

C. J. M. ROOYMANS  
Natuurkundig Laboratorium  
N.V. Philips Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven

## Invloed van de druk op het mechanisme van de vaste stofreactie\*

[541.124-16].034.2

### I. Inleiding

Sinds enkele jaren is de belangstelling voor de chemie bij hoge tot zeer hoge drukken, variërende van enkele tientallen atmosfeer tot in de miljoenen atmosfeer toe, zeer sterk toegenomen. Voor een belangrijk deel is dit een gevolg van het slagen van de diamantsynthese nu circa 10 jaar geleden, ook de resultaten op het gebied van de halfgeleiderchemie, de supergeleiding en, in het technische vlak, de hydrostatische extrusie hebben deze interesse sterk gestimuleerd. Hetzelfde geldt voor de mogelijkheden, die het schokgolfontoerzoek biedt.

In het gebied van de statische hoge drukken wordt de technische vooruitgang in de laatste jaren geboekt, weergegeven door de vergelijking van het ter beschikking van het onderzoek staande P.T.-areaal, zoals dit in de figuren 1 en 2 is weergegeven. Het eerste schema geeft de grote vooruitgang weer omstreeks 1955 verwezenlijkt door de nieuwe hogedruk-apparatuur voor de diamantsynthese, zoals deze voornamelijk bij General Electric U.S.A.<sup>1</sup> en de Zweedse A.S.E.A.<sup>2</sup> toentertijd ontwikkeld was. Tot dan toe waren de omstandigheden niet toereikend geweest voor de diamantsynthese. Bridgman<sup>3</sup> en Basset<sup>4</sup> hadden echter reeds veel experimenten ondernomen, ten dele op deze synthese gericht, ten dele echter ook op zeer veel andere elementen en verbindingen.

Het tweede schema laat zien, hoe van 1955 af door het werk van Bundy<sup>5</sup> en Drickamer<sup>6</sup> het P.T.-areaal nog belangrijk kon worden uitgebreid; deze ontwikkeling is nog steeds niet afgesloten. Op het gebied van de dynamische hoge drukken zijn waarden bereikt, die lopen in de miljoenen atmosfeer, vergelijkbaar met de druk heersende in de kern van de aarde.

Over de reactiviteit onder de hoge druk condities is nog betrekkelijk weinig feitenmateriaal bekend. Dit is een gevolg van de hoge drukken zelf, waaronder de reacties verlopen, en waarbij het bijzonder moeilijk is het reactieverloop in situ te bestuderen. Ook moet men voor ogen houden, dat, het vak 'hoge druk chemie' nog maar zeer jong is. De diamantsynthese vond pas plaats na het eerste internationale symposium over de reactiviteit van de vaste stof, gehouden in Parijs in 1948. Een afgeronde beschouwing over dit onderwerp is op dit moment dan ook niet mogelijk. Gepoogd zal worden enkele van de voornaamste factoren te bespreken en waar mogelijk met voorbeelden te illustreren.

Voor een juist inzicht in de invloed van druk op de reactiviteit moet onderscheid worden gemaakt tussen:

- de thermodynamische factoren, zoals de verschuiving van de ligging van het evenwicht onder druk, echter ook de evenwichtsconcentraties aan vacatures.
- de kinetische factoren, diffusie, wrijvingskrachten e.d.

\* Voordracht, gehouden op het seminarium over 'De reactiviteit van de vaste stof' georganiseerd door de Nederlandse Keramische Chemische Vereniging en de Sectie voor Anorganische en Fysische Chemie op 20 en 21 mei 1965, Leiden.

Deze voordracht wordt tevens opgenomen in het aprilnummer van Klei en Keramiek.

### II. Thermodynamische factoren

Bridgman<sup>3</sup> heeft op grond van zijn ervaringen al opgemerkt, dat polymorfie een zeer algemene eigenschap van vele vaste stoffen is. Het zal daarom noodzakelijk zijn allereerst de thermodynamische stabiliteit van een bepaalde fase te kennen. Niet alleen geldt dit voor het geval waar nieuwe, typische hoge druk fasen ontstaan, zoals het coesiet, een hoge druk polymorf van SiO<sub>2</sub>, maar ook waar in een mengkristalreeks een verschuiving van samenstelling kan optreden. Deze fasedisproportionering is voor de reactiviteit van groot belang.

Voor deze gevallen geldt, dat de drijvende kracht, voor zover het de druk betreft, bepaald wordt door de grootte van de volumeverandering gedurende de reactie. De desbetreffende energiebedragen zijn vrij gering, een volumeverandering van 1 % bij een druk van 1000 atm komt

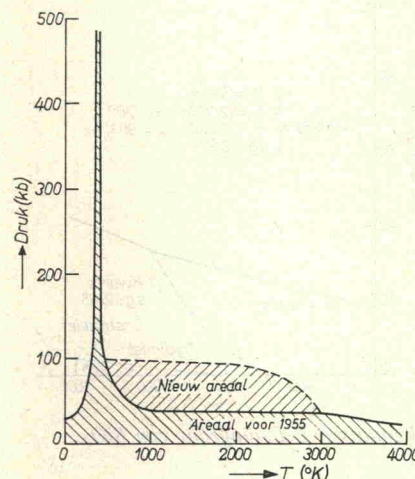


Fig. 1. Druk-temperatuur diagram omstreeks 1955. De druk is in deze en de andere figuren uitgedrukt in Kilobars. (1 kb. = 1019.7 kg/cm<sup>2</sup> = 986.9 atm).

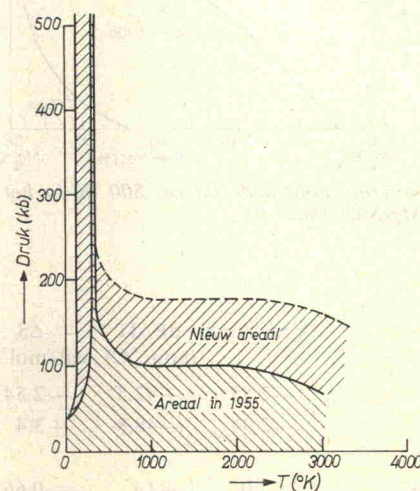


Fig. 2. Druk-temperatuur diagram omstreeks 1965.

ruwweg overeen met 0.25 cal/cm<sup>3</sup>. Er zijn dus relatief grote drukken nodig om kleine energie-effecten te realiseren. Dit is mede de oorzaak ervan, dat de hoge druk chemie pas zo laat tot enige ontwikkeling is gekomen. Hier staat tegenover dat de voor de faseovergang noodzakelijke energie dikwijls ook zeer gering is, zoals ook uit tabel I blijkt. Bij de berekening van de in deze tabel vermelde waarden, is er van uitgegaan, dat we te doen hebben met 'unaire' systemen, of dat we deze althans als unair mogen beschouwen.

Het verschil in roosterenergie van de twee fasen van de

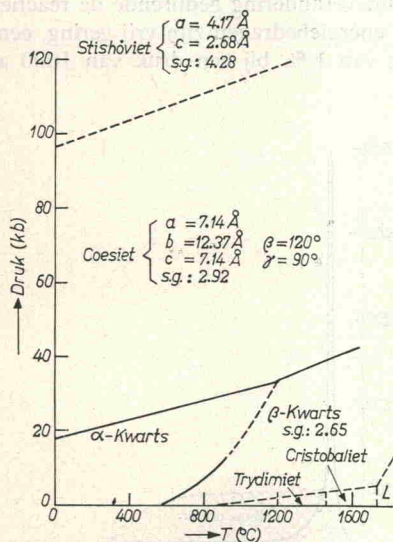


Fig. 3. Schematisch P.T.-diagram van SiO<sub>2</sub>.

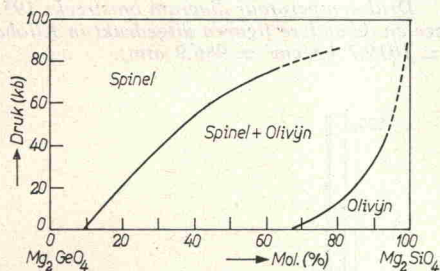


Fig. 4. Isotherme doorsnede bij ca. 800 °K in het systeem Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (naar 9).

desbetreffende stof bedraagt in feite nooit meer dan enkele procenten van deze energie zelf.

In figuur 3 is schematisch weergegeven het P.T.-diagram van SiO<sub>2</sub>, zoals dit uit de recente onderzoeken van Amerikaanse<sup>7</sup> en Russische laboratoria<sup>8</sup> valt af te leiden.

Zoals al gememoreerd, is de zaak niet altijd zo eenvoudig unair te beschouwen, een voorbeeld van een - als binair op te vatten systeem wordt gegeven door het systeem Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> - Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>9</sup> (figuur 4), waar de evenwichtsamenstellingen van spinel en olivijn in heterogeen evenwicht niet alleen temperatuur- maar ook druk afhankelijk zijn. De verbinding Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> is ook daarom interessant, daar de spinelmodificatie, die bij kamertemperatuur en 1 atm de thermodynamisch stabiele is, in feite bij het keramische bereidingsproces (ongeveer 1000 °C) niet ontstaat, maar dat een olivijnstructuur wordt gevormd<sup>10</sup>. De omzettingstemperatuur spinel-olivijn ligt bij 1 atmosfeer bij 800 °C, bij die temperatuur is de reactiviteit van de stof echter zo gering, dat in 'eindige tijden' de reactie van uit het bij 1000 °C gevormde olivijn naar de lage temperatuur modificatie niet meer plaatsvindt. Met behulp van hydrothermale methoden is het wel goed mogelijk het Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> met de spinelstructuur te maken<sup>9</sup>.

Bij CdTiO<sub>3</sub> is het met behulp van de hogedruk-hydrothermale chemie mogelijk gebleken te bewijzen dat de overgang van ilmeniet naar perovskiet wel degelijk reversibel is<sup>11</sup>, zie figuur 5. Ook hier is de te geringe activiteit bij circa 900 °C er de oorzaak van dat de reactie perovskiet naar ilmeniet niet eerder werd waargenomen. Op de mogelijkheden van de hydrothermale chemie voor het reactiviteitsonderzoek wil ik hier echter niet ingaan.

Een geheel ander voorbeeld van een binair systeem wordt gegeven door de legering Fe-Cr.

Zuiver ijzer gaat bij ca. 900 °C over van de b.c.c.-structuur (α) in de f.c.c.-structuur (γ), bij ca. 1400 °C wordt dan wederom α gevormd. Beide temperaturen zijn sterk afhankelijk van toevoegingen van andere elementen, als C, Si, maar ook van verwante elementen als Cr en Mn. In figuur 6 is nu de afhankelijkheid van de 'γ-lus' van de chroomconcentratie en de druk weergegeven<sup>12</sup>. De γ-lus wordt bij stijgende druk groter, de f.c.c.-structuur heeft een kleiner soortelijk volume dan de b.c.c.-structuur.

De door Kaufman en medewerkers opgezette thermodynamische berekeningen<sup>13</sup> kloppen redelijk met de gevonden experimentele waarden. Op dit systeem wordt nog nader teruggekomen.

| Verbinding         | ΔVcm <sup>3</sup> /mol | dP/dT (atm/°C) | ΔS cal/mol °C | ΔΔV in Kcal/mol bij 300°K/1 atm | TΔS  | ΔU    |
|--------------------|------------------------|----------------|---------------|---------------------------------|------|-------|
| ZnO                | -2.55                  | +42.5          | -2.54         | - 5.4                           | -0.8 | + 4.6 |
| CdTiO <sub>3</sub> | -2.94                  | -48.8          | +3.4          | - 2.8                           | +1.0 | + 3.8 |
| SiO <sub>2</sub>   |                        |                |               |                                 |      |       |
| (→ coesiet)        | -2.0                   | +14            | -0.66         | - 0.7                           | -0.2 | + 0.5 |
| (→ stishoviet)     | -8.6                   | + 2.0          | -4.05         | -19.1                           | -1.2 | +17.9 |

TABEL I