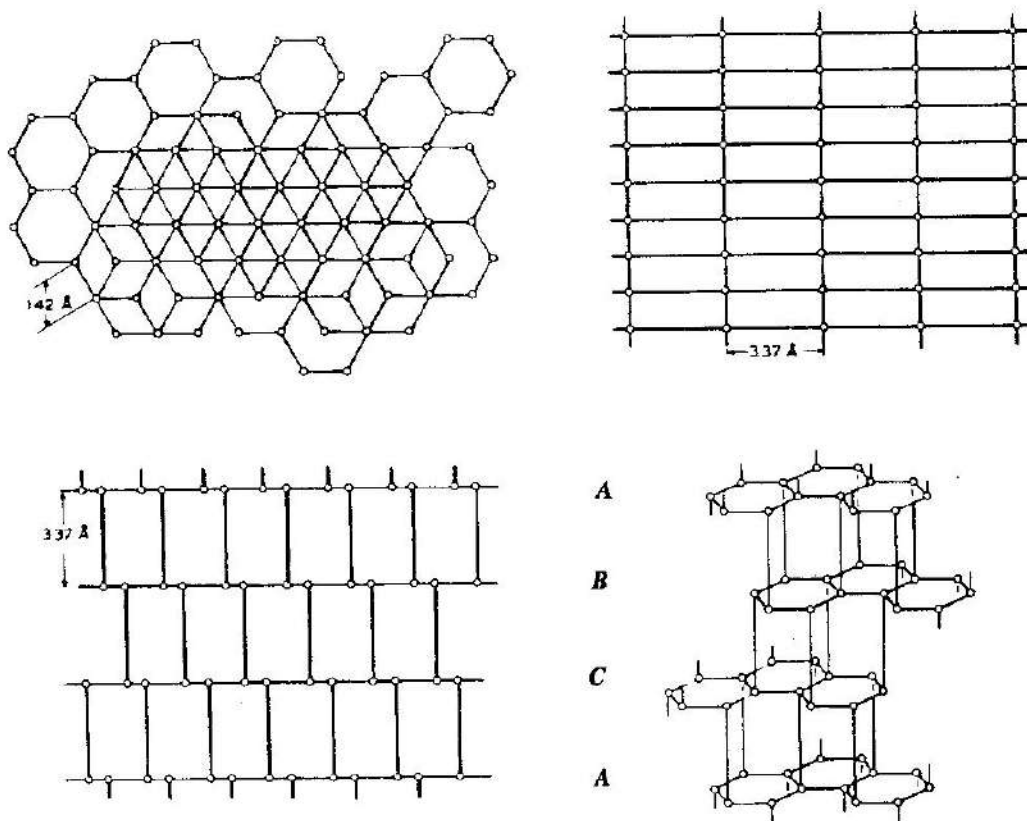


Fig. 3.- Proyecciones ortográficas de la red del grafito

ta 1924 en que se dispuso de un ejemplar procedente de Sri Lanka, facilitado, una vez más por W.T. Gordon del *King College*, a la *Royal Institution*, J.D. Bernal, colaborador de Bragg, pudo extraer algunos cristales aptos para su estudio. La disposición de los átomos en el grafito fué descrita por Bernal (Fig. 3) como redes bidimensionales formadas por una malla de hexágonos en las que el espaciado entre los átomos (0.142 nm), menor que en la red tridimensional del diamante (0.154 nm), corresponde a un enlace fuerte que dá origen a una estructura laminar en capas duras y tenaces. La planos, separados 0.34 nm, se unen por enlaces más débiles lo que permite el deslizamiento entre ellos permaneciendo intactos. Esta propiedad justifica su uso como lubricante.

La semejanza entre la estructura del diamante y la del grafito es mayor de la que puede pensarse a primera vista. En el diamante (Fig. 4), las capas están formadas

también por hexágonos no coplanarios, un átomo se eleva sobre el plano y el opuesto baja formando la estructura de *silla* muy generalizada en química orgánica. El problema de la transformación del grafito en diamante, desde esta consideración geométrica, parece limitarse al cambio de los hexágonos en forma y tamaño y a unificar el enlace entre los nuevos planos a la distancia común 0.154 nm. La viabilidad de esta transformación como veremos no ha sido inmediata ni sencilla.

SU OBTENCION

Hasta 1954 no se consiguió la preparación de diamantes con todas las garantías de autenticidad. Se culminaba así un largo periodo de intentos muy variados (incluso de alto riesgo) con poco o ningún éxito, abundante en cambio en discusiones y polémicas, no siempre científicas, cuyo inicio se remonta a la primera parte del siglo pasado.

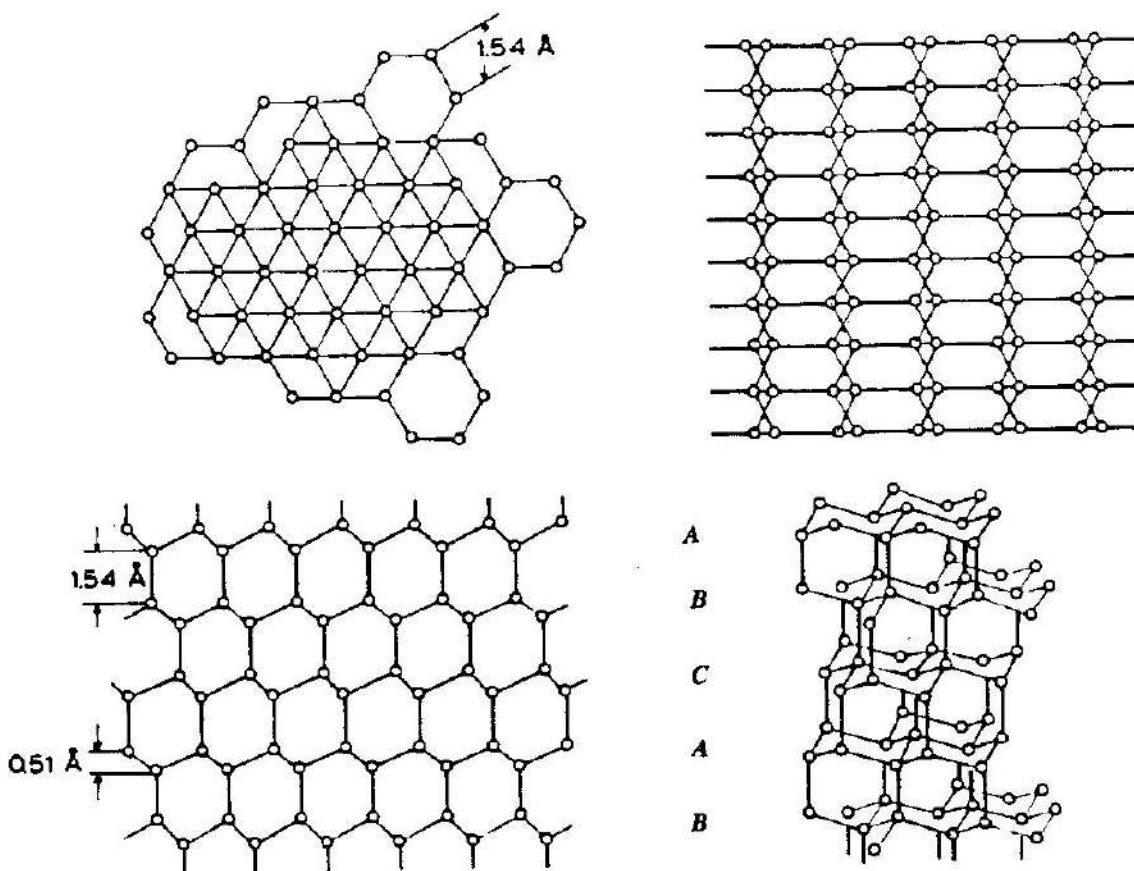


Fig. 4.- Proyecciones ortográficas de la red del diamante.

Intentos fallidos

En efecto, ya en 1828 J.N. **Gannal** comunicó haber obtenido cristales de carbono de algunos milímetros dejando reposar durante tres meses una disolución de fósforo en sulfuro de carbono. Repetido el experimento por **Henri Moissan**, a finales de siglo, se comprobó que los cristales de Gannal no eran diamantes. La introducción del arco eléctrico permitió a **C. Despretz** en 1850 ensayar el efecto de la descarga entre un electrodo de platino y otro de grafito observando la formación de microcristales sobre el grafito. Examinados por **M. Berthelot** en la Sorbona no pudo identificarlos como diamantes. **Moissan** sugirió podría tratarse de carburo de silicio. El método electrolítico se aplicó también sin éxito: **E. Lionnet** (1866) creyó haber obtenido diamantes al descomponer el sulfuro de carbono aplicando un voltaje entre una lamina de oro y una cinta de estaño y **E. de Boismenu** ya iniciado nuestro siglo, comunicó la formación de diamantes en el ánodo al electrolizar carburo de calcio fundido, con un rendimiento de dos carats por kg de carburo. Ninguno de estos resultados pudieron verificarse.

Otra técnica, más plausible en apariencia, como es la disolución de grafito en un disolvente y la posible separación del carbono en forma de diamante, fué aplicada en 1880 por **Sydney Marsden**, becado por la *Royal Society* de Londres, fundiendo plata en un crisol de grafito en presencia de carbón muy puro obtenido a partir de azúcar, que dejó enfriar lentamente después de un prolongado calentamiento en horno (8 a 9 horas) y, años después, por **C.V. Burton** en Cambridge utilizando como disolvente una aleación de plomo y calcio. En ambos casos la masa enfriada se sometió a un tratamiento con ácido para disolver el metal y observar los cristales formados. Eran muy pequeños, menos de 0.5 mm, de forma octaédrica y contaminados con carbón amorfo. Este método de disolución y recristalización fué también el adoptado por **Moissan**, como veremos, y por **K. Khrushchev** de la *Academia Médica* de S. Petersburgo.

En las últimas décadas del siglo pasado empezó ya a interpretarse la formación de los diamantes en la naturaleza. Era la épo-

ca del desarrollo de las minas de Kimberley en Africa del Sur que supuso un cambio crucial en cuanto al origen de los diamantes localizados hasta entonces en zonas fluviales, como en Brasil, procedentes por fenómenos de erosión de materiales de "pipas" o chimeneas volcánicas. Estas fuentes primitivas, observadas por vez primera en Sudáfrica y el proceso de su extracción por minería, demostró que los diamantes se han formado en zonas profundas de la Tierra a altas presiones y temperaturas de donde han emergido a la superficie en erupciones volcánicas. Así, aunque las condiciones de esta génesis permanecieron y aún hoy permanecen sin resolver, las minas de Sudáfrica dejaron en claro que la síntesis de diamantes no puede conseguirse a menos de operar a presiones y temperaturas muy elevadas.

El nombre de **James Ballantyne Hannay** es uno de los que figuran como pioneros de esta etapa caracterizada por la búsqueda de técnicas y de materiales adecuados a dichas condiciones de experimentación. Hannay, quien a los 21 años fué elegido Fellow de la *Royal Society* de Edinburgo y dispuso durante dos años del apoyo y amistad de **Sr William Ramsay**, estuvo implicado, desde 1870, en experimentos relacionados con las propiedades de líquidos a temperaturas superiores a la crítica, lo que le habituó a operar con tubos de vidrio cerrados, de pared gruesa, sometidos a altas presiones y temperaturas. Su idea de partida en la obtención de diamantes, no era otra que la disolver el carbono en algún disolvente y forzar su cristalización. Inicialmente producía el carbono por reacción del sodio sobre una parafina ligera; más adelante, incrementó la cantidad de carbono añadiendo "negro humo o carbón de lámpara" al hidrocarburo para favorecer la cristalización. Finalmente, su experiencia previa sobre el aumento de solubilidad con la presión le llevó a pensar, con optimismo, que esta acción disolvente podía aumentarse indefinidamente al incrementar tanto la presión como la temperatura. En aquella época las presiones estáticas más elevadas se obtenían calentando gases en el interior de tubos cerrados, por lo que ensayó sus mezclas (parafina, litio v "aceite de huesos") en tubos de hierro forjado de pared muy gruesa y peque-

ño orificio, 1.25 cm, cerrados a rosca aunque al fallar este sistema de cerrado, redujo la sección en los extremos e introdujo bolas de hierro que actuaban como pistones de cierre, al tiempo que aumentaba el grosor de la pared de los tubos de 5 a 10 cm y paralelamente el riesgo de los experimentos. Los tubos calentados al rojo eran mantenidos en el horno durante varias horas y tan solo tres de una serie de ochenta resistieron sin rotura ni explosión.

En la publicación de sus resultados por la *Royal Society* (1880), los relatos de **Hannay** son casi de suspense y no sabe uno que admirar más, si la osadía del autor, si la inagotable curiosidad científica o el estímulo de un objetivo ambicioso, p.ej.: *"..pero de nuevo explotaron rompiendo el techo del horno"*, *"..explotó ruidosamente destrozando el horno casi por completo causando heridas a uno de mis colaboradores"*, *"..la continua tensión de nervios mientras se controlaba la temperatura del horno y el permanente estado de alarma ante el temor de una explosión, indujo un estado de nervios insostenible y cuando se producían explosiones el temblor llegaba a ocasionar estados de abatimiento"*. Los experimentos aprovechables produjeron cristales muy pequeños que por su dureza y contenido en carbón hicieron creer a **Hannay** se trataba de diamantes. La comunidad científica fué más excéptica a la hora de aceptar sus resultados. Sus cristales permanecieron olvidados en el *Museo Británico* de Londres, pero en 1942 fueron examinados por rayos X para comprobar si eran diamantes genuinos, lo que desató una controversia que ha perdurado hasta no hace muchos años, en la que la honestidad de **Hannay** fué puesta en duda. La probabilidad de que **Hannay** hubiese obtenido diamantes es extremadamente remota. Las presiones generadas en sus tubos eran a lo sumo de 2000 atm, diez veces más bajas que las requeridas para la estabilidad de la fase diamante del carbono.

Diez años después de estos experimentos **Henri Moissan** en París, repitió el trabajo de **Marsden** disolviendo carbon amorfo en plata fundida sin resultado positivo al igual le ocurrió con otros dieciocho metales. Su conclusión de que a presiones normales muchos metales disuelven al carbono, par-

ticularmente el hierro, liberando siempre grafito al enfriar, le llevó a estudiar el efecto de la presión. La presencia de hierro en algunos diamantes y la existencia de pequeños diamantes en la masa de hierro del meteorito encontrado en el Cañón del Diablo (Arizona) le dieron pistas sobre la forma de actuar la naturaleza.

Moissan era un químico excelente (aisló el gas flúor y estudió sus propiedades, electrolizó el ácido fluorhídrico), pero no un ingeniero experto. Aún cuando su horno de arco fué una contribución muy valiosa, su incapacidad para soldar tubos de hierro le impidió repetir los experimentos de **Hannay**. Pensó en cambio que si el carbono disuelto en hierro fundido se enfría rápidamente la capa sólida externa puede actuar como un recinto cerrado y a causa de la dilatación que experimenta la masa fundida interior al progresar la solidificación, podrían generarse presiones muy elevadas sin recurrir a aparatos ni mecanismos especiales. Creyó resolver así el problema de obtener simultáneamente temperaturas y presiones altas.

En sus experimentos comenzados en 1892, utilizaba cilindros pequeños de hierro dulce de 1 cm de diámetro y 1-2 cm de altura, rodeándolos con carbón de azúcar en un crisol de carbón el cual se sometía en el horno a la acción del arco eléctrico entre dos electrodos de grafito haciendo pasar corrientes de 350 amperios con un consumo de 21 kW. El crisol al rojo blanco (unos 3000°C) era sumergido rápidamente en agua dejándolo enfriar a la temperatura ambiente (Fig. 5). Con objeto de aumentar la velocidad de enfriamiento introdujo modificaciones en el método de tratar la masa fundida y en la disposición del horno para dicha operación. Disuelto el hierro con ácidos, el residuo era tratado con fluoruro ácido de potasio para separar todos los minerales excepto los diamantes, operaciones tediosas a las que **Moissan** estaba ya habituado por sus estudios con tierras de las minas de Kimberley y el tratamiento de mas de 4 toneladas de arenas diamantíferas procedentes del Brasil. Como resultado de sus experimentos **Moissan** extrajo cristales transparentes alguno de 0.4 mm de longitud, muchos de ellos con características

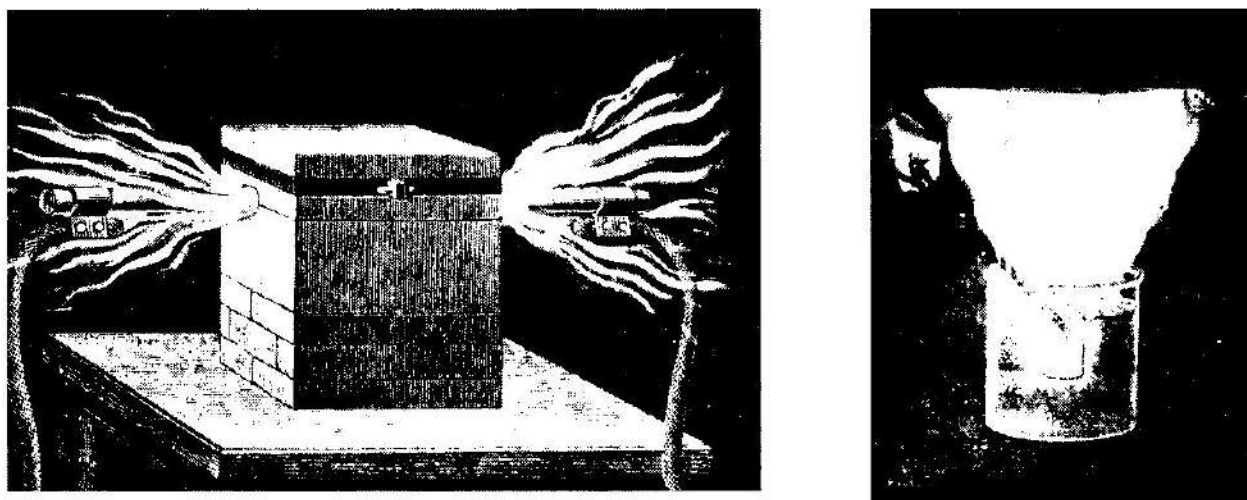


Fig. 5.- "Horno eléctrico" y método de Moissan para obtener diamantes por enfriamiento brusco de un fundido de carbón y hierro.

microscópicas semejantes a las de los diamantes naturales lo que le llevó al convencimiento de haberlos obtenido. Las técnicas de identificación disponibles no eran aún decisorias y menos con cristales tan pequeños, como es el caso de la determinación de la densidad. El ensayo más frecuente era colocarlos en una navecilla de sílice, calentar en corriente de oxígeno, observar los destellos luminosos producidos cuando se quemaran y analizar el dióxido de carbono resultante de la combustión.

Lamentablemente, los cristales de **Moissan** no se han conservado y, a diferencia de los de **Hannay**, no han podido estudiarse con los métodos modernos. A partir de 1907 surgieron ya las dudas. Charles Parsons no pudo confirmar la formación de diamantes por este método, incluso en el propio laboratorio de **Moissan** el éxito se olvidó pronto. En frase de Henry Le Chatelier (1925) "*nadie piensa actualmente en este pretendue decouverte*". Realmente si se consideran las exigencias teóricas de presión y temperatura no parece posible el éxito de **Moissan**. Puede que sus análisis fuesen erróneos o que, también se ha dicho, la mala salud de **Moissan** en sus últimos años le impidió hacer un examen meticulado de los cristales. Muy diferente es el relato de P.W. **Bridgman** al referir que la viuda de

Moissan pensaba que su esposo pudo ser "ayudado" fraudulentamente por alguno de sus asistentes introduciendo fragmentos de diamantes naturales en los residuos. Nada de esto merma la categoría científica de **Moissan** reconocida al otorgarle el Nobel de Química en 1906 por sus aportaciones a la química del fluor y por la introducción del arco eléctrico en la química de altas temperaturas.

Finalizando el siglo se prodigaron contratos y premios para estimular descubrimientos e invenciones científicas. La síntesis del diamante atrajo la atención de dos famosos experimentadores: Sir William **Crookes** descubridor del talio y experto en tecnología de alto vacío (radiómetro, tubos de RR.CC.) y Sir Charles **Parsons** constructor de navíos e inventor de la turbina de vapor.

Crookes estuvo interesado en el diamante durante más de 20 años. Visitó los campos de diamantes próximos a **Kimberley** en 1896 y 1905 y conoció las técnicas de su minería. Sus primeros intentos se limitaron a repetir los experimentos de **Moissan** manifestando haber obtenido "*formas microscópicas, todas ellas cristalinas y de aspecto, color, dureza, etc. de verdaderos diamantes, ardían en el aire y producían dióxido de carbono*". Pensó que las presiones elevadas

eran esenciales para la síntesis. Su argumento lo basó en el hecho de que el arsénico sólido, al igual que el carbono, se vaporiza cuando se calienta a la presión atmosférica sin pasar por el líquido, pero sometido a presión se licua, lo que de ocurrir también al carbono podría dar origen, por enfriamiento posterior, a la formación de cristales de diamante. Esta línea de razonamiento permitió a **Crookes** desarrollar un nuevo método de síntesis apoyado en los experimentos de Sir Frederick **Able** y Sir Andrew **Noble**, quienes consiguieron temperaturas y presiones elevadas (5700°C y 8000 atm.) detonando explosivos en cilindros de acero cerrados. Con el recurso de este método Crookes hizo explotar cordita (una mezcla de algodón pólvora y nitroglicerina) en tubos de Noble, de los que pudo separar, por disolución ácida, un residuo cristalino que, a su juicio “*en tales condiciones, los químicos han de estar de acuerdo conmigo, solo pueden formarse diamantes*”. Lamentablemente ninguna de estas muestras se ha conservado, y no hay razones por ello que garanticen los resultados de **Crookes**. En todo caso aún estimando correctas la temperatura y presión indicadas por **Noble**, la forma estable del carbono en tales condiciones corresponde al grafito.

A partir de 1887 la síntesis del diamante constituyó el hobby de **Parsons** durante tres décadas. Su actividad en la *Clarke Chapman & Co* de Gateshead diseñando turbinas de vapor para accionar generadores eléctricos en navíos, que fueron introducidas por el Almirantazgo Británico en su programa de rearmamento naval (1906), le permitió disponer de instalaciones *ad hoc* y de grandes prensas hidráulicas capaces de generar y controlar presiones estáticas de más de 10.000 atm. En 1918 había completado miles de experimentos y en Abril los expuso en una lectura Bakeriana a la *Royal Society*. La mayoría siguiendo las líneas de **Hannay** y de **Moissan** con resultados negativos. Presiones de hasta 15000 atm., muy superiores a las generadas en el método de **Moissan**, eran insuficientes. Los residuos cristalinos provenían de impurezas como Si, Al y Cr y formaban probablemente espinelas, alúmina y también carburo de silicio. Ensayó también algunos métodos nuevos, uno de los más notables consistió en disparar balas de rifle al interior de cavidades que contenían los materiales a ser comprimidos (Fig. 6). La aparición de olivino en algunos diamantes naturales le hizo ensayar si este componente era necesario también en la síntesis, como asimis-

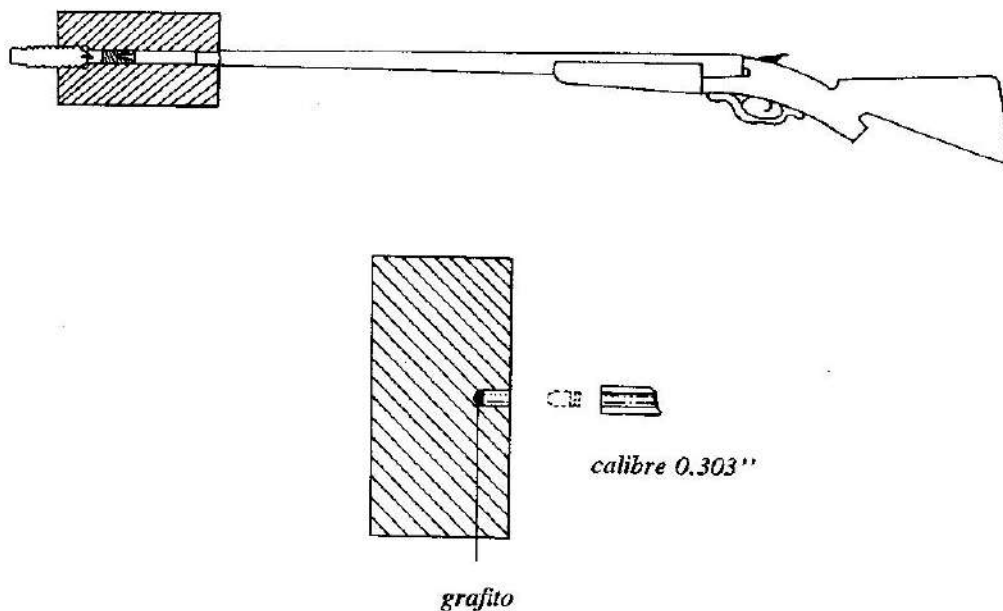


Fig. 6.- Experimento de Sir. Ch. Parsons para comprimir grafito a presión y temperatura elevada.

mo su aparición en algunos meteoritos formados a bajas presiones, le sugirió experimentar con muestras de carbón a temperaturas elevadas sometidas a alto vacío. Aunque **Parsons** se mostró optimista en aquella época y creyó haber conseguido sintetizar diamantes pequeños, con el paso de los años tanto él como su colaborador **H.M. Duncan**, llegaron al convencimiento de estar equivocados. Hay un testimonio de **Duncan** confirmando "*haberle dicho Sir Charles que había consultado con el Presidente de la Royal Society sobre la forma más conveniente de dar a conocer su equivocación*". Envió todas sus notas y la correspondencia mantenida con amigos de **Moissan** al editor de *Nature* quien publicó un artículo en 1928 afirmando que **Parsons** no había conseguido obtener diamantes. Poco después, en la misma revista, **Lord Rayleigh** comentaba haber discutido con **Parsons** sus resultados y admitía su error al identificar sus cristales como diamantes. Fué el final de una experiencia desilusionante pero a la vez, un magnífico ejemplo de honestidad científica. Pese a todo, el trabajo de **Parsons** es fundamental en esta historia por haber introducido métodos de ingeniería mecánica sin los cuales no es posible obtener las condiciones que hacen viable esta síntesis.

No tan crítico como **Parsons** otro autor **J. Willard Hershey**, en 1929 repitió el experimento de **Moissan** ampliamente cuestionado, como hemos dicho, en la literatura científica. Superando dificultades construyó un horno con aceros especiales en el cual, en su opinión, podían alcanzarse los 4000°C. Los crisoles y electrodos eran de grafito muy puro y el hierro se añadió en forma de limaduras. Después de una hora de calentamiento se enfrió en una mezcla frigorífica y finalmente la masa de hierro fué sometida a disolución con ácidos. Finalizada esta operación (300 horas) aparecieron en el residuo "*dos diamantes puros transparentes de la mejor calidad*" de 2x 1.5x 1 mm. Su reconocimiento estaba fundado en la respuesta ante los ensayos standard: insolubilidad en ácido fluorhídrico, dureza, etc.

Dado el valor de los diamantes no han faltado intentos fraudulentos. El Prof. **P.W. Bridgman**, al cual nos referiremos más adelante, ha manifestado con evidente sentido del humor que "*este deslumbrante pro-*

blema de la obtención de diamantes ha con-
citado un amplio espectro humano: desde
científicos de primera línea a truhanes y far-
santes manifiestos". El problema, dice, "po-
dría entrar en la literatura de intriga y he
llegado a pensar que quien lo resuelva con
éxito pondrá en peligro su vida acosado por
un posible Sindicato del Diamante"

En 1904 un francés **Mr Lemoine**, propagó que podía obtener grandes diamantes de joyería e instalar una fábrica de este tipo. Alarmados en Sudáfrica ante la posibilidad de perder el boom de su mercado, el primer Ministro de la Colonia del Cabo envió a **Francis Oates**, experto en diamantes, desde Kimberley, para inspeccionar el proceso. **Oates** visitó en París el laboratorio de **Lemoine** y pudo ver como introducía en el horno eléctrico una carga de carbón, conectaba la corriente y al alcanzar ¡un millón de grados! la interrumpía dejando enfriar el horno durante una hora. En el interior apareció un diamante en el cual la experiencia de **Oates** reconoció marcas superficiales de diamantes naturales procedentes de Kimberley. Todavía en 1933 una patente alemana a nombre de **Hans Karabacek**, protegía un método que implicaba calentamientos y enfriamientos cíclicos de una mezcla de monóxido y de dióxido de carbono a presión. En la colección de minerales de este autor adquirida por el museo de la Universidad de Harvard el ejemplar de diamante sintético, fabricado con la patente de **Karabacek**, reveló, al ser examinado, las impurezas características de los diamantes sudafricanos.

Esta larga historia de intentos fallidos encuentra justificación en la dificultad de identificar sin ambigüedad los cristales obtenidos, lo que no fué posible hasta disponer de la técnica de difracción de rayos X y sobre todo, en la carencia de fundamentos teóricos acerca de la transformación grafito-diamante, circunstancias ambas que no se desarrollaron hasta la segunda decena de nuestro siglo. Que los compuestos del carbono den origen a residuos amorfos como el negro humo o de estructura grafitica revela ser estas las formas naturales estables, no así el diamante, pero la razón de la **estabilidad** y su justificación rigurosa no empezó a desvelarse sino a finales del siglo pasado al introducir **Willard J. Gibbs** conceptos

termodinámicos, como el de *entropía*, en las transformaciones químicas.

La vía termodinámica

Se supo entonces que el acceso al **estado estable** transcurre por dos vías: una se relaciona con la disminución de la energía (gravitatoria, interna, presión-volumen, etc) ΔH y la otra con el aumento de la entropía ΔS . Ambas aportaciones quedan englobadas termodinamicamente en la llamada *función de energía libre de Gibbs "G"* del sistema y su variación, en un cambio a presión constante, puede expresarse por la fórmula:

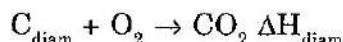
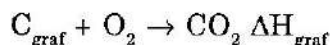
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

El caracter predictivo de ΔG es fundamental en Termodinámica Química: **Sólo pueden realizarse por vía espontánea las transformaciones en las que, a p y T constantes, disminuya la energía libre.**

Inicialmente la entropía de un sistema fué definida en función de sus propiedades térmicas, aunque a comienzos del siglo se relacionó con la idea de desorden. La expresión $\Delta S = -\Delta H/T$ da a conocer el cambio de entropía cuando una sustancia modifica por vía reversible a presión constante, su energía térmica (o entalpía) ΔH a la temperatura T .

El acceso al *valor absoluto* de la entropía de una sustancia fué resuelto en 1906 por Walther Hermann Nernst uno de los pioneros de la Química Física, su idea dió origen a la "**tercera Ley de la Termodinámica**". Estableció que en el cero absoluto de temperatura "*no cambia la entropía cuando se produce una transición entre dos estados cristalinos puros*": Al ser iguales las entropías del diamante y del grafito a 0 K sus valores a otra temperatura T , pueden calcularse a partir de datos térmicos de ambas sustancias de acuerdo con $S_T = \int C_p dT/T$. Ello enlazó con otro problema quimicofísico la formulación teórica de la capacidad calorífica C_v o C_p de los sólidos a cuya solución contribuyeron figuras tan señaladas como Albert Einstein (1907), Max Born y Peter Debye (1912), quienes confirmaron que el calor específico de un cristal

tiende a cero al aproximarse al cero absoluto y su rápida disminución hace que también la entropía se anule a 0 K. posteriormente cuando se midió el calor específico del diamante por debajo de 0.5 K pudo comprobarse concordaba perfectamente con el planteamiento teórico. Con estos fundamentos fué posible, en principio, calcular a partir de medidas de ΔH y de ΔS , y la condición de equilibrio $\Delta G = 0$, el **diagrama de estado termodinámico (p,T)** correspondiente al equilibrio entre ambas formas alotrópicas grafito-diamante. Así, la forma estable a 0 K ($\Delta S = 0$) y alto vacío ($p = 0$) depende del signo de $\Delta G = \Delta H$ cuyo valor puede determinarse experimentalmente a partir de las reacciones de combustión:



En efecto, por diferencia resulta: $C_{\text{graf}} \rightarrow C_{\text{diam}} \quad \Delta H (\Delta H_{\text{graf}} - \Delta H_{\text{diam}}) > 0$. Es decir, la transformación grafito \rightarrow diamante en estas condiciones, ($p=0$ y $T=0$), es termodinamicamente inviable por exigir un incremento de la energía libre de Gibbs ΔG . Esta misma conclusión resulta válida a temperaturas y presiones habituales. Así pues los intentos de cristalizar diamantes a partir de disoluciones en tubos de ensayo, como intentó Gannal, por vez primera, en 1828 estaban inevitablemente condenados al fracaso.

Combinando datos termo dinámicos de ΔH y de ΔS compatibles con la condición $\Delta G = 0$, se obtuvieron los primeros diagramas de estabilidad en rangos amplios de presión y de temperatura los cuales fueron objeto de revisión y ampliación por diversos autores (Fig. 7).

Se entró pues en una nueva vía más racional, cara a la síntesis del diamante. De acuerdo con las condiciones de equilibrio basta comprimir el grafito por encima de las 15.000 atm a la temperatura ambiente para entrar en la zona de estabilidad del diamante. No obstante el pronóstico no dió resultado, como se comprobó por los experimentos casi exhaustivos realizados entre 1930 y

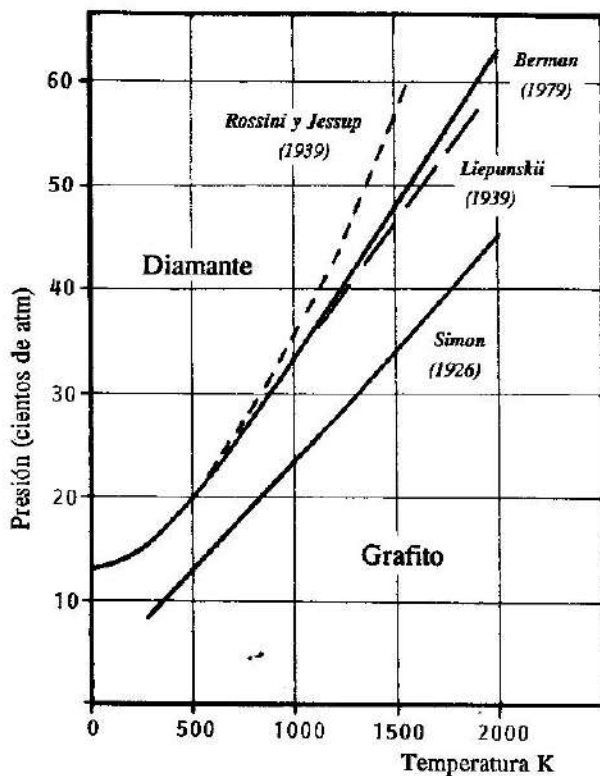


Fig. 7.- Curva de equilibrio (p,T) Grafito ↔ Diamante.

1940 en la Universidad de Harvard por **P.W. Bridgman**, uno de los primeros líderes en el campo de las altas presiones. Presiones hasta de 400.000 atm a la temperatura ambiente o de 75.000 atm calentando el grafito al rojo no dan origen al diamante. Sin embargo el diagrama no estaba equivocado lo que ocurre es que la velocidad de **la transformación** a esas temperaturas es practica mente nula. La necesidad de considerar los **aspectos cinéticos** de la reacción se hizo patente. A temperaturas ordinarias los átomos en el grafito no disponen de energía térmica suficiente para reorganizar masivamente la red del diamante. Lo que, a la recíproca, tambien es cierto e impide la transformación espontánea del diamante en grafito, en nuestro entorno habitual de presión y temperatura, como prevé el diagrama de estado, dando así un alto margen de tranquilidad a los poseedores de estas gemas. Ahora bien, si se calienta el diamante en vacío a 2000 K los enlaces se reorganizan y rapidamente grafitiza. Podría pensarse entonces que la conversión grafito-diamante se produciría a velocidad mucho

mayor calentando a 2000 K, para suministrar la energía de ruptura de los enlaces y aplicando presiones de 60.000 atm.

Las cosas se complicaron de nuevo: la aplicación simultanea de presiones y temperaturas elevadas presentaba grandes dificultades técnicas (resistencia de materiales, método de calentamiento, etc.). Pero además, no se disponía de informaciones termo-dinámicas a estas temperaturas para ampliar el diagrama de estabilidad o hacer ex-trapolaciones aceptables. Las curvas de la Figura 7 publicadas ambas en 1955, por Rajnar **Litjebldmiembro** de la Compañía eléctrica sueca **ASEA** productora de prensas comerciales capaces de aplicar miles de toneladas- con un máximo en torno a las 65.000 atm.- y por Franz **Simon** y Robert **Berman**, -del Clarendon Laboratory en la Universidad de Oxford-, con un crecimiento mas continuo, (actualmente más segura), revelan la dificultad de los estudios en estas condiciones, en particular la medida de los calores específicos.

Como prevenen las curvas de estabilidad, el aumento de la temperatura con vistas a aumentar la velocidad de la transformación, lleva aparejado el incremento de la presión de equilibrio, es decir la necesidad de trabajar a presiones más altas. La confirmación experimental de que el aumento de presión ejerce un efecto desfavorable sobre la velocidad de la transformación, introdujo una nueva limitación cinética al proyecto de sintetizar diamantes. La explicación se encuentra en la teoría absoluta de velocidades de reacción de H. **Eyring**, de acuerdo con ella:

$$\log(\text{velocidad de reacción}) = \log v = \text{Cte} - \Delta V^\ddagger p / RT$$

siendo ΔV^\ddagger la diferencia entre el volumen molar del *complejo activado o de transición* y el del diamante; p la presión aplicada; T la temperatura y R la constante de los gases. El análisis de la dependencia lineal $\log v$ vs p condujo a la conclusión sorprendente de que ΔV^\ddagger no es inferior a 10 cc. Y es sorprendente porque si se comparan los volúmenes molares en las condiciones habituales de p y T : V_{graf} (5.34 cc) y V_{diam} (3.42 cc) la transición termodinámica va acompañada de un $\Delta V = -1.92$ cc, en tanto que la eta-

pa cinética previa $C_{\text{graf}} = C_{\text{act}}$ exige una dilatación y apertura de la red del orden de $10 \cdot 5.34 = 4.66$ cc/mol como condición previa para que pueda componerse la red del diamante. Se dispuso pues de una información de extraordinario interés y, en cierto modo, frustrante al confirmar la existencia de una situación competitiva limitante ya que si bien las presiones elevadas favorecen termodinámicamente la conversión grafito-diamante, al hacer mas negativo ΔG , se oponen desde el punto de vista cinético, a la formación del voluminoso complejo activado y frenan su desarrollo práctico en el tiempo.

A la luz de estos resultados es evidente que la solución había de pasar por la expansión de la red del grafito y en último extremo por su ruptura y separación de los átomos, como etapa previa a la creación de la estructura reticular del diamante. Esto podría realizarse por medio de un disolvente apropiado en el cual los átomos de carbono en disolución, como entidades individuales, bajo la influencia de gradientes térmicos y de concentración pudieran migrar a través del disolvente y precipitar como diamante. La Naturaleza dió algunas pistas sobre posibles disolventes. En las minas de las pipas de Sudáfrica los diamantes se encuentran embebidos en silicatos ferromagnésicos a partir de los cuales han cristalizado aparentemente. Los encontrados en meteoritos están asociados con aleaciones de ferro niquel y también con *troilita* (FeS).

La realización de estas ideas, y el desarrollo de medios tecnológicos perfeccionados para su ejecución, correspondió a un equipo del *Research Laboratory de la General Electric* en Schenectady, Estado de Nueva York, integrado por dos físicos, **F.P. Bundy** y **H.M. Strong**; dos quimicofísicos, **H.T. Hall** y **R.H. Wentorf**, y dos ingenieros, **J.E. Cheney** y **H.P. Bonvenkirk** en un programa de trabajo iniciado a mediados de 1950. El éxito se consiguió primeramente con la introducción de un nuevo sistema de altas presiones, diseñado por **Tracy Hall** conocido por "cinturón" (Fig. 8). La prensa se mantenía unida por anillos concéntricos de acero, del estilo utilizado anteriormente por **Bridgman**, y los pistones, formados por piezas cónicas penetran en el cinturón y per-

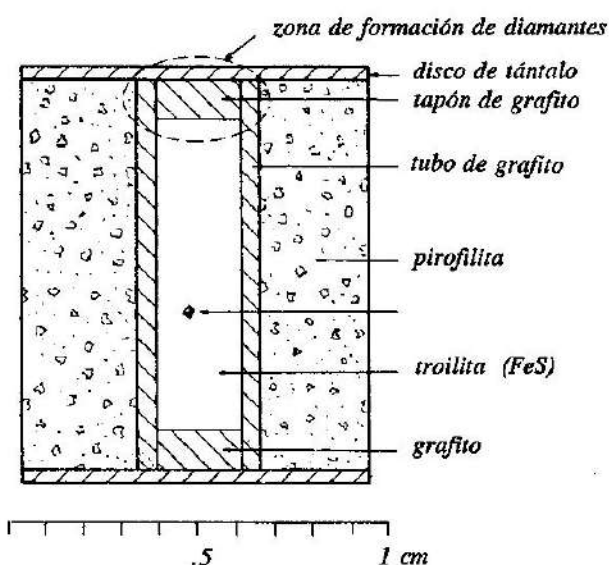
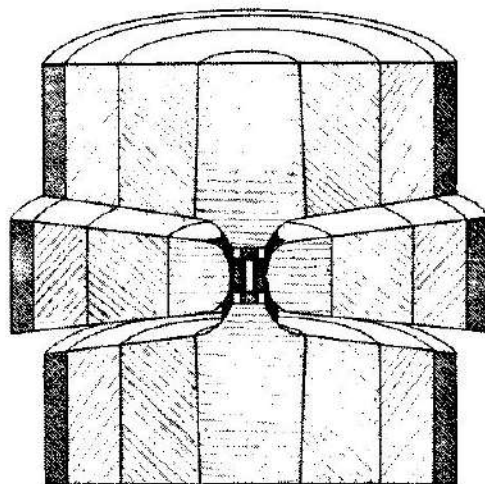


Fig. 8.- Sección de la prensa de "cinturón" y de la célula de formación de los diamantes (W. T. Hall *J. Chem. Educ.* 38 484 1961).

miten el movimiento amplio de ambas bases. La vasija de reacción era un cilindro de grafito en contacto con los pistones y rodeada por un tubo de *pirofilita* (silicato de aluminio natural) estable y químicamente inerte a altas temperaturas al que se daba forma por torneado. (Se encuentra en yacimientos en el Sur de Africa como "*Q-stone*" o "*Wonderstone*"). Este material actúa como junta de cierre entre los pistones y el "cinturón" cuando se aplica la presión y a la vez como aislante eléctrico. Así, al aplicar un voltaje entre ambas bases de los pistones la corriente fluye en su totalidad a través del cilindro de grafito hasta conseguir la temperatura requerida. En estas condiciones fué

posible operar durante períodos largos, a presiones y temperaturas mayores de 100.000 atm y de 2300 K, respectivamente. Los experimentos se sucedieron sin éxito casi durante un año. Este se produjo el 16 de Diciembre de 1954, Hall había añadido *troilita* (FeS) junto con el grafito en la cámara de reacción y aplicó durante varios minutos una presión de 70.000 atm manteniendo la temperatura a 1900 K. El resultado cuando se abrió la célula fué descrito por Hall en los siguientes términos: "*Mis manos comenzaron a temblar, mi corazón latía rápidamente, mis rodillas se aflojaron y apenas podía mantenerme. Mis ojos contemplaban los destellos luminosos de docenas de pequeños cristales octaédricos de caras triangulares ... reconocí que al fin el hombre había conseguido hacer diamantes*". La síntesis del diamante fué confirmada el 31 de Diciembre por Hugh **Woodbury** y se hizo pública el 15 de Febrero de 1955.

Los diamantes estaban adheridos al disco de tantalio utilizado para llevar la corriente de calentamiento a la muestra y éste podía haber reducido el FeS a hierro pues el azufre sólo no causa la transformación en diamante. El factor crítico ausente en los experimentos fallidos, como los de **Parsons** y **Bridgman**, era el *catalizador*, en este caso, el hierro. Ahora se sabe que este metal suministra el medio en el cual se disuelve primero el grafito y recristaliza luego como diamante. Sin el disolvente-catalizador, la velocidad de transformación es casi nula aún cuando la temperatura y la presión correspondan a la región de estabilidad del diamante. La patente original de la *GE* (1960) daba como composición típica de la zona de reacción 15 partes de grafito, 3 de hierro, 1 de manganeso y 1 de pentóxido de vanadio. La mezcla se calienta a 1700°C y se somete a una presión de 95.000 atm durante dos minutos enfriándola a 1500°C en 8 minutos.

Wentorf estudió otros posibles disolventes siendo el más usual una mezcla de hierro y níquel. Estas aleaciones permiten operar en condiciones menos forzadas p.e. ej. 1400°C y 50.000 atm, También el grafito puede ser reemplazado por una amplia variedad de materiales orgánicos.

Aunque el coste de estos diamantes iniciales era elevado adquirieron ya en 1957 precios competitivos para usos industriales. La producción a finales de dicho año alcanzó los 100.000 carats (20 k).

La prensa de cinturón fué mejorada por **Tracy Hall** con un diseño tetraédrico que permite alcanzar presiones muy elevadas con prensas menos costosas. Aunque inicialmente se utilizaban cuatro prensas independientes, dispuestas simétricamente para converger en una cámara de trabajo central, pronto se limitó a una sola prensa hidráulica obteniendo la fuerza en las otras tres direcciones por la reacción de los pistones, protegidos con carburo de wolframio. El espacio tetraédrico contiene piezas de pirofilita que albergan el cilindro de carbon en el cual se coloca el grafito y el disolvente metálico y permite el paso de la corriente eléctrica de calentamiento

Es interesante comentar que paralelamente con la *General Electric*, la empresa sueca *Allmana Avenska Elektriska Aktiebolaget*, conocida como *ASEA*, había venido trabajando desde 1942, en la síntesis del diamante la cual lograron en 1953 pero, mantenida en reserva con la esperanza de conseguir diamantes para joyería, los detalles no fueron publicados hasta 1960. El proceso de la *ASEA* implicaba presiones de 80.000 a 90.000 atm. y temperaturas próximas a 2800°C. En orden a concentrar la presión en un recinto pequeño montaron seis pirámides de base cuadrada, formando un cubo, cuyos vértices orientados hacia el centro cerraban una cámara esférica de aproximadamente 400 cm³. La presión sobre cada pirámide era transmitida por pistones hidráulicos y el conjunto de la prensa completa estaba montado en un tubo de 52 cm de diámetro y 78 cm de alto reforzado con bandas de acero. El calentamiento se consiguió inicialmente por ignición de una mezcla de magnesio metálico y peróxido de bario (*termita*) capaz de producir temperaturas muy elevadas. El aislamiento de la *termita* se realizaba con una capa de 5mm de un material del tipo de la pirofilita dispuesta en el interior de un recinto de cobre (Fig. 9). La región central de la *termita* contiene una esfera de tantalio en cuyo interior se dispo-

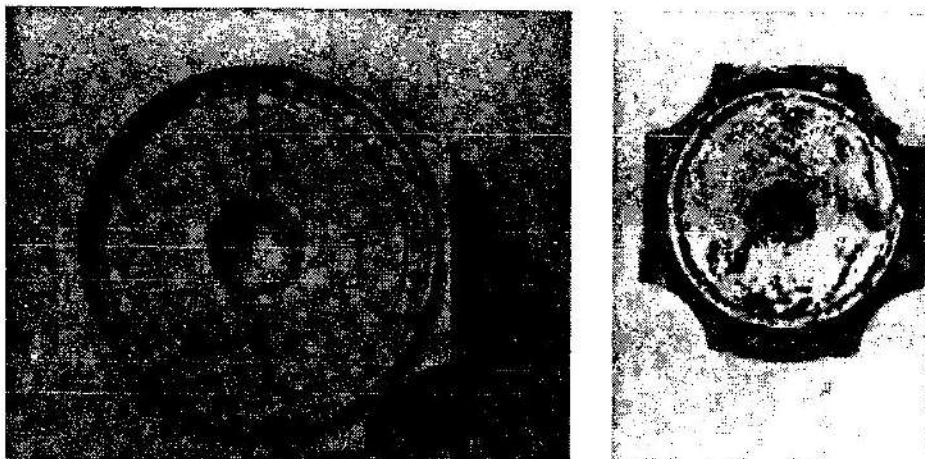
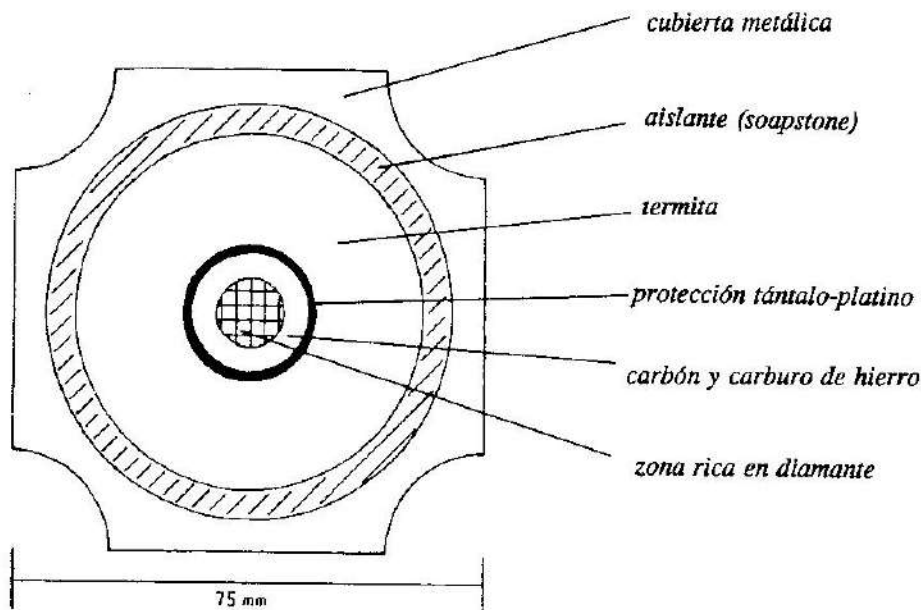


Fig. 9.- Esquema de la célula de reacción en la prensa de ASEA. Aspecto antes y después del experimento.

ne la mezcla de grafito y carburo de hierro. La temperatura, muy alta, producida por la reacción de la termita persiste durante 2 o 3 minutos antes de producirse pérdidas por conducción térmica de los elementos masivos de la prensa. Como en el caso de la *General Electric* los diamantes producidos por la ASEA eran también muy pequeños 0.1 a 0.5 mm, valiosos sólo para usos industriales. El método de la termita fué pronto sustituido por el calentamiento eléctrico con corrientes de hasta 1500 A lo que mejoró mucho el rendimiento.

También se ha reivindicado la síntesis del diamante por un grupo de investigadores del *Instituto de Física de altas presiones* de

la *Academia de Ciencias de la URSS*, bajo la dirección de L.F. Vereshchagin, así como contribuciones importantes en el desarrollo de la técnica de síntesis y producción industrial, por el equipo de V. Bakul del *Instituto de Materiales ultraduros* de Kiev.

La importancia estratégica de los diamantes sintéticos es evidente. Su explotación comercial, iniciada por la *General Electric* en Octubre de 1957, liberó a los EE.UU. -el país de mayor consumo de diamantes en industrias abrasivas- de su dependencia de mercados de importación. No es de extrañar que la producción de diamantes se extendiera muy pronto a muchos paí-

ses. La corporación *De Beers* de las minas de South Africa al mes del anuncio de la *General Electric* en 1955 decidió, con acertada visión comercial, entrar de lleno en la nueva etapa industrial. La factoría *De Beers* en Springs, cerca de Johannesburgo, comenzó la producción en 1958 y en la actualidad dispone de más de un centenar de unidades de alta presión. En 1963 abrió una instalación en Shannom, en la República de Irlanda y en 1967 se asoció con *ASEA* (que comenzó su actividad comercial en 1964) para ampliar su producción. Actualmente hay factorías de diamantes industriales en China, Unión Soviética, Japón, Checoslovaquia, Holanda, etc. La producción anual de diamantes industriales superaba, no hace muchos años, los 100 millones de carats (20 toneladas), mas de la mitad del consumo mundial, y su precio compite con el de los diamantes naturales de este tipo.

Como dato significativo y de valor humano en estas confrontaciones científicotecnológicas, creo oportuno citar que Tracy **Hall** se sintió muy defraudado tanto por el secreto oficial que se le impuso como por la política que mantuvo la Compañía, y decidió por ello abandonar la *General Electric*, pese a sus ofrecimientos, e incorporarse, a finales de 1955, a la *Brigham Young University* para ocupar un puesto de Profesor Distinguido de Química.

NUEVAS PERSPECTIVAS

Como es bien sabido todo avance científico es portador de gérmenes que estimulan la creatividad en la búsqueda de nuevos horizontes. La síntesis del diamante no es un capítulo cerrado. La actividad continúa y las investigaciones se suceden al amparo de nuevas ideas y de medios más poderosos y refinados tanto en la región de las altas presiones como en las de la metaestabilidad, por sorprendente que pueda parecer, a primera vista, a un termodinámico

Altas presiones

La conversión directa grafito-diamante sin catalizador se consiguió al comienzo de la década de los sesenta por Paul **De Carli**

y John **Jamieson** de la *Allied Chemical Corporation*, al comprimir grafito con potentes explosivos capaces de generar presiones del orden de 300.000 atm. durante 106 s. Un tipo de experimento ya anticipado por **Crookes**, como se dijo, sin que se confirmara la naturaleza de los cristales formados. Los fragmentos brillantes obtenidos por **De Carli** y **Jamieson** se identificaron por rayos X como diamantes.

Años después, **Bundy** de la *General Electric* en Schenectady, Nueva York, produjo también diamantes calentando grafito a 3000 C bajo presión de 130.000 atm. en una prensa de "cinturón" (Fig. 10) reforzada en la cual se generaba el calor dentro de la misma célula de presión mediante un impulso eléctrico de 5 ms procedente de la descarga de un condensador, capaz de calentar al grafito sin dañar la prensa. La disposición de la célula puede verse en la figura. La pastilla de grafito tiene un grosor de 1.5 mm y un diámetro de 2 mm. A pesar de la dificultad de determinar con precisión las condiciones de presión y temperatura del experimento, **Bundy** encontró en el centro de la célula un conglomerado de cristales fina-

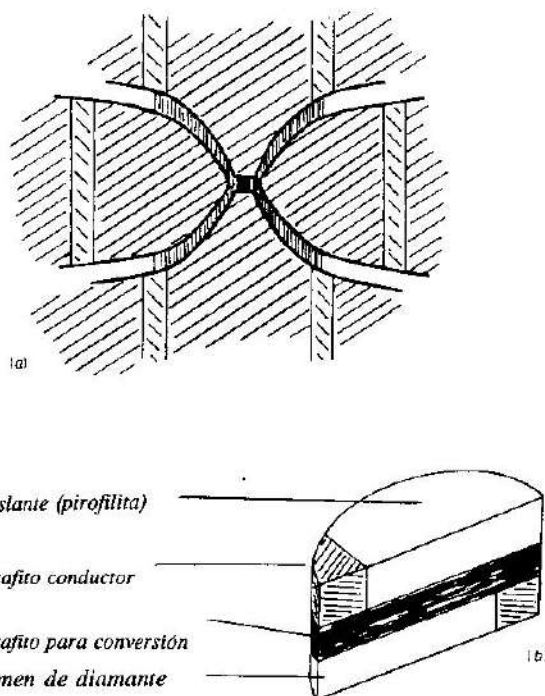


Fig. 10.- Conversión directa grafito-diamante. a) sección de la prensa. b) pastilla de grafito.

mente divididos. Su análisis por difracción de rayos X demostró eran diamantes y su tamaño del orden de 15 μm . La razón de que el grafito se transforme en muchos cristales y no en uno o varios mayores se debe al tiempo tan corto del proceso que solo permite transformaciones locales.

La síntesis descrita es una **reacción en estado sólido** genuina: El grafito se transforma directamente en diamante. En contraste con las expectativas de los experimentadores del siglo XIX, el grafito no funde para recrystalizar en la red del diamante, la transformación se produce a temperatura inferior a la de fusión del grafito.

Ya que la prensa ejerce una presión "estática", los experimentos continuados de **Bundy y Kasper** han hecho posible investigar las condiciones en las cuales se sintetizan los diamantes a altas presiones y ampliar el diagrama de estado del carbono, al conseguir presiones próximas a 200.000 atm y temperaturas del orden de 5000 C. Las diferentes fases del carbono, líneas de equilibrio y áreas de estabilidad pueden verse en el diagrama de la Fig. 11, en el cual se señala la región de interés industrial (método disolvente-catalizador) y otras perspectivas no muy lejanas, en el dominio de las ultra presiones. Síntesis desarrolladas con métodos explosivos por la Compañía *Du Pont de Nemours* se aproximan ya al millón de atmósferas. Un resultado interesante de estos estudios ha sido la identificación de una forma cristalina del diamante de estructura hexagonal diferente a la estructura cúbica normal determinada por los **Braggs** (Fig. 12).

La posibilidad de esta estructura hexagonal fué sugerida por Sabri **Ergun** y Leroy **Alexander** del *Centro de Investigación del Carbon* en Pittsburg, en 1962. Dos años después, G. **Tauffer**, un investigador de la *Du Pont*, observó estos nuevos diamantes entre los productos de sus experimentos de

Ya que la prensa ejerce una presión "estática", los experimentos continuados de **Bundy y Kasper** han hecho posible investigar las condiciones en las cuales se sintetizan los diamantes a altas presiones y ampliar el diagrama de estado del carbono, al conseguir presiones próximas a 200.000 atm y temperaturas del orden de 5000 C. Las diferentes fases del carbono, líneas de equilibrio y áreas de estabilidad pueden verse en el diagrama de la Fig. 11, en el cual se señala la región de interés industrial (método disolvente-catalizador) y otras perspectivas

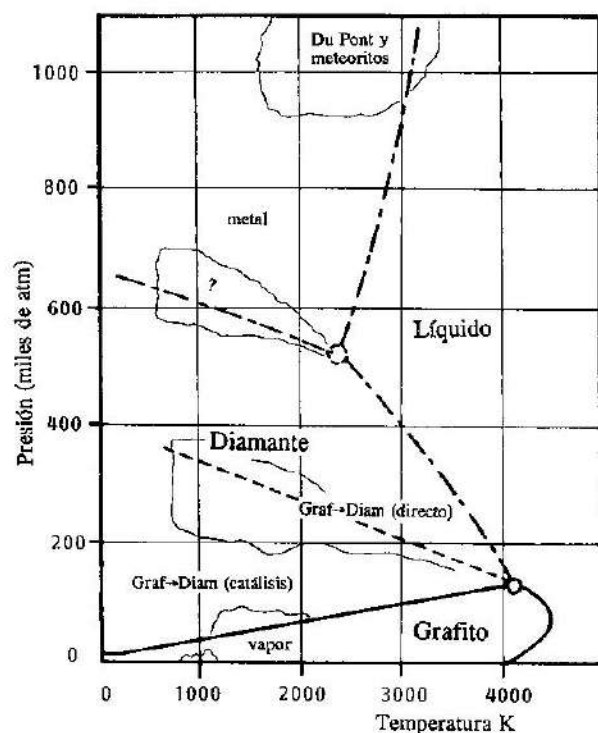


Fig. 11.- Diagrama de fases (p, T) del carbono.

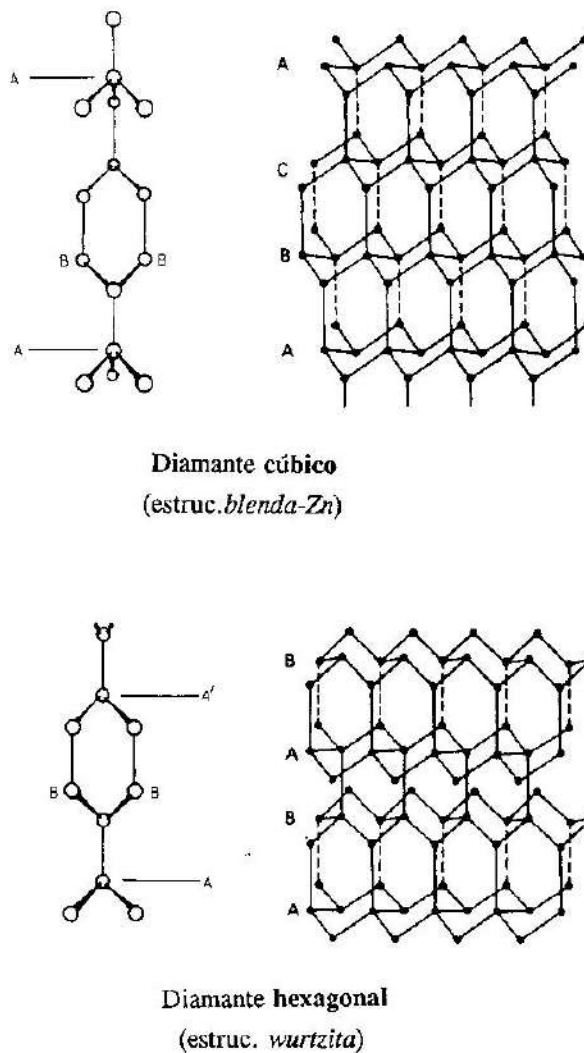


Fig. 12.- Representaciones esquemáticas de las fases cúbica y hexagonal del diamante.

síntesis explosivas antes citados y, en 1966, el grupo de la *General Electric* comprobó su formación al aplicar presiones de 130.000 atm. a cristales sencillos de grafito perpendicularmente a los planos hexagonales. El estudio de meteoritos, como el del Cañón del Diablo en Arizona reveló también su existencia natural lo que confirma su génesis en condiciones muy extremas de presión.

Los átomos en ambas estructuras (Fig. 12) están enlazados con el mismo espaciado interatómico y tienen, por tanto, la misma densidad. Sin embargo, el espectro de difracción de rayos X es diferente así como su comportamiento sobre el plano de la luz polarizada. A esta nueva fase del carbono a alta presión, se le ha dado el nombre de **lonsdalita** en honor de K. Lonsdale por su extraordinaria contribución a la cristalografía del diamante, ya comentada.

Bajas presiones

Aunque los diamantes naturales y los obtenidos a partir de grafito se forman en la región de estabilidad del diamante, se han abierto otras vías de obtención consistentes en el crecimiento de diamantes, ya existentes, en un régimen de bajas presiones y temperaturas dentro de la región de metaestabilidad del diagrama de estado. Todo consiste en mantener junto a la superficie del diamante una concentración de átomos de carbono más alta que la correspondiente al equilibrio de sublimación a la temperatura del experimento.

La forma más viable para obtener dicha sobresaturación es a partir de sustancias gaseosas ricas en carbono. La descomposición térmica de las moléculas del gas junto a la superficie de un lecho de pequeños cristales de diamante, suministra los átomos de carbono que dan origen al crecimiento de dicha masa.

El método fue aplicado por los soviéticos B.V. Derjaguin y B.V. Spitsyn en 1958 utilizando una atmósfera de tetraioduro de carbono a 1000 C, e independientemente por William G. Eversole, de la *Union Carbide Corporation*, en 1961, protegiendo con una patente el empleo del metano y otros hidrocarburos, como fuente de átomos de carbono.

En ambos métodos hay siempre la probabilidad de que también se forme grafito lo que obliga a su eliminación por algún método químico. De hecho hay una diferencia fundamental entre el crecimiento del diamante y el del grafito. Mientras el diamante crece continuando la edificación natural de la propia estructura superficial de los cristales, la formación de capas de grafito requiere una disposición de los átomos muy diferente a las del sustrato, siendo por ello un proceso menos probable como corresponde, en general, a la formación de cualquier nueva fase (burbujas en líquidos, cristales en disoluciones saturadas, etc). No obstante si la operación se prolonga durante varias horas llegan a acumularse capas de grafito sobre la superficie de los diamantes que interrumpen el crecimiento.

Hay varias formas de evitar la grafitización. En la patente de Eversole se detiene periódicamente la operación y se transfiere la masa cristalina a una autoclave con hidrógeno a 1000 C y 50 a 200 atm de

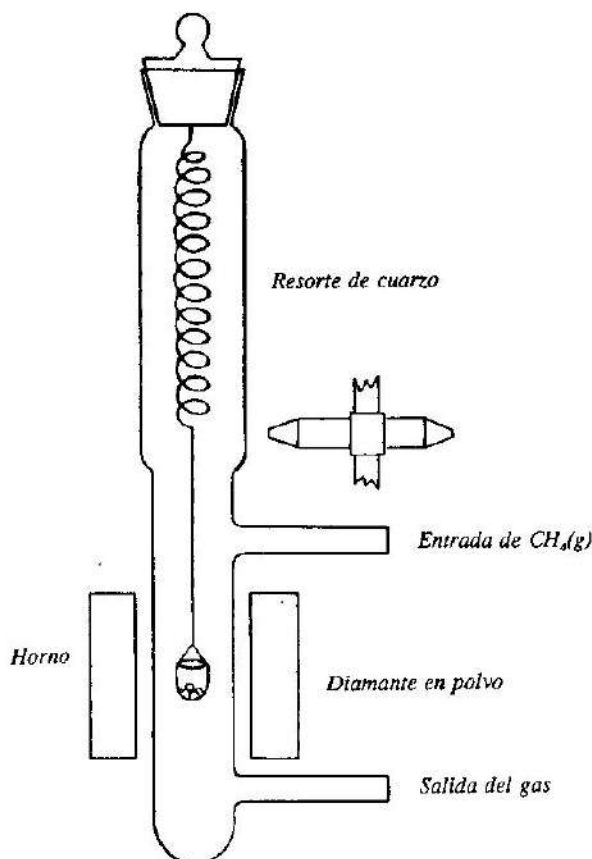


Fig. 13.- Reactor para el crecimiento de diamantes.

presión. En estas condiciones el grafito reacciona con el hidrógeno más rápidamente que el diamante. **Derjaguin** y **D.B. Fedoseev** simplifican estas operaciones al oxidar el grafito con el oxígeno del aire a la presión atmosférica en el mismo reactor. En la Fig. 13 puede verse el esquema del aparato diseñado por estos autores. El reactor, de cuarzo, se calienta en un horno especial a 1100 C. La muestra de diamantes pulverizada hasta tamaño de micrometros para aumentar la superficie específica (5 a 10 m²/g), se dispone en una cápsula sujeta a un soporte del que cuelga también una espiral de cuarzo cuyo cambio de longitud permite seguir y controlar el aumento de la masa durante el proceso. Evacuado el reactor se hace fluir el metano y se mantiene la temperatura de reacción; al cabo de un periodo de crecimiento de varias horas se interrumpe el calentamiento y se da entrada al aire para oxidar el grafito acumulado. Finalizado el ciclo se procede a otra etapa de crecimiento. La Figura 14 muestra el crecimiento en % de una muestra de diamante en el

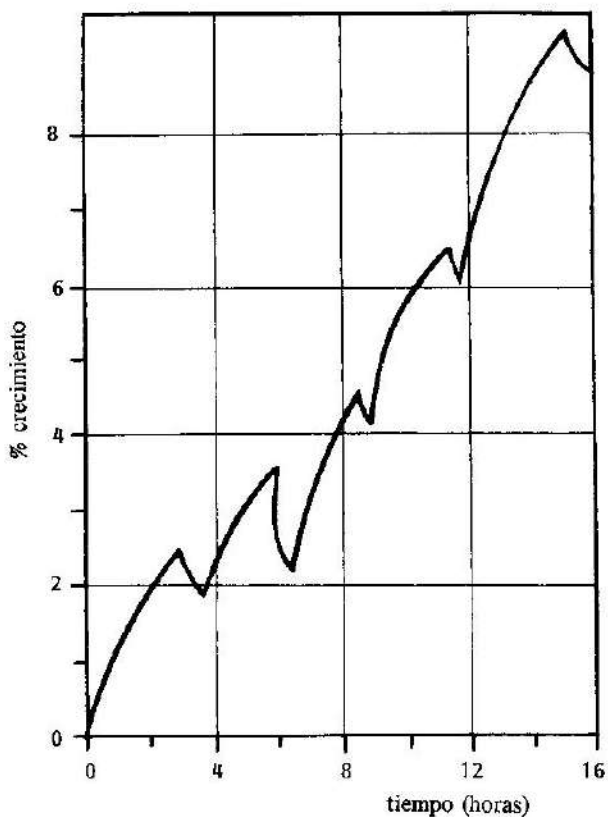


Fig. 14.- Crecimiento en % de diamante en polvo, durante cinco ciclos. (1020 C y $p_{\text{metano}} 0,07$ mm Hg).

curso de un experimento de cinco ciclos realizado a 1020 C y 0.07 torr. La ganancia en peso -no llega al 10%- corresponde a incrementos de tamaño muy pequeños de los cristales; extrapolando estos datos la obtención de un diamante de 1 cm, p.ej., requeriría más de 10 años.

El análisis de la velocidad de crecimiento en términos de núcleos germinales, zonas activas, estructuras superficiales, régimen de transporte de los átomos, etc., entra de lleno en la teoría de formación y desarrollo de cristales campo de extraordinario interés y actualidad desde el punto de vista químico y electroquímico, más allá de los límites de este relato.

Un medio de acelerar el crecimiento consiste en someter la muestra a vibración facilitando así un contacto más efectivo de los cristales con el gas. Recientemente, 1970, el grupo de **Derjaguin** ha introducido un método pulsante que además de aumentar la velocidad de crecimiento evita la formación de grafito. El cristal facetado de diamante se calienta en atmósfera de metano enfocando sobre él, (Fig. 15), la radiación procedente de una lámpara de xenón mientras un

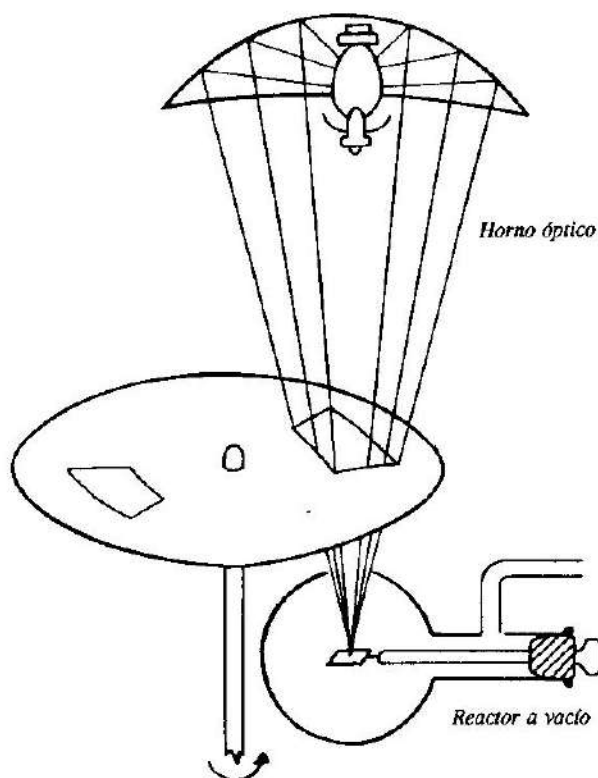


Fig. 15.- Crecimiento de diamantes por impulsos.

disco ranurado, rotante, interrumpe regularmente la iluminación. Durante el impulso térmico se produce una gran sobresaturación de átomos de carbono en torno al cristal y el diamante crece rápidamente al tiempo que se forman núcleos de grafito. Controlando ambos periodos de iluminación y oscuridad puede conseguirse que los núcleos de grafito no alcancen el tamaño crítico y reviertan de nuevo a metano. Un aspecto no menos interesante de este método es la formación ocasional de cristales filiformes (en inglés, *whiskers* -bigotes-), cuya velocidad de crecimiento longitudinal llega a alcanzar 1 mm por hora. Los whiskers son cristales metaestables de diamante, sorprendentes en muchos aspectos. Cuando se detiene su crecimiento desarrollan también ramificaciones y a veces dan origen a formas esféricas o poliédricas regulares.

Otra forma alternativa de generar nuevas capas sobre superficies limpias de diamante, desarrollada en la década de los setenta, consiste en bombardearlas con un haz de átomos de carbono ionizados de baja energía 100 ev. El impacto suministra suficiente calor en la zona de incidencia para agitar los átomos y formar apiñamientos o clusters que evolucionan y se estabilizan fi-

nalmente en la estructura del diamante por ser la del enlazado más fuerte entre los átomos. Esta vía de obtención de capas de diamante puede extenderse a otros sustratos como metales semiconductores e incluso sustancias vitreas y cerámicas. En general dicha técnica, denominada no muy correctamente como "**crecimiento epitaxial con haces moleculares**", tiene una amplia aplicación en la actualidad con otros materiales como es el caso de la industria de semi-conductores de silicio.

Síntesis de gemas

Llegados a este punto surge la pregunta ¿Es viable también la obtención de diamantes de tamaño y calidad de gemas?. La respuesta sin dejar de ser afirmativa debe anticipar de entrada que no es un problema sencillo. Además del pequeño volumen del recinto de reacción, el control de las condiciones extremas de funcionamiento de la prensa durante largos periodos, como exige el crecimiento de los cristales, es muy difícil y costoso.

La obtención de gemas se consiguió a finales de los sesenta por **Strong y Wentorf**, del grupo de la *General Electric*, haciendo crecer el diamante en la región de estabili-

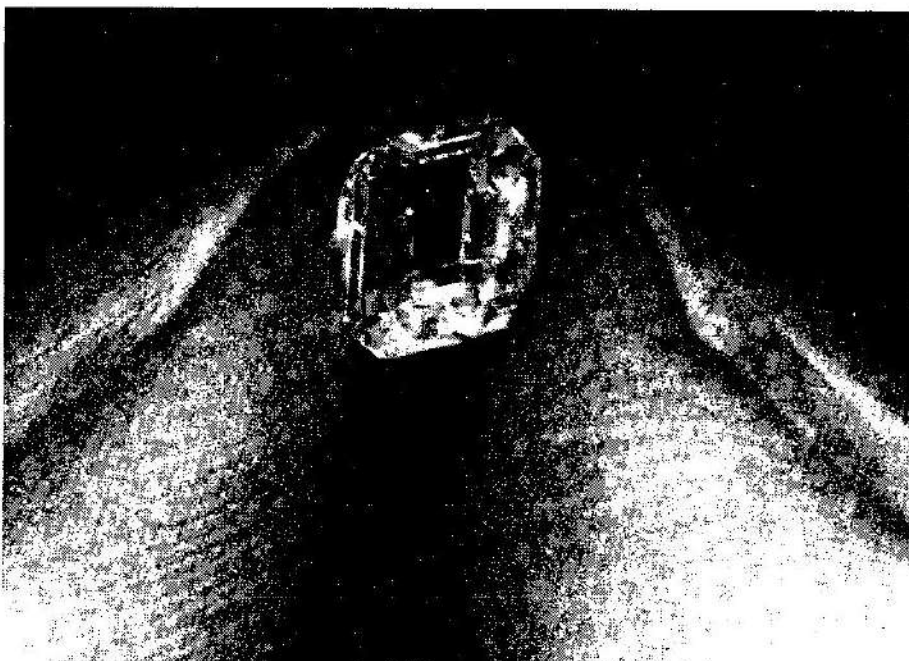


Fig. 16.- Diamante de calidad-gema (3/4 carat), obtenido por la *General Electric*.

dad termodinámica a partir de un cristal perfecto que actúa como *semilla*. En la técnica aplicada el grafito es substituido por residuos de diamante -para mantener constante el volumen durante el proceso- los cuales, disueltos a saturación en níquel, suministran al "*diamante semilla*" los átomos para su desarrollo si se mantiene un gradiente de temperatura entre la disolución y el cristal. Las condiciones de la operación 1720 K (disolución) y 1670 K (cristal) y presiones en torno a 55.000 atm, proporcionan un régimen de crecimiento de extraordinaria perfección. En dichas condiciones la obtención de un diamante de 6 mm de largo (aproximadamente 1 carat) requiere no menos de cinco días de crecimiento (Fig. 16).

Atendiendo al elevado coste de las instalaciones así como al de mantenimiento del proceso, la síntesis de gemas tiene, por ahora, más interés científico que comercial ya que la disponibilidad de diamantes naturales satisface ampliamente las demandas de la industria joyera. Además, es probable que si las gemas sintéticas aparecieran en el mercado su estimación no superaría a la de los diamantes naturales -lo que ya ocurre con los rubíes artificiales- aún cuando desde el punto de vista cristalográfico sean ejemplares más puros y perfectos. Las gemas naturales pese a sus inclusiones e imperfecciones siempre serán más atractivas, más deseadas. ¿Por qué?, ¿no hay respuesta para un científico!. Sí en cambio, como vamos a ver, ha sido explicado con conceptos no por imaginativos menos convincentes.

EPILOGO

En su libro *AZUL* incluye **Ruben Darío** un cuento delicioso "*El rubí*" inspirado en la obtención de esta piedra preciosa por el químico **Fremy**.

El gnomo **Puck** ha logrado arrebatarse uno de esos rubíes artificiales del medallón de cierta cortesana y lo expone sobre una roca de oro, en la profunda caverna donde los gnomos -símbolo de las fuerzas vivas y creadoras de la Naturaleza- están reunidos en conciliábulo. Oigamos sus opiniones:

"¡Vidrio!"; "maleficio"; "ponzoña y cábala"; "química"; "piedra falsa, obra de hombre o de sabio, que es peor"

El anatema es unánime e inapelable. No es de extrañar, las realizaciones técnicas de la Ciencia promueven siempre estados expectantes a veces también de condena aunque al final aún los más acérrimos son clientes habituales del gran supermercado técnico. Los fallos, cuando los hay, no hay que cargarlos a los científicos cuyos esfuerzos generosos han mejorado y ennoblecido tantos aspectos de nuestra vida actual.

Lo que ocurrió después de las expresiones irritadas y acusadoras de estos minúsculos personajes es muy revelador y lo transcribo casi literalmente:

"¡Señores!, dijo, "¡No sabeis lo que hablais!" (era el gnomo más viejo, de piernas torcidas, gran barba nevada y aspecto de patriarca).

Todos escucharon

"Yo, yo que soy el más viejo de vosotros, os referiré como se hizo el rubí"

"Oid"

"Un día, nosotros, los escuadrones que tenemos a nuestro cargo las minas de diamantes, tuvimos una huelga que conmovió toda la tierra y salimos en fuga por los cráteres de los volcanes

El mundo estaba alegre, todo era vigor y juventud

Yo había salido por un cráter apagado. Ante mis ojos había un campo extenso. De un salto me puse sobre un árbol, luego bajé al tronco y me hallé cerca de un arroyo, un río pequeño y claro donde las aguas charlaban. Yo tenía sed. Quise beber ahí. ..Ahora oid mejor

Brazos, espaldas, azucenas rosas, panecillos de marfil coronados de cerezas... y allá entre las linfas rotas, bajo las verdes ramas...

¡Ninfas?

¡Nó!; mujeres

Yo sabía cual era mi gruta. Con dar golpes en el suelo abría la arena negra y llegaba a mi dominio... bajo los retoños de unos helechos nuevos me deslicé sobre unas piedras... y a ella, a la hermosa, a la mujer, la así de la cintura... gritó, golpeó el suelo, des-

cendimos. Arriba quedó el asombro, abajo el gnomo soberbio y vencedor.

Un día yo martillaba un trozo de diamante inmenso que brillaba como un astro y que al golpe de mi maza se hacía pedazos. La mujer amada descansaba a un lado, rosa de carne entre maceteros de zafir, emperatriz del oro en un lecho de cristal de roca...

Pero en el fondo de mis dominios, mi reina, mi querida, mi bella, me engañaba... Ella amaba a un hombre y desde su prisión le enviaba sus suspiros. Estos pasaban los poros de la corteza terrestre y llegaban a él.. ¿cómo ambos así se sentían? Con ser quien soy, no lo sé.

Había acabado yo mi trabajo: Un gran montón de diamantes hechos en un día. Al fin de la faena, cansado, di un martillazo que rompió una roca y me dormí.

Desperté al rato al oír algo como un gemido.

De su lecho, de su mansión, había volado fugitiva, desesperada, la amada mía, ¡Ay! y queriendo huir por el agujero abierto por mi maza de granito, desnuda y bella, destrozó su cuerpo en los filos de los diamantes rotos. Heridos sus costados, chorreaba la sangre... Yo la tomé en mis brazos. . . mas la sangre corría inundando el recinto y la gran masa diamantina se teñía de grana. Me pareció que sentía, al darla un beso, un perfume salido de aquella boca encendida: el alma; el cuerpo quedó inerte.

Cuando el gran patriarca nuestro, el centenario, semidios de las entrañas terrestres,

pasó por ant encontró aquella muchedumbre de diamantes rojos...

¿Imaginación desatada del poeta? sí; pero canto en suma, de maravillosa riqueza expresiva, a las grandes fuerzas que nos envuelven, que nos condicionan en extraña mezcla de encantos y tragedias. Lo puro, lo infalsificable está vivificado con la fuerza de la pasión o el deseo aunque el tributo sea de siempre la renuncia a sueños y encantos.

Los gnomos tomaron el rubí falso, lo despedazaron y con desdén terrible arrojaron los fragmentos a un hoyo que abajo daba a antiquísima selva carbonizada.

Tenían razón, no se puede competir sin riesgo con gemas de tales antecedentes, belleza sobre belleza.

Pero el esfuerzo no ha sido inútil, las técnicas de síntesis han abierto nuevos campos al estudio de los sólidos. La posibilidad de controlar muchas propiedades valiosas a través de la estructura o de la adición de otros componentes, ofrece tan variadas e interesantes perspectivas que podemos asegurar estamos ya dentro de otra realidad no menos valiosa la que podríamos titular "El diamante, algo más que una piedra preciosa". ¡Quede este tema para otra posible ocasión!. Pensando en él, me surge una duda, no sé si también a Vds:

¿Hicieron bien los gnomos en maltratar y tirar el rubí artificial?

Manuscrito recibido en septiembre de 1992.