

Optische Hochdruckzelle mit variabler Schichtlänge für quantitative Absorptionsmessungen bis 2,5 kbar und 250 °C

M. Buback

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **32a**, 1295–1300 [1977]; eingegangen am 25. August 1977)

An Optical High Pressure Cell with a variable layer Thickness for Quantitative Absorption Measurements to 2.5 kbar and 250 °C

An optical high pressure cell for operation to 2.5 kbar and 250 °C has been developed enabling quantitative absorption intensities to be measured with high accuracy even on strongly absorbing fluids. Moreover, due to the capability of varying the layer thickness under high pressure and temperature substances within a wide concentration range or bands with large differences in molar absorptivity can be determined during one experimental run. The procedure is illustrated by infrared and near infrared spectra measured on pure ethylene.

I. Einleitung

Es ist vielfach von beträchtlichem Interesse, Absorptionsspektren bei hohem Druck zu messen. Aus den deutlichen Veränderungen, die das Schwingungsspektrum polarer und wasserstoffbrücken gebundener Substanzen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigt, lassen sich wichtige Informationen über Art und Stärke intermolekularer Wechselwirkungen ableiten^{1,2}. Andererseits ist bei schwach polaren und unpolaren Substanzen die im Lambert-Beerschen Gesetz formulierte Proportionalität von Absorption und Konzentration oft über einen weiten Zustandsbereich erfüllt, so daß man auf optischem Wege eindeutig Konzentrationen bestimmen und damit Gleichgewichte und Reaktionen bei hohen Drücken und Temperaturen messen kann³. Es gibt eine Vielzahl weiterer wichtiger Anwendungen⁴. Eine gute Übersicht vermittelt auch der Artikel von Ferraro und Basile⁵, in dem das Schwergewicht auf Anordnungen für Drücke oberhalb etwa 10 kbar liegt.

Im Bereich weniger kbar lassen sich besonders bei Gasen und kompressiblen Flüssigkeiten erhebliche Wirkungen erzielen⁶. Die Experimente erfolgen jeweils unter hydrostatischen Bedingungen. Optische Zellen wurden von Hare und Welsh⁷ und besonders von Franck und Mitarbeitern entwickelt und erprobt^{8,9}. Sie haben sich bei Messungen bis 5 kbar und 500 °C gut bewährt. Dennoch erschien es wünschenswert, in zwei Punkten eine weitere Verbesserung zu erreichen:

1. Bei Messungen mit Schichtlängen von nur einigen Mikrometern (z.B. bei Untersuchungen im

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Buback, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1.

Grundton von C-H, N-H, O-H und Cl-H Streck schwingungen) führen mechanische und thermische Ausdehnung sowie die Durchbiegung von nur einseitig belasteten Hochdruckfenstern zu Veränderungen der Schichtlänge. Daraus resultieren Unsicherheiten in der Festlegung quantitativer Absorptionsintensitäten.

2. Oft möchte man während eines Hochdruck experiments eine Substanz in einem weiten Dichtebereich messen oder mehrere Banden mit sehr unterschiedlicher Molarabsorptivität registrieren, ohne die Meßzelle öffnen und eine neue Schicht einstellen zu müssen.

Diesen erweiterten Anforderungen genügt die im folgenden beschriebene optische Zelle mit unter hohen Drücken und Temperaturen veränderlicher Schichtlänge. Sie wurde bislang für Maximalbedingungen von 2,5 kbar und 250 °C vorgesehen.

II. Experimentelles

Die außenbeheizte zylindrische Zelle (Abb. 1) aus hochwarmfestem Edelstahl besitzt zwei Kapillarbohrungen zur Einfüllung von Meßsubstanz und zur Einführung eines Mantelthermoelements (MT). Über einer dieser Kapillaren wird auch die Verbindung zum Druckzweig (DZ) mit Spindelpresse und Manometern hergestellt. Die Zelle wird in der Zylinderachse durchstrahlt. Eines der Hochdruckfenster (F) ist nach dem Poulter-Prinzip¹⁰ gegen einen durchbohrten Stahlstempel ST1 gedichtet, der mit einer Schraube S1 in den Konus des Zellkörpers gedrückt wird. Ebenfalls nach dem Poulter-Prinzip ist ein zweites Hochdruckfenster an der polierten Stirnfläche eines 85 mm langen durchbohrten Edelstahlstempels ST2 angebracht. Dieser wird an einer Packung PA gedichtet, die über einen Gleitring R



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

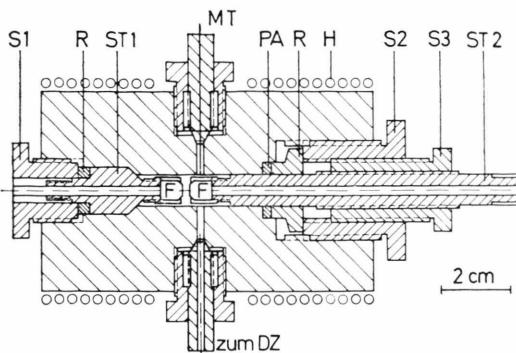


Abb. 1. Optische Hochdruckzelle. S1, S2, S3 Schraube, R Gleitring, ST1, ST2 Stempel, MT Mantelthermoelement, PA Packung, H Heizung, F Hochdruckfenster und DZ Druckzweig.

mit einer Schraube S2 angezogen wird. Der Stempel ST2 hat ein Außengewinde mit 1,25 mm Steigung, über das er von einer Schraube S3 gehalten wird. Diese sitzt in der Schraube S2, wobei die Steigung des Gewindes zwischen S2 und S3 1,50 mm beträgt.

Bei Absorptionsexperimenten im Wellenzahlbereich von $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ bis 2000 cm^{-1} werden Saphireinkristalle, bei noch kleineren Wellenzahlen Diamanten vom Typ IIa als Fenstermaterial eingesetzt. Die Abmessungen in Abb. 1 beziehen sich auf Saphir. Die Diamantfenster haben gleichen Durchmesser, sind jedoch nur 2 mm hoch.

Das Prinzip quantitativer Absorptionsmessungen mit der in Abb. 1 gezeigten Zelle beruht darauf, daß der Stempel ST2 durch Drehen der Schraube S3 in der Zylinderachse bewegt werden kann. Dabei sind die Schraube S2 und der Stempel ST2 durch in Abb. 2 nicht gezeigte Halterungen gegen Drehung gesichert. Eine volle Umdrehung von S3 bewirkt eine Verschiebung von ST2 um $\Delta l = 250 \mu\text{m}$, die Differenz in den Steigungen beider Gewinde an Schraube S3.

Die Absorptionsmessung läuft folgendermaßen ab: Die Hochdruckzelle wird mit einer optischen Schichtlänge von ungefähr einem Millimeter zusammengesetzt. Nach Erreichen der gewünschten Druck- und Temperatur-Meßbedingungen wird die Schicht verkleinert, bis die Absorbanz A im gesamten interessierenden Wellenzahlbereich kleiner als 1 ist, und bei dieser Stellung des Stempels ST2 das Spektrum I (Abb. 2) registriert. Die Absorbanz A ist definiert als

$$A = \log_{10}(I_0/I),$$

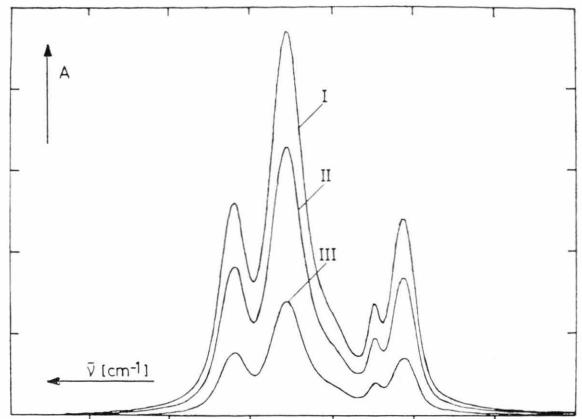


Abb. 2. Erläuterung des Meßprinzips (vgl. Text). Das Absorbanzspektrum III ergibt sich aus der Differenz von I und II.

wobei I_0 und I die Intensitäten von Referenz- und Probenstrahl sind.

Die bei Spektrum I vorliegende Schichtlänge ist nur ungefähr bekannt. Nun wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine definierte Drehung von S3, sie entspricht einer definierten Schichtlängenänderung Δl , vorgenommen und das Absorbanzspektrum II (Abb. 2) aufgenommen. Die Differenz in der Absorbanz von I und II — Spektrum III in Abb. 2 — ist gleich der Absorbanz der untersuchten Substanz bei den gewählten Bedingungen von Druck und Temperatur und bei der Schichtlänge $l = \Delta l$. Aus diesen Größen berechnet sich die Molarabsorptivität ε nach folgender Formel:

$$\varepsilon = \frac{M}{\varrho \cdot l} \cdot A \quad (\text{cm}^2/\text{mol}),$$

wobei M die Molmasse, A die Absorbanz, ϱ die Dichte bei Meßbedingungen und $l = \Delta l$ die optische Schichtlänge sind.

Verwendet man, wie in der vorliegenden Arbeit, nur einen Strahlengang zur Messung, so ist die Kenntnis eines unabhängigen Referenzspektrums, z. B. des der evakuierten Meßzelle, zur Bestimmung von ε nicht erforderlich. Die bei den beiden, um Δl verschiedenen, Schichtlängen gemessenen Intensitätsspektren können unmittelbar als Proben- und Referenzspektrum in die obige Formel zur Berechnung der Absorbanz eingesetzt werden. Es ist allerdings vorteilhaft, auch das Spektrum der leeren Zelle zu messen, um bei Schichtlängenvariation jeweils die absolute optische Schichtlänge roh bestimmen zu können.

Nach dem beschriebenen Differenzverfahren entfallen Korrekturterme für elastische und thermische Ausdehnung des Hochdruckmeßgefäßes sowie für die Durchbiegung von nur einseitig belasteten Hochdruckfenstern.

Bei Messungen im Bereich vom Nahen Infrarot bis zum Fernen Infrarot nach dem angegebenen Verfahren ist das Arbeiten mit einem Fourier-Transform (FT) Spektrometer von großem Vorteil. Durch den Multiplex- und Durchsatzvorteil lassen sich auch bei Verwendung von Diamantfenstern mit in der Regel geringen Abmessungen Spektren von befriedigender Qualität registrieren. In einigen Fourier-Geräten sind weiterhin die Prozeduren: Berechnung von Absorbanzspektren (Logarithmieren), Speichern der Spektren, Subtraktion der Spektren sowie nachfolgende Multiplikation, Routineoperationen. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden an einem FTS-14 Spektrometer der Firma Digilab Inc. durchgeführt. Die Spektren in den Abbildungen 2, 3, 5, 6 und 7 sind Photographien von Originalmeßkurven, wie sie am Digitalplotter des FTS-14 ausgegeben werden. Jedes der in die Berechnungen eingehenden Intensitätsspektren wurde aus einer Mittelung über 500 unmittelbar nacheinander gemessene Interferogramme erhalten.

III. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2 wurde erläutert, wie man aus den Intensitätsspektren einer Substanz für zwei Schichtlängen, wobei nur die Differenz Δl genau bekannt ist, die Molarabsorptivität erhält. Bei wiederholter definierter Schichtlängenvariation ergeben sich mehrere, teils voneinander unabhängige Bestimmungen des Molarabsorptivitätsspektrums. Im allgemeinen ist es nicht sinnvoll, zu viele und damit notwendigerweise kleine Längenänderungen vorzunehmen, da die Genauigkeit der Ergebnisse wegen der Differenzbildung zwischen Spektren vergleichbarer Intensität abnimmt. Das Verfahren wird dennoch in Abb. 3 illustriert, um die Präzision zu zeigen, mit der die Schichtlängenvariation durchgeführt werden kann.

Abbildung 3 zeigt die Absorbanz einer Lösung von n-Heptan in CCl_4 im Grundton der C-H Streckschwingungen zwischen 3100 cm^{-1} und 2750 cm^{-1} bei Normalbedingungen. CCl_4 hat in diesem Wellenzahlbereich keine Eigenabsorption*. Die Dichte des

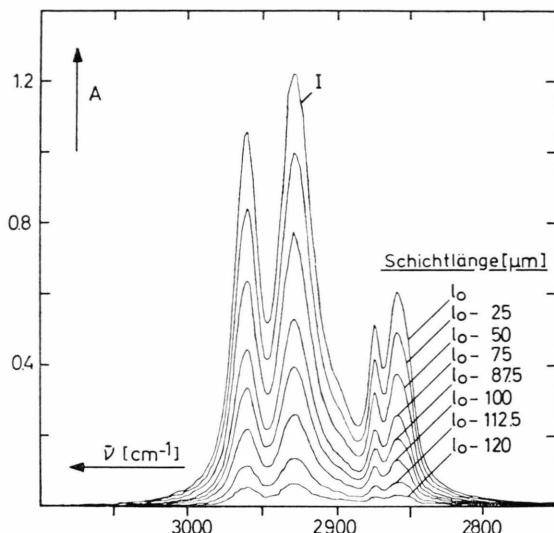


Abb. 3. Absorbanzspektren von n-Heptan (gelöst in CCl_4) im Grundton der C-H Streckschwingungen bei Normalbedingungen für unterschiedliche optische Schichtlängen. Ausgehend von Spektrum I wurde die Schicht l_0 um 25, 50, 75, 87,5, 100, 112,5 und 120 μm verringert.

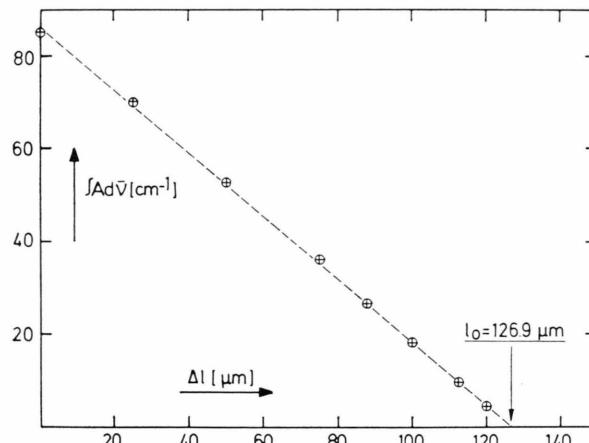


Abb. 4. Integrierte Absorbanz $\int A d\nu$ für die in Abb. 3 angegebenen n-Heptan Spektren als Funktion der Schichtlängenverringerung Δl .

n-Heptans in der Lösung wurde zu $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ eingewogen. Die Spektren unterscheiden sich nur durch die jeweils eingestellte Schichtlänge. Die zum Spektrum größter Absorbanz (I) gehörige Schichtlänge l_0 ist zu Beginn des Versuchs nur ungefähr bekannt. Die weiteren Spektren in Abb. 3 wurden nach definierter Schichtlängenänderung um 25, 50, 75, 87,5, 100, 112,5 und 120 μm (jeweils bezogen auf I) erhalten.

* Zur Berechnung der Absorbanz wurde als Referenz ein Spektrum der evakuierten Zelle verwendet.

In Abb. 4 sind die durch Ausmessen der Flächen unter den Absorbanzkurven in Abb. 3 bestimmten integrierten Absorbanzen $\int A d\bar{v}$ gegen die Längenänderung Δl aufgetragen. Die Werte liegen gut auf einer Geraden, die die Abszisse bei $\Delta l = 126,9 \mu\text{m}$ schneidet. Diesem Zustand verschwindender Absorption wird die absolute Schichtlänge $l = 0$ zugeordnet. Die zum Spektrum I gehörende optische Schichtlänge ist somit $l_0 = 126,9 \mu\text{m}$. Man kann nun aus Spektrum I die integrierte Molarabsorptivität B des n-Heptans im untersuchten Wellenzahlbereich berechnen:

$$B = \int \varepsilon d\bar{v} = \frac{M}{\varrho \cdot l} \int A d\bar{v}.$$

(Die Integrationsgrenzen liegen bei 2750 und 3100 cm^{-1} .)

$\int A d\bar{v}$ wurde zu $85,07 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt (Abb. 3 und 4). Man erhält: $B = 2,80 \cdot 10^7 \text{ cm/mol}$. Der experimentelle Wert sollte auf besser als $\pm 1,5\%$ genau sein. Der Fehler ist im wesentlichen durch Unsicherheiten beim Einwiegen der leicht flüchtigen Substanz, bei der Einstellung der Schichtlängenänderung und bei der Integration (durch Festlegung der Basislinie) bedingt. Das Ergebnis für B ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $B = 2,774 \cdot 10^7 \text{ cm/mol}$, den Bohn¹¹ bei sorgfältigen Experimenten in Quarzküvetten ebenfalls am FT-Gerät fand. Die Übereinstimmung ist besonders erfreulich, da bei den vorliegenden Messungen in der in Abb. 1 gezeigten Zelle eine um einen Faktor von etwa 60 geringere Lichtintensität durch die Probe tritt als bei den Experimenten in der Quarzküvette¹¹. Abbildung 4 zeigt, daß man die Schichtlängenvariation zuverlässig bis zu einer kleinsten absoluten Schicht $6,9 \mu\text{m}$ durchführen kann. Vermutlich kann man die Schicht darüber hinaus noch bis zu Werten von etwa einem Mikrometer verringern. Für Experimente bei Normalbedingungen (Abb. 1) könnte man wesentlich größere Fenster einsetzen, so daß ein noch günstigeres Signal-Rausch Verhältnis erzielt oder mit geringerer Scanzahl gearbeitet werden kann.

In Abb. 5 sind an reinem Äthylen bei $25,5^\circ\text{C}$ und Drücken von 400 , 1200 und 2000 bar gemessene Molarabsorptivitätsspektren gezeigt. Die Dichten betragen $0,456 \text{ g/cm}^3$ (400 bar), $0,543 \text{ g/cm}^3$ (1200 bar) und $0,588 \text{ g/cm}^3$ (2000 bar). Die Schichtlängendifferenzen für die beiden Intensitätsspektren, aus denen die Kurven in Abb. 5 erhalten wurden, be-

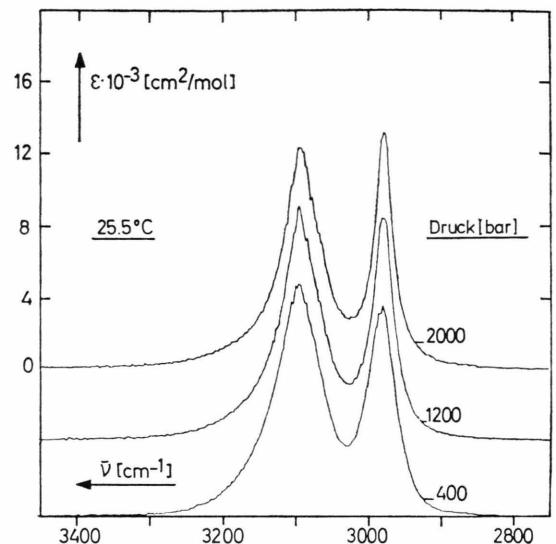


Abb. 5. Molarabsorptivität ε von reinem Äthylen im Bereich des Grundtons der C-H Strettschwingungen ν_9 und ν_{11} für 400 , 1200 und 2000 bar bei $25,5^\circ\text{C}$. Die entsprechenden Dichten sind: $0,456$, $0,543$ und $0,588 \text{ g/cm}^3$.

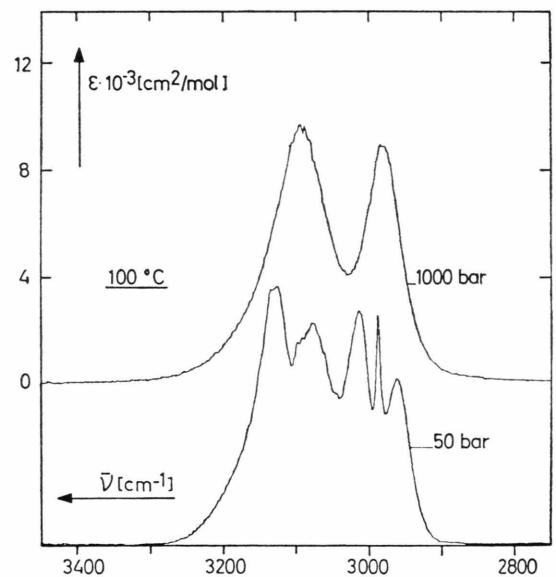


Abb. 6. Molarabsorptivität ε von reinem Äthylen im Bereich des Grundtons der C-H Strettschwingungen ν_9 und ν_{11} für 50 und 1000 bar bei 100°C . Die Spektren bei sehr unterschiedlicher Dichte $0,053 \text{ g/cm}^3$ (50 bar) und $0,47 \text{ g/cm}^3$ (1000 bar) wurden während einer Meßreihe registriert.

tragen 25 oder $37,5 \mu\text{m}$. Die absolute Schichtlänge lag stets unter $60 \mu\text{m}$. Auch bei 2000 bar ließ sich die Schicht durch Drehen der Schraube S3 (Abb. 1) gut verändern.

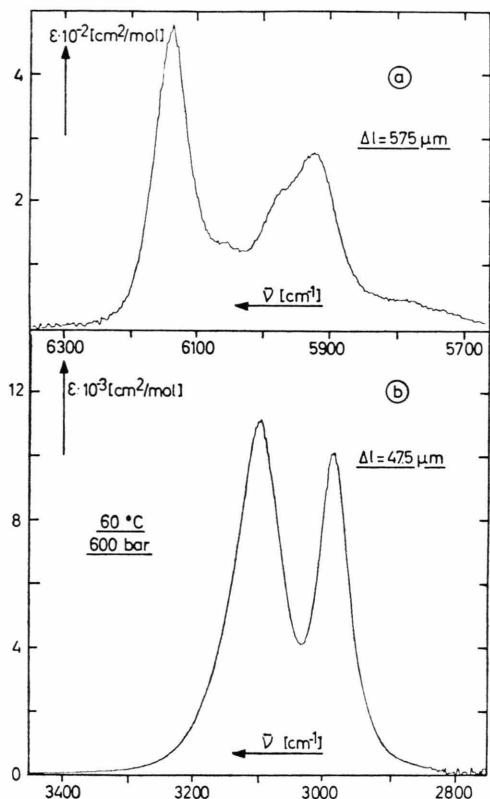


Abb. 7. Molarabsorptivität ϵ von reinem Äthylen im Wellenzahlbereich 6300–5700 cm⁻¹ (7a) und 3400–2800 cm⁻¹ (7b). Die Spektren wurden während einer Meßreihe registriert, wobei das Nahinfrarotspektrum aus zwei Intensitätsspektren mit Schichtlängendifferenz $\Delta l = 575 \mu\text{m}$ erhalten wurde. Der entsprechende Wert für das Spektrum im mittleren Infrarot ist $\Delta l = 47,5 \mu\text{m}$.

Die Spektren in Abb. 5 sind gegeneinander versetzt, um Überschneidungen zu vermeiden. Die Absorptionsbanden werden mit steigendem Druck deutlich schmäler. Die integrierte Molarabsorptivität nimmt mit dem Druck leicht ab. Die Effekte werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert¹².

Durch die Möglichkeit der Schichtlängenvariation bei hohen Drücken und Temperaturen gelingen Messungen gleichbleibender optischer Qualität an Bändern sehr unterschiedlicher Intensität während einer Meßreihe. Diese Situation tritt auf, wenn man die Dichte einer Substanz oberhalb ihres kritischen Punktes in einem weiten Bereich variiert oder wenn sich die Konzentration einer Spezies während eines kinetischen Hochdruck-Hochtemperatur Experiments stark ändert. Ein Beispiel zeigen die Molarabsorptivitätskurven von reinem Äthylen bei 50

und 1000 bar für 100 °C in Abbildung 6. Die zugehörigen Dichten unterscheiden sich um nahezu eine Größenordnung: 0,053 g/cm³ bei 50 bar und 0,47 g/cm³ bei 1000 bar. Das 1000 bar Spektrum wurde aus zwei Intensitätsspektren mit der Schichtlängendifferenz 50 μm erhalten. Der entsprechende Wert für das 50 bar Spektrum ist $\Delta l = 418,75 \mu\text{m}$. Das Signal-Rausch Verhältnis beider Spektren ist nahezu gleich, da die pro Volumeneinheit geringere Zahl absorbierender Teilchen durch eine entsprechend größere Schichtlängendifferenz kompensiert wird.

Eine weitere günstige Anwendung der in Abb. 1 gezeigten Zelle ergibt sich, wenn während eines Experiments Schwingungen unterschiedlicher Molarabsorptivität gemessen werden sollen. Dieser Fall ist in Abb. 7 illustriert, in der die Molarabsorptivität von reinem Äthylen bei 60 °C und 600 bar im Bereich des Grund- und ersten Obertons* der C-H Strettschwingungen angegeben ist. Obwohl sich die Molarabsorptivitäten in den beiden Bereichen um etwa einen Faktor 25 unterscheiden, konnten beide Spektren während einer Meßreihe registriert werden. Als Schichtlängendifferenzen wurden eingestellt: $\Delta l = 575 \mu\text{m}$ (Abb. 7a) und $\Delta l = 47,5 \mu\text{m}$ (Abbildung 7b).

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Nach dem angegebenen Meßverfahren können quantitative Bestimmungen der Absorptionsintensität bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden sowie Bänder sehr unterschiedlicher (zwei Größenordnungen) Intensität während eines Experiments vermessen werden. Bei Experimenten im Wellenzahlbereich oberhalb 2000 cm⁻¹ können Saphirfenster mit größerer freier Fensteröffnung verwendet werden. Das Meßprinzip lässt sich vermutlich auch bei Drücken oberhalb 2000 bar einsetzen. Die Maximaltemperatur ist durch das Material der Packung, an der der bewegliche Stempel gedichtet ist, gegeben. Sie liegt bei graphitiertem Teflon, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, etwa bei 250 °C. Die Genauigkeit der Bestimmung von Δl lässt sich durch Wahl von Gewinden mit geringerem Steigungsunterschied an Schraube S3 (Abb. 1) weiter verbessern. Es erscheint möglich, nach dem angegebenen Prinzip Absorptionsintensitäten mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 2\%$ zu messen.

* Genauer handelt es sich um die Absorption von Kombinationstönen. Alle ersten Obertöne sind im Äthylen infrarotaktiv¹³.

- ¹ E. U. Franck u. K. Roth, Disc. Faraday Soc. **43**, 108 [1967].
- ² M. Buback u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 33 [1971].
- ³ F. W. Nees u. M. Buback, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **80**, 1017 [1976].
- ⁴ A. J. Melveger, J. W. Brasch u. E. R. Lippincott, High Pressure Vibrational Spectroscopy, in: J. R. Durig (editor) Vibrational Spectra and Structure, Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1972.
- ⁵ J. R. Ferraro u. J. Basile, Appl. Spectrosc. **28**, 505 [1974].
- ⁶ E. U. Franck, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **73**, 135 [1969].
- ⁷ W. J. F. Hare u. H. L. Welsh, Canad. J. Phys. **36**, 88 [1958].
- ⁸ M. Buback u. E. U. Franck, J. Chim. physique **72**, 601 [1975].
- ⁹ St. v. Tapavicza, M. Buback u. E. U. Franck, High Temperatures-High Pressures **7**, 535 [1975].
- ¹⁰ T. C. Poulter, Phys. Rev. **35**, 297 [1930].
- ¹¹ M. A. Bohn, Diplomarbeit Karlsruhe 1976.
- ¹² M. A. Bohn, M. Buback u. I. Heym, zur Veröffentlichung 1977.
- ¹³ M. Buback u. F. W. Nees, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **80**, 650 [1976].