

Infrarotsorption von reinem Dichlormethan bis zu hohen Drücken und Temperaturen

M. Buback, E. U. Franck und H. Lendle

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe

Z. Naturforsch. **34a**, 1489–1495 (1979); eingegangen 15. November 1979

Infrared Absorption of Pure Dichloromethane Measured up to High Pressures and Temperatures

The infrared absorption of the ν_1 and ν_6 stretching fundamentals and of the ν_2 CH₂-bending mode in pure dichloromethane has been measured up to pressures and temperatures of 2 kbar and 200°C, respectively. The optical high pressure cells were equipped with CaF₂ single crystal windows. The applicability of this window material at high pressures and temperatures was investigated.

With increasing density the wavenumbers of maximum absorption of ν_1 and ν_2 shift to lower and of ν_6 to higher values. The integrated molar absorptivity of ν_2 and ν_6 increases with increasing density while it remains nearly constant for the ν_1 vibration.

The results obtained for the C–H modes clearly differ from those measured for O–H or N–H vibrations in polar materials. They are attributed to the action of repulsive forces in dense CH₂Cl₂.

I. Einleitung

Durch Experimente bis zu hohen Drücken und Temperaturen können die Eigenschaften der Materie bei kontinuierlicher Dichtevariation bestimmt werden. Dabei bewähren sich infrarotspektroskopische Messungen, aus denen sich Aussagen über intermolekulare Wechselwirkungen ergeben. Bislang wurden vorwiegend die O–H, N–H und Cl–H Strettschwingungen in einfachen polaren Substanzen, wie Wasser [1], Ammoniak [2], und Chlorwasserstoff [3] untersucht. Es erschien nun interessant, Messungen auch an Molekülen mit C–H Bindungen durchzuführen. Dabei sollte neben der IR-Absorption der C–H Strettschwingungen auch die von CH₂-Biegeschwingungen vermessen werden. Bei diesem Vorhaben stößt man auf ein wesentliches Problem der IR-Spektroskopie bei hohen Drücken und Temperaturen. Die CH₂-Biegeschwingung bei etwa 1423 cm^{−1} liegt in einem Spektralbereich, in dem die in den vorangegangenen Experimenten bei Wellenzahlen oberhalb 2000 cm^{−1} als Fenstermaterial eingesetzten Saphireinkristalle eine intensive Eigenabsorption aufweisen, die eine Verwendung als Fenstermaterial ausschließt. Da viele charakteristische Schwingungsbanden im Spektralbereich von 1000 cm^{−1} bis 2000 cm^{−1} auftreten, ist es auch von allgemeinem Interesse, zunächst ein

bei erhöhter Temperatur einsetzbares drucktragendes Fenstermaterial für diesen Spektralbereich ausführlicher zu erproben. Eine neuere Zusammenstellung von optischen Hochdruck-Fenstermaterialien findet sich bei Ferraro [4].

CaF₂, ZnS, ZnSe, LaF₃ und SrF₂ scheinen von ihren physikalischen Eigenschaften her geeignet zu sein. Bei Silizium (Si) und Germanium (Ge) wirkt sich der hohe Brechungsindex störend auf Intensitätsmessungen aus. Außerdem begrenzt die Verringerung der IR-Durchlässigkeit von Si und Ge mit steigender Temperatur ihren Einsatzbereich erheblich. Diamant II besitzt bei Wellenzahlen kleiner als 1800 cm^{−1} eine gute Durchlässigkeit. Jedoch sind Diamantfenster in der Regel relativ klein, so daß die Spektren ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen und keine auf wenige Prozent genauen Intensitätsmessungen zulassen. Natriumchlorid und Kaliumbromid scheiden wegen geringer mechanischer Stabilität aus [5–7]. Wegen ihrer leichten Verfügbarkeit wurden in der vorliegenden Arbeit CaF₂-Einkristalle auf ihre Eignung als Fenstermaterial bei gleichzeitig hohen Drücken und Temperaturen geprüft. Zuvor hatten andere Autoren CaF₂-Fenster bis 11 kbar bei Raumtemperatur und bis 374 °C bei niedrigen Drücken verwendet [8, 9].

In einer mit CaF₂-Fenstern ausgerüsteten Hochdruckzelle sollte die Dichte- und Temperaturabhängigkeit der IR-Absorption von C–H Streck-

Reprint requests to Priv.-Doz. Dr. M. Buback, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe.

0340-4811 / 79 / 1200-1489 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

und CH_2 -Biegeschwingungen einer reinen polaren Substanz gemessen werden. Als Meßsubstanz wurde Dichlormethan (CH_2Cl_2) gewählt, das bis zu erhöhten Temperaturen relativ beständig ist und bei Normalbedingungen flüssig vorliegt. Die Wellenzahlen der beiden Streckschwingungen sind im flüssigen Zustand: $\tilde{\nu}_1 = 2986 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_6 = 3048 \text{ cm}^{-1}$. Die Biegeschwingung liegt bei $\tilde{\nu}_2 = 1423 \text{ cm}^{-1}$. Die restlichen der insgesamt neun Normalschwingungen liegen bei tieferen Wellenzahlen [10].

Es sollte bestimmt werden, in wieweit sich die Infrarotintensität und die Lage des Bandenmaximums von ν_1 , ν_2 und ν_6 , also beim Strecken und Biegen wenig polarer C–H Bindungen, in einem stark polaren Molekül ($\mu = 1,57$ Debye) mit Dichte und Temperatur ändern. Eine Untersuchung von CH_2Cl_2 erscheint weiterhin lohnend, da sich widersprüchliche Zuordnungen für die C–H Streckenschwingung ν_6 und die Biegeschwingung ν_2 in der Literatur finden. Die Unsicherheiten resultieren daraus, daß beide Schwingungen, obwohl sie IR-aktiv sind, im Gaspektrum nicht beobachtet werden, während sie in flüssiger Phase auftreten. Durch spektroskopische Messungen in einem größeren Zustandsbereich sollte sich eine unterschiedliche Dichteabhängigkeit der Absorptionsintensität einzelner Schwingungen zuverlässig erkennen lassen.

II. Experimentelles

Es wurde eine optische Hochdruck-Durchstrahlzelle verwendet, die sich mit Fenstern aus Saphir bereits in früheren Experimenten bewährt hat. Sie ist an anderer Stelle beschrieben [11]. Zur Druckerzeugung diente eine Spindelpresse. Die gesamte Druckanlage mit Manometern, Ventilen, Kapillaren und Spindelpresse war mit der Meßsubstanz gefüllt.

Erprobung von CaF_2 -Einkristallen als Hochdruck-Fenstermaterial

Es wurden zylindrische CaF_2 -Fenster (Firma K. Korth, Kiel) mit 8 mm Durchmesser und 6 mm Höhe verwendet. Die Dichtung erfolgt nach dem Poulterprinzip [12]. Der Durchmesser der ununterstützten Fläche wurde zu 4 mm gewählt. Die CaF_2 -Fenster wurden vor dem Einbau in die Hochdruckzelle 24 Stunden lang bei 800°C im Hochvakuum getempert. Druckänderungen wurden mit etwa 100 bar pro Minute vorgenommen. Dieser Wert sollte besonders beim Entspannen nicht über-

schritten werden. Bei Experimenten mit 32 CaF_2 -Fenstern wurden folgende Beobachtungen gemacht: Zwischen 25°C und 100°C können die Fenster bei Drücken bis 1000 bar für mehrere Meßreihen verwendet werden. Bei 200°C und Drücken bis 2000 bar tritt ein deutliches Fließen der CaF_2 -Kristalle auf, das die mehrfache Verwendung eines Fensters ausschließt. Einige der CaF_2 -Fenster zeigten allerdings Abweichungen von diesen Erfahrungen.

Beim Versuch, die Maximalbedingungen von Druck und Temperatur (2 kbar, 200°C) wiederholt zu erreichen, sowie bei zu raschem Entlasten, brachen die Fenster. Es zeigten sich drei charakteristische Bruchformen: Muschelbruch, Bruch über mehrere Spaltflächen, Bruch über eine Spaltfläche. Der Muschelbruch trat bei Druckbelastung auf und wurde besonders häufig bei lastwechselbeanspruchten und bei Fenstern mit orientierter Spaltebene (111-Ebene senkrecht zur Zylinderachse) beobachtet. Der Bruch über mehrere Spaltflächen tritt meist bei zu raschem Entspannen im unteren Druckbereich oder beim Abkühlen des entspannten Fensters auf. Nur der Bruch über eine Spaltfläche führt zum Zersplittern der Fenster. Er wurde beobachtet, wenn Fenster mehrere Stunden lang Lastwechseln ausgesetzt sind. Oberhalb 100°C ist die Gefahr eines solchen Bruchs wegen der plastischen Verformung der Fenster geringer. Einige Drucktests wurden mit orientierten Einkristall-Fenstern durchgeführt, bei denen die (111)-Richtung in der Zylinderachse liegt. Dabei ließ sich keine erhöhte Druck- und Temperaturbelastbarkeit feststellen.

Durchführung der spektroskopischen Messungen

Als Meßsubstanz wurde reines Dichlormethan CH_2Cl_2 (Uvasol, Merck) verwendet. Bei 70°C beobachtet man nach etwa 100 Minuten, oberhalb 100°C bereits nach etwa 20 Minuten eine beginnende Zersetzung der Meßsubstanz. Es bilden sich vermutlich HCl sowie höher chlorierte Alkane oder Alkene, die im IR-Spektrum starke Absorptionsbanden zwischen 1600 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} besitzen.

Die Schwierigkeiten aufgrund der Zersetzungreaktion ließen sich durch Messung an einem Fouriertransform-Spektrometer (Digilab FTS 14) umgehen, das auch bei hohen Lichtverlusten in der mit CaF_2 -Fenstern ausgestatteten Zelle gut auswertbare Spektren liefert. Die Berechnung der

Molarabsorptivität ε erfolgt unmittelbar am Fourier-gerät. ε ist definiert zu:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{A(\tilde{\nu}) M}{l \varrho} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{I})$$

wobei $A = \log I_0/I$ die Absorbanz, M das Molekulargewicht von CH_2Cl_2 , l die optische Schichtlänge und ϱ die Dichte bei Meßbedingungen sind. Die Schichtlängen lagen zwischen $70 \mu\text{m}$ und $110 \mu\text{m}$. Dichtedaten für CH_2Cl_2 bei hohem Druck sind nur für Raumtemperatur bekannt. Diese von Bridgman gemessenen Werte [13] wurden an die Tait-Gleichung angepaßt und dabei die beiden Konstanten A und B für Zimmertemperatur bestimmt. Die Tait-Gleichung lautet:

$$V(P) = V_0 - V_0 A(T) \cdot \ln \frac{B(T) + P}{B(T) + P_0}$$

für $T = \text{constant}$,

mit $V(P)$ Volumen (in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) beim Druck P , P Druck in bar, V_0 , P_0 Referenzgrößen, $A(T)$, $B(T)$ temperaturabhängige Tait-Parameter. Zur Berechnung von Dichten bei höheren Temperaturen werden Kenntnisse über die Temperaturabhängigkeit von A und B benötigt. Diese Daten sind für CH_2Cl_2 bislang nicht verfügbar. Sie liegen jedoch für CHClF_2 vor [14]. Es wurde folgendes Vorgehen gewählt: Die aus Bridgmans Daten erhaltenen A , B -Parameter für Zimmertemperatur wurden mit der für CHClF_2 bestimmten Temperaturabhängigkeit von A und B verknüpft und so angehöerte Tait-Parameter $A(T)$, $B(T)$ für CH_2Cl_2 erhalten.

Fehlerdiskussion

Die Temperaturnessung erfolgte mit einem Chromel-Alumel-Mantelthermoelement in der Meßflüssigkeit auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Der Druck wurde mit geeichten Manometern auf ± 2 bar bestimmt. Die Tait-Parameter von CH_2Cl_2 für Zimmertemperatur wurden, wie bereits beschrieben, aus den Daten von Bridgman berechnet, der selbst keine Fehlerangabe macht. Die Unsicherheit wird auf $\pm 2\%$ geschätzt. Der aus der Übertragung der nur für CHClF_2 bekannten Temperaturabhängigkeit der Tait-Parameter auf CH_2Cl_2 resultierende Fehler wird zu $\pm 1,5\%$ angenommen, so daß die verwendeten Dichtewerte auf wenigstens $\pm 4\%$ genau sein sollten. Die optische Schichtlänge l weist eine starke

Druck- und Temperaturabhängigkeit auf. Sie kann nur auf $\pm 6\%$ genau angegeben werden.

Die Bestimmung der integralen Molarabsorptivität $B = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ wird durch Unsicherheiten in der Wahl der Basislinie zusätzlich begrenzt. Der Integrationsfehler wird auf $\pm 2\%$ geschätzt. Die Genauigkeit der Wellenzahlangabe beträgt $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

III. Meßergebnisse

In Abb. 1 ist die Molarabsorptivität ε von reinem Dichlormethan im Bereich der C-H Stretschwingungen für die drei Drücke: 100 bar, 1000 bar und 2000 bar bei 100°C angegeben. Die Absorptionsintensität der symmetrischen C-H Stretschwingung ν_1 bei etwa 2990 cm^{-1} ändert sich in Abhängigkeit von der Dichte nicht merklich. Dagegen steigt die Intensität der asymmetrischen C-H Stretschwingung ν_6 bei etwa 3060 cm^{-1} mit der Dichte deutlich an. Die Wellenzahl im Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}(\max)$ ändert sich mit steigender Dichte nur geringfügig. Allerdings beobachtet man unterschiedliches Verhalten für ν_1 und ν_6 : $\tilde{\nu}_1(\max)$ verschiebt sich zu kleineren und $\tilde{\nu}_6(\max)$ zu größeren Wellenzahlen.

In Abb. 2 ist die Molarabsorptivität ε von CH_2Cl_2 im Bereich der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 zwischen 1350 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} für fünf Drücke bei 200°C aufgetragen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist ungünstiger als bei den in Abb. 1 gezeigten Kurven für 100°C , da die Spektren bei 200°C in kürzeren Meßzeiten von etwa 30 Sekunden registriert wurden.

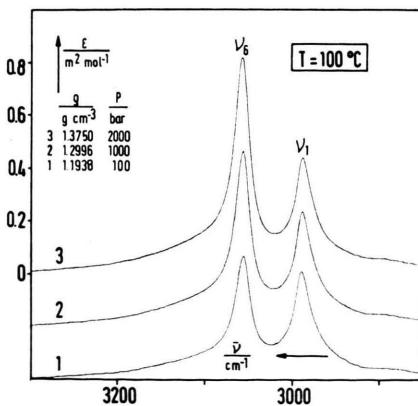


Abb. 1. Molarabsorptivität ε der C-H Stretschwingungen von reinem Dichlormethan bei 100°C und Drücken von 100 bar, 1000 bar und 2000 bar.

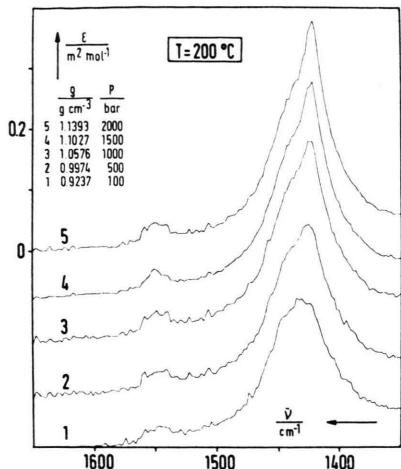


Abb. 2. Molarabsorptivität ϵ von reinem Dichlormethan im Bereich der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 bei 200°C und fünf Drücken zwischen 100 bar und 2000 bar.

Die Bande zwischen 1350 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} ist unsymmetrisch. Neben der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 bei etwa 1423 cm^{-1} trägt noch der Kombinationston $\nu_3 + \nu_9$ bei etwa 1440 cm^{-1} [10] zur Absorption bei. Die Bande um 1550 cm^{-1} wird durch den Kombinationston $\nu_4 + \nu_8$ hervorgerufen. Mit steigender Dichte nimmt die Absorptionsintensität von ν_2 zu. Die Wellenzahl im Bandenmaximum $\tilde{\nu}_2(\max)$ verschiebt sich dabei zu kleineren Werten.

In Abb. 3 sind weitere Originalmeßkurven im Bereich von 1350 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} angegeben, und zwar für 25°C bei Drücken bis 1500 bar. Die

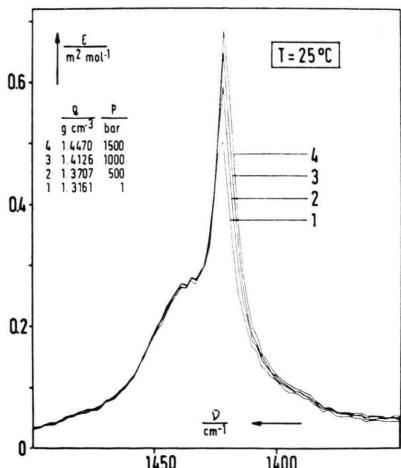


Abb. 3. Molarabsorptivität ϵ von reinem Dichlormethan im Bereich der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 bei 25°C und vier Drücken zwischen 1 bar und 1500 bar.

Absorptionskontur ist jeweils stark asymmetrisch. Die Überlagerung zweier Komponenten: einer breiten Bande mit Maximum bei etwa 1440 cm^{-1} und einer schmalen Bande, der ν_2 -Schwingung bei etwa 1423 cm^{-1} , ist deutlich zu erkennen. Die Intensität der ν_2 -Schwingung nimmt mit der Dichte zu, während die Intensität des Kombinationstons $\nu_3 + \nu_9$ unverändert bleibt.

IV. Diskussion

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an gasförmigem und flüssigem CH_2Cl_2 wurden von Plyler et al. [15] und Shimanouchi et al. [16] durchgeführt. Sie identifizieren die Banden im Gaszustand bei 2989 cm^{-1} und 3006 cm^{-1} als *P*- und *R*-Zweig der symmetrischen C-H Strettschwingung ν_1 und nehmen an, daß die asymmetrische Strettschwingung ν_6 vernachlässigbare Absorptionsintensität besitzt. Davon abweichend ordnen Robinson und Straley [17, 18] diese beiden Banden der ν_1 - und ν_6 -Schwingung zu. Durch hochauflösende IR-Spektroskopie wurde jedoch gezeigt, daß beide Banden vom *B*-Typ sind, die Dipolmomentsänderung einer zugehörigen Schwingung also entlang der Achse mit dem mittleren Trägheitsmoment erfolgt [19]. Dies erhärtet die Ergebnisse von Plyler et al. und Shimanouchi et al., wonach die Intensität der asymmetrischen C-H Strettschwingung ν_6 im Gaszustand vernachlässigbar ist. Im flüssigen Zustand tritt die ν_6 -Absorption jedoch zweifelsfrei und mit einer der ν_1 -Schwingung vergleichbaren Absorptionsintensität auf [10].

Über Zuordnungsschwierigkeiten der IR-Absorption im Bereich der CH_2 -Biegeschwingung von gasförmigem CH_2Cl_2 berichten Palma et al. [10]. Sie vermuten, daß ν_2 im Gaszustand eine verschwindende Intensität besitzt, denn die bei 1467 cm^{-1} auftretende Bande kann ν_2 nicht zugeordnet werden, da dies eine außergewöhnlich große langwellige Verschiebung des Bandenmaximums um mehr als 40 cm^{-1} beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand voraussetzt ($\tilde{\nu}_2(\max)$ liegt in flüssigem CH_2Cl_2 bei 1423 cm^{-1}). Die Absorption in gasförmigem CH_2Cl_2 im Biegeschwingungsbereich um 1450 cm^{-1} wird im wesentlichen Kombinations- und Obertönen von C-Cl Strettschwingungen zugeschrieben [10].

Im folgenden sollen die bei Dichtevariation unter hohen Drücken und Temperaturen gemessenen IR-

Spektren von reinem CH_2Cl_2 für den Bereich der Strettschwingungen und den der Biegeschwingungen getrennt diskutiert werden.

C-H Strettschwingungen

Die Infrarotabsorption einer Schwingung wird gekennzeichnet durch die integrierte Molarabsorptivität B :

$$B_{(\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B)} = \int_{\tilde{\nu}_A}^{\tilde{\nu}_B} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{M}{\varrho l} \int_{\tilde{\nu}_A}^{\tilde{\nu}_B} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (\text{II})$$

Die Größen ε , A , ϱ und l sind wie in Gl. (I) definiert. $\tilde{\nu}_A$ und $\tilde{\nu}_B$ sind in der Regel die kurzwellige und die langwellige Absorptionsgrenze.

Die Strettschwingungen ν_1 und ν_6 in CH_2Cl_2 weisen deutlich überlappende Banden auf (Abbildung 1). Deshalb wird zunächst die Summe der integrierten Molarabsorptivitäten beider Schwingungen betrachtet. Die Integrationsgrenzen liegen bei 3400 cm^{-1} und 2830 cm^{-1} . Die Dichteabhängigkeit von $B_{(3400-2830)}$ ist in Abb. 4 angegeben. Die Werte steigen mit der Dichte und mit der Temperatur an.

Thermodynamische Daten für CH_2Cl_2 lassen vermuten, daß der Intensitätsanstieg mit der Dichte nicht erklärt werden kann durch die Wirkung spezifischer Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen, die in anderen polaren Substanzen, besonders in Wasser, ausgeprägte Erhöhungen der Absorptionsintensität mit der Dichte bewirken. Auch die für CH_2Cl_2 beobachtete Intensitäts erhöhung mit der Temperatur schließt eine Erklärung dieses Effekts durch Wasserstoffbrücken aus.

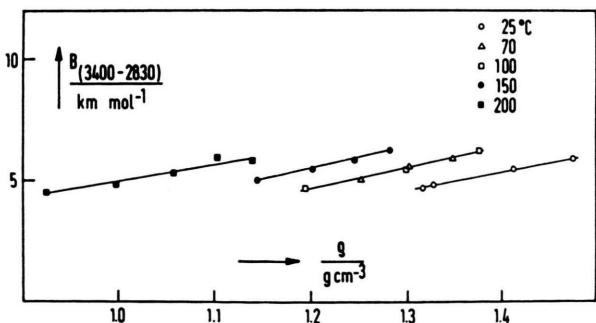


Abb. 4. Dichteabhängigkeit der integralen Molarabsorptivität $B_{(3400-2830)}$ im Bereich der C-H Strettschwingungen.

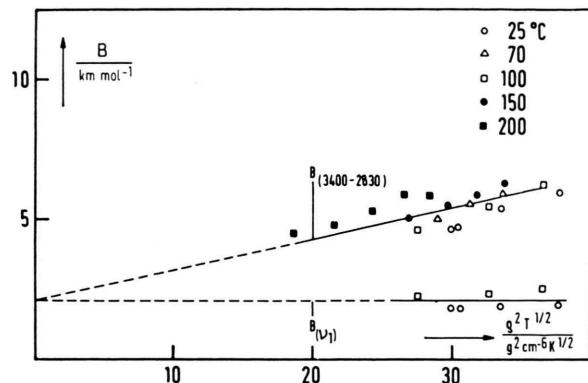


Abb. 5. Abhängigkeit der integralen Molarabsorptivitäten $B_{(3400-2830)}$ und $B_{(\nu_1)}$ von der im Gaszustand der Stoßzahl proportionalen Größe $q^2 T^{1/2}$.

Die sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Dichte beobachtete Intensitätszunahme regt dazu an, diesen Effekt der Absorption von Stoßkomplexen zuzuschreiben. Es wurde stark vereinfachend angenommen, daß in verdichteter fluider Phase die Stoßzahl der Größe $q^2 T^{1/2}$ proportional ist, wie dies im verdünnten Gaszustand gilt. In Abb. 5 ist die integrierte Molarabsorptivität $B_{(3400-2830)}$ gegen $q^2 T^{1/2}$ aufgetragen. Man erhält im untersuchten Temperatur- und Dichtebereich eine einheitliche, etwa lineare Abhängigkeit der Absorptionsintensität von $q^2 T^{1/2}$.

Um zu prüfen, ob die Intensitätszunahme auf die asymmetrische C-H Strettschwingung ν_6 zurückzuführen ist, wurde zunächst die integrierte Molarabsorptivität vom Maximum bei 2990 cm^{-1} bis zur langwelligen Absorptionsgrenze bei 2830 cm^{-1} bestimmt. Die ermittelte Halbbandenintensität wird verdoppelt und als integrierte Molarabsorptivität der ν_1 -Schwingung, $B_{(\nu_1)}$, betrachtet. Dabei wird angenommen, daß ν_6 zwischen 2990 und 2830 cm^{-1} nicht merklich zur Absorption beiträgt und daß die ν_1 -Bande symmetrisch ist. Für $B_{(\nu_1)}$ ergibt sich innerhalb der Meßunsicherheit ein von der Stoßzahl unabhängiger Wert von $2.1 \pm 0.3 \text{ km/mol}$ (Abb. 5). Der Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit Literaturwerten für $B_{(\nu_1)}$ in flüssigem Dichlormethan von 1.9 km/mol [20] und 2.8 km/mol [21]. Einen Wert in dieser Größenordnung erhält man auch bei Extrapolation der integrierten Gesamtintensität $B_{(3400-2830)}$ von ν_1 und ν_6 auf die Dichte $\varrho = 0$. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Plyler et al. und Shimanouchi et al., daß die Absorption im Gas-

zustand nur durch ν_1 hervorgerufen wird. Die Absorption der ν_6 -Bande tritt erst bei Dichteerhöhung auf und wird bereits bei mäßigen Dichten und Temperaturen mit der der ν_1 -Bande vergleichbar (Abbildung 5).

Mehrere Autoren versuchten, die starke Dichteabhängigkeit der integrierten Molarabsorptivität von ν_6 , $B_{(\nu_6)}$, zu erklären [22, 23, 24]. Eine befriedigende Lösung steht allerdings noch aus. Zum Verständnis der erheblichen Veränderung von $B_{(\nu_6)}$ erscheint es nützlich, den Absolutwert der integrierten Molarabsorptivität von C-H Streckschwingungen zu betrachten. Er liegt für ein Mol CH₂-Gruppen in gesättigten n-Alkanen im gasförmigen und flüssigen Zustand bei etwa 35 km/mol CH₂. Der entsprechende Wert für gasförmiges CH₂Cl₂ liegt bei 2,1 km/mol CH₂. Der vergleichsweise geringe Wert für die Intensität der C-H Streckschwingungen im Dichlormethan lässt vermuten, daß die C-Cl Bindung zu einer Reduzierung der Dipolmomentsänderung mit der C-H Schwingungskoordinate führt. Im speziellen Fall der ν_6 -Schwingung in gasförmigem CH₂Cl₂ kompensieren sich offensichtlich solche „Bindungsmomente“ weitgehend. Der Betrag der die Intensität bestimmenden Größe $\partial\mu/\partial Q_6$ geht gegen Null (μ Gesamtdipolmoment, Q Normalschwingungskoordinate). In dieser Situation können bereits mäßige intermolekulare Wechselwirkungen zu erheblichen Änderungen der Intensität führen, indem sie eine intramolekulare Kompensation von Bindungsmomenten aufheben [25]. Diese Betrachtung zeigt, daß ausgeprägte Intensitätsänderungen in Abhängigkeit von der Dichte nicht notwendigerweise ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen anzeigen. Es ist wichtig, jeweils den Absolutwert von B zu berücksichtigen.

Um die Art der Wechselwirkungen in verdichtetem CH₂Cl₂ zu beurteilen, ist es außerdem nützlich, die Dichteabhängigkeit der Wellenzahl im Bandenmaximum, $\tilde{\nu}_i(\max)$, zu betrachten. Im Bereich von 0,9 g/cm³ bis 1,4 g/cm³ verschiebt sich $\tilde{\nu}_1(\max)$ um etwa 2 cm⁻¹ zu kleineren Werten, während die entsprechende Verschiebung von $\tilde{\nu}_6(\max)$ um den gleichen Betrag, aber zu größeren Wellenzahlen erfolgt. Der Befund stimmt mit den Experimenten von Slykhouse und Drickamer [26] überein, die flüssiges CH₂Cl₂ bei Drücken bis 50 kbar untersuchten. Von Drickamer u. Mitarb. [27–29] wurde die Druckabhängigkeit (bis maximal 125 kbar)

der Lage des Bandenmaximums von Streckschwingungen in einer Vielzahl von organischen Substanzen untersucht. Neben den beiden Grenzfällen, daß $\tilde{\nu}(\max)$ ausgehend vom flüssigen Zustand bei Normalbedingungen mit steigendem Druck beständig abnimmt oder beständig zunimmt, wird in den meisten Fällen beobachtet, daß $\tilde{\nu}(\max)$ nach anfänglicher Verringerung zu hohen Dichten hin ansteigt. Diese „Blauverschiebung“ bei hoher Dichte, wie sie auch bei der ν_6 -Schwingung in CH₂Cl₂ auftritt, wird der Wirkung abstoßender Kräfte zugeschrieben.

CH₂-Biegeschwingung

Die integrierte Molarabsorptivität im Wellenzahlbereich 1350 cm⁻¹ bis 1650 cm⁻¹ ist in Abb. 6 gezeigt. Sie steigt mit der Dichte und der Temperatur an.

Die beim Übergang zu geringeren Dichten beobachtete Intensitätsabnahme erfolgt, wie die Abb. 2 und 3 belegen, im wesentlichen in der schlanken Bande mit Maximum um 1423 cm⁻¹. Diese muß der ν_2 -Biegeschwingung zugeordnet werden: Bei einer Extrapolation der in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur gemessenen Maximum-Wellenzahlen auf die Dichte $\varrho=0$ erhält man den Wert 1431,5 cm⁻¹. Er ist in guter Übereinstimmung mit dem von Palma et al. abgeschätzten Wert 1430 cm⁻¹ für $\tilde{\nu}_2(\max)$ in gasförmigem CH₂Cl₂. Die Folge der Spektren in den Abb. 2 und 3 zeigt, daß der Absorptionsbeitrag der Biegeschwingung ν_2 bereits bei Dichten wenig unter 1 g/cm³ (Kurven 1 und 2 in Abb. 2) gering ist. Im gasförmigen Zustand trägt ν_2 , wie andere Autoren bereits annahmen, vermutlich gar nicht mehr zur Absorption bei. Diese wird dann im wesentlichen durch den Kom-

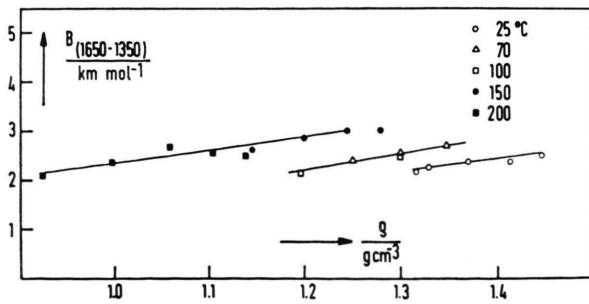


Abb. 6. Dichteabhängigkeit der integralen Molarabsorptivität $B_{(1650-1350)}$ im Bereich der CH₂-Biegeschwingung ν_2 .

binationston $\nu_3 + \nu_9$ oder durch den Oberton $2\nu_9$ hervorgerufen.

Die bei hohen Drücken und Temperaturen für ν_2 beobachtete Abnahme der Wellenzahl im Bandenmaximum bei Dichteerhöhung ist bemerkenswert. Sie unterscheidet sich von dem in anderen polaren Substanzen, z. B. in H_2O gefundenen Verhalten: Die mit steigender Dichte zunehmende attraktive Wechselwirkung führt dort zu einer Erhöhung der Wellenzahl im Maximum der Biegeschwingung und zu einer Erniedrigung für die an der Assoziation beteiligten Stretschwingungen. Das für die ν_2 -Biege- und ν_6 -Stretschwingung in CH_2Cl_2 bei hoher

Dichte beobachtete jeweils entgegengesetzte Verhalten regt dazu an, diese Effekte mit der Wirkung abstoßender Wechselwirkungen zu erklären.

Die Ergebnisse für reines Dichlormethan zeigen, daß auch im Falle einer nicht über Wasserstoffbrücken assoziierten Substanz im IR-Spektrum ausgeprägte Veränderungen, besonders der Absorptionsintensität, in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur auftreten. Die Kenntnis der Spektren in einem weiten Druck- und Temperaturbereich erweist sich darüber hinaus als wertvolle Entscheidungshilfe bei Unsicherheiten in der Bandenzuordnung.

- [1] E. U. Franck and K. Roth, Disc. Faraday Soc. **43**, 108 (1967).
- [2] M. Buback, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78**, 1230 (1974).
- [3] M. Buback and E. U. Franck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 33 (1971).
- [4] J. R. Ferraro, Coordination Chemistry Reviews **29**, 1 (1979).
- [5] C. S. Fang, J. V. Fox, C. E. Mauk, and H. W. Prengle Jr., Appl. Spectr. **24**, 21 (1970).
- [6] W. Paul, W. M. de Meis, and J. M. Besson, Rev. Sci. Instrum. **39**, 928 (1968).
- [7] D. T. Gillespie, A. L. Olsen, and L. W. Nichols, Appl. Optics **4**, 1488 (1965).
- [8] R. W. Parsons and H. G. Drickamer, J. Opt. Soc. Amer. **46**, 464 (1956).
- [9] E. Fishman, Appl. Optics **1**, 493 (1962).
- [10] F. E. Palma, E. A. Piotrowski, S. Sundaram, and F. F. Cleveland, J. Mol. Spectr. **13**, 119 (1964).
- [11] I. Heym, Dissertation, Karlsruhe 1979.
- [12] T. C. Poulter, Phys. Rev. **35**, 297 (1930).
- [13] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **77**, 129 (1949).
- [14] M. A. S. G. Faramarzi, Diplomarbeit, Karlsruhe 1977.
- [15] E. K. Plyler and W. S. Benedict, J. Res. Natl. Bur. Strd. (U.S.) **47**, 202 (1951).
- [16] T. Shimanouchi and I. Suzuki, J. Mol. Spectr. **8**, 222 (1962).
- [17] C. C. Robinson, S. A. Tare, and H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **269**, 492 (1962).
- [18] J. W. Straley, J. Chem. Phys. **23**, 2183 (1955).
- [19] R. E. Kagarise, Spectrochim. Acta **19**, 1371 (1963).
- [20] W. H. Pritchard and W. J. Orville-Thomas, Trans. Faraday Soc. **59**, 2218 (1963).
- [21] J. G. Chambers, A. J. Barnes, and W. J. Orville-Thomas, Chem. Phys. **9**, 165 (1975).
- [22] J. C. Evans and G. Y.-S. Lo, Spectrochim. Acta **21**, 33 (1965).
- [23] J. Morcillo, L. J. Zamorano, and J. M. V. Heredia, Spectrochim. Acta **22**, 1969 (1966).
- [24] S. Saeki and K. Tanabe, Spectrochim. Acta **25 A**, 1325 (1969).
- [25] M. Buback, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1978.
- [26] T. E. Slyhouse, H. G. Drickamer, Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (1957).
- [27] A. M. Benson and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **27**, 1164 (1957).
- [28] R. R. Wiederkehr and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **28**, 311 (1958).
- [29] S. H. Moon and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **61**, 48 (1974).