

Spektroskopie an fluiden Phasen – das Studium chemischer Reaktionen und Gleichgewichte bis zu hohem Druck

Von Michael Buback *

In fluiden Phase lassen sich Stoffeigenschaften erheblich verändern. Phasengleichgewichte und chemische Gleichgewichte können stark beeinflusst werden, und chemische Reaktionen lassen sich unter Nutzung der besonderen Eigenschaften verdichteter fluiden Phasen durchführen. Der Einsatz hohen Drucks bei chemischen Umsetzungen ist von erheblichem diagnostischen und präparativem Wert. Das anwendungsbezogene Interesse richtet sich vor allem auf das detaillierte Studium technischer Hochdrucksynthesen und auf die Entwicklung neuartiger Fluidphasen-Umsetzungen, bei denen hoher Druck zur Steuerung chemischer Reaktionen im Sinne einer druckinduzierten Selektivität eingesetzt wird. Für die Bearbeitung dieser Forschungsanliegen wie auch für Untersuchungen der Struktur und Dynamik im Gesamtbereich von gasförmigen bis hin zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen ist es wichtig, Methoden zur spektroskopischen Charakterisierung von Systemen unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen verfügbar zu haben. Der vorliegende Aufsatz befaßt sich mit der quantitativen Absorptionsspektroskopie im infraroten bis ultravioletten Bereich bei Drücken bis etwa 7 kbar und bei Temperaturen bis 900 K.

1. Einleitung

Durch Druckanwendung werden in gasförmigen Substanzen Teilchenabstände wesentlich verringert. Bei Drücken oberhalb 1000 bar liegen in allen Systemen dichte Zustände vor. Weitere Erhöhung des Drucks erfolgt bei maßgeblicher Wirkung intermolekularer Kräfte; bei sehr hohen Drücken treten signifikante intramolekulare Effekte auf, wie die Änderung von Molekülstrukturen und die Bildung ionischer und metallischer Zustände^[1, 2].

Für den Chemiker ist – auch mit Blick auf die präparative Nutzung – der Bereich fluiden Phasen im Druckbereich bis zu einigen kbar von besonderem Interesse. Abbildung 1 zeigt in einer qualitativen Darstellung^[1] den fluiden, also nicht-festen Zustandsbereich in einem Druck-Temperatur-Diagramm. Die Häufung der Kreise ist der Dichte der Substanz proportional. Im unteren linken Teil der Abbildung trennt die bis zum kritischen Punkt verlaufende Dampfdruckkurve den (dichten) flüssigen und den gasförmigen Zustand. Zu sehr hohen Drücken ist der fluide Bereich durch die (in der Abbildung nicht gezeigte) Schmelzdruckkurve begrenzt. In der Literatur^[3] wird gelegentlich als spezieller Fluidbereich das überkritisch fluide Phasengebiet angesehen, in dem Temperatur und Druck überkritisch sind ($T > T_c$, $p > p_c$).

Abbildung 1 weist auf die besonderen Möglichkeiten von Hochdruckexperimenten bei überkritischer Temperatur hin: Die Dichte einer Substanz kann kontinuierlich von gasförmigen bis zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen variiert werden, und bei Verfügbarkeit geeigneter physikalischer Meßmethoden lassen sich Struktur und Dynamik in einem weiten fluiden Zustandsbereich charakterisieren. Von anwendungstechnischer Bedeutung ist, daß sich in überkritisch fluider Phase Stoffeigenschaften, wie etwa Viskosität, Dielektrizitätskonstante und Wärmeübergangskoeffizienten, erheblich ändern. Dies ist besonders ausführlich für überkritisches Wasser^[2, 4-6] untersucht worden.

Die Lage von Phasengrenzflächen und somit auch die Löslichkeiten lassen sich stark verändern, wenn Drücke und Temperaturen in weiten Bereichen frei wählbar sind. Der Chemiker möchte durch hohen Druck chemische Gleichgewichte und Reaktionen beeinflussen. Kinetische Experimente zielen auf das Studium von Reaktionsmechanismen^[7] auch schneller chemischer Elementarprozesse und darauf, durch hohen Druck neue Reaktionswege zu eröffnen oder zu neuen Produkten zu gelangen. Bei Vorliegen komplexer kinetischer Abläufe kann eine unterschiedliche Druckabhängigkeit von Teilschritten zur Erzielung druckinduzierter Selektivität genutzt werden^[8].

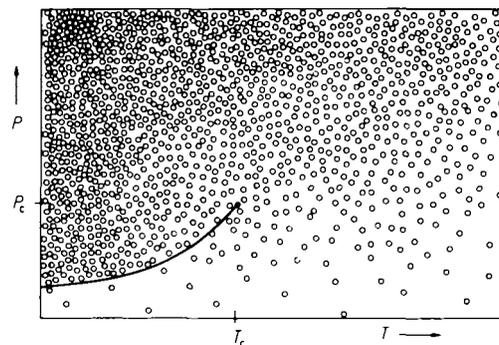


Abb. 1. Druck-Temperatur-Diagramm der Dichte eines einfachen Stoffes; p_c = kritischer Druck, T_c = kritische Temperatur.

Für die Messung des Druckeinflusses ist es jeweils sehr wertvoll, die Systeme direkt unter hohem Druck quantitativ analysieren zu können. Hierzu ist vor allem die Hochdruck-IR- und -NIR-Spektroskopie geeignet, aber es gibt auch wichtige Anwendungen der Spektroskopie im sichtbaren und im UV-Bereich. Im Rahmen dieses Aufsatzes sollen Fluidphasen-Systeme bei hohen Drücken und gleichzeitig erhöhten Temperaturen behandelt werden.

Meßzellen für Drücke bis 7000 bar und Temperaturen bis 900 K im Spektralbereich vom IR bis zum UV werden in Abschnitt 2 vorgestellt. In Abschnitt 3 wird die Veränderung

[*] Prof. Dr. M. Buback
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Tammannstraße 6, W-3400 Göttingen

des Schwingungsspektrums reiner Substanzen in einem weiten Dichtebereich gezeigt. In Abschnitt 4 finden sich Beispiele für den Einsatz der quantitativen Absorptionsspektroskopie zum Studium von Fluidphasen-Gleichgewichten. Abschnitt 5 demonstriert die Eignung der quantitativen Absorptions-Schwingungsspektroskopie zur Untersuchung der druckinduzierten Reaktivität und Selektivität in chemischen Umsetzungen. Der vorteilhafte Einsatz der Schwingungsspektroskopie zum direkten Studium von bei hohem Druck technisch durchgeführten Synthesen wird in Abschnitt 6 am Beispiel radikalischer Polymerisationen gezeigt.

2. Meßanordnungen für die Hochdruck-Hochtemperatur-Absorptionsspektroskopie

Für die Fluidphasen-Spektroskopie werden drucktragende Fenster für einen möglichst weiten Spektralbereich benötigt. Für jede relevante Verbindung sollte zumindest eine charakteristische Absorptionsbande zugänglich sein. Bei Komponenten, deren Konzentration sich im Verlauf der Hochdruckreaktion stark ändert, ist es wünschenswert, mehrere Banden mit sehr unterschiedlichem molaren Absorptionskoeffizienten registrieren zu können.

In den Büchern von Isaacs^[9] sowie von Sherman und Stadtmüller^[10] finden sich ausführliche Darstellungen optischer Hochdruckzellen, wobei neben hydrostatischen Anordnungen auch Zellen für Festkörperuntersuchungen, z. B. Diamant-Stempel-Zellen, erläutert werden. Nur ein kleiner Teil dieser Meßzellen ist für quantitativ spektroskopische Arbeiten in fluider Phase bei gleichzeitig hohen Drücken und Temperaturen geeignet. Solche bis 7 kbar und 900 K einsetzbaren Anordnungen wurden vor allem in der Arbeitsgruppe Franck (Universität Karlsruhe) oder aufbauend auf Vorarbeiten dieser Gruppe entwickelt^[11]. Im folgenden wird ein Grundtyp dieser optischen Hochdruckzellen vorgestellt.

Die Dichtung der optischen Fenster erfolgt nach dem sogenannten Poulter-Prinzip, einer Modifizierung des Bridgman-Prinzips der ununterstützten Fläche^[12]. Die Anordnung ist in Abbildung 2 gezeigt. Das Fenster 2 liegt auf der optisch eben polierten Stirnfläche 3 eines Stahlstempels 4 mit zylindrischer Bohrung. Die Hochdruckseite ist mit P , die Normaldruckseite mit A gekennzeichnet. An der Auflagefläche herrscht ein um das Verhältnis von Gesamtfläche zu unterstützter Fläche, $d_1^2/(d_1^2-d_2^2)$, gegenüber P erhöhter Druck, so daß die Anordnung an dieser Stelle selbstdichtend ist. Ein zwischen Fenster und Stahlunterlage eingefügter

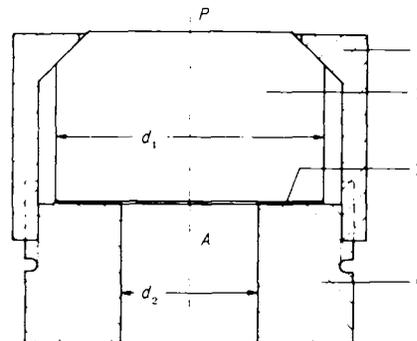


Abb. 2. Dichtung der optischen Hochdruckfenster: 1 = Kappe, 2 = Fenster, 3 = polierte Stirnfläche des Stempels mit eingelegtem Dichtring, 4 = Stahlstempel, P = Hochdruckseite, A = Atmosphärendruck, d_1 = Fensterdurchmesser, d_2 = freier Durchmesser für Strahlungs-Durchtritt.

Ring aus Teflon- oder Goldfolie dient dazu, Unebenheiten auf den beiden Flächen auszugleichen. Mit einer Kappe 1 wird das Hochdruckfenster vorgespannt, um Dichtigkeit bereits bei niedrigen Drücken zu bewirken. Die Wahl des Materials für die Kappe hängt wesentlich von der Meßtemperatur ab. Bis 650 K ist Edelstahl geeignet. Bei höheren Temperaturen wird es wichtig, ein dem Fenstermaterial im thermischen Ausdehnungskoeffizienten gut angepaßtes Kappenmaterial (z. B. Niob im Falle von Saphir-Fenstern) einzusetzen. Auf diese Weise kann die Vorspannung an den Fenstern bis zu hohen Temperaturen aufrechterhalten und somit Dichtigkeit auch bei niedrigen Drücken erreicht werden.

Abbildung 3 zeigt eine für Drücke bis 3500 bar und Temperaturen bis 550 K konzipierte Meßzelle aus hochwarmfestem Edelstahl mit zwei optischen Hochdruckfenstern 1. Diese sind nach dem Poulter-Prinzip (Abb. 2) auf Edelstahlstempeln 5 angebracht. Die Stempel werden durch einen mit

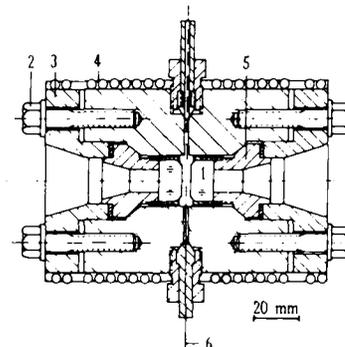


Abb. 3. Optische Hochdruckzelle: 1 = Fenster, 2 = Schraube, 3 = Flansch, 4 = Widerstandsheizung, 5 = Edelstahlstempel, 6 = Mantelthermoelement.



Michael Buback, geboren 1945 in Nobitz bei Altenburg (Thüringen), studierte ab 1963 Chemie an der Universität (T. H.) Karlsruhe und promovierte 1972 bei Ernst Ulrich Franck. Nach seiner Habilitation 1978 erhielt er ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. 1981 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Angewandte Physikalische Chemie an der Universität Göttingen. Michael Buback erhielt den Carl-Duisberg-Gedächtnispreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker und den Dechema-Preis 1989 der Max-Buchner-Forschungsförderung. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Untersuchung der Kinetik und der Selektivität chemischer Umsetzungen in fluider Phase bis zu hohen Drücken und Temperaturen, das Studium radikalischer Polymerisationen, vor allem bei Initiierung mit Excimerlaserlicht, sowie die Entwicklung absorptionsspektroskopischer Methoden zur quantitativen Charakterisierung fluider Systeme unter extremen Bedingungen.

mehreren Schrauben 2 gehaltenen Flansch 3 über eine konische Ringfläche gegen den Zellkörper gedichtet. Der Abstand zwischen den Hochdruckfenster-Innenflächen bestimmt die optische Schichtlänge. Durch Bohrungen senkrecht zur Zylinderachse werden die Substanz sowie ein oder auch mehrere Mantelthermoelemente 6 in die Meßzelle eingeführt. Die Zelle wird von außen mit einem Widerstandsheizleiter 4, der in eine Messingmatrix eingelassen werden kann, beheizt. Saphir ist im Bereich guter optischer Durchlässigkeit von etwa 2000 bis 50 000 cm^{-1} als Hochdruck-Hochtemperatur-Fenstermaterial bis 10 kbar ohne Konkurrenz, zumal es auch chemisch sehr beständig ist. Im Wellenzahlbereich unter 2000 cm^{-1} können Fenster aus polykristallinem Silicium (bis 1450 cm^{-1}) und aus CaF_2 -Einkristallen^[13] (bis 1000 cm^{-1}) eingesetzt werden, wobei die Maximaldrücke auf 3 kbar bzw. 2 kbar eingeschränkt sind. Bei noch kleineren Wellenzahlen bis in das FIR-Spektralgebiet können Fenster aus Diamant (Typ IIa), teils auch solche aus Quarz oder Silicium verwendet werden. Weitere Informationen zu Hochdruck-Fenstermaterialien finden sich bei Ferraro und Basile^[14] sowie in^[10, 11].

Aufbauend auf den skizzierten Prinzipien in den Abbildungen 2 und 3 wurden für spezielle Anwendungen geeignete optische Hochdruck-Hochtemperatur-Meßzellen entwickelt^[11, 15]. Sie erlauben das Erreichen höherer Drücke durch Verringerung des Innendurchmessers der Zelle^[11, 16] und die Trennung des zu untersuchenden Systems von einem Druck erzeugungsmedium durch einen Edelstahl-Wellrohrbalg im Inneren der optischen Meßzelle^[11, 17, 18]. Besondere Probleme bereiten quantitative spektroskopische Messungen an hochverdichteten reinen Substanzen im IR. Die hier benötigten Schichtlängen im Bereich von Mikrometern sind bei solchen Meßzellen wie in Abbildung 3 vergleichbar mit den durch Druck und Temperatur hervorgerufenen Änderungen der Schichtlänge. Außerdem bereitet das Zusammenfügen solcher optischer Zellen bei Schichtlängen unter 0.1 mm erhebliche Schwierigkeiten. Eine Lösung dieses Problems bieten optische Meßzellen mit unter Druck von außen veränderbarer Schicht^[19]. Hierbei dienen zwei, unter Meßbedingungen, aber bei unterschiedlicher Schichtlänge registrierte Spektren als Proben- und Referenzspektrum. Die Differenz in der Schichtlänge kann genau bestimmt werden.

Die Gefäßwandungen aus Edelstählen mit hohem Gehalt an Nickel, Cobalt, Molybdän oder anderen katalytisch wirksamen Bestandteilen (z. B. Werkstoff-Nummer 2.4668) können den Ablauf chemischer Reaktionen erheblich beeinflussen. Dies kann mit der von *le Noble* und *Schlott* eingeführten Vorgehensweise, bei der sich das zu untersuchende System in einer Quarz-Innenzelle mit beweglichem, eingeschlifftem Kolben befindet, vermieden werden^[20]. Eine neuere Methode verwendet Teflon-Behältnisse, in die die Reaktionsmischung eingeschweißt wird. Diese Teflon-Innenzellen mit Wandstärken von etwa 0.1 mm werden vom Probenlicht durchstrahlt. Sie werden so in die Hochdruckzellen eingefügt, daß sie direkt an den Innenflächen der beiden Hochdruckfenster anliegen^[16, 21].

3. Absorptionsspektren reiner fluider Substanzen

Mit den in Abschnitt 2 geschilderten Anordnungen können Absorptionsspektren vom FIR- bis UV-Bereich gemessen werden.

Im FIR-Bereich treten in verdichteter Phase vorwiegend gehinderte Rotationen und intermolekulare Librationsschwingungen auf. Der kontinuierliche Übergang zwischen beiden Bewegungsformen wurde von *Bohn* und *Franck*^[22] für Monochlordifluormethan bei konstanter überkritischer Temperatur und Dichteveriation zwischen gasförmigen und flüssigkeitsähnlichen Zuständen gezeigt. Die FIR-Spektroskopie ist zur Bestimmung der Zusammensetzung fluider Systeme wenig hilfreich. Auch die UV-Spektroskopie ist in der Regel zur quantitativen Analyse nicht gut geeignet, da die Absorptionsbanden elektronischer Übergänge breit und nicht sehr spezifisch sind, so daß nur in Systemen mit wenigen, recht unterschiedlichen Komponenten qualitative und quantitative Analysen gelingen. Ganz anders ist die Situation im Bereich der Grundtöne, Obertöne und Kombinationstöne der Molekülschwingungen: im IR- und NIR-Bereich tritt eine Vielzahl charakteristischer Absorptionsbanden auf. Ihre im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand unter Normalbedingungen bewährte Eignung zur qualitativen und quantitativen Analyse sollte sich auch bei Untersuchungen in fluider Phase bis zu hohen Drücken und Temperaturen nutzen lassen. Im folgenden werden IR- und NIR-Spektren einiger polarer und unpolarer reiner Substanzen in fluider Phase vorgestellt.

In Abbildung 4 ist der von *Franck* und *Roth*^[23] bis 773 K und 4 kbar untersuchte molare Absorptionskoeffizient ϵ der O-D-Streckschwingung von HDO für mehrere Dichten zwischen 0.01 und 0.9 g cm^{-3} bei 673 K ($T_c = 647$ K) aufgetragen. ($\epsilon = A/(c \cdot l)$, wobei A die dekadische Absorbanz, c die

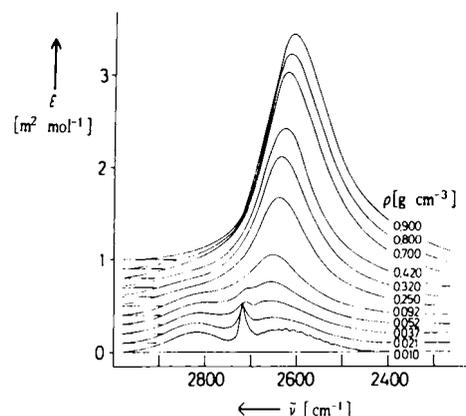


Abb. 4. Molarer Absorptionskoeffizient ϵ und Lage ($\bar{\nu}$) der O-D-Streckschwingung von HDO bei $T = 673$ K und mehreren Dichten ρ .

Konzentration oder Dichte und l die Schichtlänge sind.) Die Banden sind in der Basislinie geringfügig gegeneinander verschoben. Bei der niedrigsten Dichte beobachtet man aufgrund von Druckverbreiterung die Umhüllende eines Spektrums mit P-, Q- und R-Zweig. Zu höheren Dichten hin verändert sich das Spektrum zu einer intensiven breiten Bande ohne Schulter.

Die Dichteabhängigkeit des Schwingungsspektrums von reinem Chlorwasserstoff^[24] bei 373 K ($T_c = 324$ K) zeigt Abbildung 5. Bei der geringsten Dichte (0.0065 g cm^{-3}) tritt das gut bekannte Spektrum mit P- und R-Zweig auf. Die Rotationsstruktur geht mit steigender Dichte verloren, und bei der höchsten Dichte findet man wiederum nur eine, weitgehend symmetrische Bande.

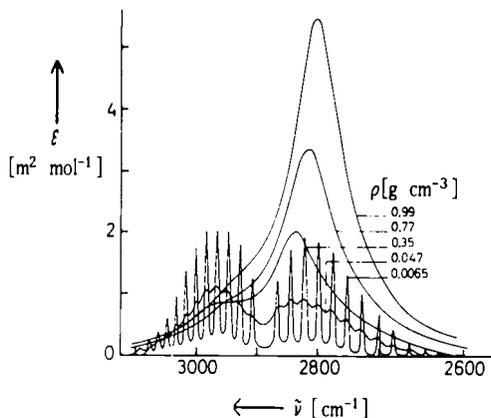


Abb. 5. Molarer Absorptionskoeffizient ϵ von reinem Chlorwasserstoff bei 373 K und mehreren Dichten ρ .

Die Abbildungen 4 und 5 belegen, daß sich das IR-Spektrum unter der Wirkung dynamischer und statischer Effekte mit dem Druck bzw. der Dichte bei konstanter Temperatur erheblich ändert. Mit steigender Dichte nimmt für die beiden polaren Substanzen die Schwingungsintensität $B = \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ stark zu, und die Lage des Bandenmaximums verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. In Abbildung 6 ist die langwellige Verschiebung des Bandenmaximums der O-D-Streckschwingung von HDO und der H-Cl-Schwingung (jeweils bezogen auf die Bandenposition im Gaszustand: $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{gas}} - \tilde{\nu}_{\text{max}}$) als Funktion der reduzierten Dichte ρ/ρ_c gezeigt, wobei ρ_c die jeweilige kritische Dichte ist. Für beide Substanzen beobach-

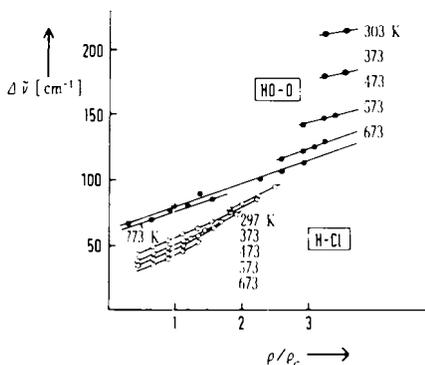


Abb. 6. Verschiebung der Wellenzahl im Bandenmaximum, $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{gas}} - \tilde{\nu}_{\text{max}}$, der H-Cl-Schwingung und der O-D-Schwingung (in HDO) als Funktion der reduzierten Dichte ρ/ρ_c bei mehreren Temperaturen.

tet man eine ausgeprägte Dichteabhängigkeit von $\Delta\tilde{\nu}$ bei konstanter Temperatur. Bei konstanter Dichte findet man bei HCl für $\Delta\tilde{\nu}$ nur eine schwache Temperaturabhängigkeit, während sich das Bandenmaximum der O-D-Streckschwingung bei HDO ausgeprägt mit der Temperatur verschiebt. Allerdings fällt auf, daß sich die Streckschwingung bei Wasser (HDO) oberhalb 673 K ähnlich wie die HCl-Streckschwingung verhält und weitere Temperaturerhöhung auf 773 K die Bandenlage nur wenig beeinflusst. Das Verhalten von HCl (Abb. 6) wird als typisch für eine normale dipolare Flüssigkeit betrachtet, während eine starke Temperaturabhängigkeit von $\Delta\tilde{\nu}$ bei konstanter Dichte, wie bei Wasser bis etwa 573 K, als Zeichen für die maßgebliche Wirkung von Wasserstoffbrücken gewertet wird^[24]. Nach diesem Krite-

rium verhält sich Wasser bei überkritischer Temperatur auch in hochverdichteter Phase wie eine normale dipolare Flüssigkeit.

Änderungen der Schwingungsintensität B mit der Dichte und – wie im Falle des Wassers – auch mit der Temperatur haben zur Folge, daß aus den im Experiment unmittelbar zugänglichen Absorbanzspektren, $A(\tilde{\nu}) = \epsilon(\tilde{\nu})cl$, auch bei genau bekannter Schichtlänge l keine eindeutigen Konzentrationsbestimmungen gelingen. Wie noch gezeigt wird, finden sich allerdings für polare Fluide Ober- und Kombinationstöne, deren Schwingungsintensität nicht oder nur sehr schwach von Dichte und Temperatur abhängt.

Abbildung 7 zeigt die Schwingungsintensität $B(0 \rightarrow 2)$ von reinem CO im Bereich des ersten Obertons ($0 \rightarrow 2$) in einem weiten Dichtebereich und für Temperaturen von 293 K bis 500 K^[25]. Die Schwingungsintensität ändert sich

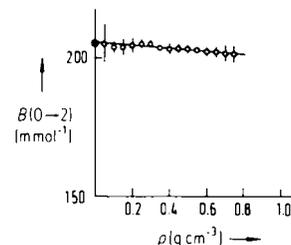


Abb. 7. Dichteabhängigkeit der Schwingungsintensität $B(0 \rightarrow 2)$ des ersten Obertons von reinem CO bei Temperaturen zwischen 293 K und 500 K; ● Literaturwert aus [27].

im Unterschied zum Verhalten stark polarer Fluide (Abb. 4 und 5) nur um wenige Prozent mit der Dichte, und sie ist bei konstanter Dichte, zumindest zwischen 293 K und 500 K, unabhängig von der Temperatur. Somit bestehen günstige Voraussetzungen für die quantitative, spektroskopische Bestimmung von CO in einem weiten fluiden Zustandsbereich. Dies gilt auch für die Grundton-IR-Absorption ($0 \rightarrow 1$)^[26] bei ca. 2150 cm^{-1} und mit Einschränkungen auch für den zweiten Oberton ($0 \rightarrow 3$)^[25], der im Wellenzahlbereich um 6350 cm^{-1} absorbiert.

Der geringe Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf das CO-Schwingungsspektrum im Grundton sowie ersten und zweiten Oberton zeigt sich auch darin, daß die Bandengestalt im verdichteten Zustand gut mit Parametern des Gasspektrums beschreibbar ist. Hierzu kann ein von Bouanich et al.^[27, 28] entwickeltes Modell genutzt werden, bei dem die Bandenkontur, dargestellt als reduzierter molarer Absorptionskoeffizient $\epsilon_n(\tilde{\nu}) = \epsilon(\tilde{\nu})/B(0 \rightarrow n)$, durch eine Summierung über die individuellen Rotations-Schwingungslinien des Gasspektrums erzeugt wird. Hierbei wird angenommen, daß diese Linien eine modifizierte Lorentz-Form besitzen und daß ihre Halbwertsbreite proportional zur Dichte ansteigt. Im Modell ist nur ein anpaßbarer Parameter enthalten, durch den die Bandenform der Einzellinien zwischen einer Lorentz-Form und einer nahezu Gauß-förmigen Bande variiert wird.

Die nach diesem Modell berechneten Spektren (Datenpunkte in Abb. 8) stimmen bei mäßig erhöhter Dichte (0.1 g cm^{-3}) für den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 500 K im Grundton sowie im ersten und zweiten Oberton sehr gut mit den experimentellen Spektren (durchgezogene Linien in Abb. 8) überein^[25]. Auch bei höheren

Dichten wird die experimentelle Kontur bis 0.3 g cm^{-3} Dichte durch das Modell im P-Zweig noch recht gut und im R-Zweig gerade noch zufriedenstellend beschrieben. Bei flüssigkeitsähnlichen Dichten um 0.6 g cm^{-3} treten im P-Zweig Abweichungen bis zu 10% und im R-Zweig solche bis zu 20% auf^[25]. Da die Dichte 0.3 g cm^{-3} bei 500 K einem Druck von etwa 600 bar entspricht, kann man aus Abbildung 8 erkennen, daß das mit Ausnahme eines anpaßbaren Parameters nur spektroskopische Daten des Gasspektrums benutzende einfache Modell in einem recht ausgedehnten Druck- und Temperaturbereich anwendbar ist.

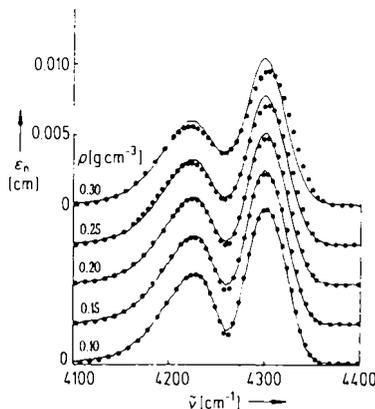


Abb. 8. Vergleich von experimenteller (---) und nach [27] berechneter Bandenkontur (—●) für die Absorption im ersten Oberton von reinem CO bei 500 K und mehreren Dichten ρ .

Entsprechende Untersuchungen der dichteabhängigen Bandenkontur wurden auch für reines CO_2 im Wellenzahlbereich von 3200 bis 7400 cm^{-1} durchgeführt^[29, 30]. Hierbei ist zusätzlich die Überlagerung mehrerer Schwingungen und vor allem auch die dichteabhängige Moden-Kopplung durch Fermi-Resonanz zu berücksichtigen. Für einige Schwingungen des CO_2 , z. B. für den Oberton $3 \nu_3$, beobachtet man, daß die Wellenzahl des Bandenmaximums bei hohen Dichten nicht weiter abnimmt und zu den höchsten erreichten Dichten hin eine Blauverschiebung erkennbar wird. Solche Effekte sind auch aus den Arbeiten von *Drickamer et al.*^[31, 32] bekannt. Sie werden dem maßgeblichen Einfluß repressiver Wechselwirkungen zugeschrieben.

Die IR-Spektren der Schwingungsgrundtöne von Wasser (Abb. 4) und Chlorwasserstoff (Abb. 5) sowie von Ammoniak^[33] erwiesen sich wegen erheblicher Änderungen der Schwingungsintensitäten zwischen gasförmigen und flüssigkeitsähnlichen Dichten als zur quantitativen Analyse wenig geeignet. Für Kohlenmonoxid^[25, 26], Kohlendioxid^[29, 30], Ethylen^[34–36] und *n*-Heptan^[37] werden dagegen zahlreiche Banden im IR- und NIR-Spektrum gefunden, deren Schwingungsintensität sich in einem weiten fluiden Zustandsbereich nicht oder nur um wenige Prozent mit der Dichte oder der Temperatur ändert. Im NIR-Spektrum findet man auch für die polaren Fluide Kombinations- und Obertöne mit nicht oder kaum dichte- und temperaturabhängiger Schwingungsintensität. Dies wurde von *Luck* für Wasser^[38] sowie von *Luck* und *Ditter* für Alkohole^[39] jeweils im Bereich des ersten Obertons der O-H-Streckschwingungen beobachtet. Abbildung 9 zeigt Absorbanzspektren für reines NH_3 ^[40] bei 523 K und Dichteveriation zwischen 0.025 und

0.525 g cm^{-3} . Die Bande mit dem Maximum um 4400 cm^{-1} wird dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$, die Bande um 5000 cm^{-1} der $\nu_3 + \nu_4$ -Schwingung zugeordnet^[41]. Integration dieser Absorbanzspektren und Reduktion auf einheitliche Schichtlänge und Konzentration ergibt eine im Rahmen der Meßunsicherheit von der Dichte unabhängige Schwingungsintensität B . Im Unterschied hierzu verändert

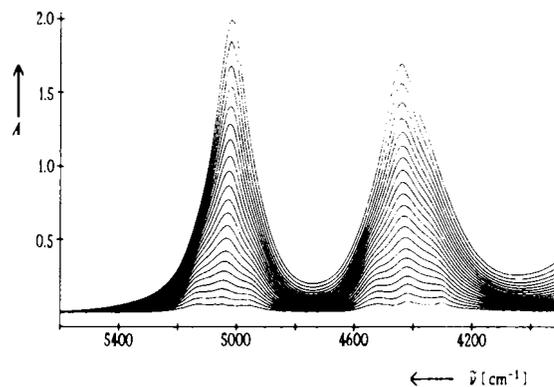


Abb. 9. Original-Meßkurven der NIR-Absorbanz A von reinem Ammoniak bei 523 K und mehreren Dichten, wobei ρ von 0.025 g cm^{-3} (unterste Kurve) in Schritten von 0.025 g cm^{-3} auf 0.525 g cm^{-3} ansteigt.

sich der B -Wert für den Bereich des N-H-Grundtons um 3200 cm^{-1} zwischen gasförmigen und flüssigkeitsähnlichen Zuständen um etwa 300%. Somit und auch wegen der größeren Schichtlängen ist das Nahe Infrarot für quantitative Untersuchungen an Fluiden sehr gut geeignet. Bei unpolaren und wenig polaren Substanzen ist die gleichzeitige Analyse über das IR- und das NIR-Spektrum besonders vorteilhaft. Dies soll im folgenden am Beispiel des Systems Ethylen-Polyethylen erläutert werden.

Abbildung 10 zeigt ausgewählte IR- und NIR-Banden von hochverdichtetem Ethylen (E) und von Polyethylen (PE) zwischen 2000 und 12000 cm^{-1} . Die vier Absorptionsbereiche werden in der Reihenfolge steigender Wellenzahl dem Grundton, ersten, zweiten und dritten Oberton der C-H-Streckschwingungen zugeordnet. Dies ist allerdings nur eine

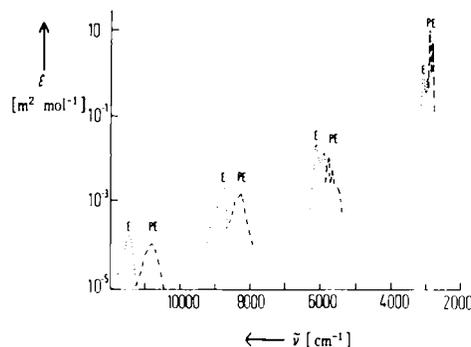


Abb. 10. Molarer Absorptionskoeffizient ϵ ausgewählter Banden von verdichtetem Ethylen (E) und von Polyethylen (PE) zwischen 2000 und 12000 cm^{-1} .

rohe Klassifizierung, da die NIR-Absorption maßgeblich durch Kombinationsmoden bestimmt wird^[34, 35]. So sind etwa im Ethylen alle ungeraden Obertöne symmetrieverboten.

Für eine quantitative Analyse in hochverdichteter Phase über das IR- und/oder NIR-Spektrum ist es besonders bedeutsam, daß sich der molare Absorptionskoeffizient ϵ in dem in Abbildung 10 überstrichenen Wellenzahlbereich (dieser ist an einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer gleichzeitig in Scanzeiten von weniger als einer Sekunde erfassbar) um mehrere Größenordnungen ändert. Aus der Beziehung $A(\tilde{\nu}) = \epsilon(\tilde{\nu}) c l$ ergeben sich unmittelbar zwei Nutzungsmöglichkeiten: 1) Aus der Messung des Gesamtspektrums können im Grundtongebiet geringe Konzentrationen mit hoher spektroskopischer Empfindlichkeit (hohes ϵ) registriert werden, während bei hoher Konzentration vorliegende Bestandteile durch die unempfindlichere Spektroskopie im NIR-Bereich erfaßt werden. Durch Nutzung des großen Spektralbereichs gelingt somit eine außerordentliche Erweiterung des in einem Experiment detektierbaren Konzentrationsbereichs, und es kann der Gesamtverlauf einer Reaktion bis zu hohem Umsatz bestimmt werden. Dies ist für Hochdruckexperimente besonders wertvoll. So werden etwa bei Hochdruckpolymerisationen das zunächst allein oder in hohem Überschuß vorliegende Monomer im höheren Oberton und Spuren des sich bildenden Polymeren im Grundton gemessen. Im Bereich mittleren Umsatzes werden Monomer und Polymer im ersten oder zweiten Oberton erfaßt, während bei nahezu vollständigem Umsatz das polymere Produkt im höheren Oberton und das in geringer Menge noch vorhandene Monomer im Grundton quantitativ detektiert wird. Diese Nachweismöglichkeiten bestehen im Falle genügend getrennter Edukt- und Produktbanden für nahezu alle Substanzen, da stets eine erhebliche Abnahme der Schwingungsintensität zu höheren Obertönen hin vorhanden ist. 2) Eine weitere Nutzung der sehr unterschiedlichen Schwingungsintensitäten beruht darauf, daß Konzentrationen in fluiden Systemen je nach Wahl des Spektralbereichs bei recht unterschiedlicher Schichtlänge und somit Reaktorabmessung bestimmt werden können. Für Ethylen mit einer für Hochdruckpolymerisationen typischen Dichte von 0.5 g cm^{-3} betragen die optischen Schichtlängen l , bei denen die Absorbanz im jeweiligen Bandenmaximum $A = 1$ ist, 0.05 mm im Grundton um 3000 cm^{-1} , 1.1 mm im „ersten Oberton“ um 6000 cm^{-1} , 12.5 mm im „zweiten Oberton“ um 9000 cm^{-1} und 140 mm im „dritten Oberton“ um $11\,500 \text{ cm}^{-1}$.

4. Fluidphasen-Gleichgewichte

Die Möglichkeit der direkten spektroskopischen Bestimmung der Art und Konzentration interessierender Verbindungen in fluiden Phase läßt sich in vielfältiger Weise nutzen. Im folgenden werden Beispiele für das Studium von Fluidphasen-Gleichgewichten gegeben.

Die Kenntnis der Lage von Phasengrenzflächen in fluiden Mischungen ist von wissenschaftlicher und von anwendungstechnischer Bedeutung. Als Standardverfahren zur Messung des Phasenverhaltens dienen die synthetische und die analytische (mit wiederholter Probenahme arbeitende) Methode^[42]. Das Vorgehen unter Nutzung von NIR-Messungen wurde erstmals von Nees bei Untersuchungen am System Ethylen-Polyethylen bei Drücken bis 3000 bar und Temperaturen bis 573 K genutzt^[17, 43]. Schneider und Mitarbeiter bestimmten mit NIR-Spektroskopie u. a. die Löslichkeit von Adamantan, Oktakosan und Squalan in fluidem

CO_2 bei Drücken bis 1000 bar ^[44]. Die Löslichkeit von Anthracen in mehreren Fluiden wurde von Rößling und Franck^[45] bei Drücken bis 3000 bar und Temperaturen bis 550 K durch quantitative UV-Spektroskopie studiert. Diese Vorgehensweise bewährte sich auch bei der Bestimmung der Löslichkeit von Coffein in fluidem CO_2 ^[46].

Durch quantitative Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich lassen sich Komplexgleichgewichte in wäßriger Lösung bis zu hohen Drücken und Temperaturen studieren^[47-49]. Abbildung 11 zeigt den von Lüdemann und Franck^[48] gemessenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ von 0.005 M Cobalt(II)-bromid in wäßriger NaBr-Lösung (4 M) bei 6 kbar und Temperaturen von 298 K bis 773 K . Bei Temperaturen bis 473 K enthält die

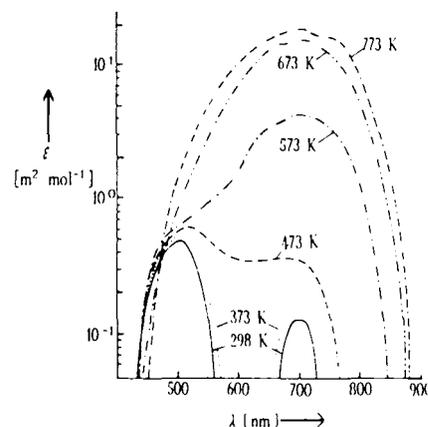


Abb. 11. Molarer Absorptionskoeffizient ϵ von 0.005 M CoBr_2 in wäßriger NaBr-Lösung (4 M) bei 6 kbar und Temperaturen von 298 K bis 773 K .

Lösung vorwiegend den rosafarbenen oktaedrischen Hexaqua-cobalt-Komplex mit Bandenmaximum um 500 nm . Bei den höheren Temperaturen liegen blaue Lösungen vor. Die Bande um 700 nm wird dem tetraedrischen Tribromomono-aqua-cobalt-Komplex zugeordnet.

Untersuchungen an verdünnten wäßrigen Cobalt(II)-halogenid-Lösungen ohne Natriumhalogenid-Zusatz zeigen^[47], daß auch hier bis 573 K vorwiegend der rosafarbene oktaedrische Hexaqua-Komplex vorliegt. Bei höheren Temperaturen und mäßig hohen Drücken um 1000 bar dominiert der blaue tetraedrische Dichlorodiaqua-Komplex mit maximaler Absorption um 680 nm . Durch Erhöhung des Drucks auf ca. 6 kbar kann bei 773 K der Farbumschlag von rosa nach blau rückgängig gemacht werden. Eine Übersicht zur Bildung von Metallkomplexen in fluiden wäßrigen Lösungen findet sich bei Seward^[49].

Durch quantitative IR-Spektroskopie wurde die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Monomeren und cyclischen Dimeren in verdünnten Lösungen von Carbonsäuren studiert^[50-52]. Im C=O- und im O-H-Grundton-Streckschwingungsgebiet treten charakteristische, kaum überlappende Absorptionsbanden für beide Spezies auf. Man findet im Carbonylbereich für das Monomer und für das Dimer von Druck und Temperatur unabhängige Schwingungsintensitäten, so daß Konzentrationen und hieraus Gleichgewichtskonstanten zugänglich sind. In Abbildung 12 sind die so bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K_x = X_D/X_M^2$, wobei X_D und X_M die Molenbrüche

von dimerer bzw. monomerer Carbonsäure sind, für Pivalinsäure gelöst in Heptan bei Temperaturen von 348 K bis 448 K und Drücken bis 2000 bar^[50] angegeben.

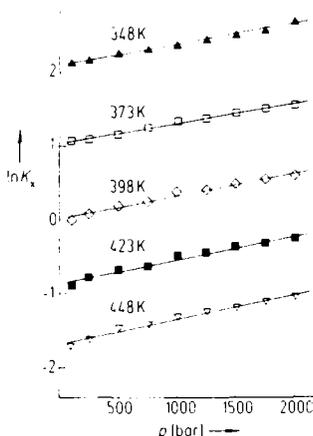


Abb. 12. Druckabhängigkeit der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstante K_d von Pivalinsäure, gelöst in *n*-Heptan (1.0×10^{-2} M), bei mehreren Temperaturen.

Abbildung 13 zeigt die auf ein Mol Monomer bezogene O-H-Schwingungsintensität von Pivalinsäure. Sie ist für das Monomer ($B_M(\text{O-H})$) im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von Druck und Temperatur. Die um etwa eine Größenordnung höhere O-H-Schwingungsintensität des Dimers $B_D(\text{O-H})$ nimmt dagegen mit der Temperatur und – weniger ausgeprägt – auch mit dem Druck ab^[50]. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß sich die Art des jeweils im Gleichgewicht vorliegenden Dimers mit Temperatur und Druck ändert. Abbildung 13 liefert außerdem ein weiteres Beispiel für die hohe Empfindlichkeit, mit der sich intermolekulare Wechselwirkungen im Grundton intramolekularer O-H-Streckschwingungen bemerkbar machen (vgl. Abb. 4).

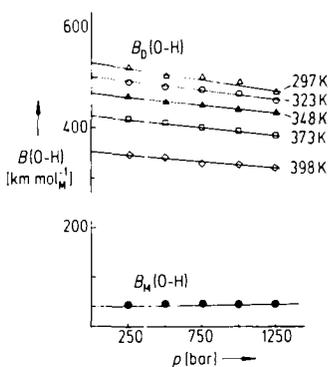


Abb. 13. Schwingungsintensität $B_M(\text{O-H})$ und $B_D(\text{O-H})$ von monomerer bzw. cyclisch dimerer Pivalinsäure in 5.0×10^{-2} M CCl_4 -Lösung bei mehreren Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck p .

Aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K ergibt sich das Dimerisierungsvolumen $\Delta V = -(\delta(R T \ln K)/\delta p)_T$. Diese Größe wird für $K = K_c$, wobei $K_c = c_D/c_M^2 = K_x/c$ ist (mit $c =$ Gesamtkonzentration an Carbonsäure), in Abbildung 14 für mehrere Säuren gegen die Temperatur aufgetragen. ΔV nimmt in den beiden Lösungsmitteln (CCl_4 und *n*-Heptan) mit sinkender Temperatur zu. Bei Benzoesäure, gelöst in CCl_4 , wird bei Raumtemperatur

sogar ein positiver Wert für ΔV gefunden. Er besagt, daß steigender Druck eine Dissoziation des cyclischen Dimers zu Monomermolekülen begünstigt. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit von ΔV wird angenommen, daß bei tieferen Temperaturen stabilere planare Dimere mit voluminöser Struktur vorliegen, während bei höheren Temperaturen weniger perfekt ausgebildete, weniger planare Dimere existieren. Solche Verbindungen haben einen vergleichsweise geringen Volumenbedarf, so daß steigender Druck bei höherer Temperatur stets die Dimerisierung begünstigt.

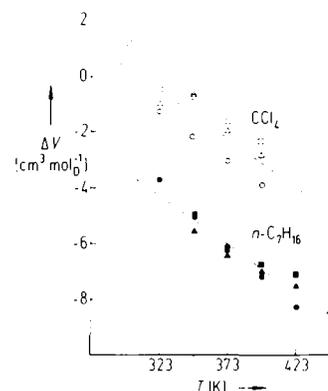
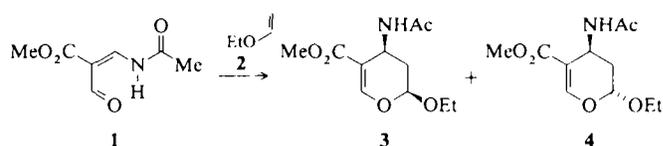


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit des Dimerisierungsvolumens ΔV für Essigsäure (○), Benzoesäure (□) und Pivalinsäure (Δ) in CCl_4 (offene Symbole) und in *n*-Heptan (volle Symbole).

5. Chemische Umsetzungen in fluider Phase

Der Übersichtsartikel von *Asano* und *le Noble*^[7a] sowie die kürzlich erschienene Publikation^[7b] mit *van Eldik* als weiterem Autor geben ein sehr gutes Bild der vielfältigen Untersuchungen chemischer Reaktionen bei hohem Druck. Das umfangreiche Teilgebiet organischer Hochdrucksynthesen wurde zudem von *Matsumoto* et al. in zwei Übersichten dargestellt^[53, 54]. Präparative Aspekte chemischer Umsetzungen bei hohem Druck werden in den Artikeln von *Jurczak*^[55] und *Klärner*^[8] behandelt. Nur in wenigen Fällen wurde allerdings die Kinetik bisher direkt durch quantitative Hochdruck-Absorptionsspektroskopie studiert, obwohl auf diesem Wege eine sehr detaillierte Beobachtung möglich ist, und auch komplexere Reaktionsabläufe erkannt und untersucht werden können.

Der Einsatz quantitativer, spektroskopischer Methoden zum Studium von Hochdruckreaktionen wird zunächst am Beispiel einiger Hetero-Diels-Alder-Reaktionen illustriert. Enamin-carbaldehyde und auch Enamin-ketone wurden mit mehreren Vinylethern umgesetzt^[16, 21, 56–58]. Abbildung 15 zeigt während der Reaktion von **1** und **2** zu den diastereomeren Produkten **3** und **4** bei 333 K und 1500 bar in



CH_2Cl_2 -Lösung gemessene Absorbanzspektren im N-H-Streckschwingungsgebiet in einer Darstellung, bei der das

erste nach Erreichen der Meßbedingungen registrierte Spektrum von allen nachfolgend gemessenen subtrahiert wird. (Auf diese Weise werden die Absorptionen des Lösungsmittels und weitestgehend die von den an der Reaktion nicht beteiligten Gruppen eliminiert.) Positive Absorbanz wird durch Produkte und negative Absorbanz durch das Dien-Edukt bewirkt. In einigen Lösungsmitteln lassen sich für die beiden diastereomeren Produkte getrennte N-H-Streckschwingungsbanden beobachten^[16, 21].

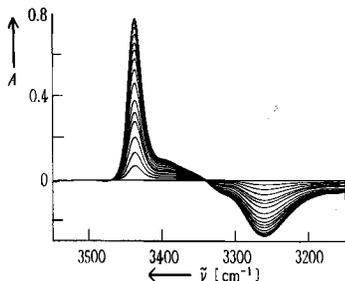
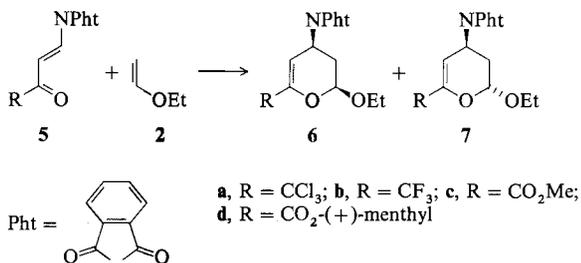


Abb. 15. IR-Absorbanz im N-H-Streckschwingungsgebiet während der Reaktion von **1** mit **2** in CH_2Cl_2 bei 333 K und 1500 bar (aufgetragen sind Differenzspektren, siehe Text).

Durch quantitative Spektroskopie im Bereich der Carbonyl-Streckschwingungen wurden auch die zu den diastereomeren Dihydropyranen **6a–d** und **7a–d** führenden Diels-Alder-Reaktionen der Enaminoketone **5** mit **2** studiert^[21, 57]. Es wird vermutet, daß die *cis*-Addukte **6** über *endo*- und die *trans*-Addukte **7** über *exo*-Übergangszustände



gebildet werden. Bei hohem Überschuß an Ethylvinylether **2**, jeweils im Vergleich zum Dien, wurden aus der spektroskopisch gemessenen Konzentration nach einem modifizierten Kezdy-Swinbourne-Verfahren^[16, 21, 59] Geschwindigkeitskoeffizienten k bestimmt. Abbildung 16 zeigt die Druckab-

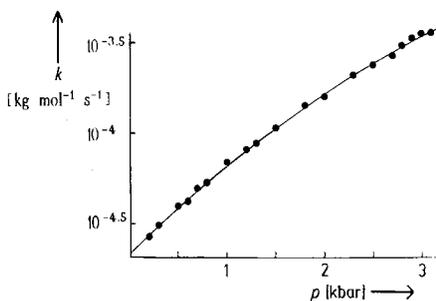


Abb. 16. Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k der Cycloaddition von **5b** an **2** in CH_2Cl_2 bei 318 K.

hängigkeit von k für die Cycloaddition von **5b** an **2** in CH_2Cl_2 bei 318 K. Die Temperaturabhängigkeit von k ist für die Cycloaddition von **5a** an **2** in CH_2Cl_2 bei 1000 bar in Abbildung 17 gezeigt.

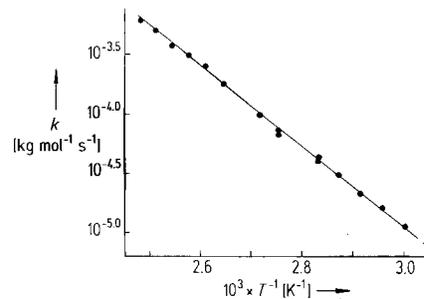


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k der Cycloaddition von **5a** an **2** in CH_2Cl_2 bei 1000 bar.

Bei allen Umsetzungen befand sich die Reaktionslösung in einer verschweißten, dünnwandigen Teflonzelle (wie in Abschnitt 2 beschrieben), so daß katalytische Wirkungen der Edelstahlwandungen des Autoklaven ausgeschlossen waren. Neben der Kinetik wurde jeweils durch HPLC an der Reaktionsmischung nach weitgehendem oder vollständigem Umsatz das Konzentrationsverhältnis der beiden Diastereomeren **6** und **7** gemessen. Aus der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses sind die Differenzen im Aktivierungsvolumen $\Delta\Delta V^\ddagger$ und in der Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta H^\ddagger$ für die zu den beiden Diastereomeren führenden Reaktionskanäle direkt zugänglich^[16, 56–58]. Eine besonders große Differenz im Aktivierungsvolumen findet man für die Umsetzung von **5a** mit **2** ($\Delta\Delta V^\ddagger = 5.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

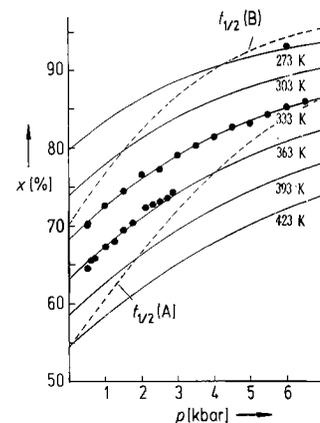


Abb. 18. Druckabhängigkeit der Ausbeute x an *cis*-Diastereomer **6a** für die Cycloaddition von **5a** an **2** in CH_2Cl_2 bei mehreren Temperaturen. Die beiden gestrichelten Linien schließen den Bereich „vernünftiger“ Reaktions-Halbwertszeiten für die gewählten Konzentrationen, $t_{1/2}(\text{A}) = 15$ Minuten und $t_{1/2}(\text{B}) = 6$ Tage, ein.

In Abbildung 18 ist für die Reaktion von **5a** mit **2** die Ausbeute an *cis*-Diastereomer **6a** in Abhängigkeit vom Druck für mehrere Temperaturen aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven wurden teils durch Extrapolation aus den Meßdaten für die Selektivität (volle Kreise in Abb. 18) erhalten. Mit steigendem Druck und mit fallender Temperatur

nimmt die Selektivität der Reaktion zum *cis*-Diastereomer zu. So werden bei 273.5 K und 6 kbar **6a** und **7a** im Verhältnis 13.6:1.0 erhalten, im Vergleich zu 1.67:1.00 bei Normaldruck und 363 K. Die gestrichelten Kurven enthalten Informationen aus den zeitabhängigen kinetischen Messungen: Die untere Kurve [$t_{1/2}(A)$] beschreibt im Schnittpunkt mit den durchgezogenen Kurven jeweils die Druck- und Temperaturwerte, bei denen die Halbwertszeit (bei den untersuchten Konzentrationen) 15 Minuten beträgt. Die obere Kurve [$t_{1/2}(B)$] kennzeichnet entsprechend Bedingungen für eine Halbwertszeit von 6 Tagen. Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten k können derartige gestrichelte Kurven für beliebige Reaktionsbedingungen berechnet oder abgeschätzt werden. Bei Normaldruck und der Temperatur von 273 K ist nach Abbildung 18 eine Ausbeute von 80% an **6a** erzielbar, hier beträgt allerdings die Halbwertszeit etwa 1.5 Jahre. Die Daten in dieser Abbildung zeigen, daß die Anwendung hohen Drucks in zweierlei Hinsicht vorteilhaft ist: 1) Die Selektivität wird bei konstanter Temperatur durch den Druck erhöht und 2) durch hohen Druck steigt die Geschwindigkeit der Cycloaddition stark an, so daß die Reaktion noch bei tieferen Temperaturen mit zufriedenstellender Geschwindigkeit abläuft und somit auch der temperaturbedingte Selektivitätsvorteil genutzt werden kann. Durch weitere Erhöhung des Drucks und durch weiteres Absenken der Temperatur sollten sich beachtliche Selektivitäten erzielen lassen.

Als weiteres Beispiel für die Nutzung der quantitativen Absorptionsspektroskopie in fluider Phase zeigt Abbildung 19 die während des Zerfalls von *tert*-Butylperoxyvalat in Lösung von *n*-Heptan bei 353 K und 2000 bar gemessene IR-Absorbanz im Carbonyl-Streckschwingungsgebiet^[60]. Die Bande des Peroxids bei 1775 cm^{-1} nimmt ab, während die Absorption des beim Zerfall entstehenden CO_2 um 2340 cm^{-1} im Verlauf der Reaktion ansteigt. Die sich bildende Absorption um 1725 cm^{-1} wird Aceton zugeordnet. Im O-H-Streckschwingungsbereich von 3500 bis 3700 cm^{-1} können außerdem der beim Zerfall gebildete *tert*-Butylalkohol sowie (in geringer Menge) Pivalinsäure detektiert werden^[60]. Es besteht somit Zugang zur Bestimmung der Zerfallskinetik und zur direkten Beobachtung mehrerer Reaktionskanäle in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die spektroskopische Methode eignet sich auch zur Messung von Initiatoreffektivitäten bei radikalischen Polymerisationen^[61]. Experimente wie in Abbildung 19 wurden bereits

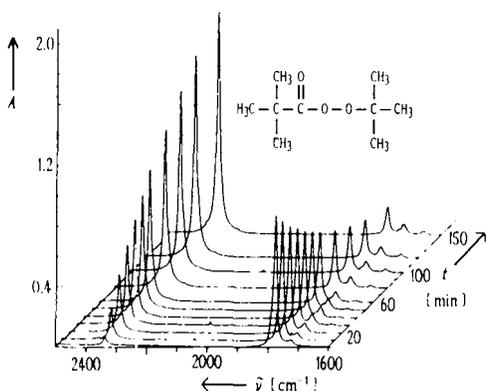


Abb. 19. IR-spektroskopische Beobachtung des thermischen Zerfalls von *tert*-Butylperoxyvalat in *n*-Heptan bei 353 K und 2000 bar.

auch für Di-*tert*-butylperoxid^[62], Dioctanoylperoxid^[61], Dibenzoylperoxid^[61] und *tert*-Butylperoxybenzoat^[63] ausgeführt.

6. Radikalische Polymerisationen bei hohem Druck

Von technischer Bedeutung sind vor allem die Hochdruckpolymerisation des Ethylens sowie Copolymerisationen von Ethylen mit polaren Comonomeren. Das wissenschaftliche Interesse richtet sich dabei auf die Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten in einem weiten Druck-, Temperatur- und Umsatzbereich sowie in Abhängigkeit von der Radikalkettenlänge. Für diese Untersuchungen ist die direkte spektroskopische Beobachtung der Polymerisationen sehr wertvoll.

Abbildung 20 zeigt die während einer Ethylen-Homopolymerisation bei 463 K und einem Anfangsdruck von 2630 bar im Bereich des zweiten Obertons der C-H-Streckschwingungen gemessenen Spektren^[64]. Der Umsatz kann sowohl

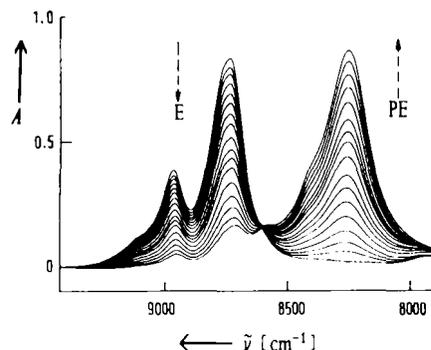


Abb. 20. NIR-Absorbanz während einer radikalischen Ethylen-Polymerisation bei 463 K und 2630 bar (E = Ethylen, PE = Polyethylen).

aus der Abnahme der Ethylenabsorbanz um 8730 und 8960 cm^{-1} als auch aus der Zunahme der Polyethylenabsorbanz um 8260 cm^{-1} bestimmt werden. Die Spektren überstreichen einen Umsatzbereich bis etwa 80%. Zur quantitativen, spektroskopischen Bestimmung der Comonomerkonzentration bei Ethylen-Acrylester-Copolymerisationen eignet sich die (im Ethylen inaktive) $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung, die z. B. für Butylacrylat bei 1630 cm^{-1} liegt^[65]. Es finden sich in dem ausgedehnten IR- und NIR-Bereich weitere zur quantitativen Bestimmung gut geeignete Banden. Die spektroskopische Methode wurde auch in Untersuchungen der Copolymerisation von Ethylen-Kohlenmonoxid^[66], Ethylen-Acrylnitril^[67] sowie der Homopolymerisation von Styrol^[68] und von Methylmethacrylat^[69] jeweils bis zu hohem Druck genutzt.

Der Einsatz von Excimerlasern zur Initiierung radikalischer Polymerisationen erweist sich in Verbindung mit IR- oder NIR-spektroskopischer Umsatzdetektion als besonders günstig für die Bestimmung kinetischer Koeffizienten in einem weiten Zustandsbereich. Es wurden zwei Meßmethoden erprobt und eingesetzt: 1) Zeitaufgelöste Messung des durch einen Excimerlaser-Einpuls (von etwa 20 ns Breite) induzierten makromolekularen Wachstums im Mikro- und Millisekundenbereich^[70, 71] und 2) Messung des Polymerisationsumsatzes bei alternierender Einstrahlung von

Laserpulsfolgen mit unterschiedlicher Pulsrepetitionsrate^[64, 72]. Bei Methode 2 werden jeweils nach einer Pulsfolge an einem Fourier-Transform-Spektrometer das IR- und NIR-Spektrum in einem ausgedehnten Wellenzahlbereich gemessen. Die Experimente nach Methode 1 werden bei fester Wellenlänge ausgeführt. Abbildung 21 zeigt ein solches Meßsignal für eine Ethylen-Polymerisation bei 463 K, 2550 bar und 9.5% (bereits zuvor erfolgtem) Umsatz. Ein

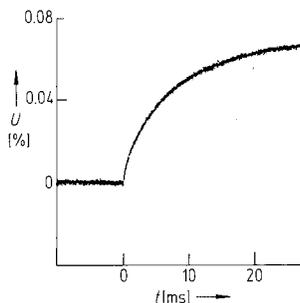


Abb. 21. Zeit aufgelöste NIR-spektroskopische Beobachtung bei $8258 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ des durch einen KrF-Excimerlaser-Einpuls (248 nm) induzierten Monomerumsatzes U in einer Ethylen-Polymerisation bei 463 K, 2550 bar und 9.5% (durch vorangegangene Polymerisation erreichtem) Umsatz.

KrF-Laserpuls der Wellenlänge 248 nm trifft zum Zeitpunkt $t = 0$ auf das System. Der mit einer zeitlichen Auflösung von $10 \mu\text{s}$ über die NIR-Absorption bei $8258 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Umsatz zu Polyethylen (vgl. Abb. 20) liegt unter 0.1%. Die Auswertung des Meßsignals erfolgt über eine Anpassung mit der die Puls laser-induzierte Polymerisation beschreibenden Beziehung^[70] [Gl. (a)], wobei $c_M(t=0)$ und

$$\frac{c_M(t)}{c_M(t=0)} = (2k_i c_R(t=0)t + 1)^{-\frac{k_p}{2k_i}} \quad (\text{a})$$

$c_M(t)$ die Monomerkonzentrationen beim Auftreffen des Laserpulses bzw. zum Zeitpunkt t danach sind. k_p und k_i sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der radikalischen Wachstums- bzw. Terminierungsreaktion. $c_R(t=0)$ ist die im Laserpuls augenblicklich gebildete Konzentration an primären wachstumsfähigen Radikalen. Sie ist über Gleichung (b) mit der Primär-Quantenausbeute Φ_1 verknüpft. Hierbei sind n_{abs} die Molzahl absorbierter Quanten und V das Probenvolumen.

$$c_R(t=0) = 2\Phi_1 n_{\text{abs}} V^{-1} \quad (\text{b})$$

Besondere Kennzeichen des Pulsexperiments sind, daß die über die Anpassung mit Gleichung (a) unmittelbar zugänglichen kinetischen Parameter k_p/k_i und $k_i\Phi_1$ wegen des geringen Polymerisationsfortschritts pro Einzelpuls mit hoher Umsatzauflösung erhalten werden. Da die Bildung aller Radikale und das Einsetzen des Wachstums gleichzeitig erfolgen, haben die zu einem Zeitpunkt t nach dem Puls vorliegenden Radikale (solange Übertragungsreaktionen ohne Bedeutung sind) eine sehr enge Größenverteilung. Hierdurch wird Information über kinetische Parameter für Radikale unterschiedlicher Kettenlänge zugänglich^[70, 73]. Die Methode 2 liefert ebenfalls Werte für k_p/k_i sowie $k_i\Phi_1$, allerdings nicht mit vergleichbar hoher Umsatzauflösung und bei den zur Zeit erreichbaren Pulsfolgefrequenzen ohne die Möglich-

keit, eine Kettenlängenabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten zu studieren.

In Abbildung 22 sind für die radikalische Hochdruckpolymerisation des Ethylens bei 503 K und 2550 bar die aus Excimerlaser-Experimenten^[70, 74] zugänglichen primären kinetischen Parameter $k_i\Phi_1$ und k_p/k_i in Abhängigkeit vom Umsatz aufgetragen. Für $k_i\Phi_1$ beobachtet man eine zunächst

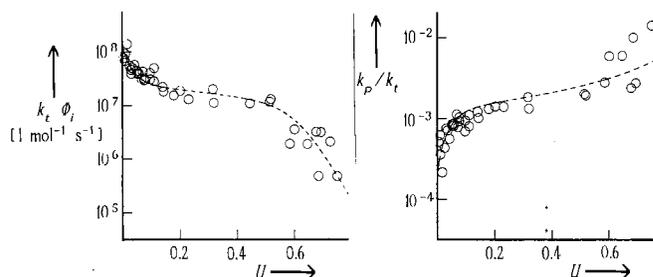


Abb. 22. Links: Umsatzabhängigkeit des Produktes aus Terminierungs-Geschwindigkeitskoeffizient k_i und Primär-Quantenausbeute Φ_1 sowie rechts des Quotienten k_p/k_i (k_p Wachstums-Geschwindigkeitskoeffizient) für die radikalische Ethylen-Polymerisation bei 503 K und 2550 bar.

deutliche, dann schwache und zu hohem Umsatz hin wieder ausgeprägtere Abnahme um insgesamt etwa drei Größenordnungen bis 80% Umsatz ($U = (c_M^0 - c_M)/c_M^0 = 0.8$). Für k_p/k_i findet man eine zunächst deutliche und danach schwächere Zunahme mit dem Umsatz. Die Änderung (Zunahme) von k_p/k_i im Umsatzbereich bis 80% ist mit etwa einer Größenordnung geringer als die Änderung (Abnahme) von $k_i\Phi_1$. Vor der Diskussion der Daten in Abbildung 22 ist es nützlich, die bei Multiplikation der jeweils aus einem Experiment (nach Methode 1) erhaltenen $k_i\Phi_1$ - und k_p/k_i -Werte sich ergebenden $k_p\Phi_1$ -Werte zu betrachten. Sie sind für die Ethylen-Polymerisation bei 503 K und 2550 bar in Abbildung 23 aufgetragen. Man beobachtet über einen ausge-

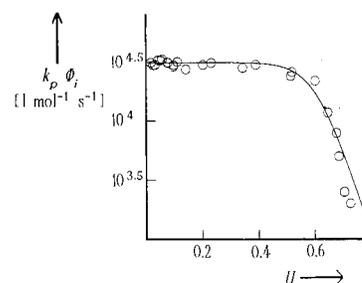


Abb. 23. Umsatzabhängigkeit des Produktes aus k_p und Φ_1 für die radikalische Ethylen-Polymerisation bei 503 K und 2550 bar.

dehnten Umsatzbereich bis etwa 50% einen im Rahmen des Meßfehlers konstanten Wert für $k_p\Phi_1$. Bei noch höheren Umsätzen erfolgt eine ausgeprägte Abnahme. Da es unwahrscheinlich ist, daß sich k_p und Φ_1 im Umsatzbereich bis 50%, in dem die Viskosität des Mediums um etwa 5 Größenordnungen ansteigt, gerade so ändern, daß ihr Produkt konstant bleibt, deutet der experimentelle Befund in Abbildung 23 darauf hin, daß unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen sowohl k_p als auch Φ_1 konstant sind. Somit können bei Verfügbarkeit unabhängiger Information über k_p

oder Φ_i in diesem Umsatzbereich alle drei Größen k_p , k_t und Φ_i ermittelt werden.

Messungen zeigen, daß Φ_i [siehe Gl. (b)] nahe bei 1 liegt^[72]. Es wird angenommen, daß dieser Wert auch für Umsätze über 50 Prozent gilt, so daß $k_p \Phi_i$ in Abbildung 23 mit k_p gleichgesetzt werden kann. Es bietet sich an, diesen k_p -Verlauf mit dem aus der Literatur bekannten Ansatz für einen diffusionskontrollierten Wachstumskoeffizienten zu beschreiben^[75, 76] [Gl. (c)]. Hierbei bezeichnet $k_{p,0}$ den

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (c)$$

(chemischen) Wachstumskoeffizienten ohne Einfluß von Diffusion und $k_{p,D}$ den diffusionskontrollierten Beitrag zum Wachstumskoeffizienten. Es wird angenommen, daß $k_{p,D}$ umgekehrt proportional zur Lösungsviskosität ist [Gl. (d)],

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r} \quad (d)$$

wobei sich die relative Viskosität $\eta_r = \eta/\eta_0$ auf die Viskosität des reinen Monomers (η_0) bei Meßbedingungen bezieht. (Natürlich wäre zu bedenken, ob nicht andere Transportkoeffizienten zur Beschreibung der Diffusionskontrolle von k_p besser geeignet sind. Für die Nutzung von η_r in Gleichung (d) spricht zunächst, daß für η Literaturdaten verfügbar sind.) Aus den Gleichungen (c) und (d) erhält man^[77] Gleichung (e).

$$k_p = (k_{p,0}^{-1} + \eta_r/k_{p,D}^0)^{-1} \quad (e)$$

Diese einfache kinetische Beziehung ergibt mit den von Ehrlich und Woodbrey^[78] angegebenen Daten für die Viskosität im System Ethylen-Polyethylen die durchgezogene Linie in Abbildung 23. Den für die relative Viskosität benutzten Ausdruck gibt Gleichung (f) wieder. Diese Beziehung gilt

$$\log \eta_r = 5.39 U + 3.70 U^{0.5} \quad (f)$$

in Näherung für die speziellen Reaktionsbedingungen. Grundsätzlich ist zu beachten, daß der Viskositätsverlauf vom Umsatz und von den Eigenschaften des gebildeten Polymers (ausgedrückt etwa durch den Staudinger-Index) abhängt.

Der Terminierungs-Geschwindigkeitskoeffizient k_t übersteigt k_p um mehrere Größenordnungen, und die Terminierungsreaktion ist in der Regel bereits in der Anfangsphase der Polymerisation diffusionskontrolliert. Man betrachtet die Terminierung als Folgereaktion mit den drei Teilschritten: Translationsdiffusion (TD) zweier Radikale, Segmentdiffusion (SD) zur Erzielung des unmittelbaren Kontakts der radikalischen Zentren und schließlich chemische Reaktion (CR). Den entsprechenden kinetischen Ansatz beinhaltet Gleichung (g)^[79].

$$\frac{1}{k_{t,D}} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad (g)$$

Der Translations-Diffusionsschritt wird als umgekehrt proportional zur Viskosität des Mediums angesetzt [Gl. (h)].

$$k_{TD} = \frac{k_{TD}^0}{\eta_r} \quad (h)$$

Es zeigt sich, daß Gleichung (g) nicht in der Lage ist, den gesamten Umsatzbereich zu beschreiben. So werden bei hohen Umsätzen und hohen Viskositäten, wenn die Schwerpunktsbewegung der Radikale weitestgehend unterdrückt ist, zu geringe Werte für k_{TD} und somit für $k_{t,D}$ berechnet. Die Terminierung erfolgt unter solchen Bedingungen, wie erstmals von Schulz^[80] gezeigt wurde, im wesentlichen durch Reaktionsdiffusion. Hierbei treffen radikalische Kettenenden in Folge von Wachstumsreaktionen der in einer Monomermatrix eingebetteten Radikale aufeinander^[76, 77, 80, 81]. Der Geschwindigkeitskoeffizient dieses Prozesses ist proportional zu k_p und zur Monomerkonzentration c_M bzw. zu $(1-U)$, wobei wiederum $U = (c_M^0 - c_M)/c_M^0$ ist und C_{RD} die Reaktionsdiffusions-Konstante [Gl. (i)]. Die Gesamttermi-

$$k_{t, RD} = C_{RD} k_p (1-U) \quad (i)$$

nierung erfolgt parallel durch diffusionskontrollierte Terminierung ($k_{t,D}$) und durch Reaktionsdiffusion ($k_{t, RD}$) [Gl. (j)].

$$k_t = k_{t,D} + k_{t, RD} \quad (j)$$

Einsetzen der Gleichungen (e) und (g)-(i) in (j) ergibt den Gesamtterminierungs-Geschwindigkeitskoeffizienten k_t ^[77], wobei noch $k_{CR} \gg k_{TD}$, k_{SD} genutzt wird [Gl. (k)].

$$k_t = \frac{1}{k_{SD}^{-1} + \eta_r/k_{TD}^0} + \frac{C_{RD}(1-U)}{k_{p,0}^{-1} + \eta_r/k_{p,D}^0} \quad (k)$$

Wie an anderer Stelle gezeigt ist^[77], können je nach System Vereinfachungen an dieser Beziehung angebracht werden, z. B. ist k_{SD} bei der Ethylen-Hochdruckpolymerisation in der Regel wesentlich größer als k_{TD} , so daß der Term k_{SD}^{-1} in Gleichung (k) vernachlässigt werden kann. Die so vereinfachte Beziehung liefert (als gestrichelte Linie) die recht zufriedenstellende Beschreibung der Meßpunkte für $k_t \Phi_i$ in Abbildung 22 (links).

Der Übergang zwischen Bereichen, in denen sich k_t und k_p stark und schwach mit dem Umsatz ändern, kennzeichnet einen Wechsel in die Kinetik kontrollierenden Mechanismus. So findet man für k_t in Ethylen bei geringem Umsatz (Abb. 22 links) zunächst Kontrolle von k_t durch Translationsdiffusion, danach durch Reaktionsdiffusion, und bei hohem Umsatz wirkt die Diffusions-Kontrolle von k_p auf die Terminierung [Gl. (i), wobei C_{RD} als umsatzunabhängig angenommen wird].

Die ausgehend von den spektroskopischen Untersuchungen der Umsatzabhängigkeit von k_t und k_p bei der Ethylen-Hochdruckpolymerisation entwickelten kinetischen Ansätze [z. B. Gl. (k)] bewähren sich auch bei der Beschreibung der radikalischen Polymerisationskinetik anderer Monomere, wie dies für Butylacrylat (BA) und Methylmethacrylat (MMA) in Abbildung 24 gezeigt ist. Die Daten für BA stammen aus Excimerlaser-Experimenten^[82] bei 383 K, die Messungen für MMA sind Literaturdaten für 273 K^[83] und 323 K^[84]. BA zeigt einen dem Ethylen eng verwandten k_t gegen Umsatz-Verlauf. Für MMA findet man deutliche Unterschiede, indem k_t bei den geringsten Umsätzen durch Seg-

mentdiffusion kontrolliert ist. Die nachfolgende deutliche Abnahme von k_t zeigt die Kontrolle durch Translationsdiffusion an, gefolgt von den Bereichen, in denen Reaktionsdiffusionskontrolle und schließlich bei sehr hohem Umsatz diffusionsabhängiges Kettenwachstum dominant sind. Die für MMA eng mit dem Norrish-Trommsdorff-Effekt verknüpfte starke Abnahme von k_t im Umsatzbereich von 20% bis 40% resultiert im Sinne des durch Gleichung (k) repräsentierten Modells aus der im Vergleich zu BA und zu Ethylen deutlich langsameren Terminierung durch Reaktionsdiffusion (k_p und C_{RD} in Gleichung (i) sind für MMA wesentlich geringer^[77]). Somit kontrolliert die mit der Viskosität abnehmende Translationsdiffusion die Gesamtterminierung bis zu höherem Umsatz. Die durchgezogenen Linien zeigen für den jeweils weiten Umsatzbereich, in dem sich die Viskosität um viele Größenordnungen erhöht, für beide Monomere die sehr gute Darstellung der Meßpunkte durch Gleichung (k).

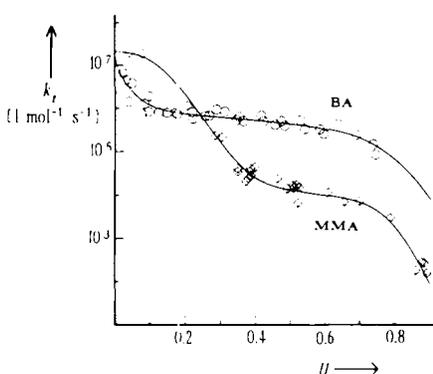


Abb. 24. Umsatzabhängigkeit des Terminierungs-Geschwindigkeitskoeffizienten k_t der radikalischen Polymerisation von Butylacrylat (BA) bei 383 K [82] und von Methylmethacrylat (MMA) bei 273 K [83] und 323 K [84].

Das kinetische Modell nach Gleichung (k) enthält vorwiegend auf die Startphase der Polymerisation (Umsatz gegen Null) bezogene Parameter mit klarer physikalischer Bedeutung ($k_{p,n}$, $k_{p,D}^0$, k_{TD}^0 , k_{SD}). Die Beschreibung der Umsatzabhängigkeit reduziert sich auf (wenigstens) eine Messung zur Bestimmung von C_{RD} und auf das unabhängige Messen oder Abschätzen der Viskosität η_t während der Polymerisation^[77]. Trotz der an einigen Monomersystemen überprüften Eignung von Gleichung (k) zur Beschreibung experimenteller Daten sollte das Modell noch erweitert und verfeinert werden.

Neben der Bedeutung, die Excimerlaser-induzierte Reaktionen bei gleichzeitiger empfindlicher spektroskopischer Umsatzdetektion für das grundlegende Studium radikalischer Hochdruckpolymerisationen besitzen, ergeben sich auch interessante Perspektiven für technische Nutzungen. Sie resultieren aus den Möglichkeiten, reine Monomere ohne Zusatzstoffe (Initiatoren oder Regler) zu polymerisieren und Polymerisationen im zeitlichen Verlauf und bezüglich der Eigenschaften entstehender Polymere wirkungsvoll extern zu steuern. Es liegt nahe, die für Ethylen bereits weit fortgeschrittenen Arbeiten auf Untersuchungen von Hochdruck-Copolymerisationen unter Beteiligung von Ethylen zu erweitern. Hier sind bislang die Systeme Ethylen-Kohlenmonoxid^[66], Ethylen-Acrylnitril^[67] und Ethylen-Butylacrylat^[65] ausführlicher studiert worden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Es sind Techniken zur Bestimmung der Absorption vom IR- bis zum UV-Bereich an fluiden Systemen verfügbar, wobei Drücke bis 7000 bar und Temperaturen bis 900 K erreicht werden können. Der Druckbereich läßt sich in Messungen bis zu nur mäßig hohen Temperaturen noch erweitern und umgekehrt. So wurden etwa bei der Untersuchung fluider Metalle bis 2500 bar Spektren bei Temperaturen bis 2000 K registriert^[85].

Die Methoden erlauben das Studium von Gleichgewichten und Reaktionen im Gesamtgebiet der organischen, anorganischen und makromolekularen Chemie. Reaktionen anorganischer Komplexe in flüssiger Lösung wurden bereits systematisch in optischen Hochdruck-Experimenten untersucht^[86]. Der Meßbereich sollte sich bis zu fluiden Zuständen bei höheren Temperaturen ausweiten lassen. Auch die spektroskopische Untersuchung fluider Systeme im Bereich der Biochemie^[87] und der Geochemie^[15,49] wird weiter an Bedeutung gewinnen. Neben dem bislang dominierenden Einsatz der Hochdruck-Hochtemperatur-Absorptionsspektroskopie zur qualitativen und quantitativen Analyse fluider Systeme wird diese Technik zunehmend zum grundlegenden Studium ultraschneller chemischer Elementarprozesse genutzt, wobei die systematische Variation der Druck- und Temperaturabhängigkeit bei exemplarischen Reaktionen eine eingehende Überprüfung theoretischer Reaktionsmodelle liefern soll. In diesem Zusammenhang wurden von Troe, Schroeder und Mitarbeitern vor allem Isomerisierungen durch „Pump-Probe“-Absorptionsspektroskopie mit Piko- und Subpikosekunden-Zeitauflösung direkt verfolgt^[88,89]. Als Beispiel solcher Messungen ist in Abbildung 25 (untere Kurve) für die Isomerisierung von Diphenylbutadien in Ethan bei 298 bar und 354 K die transiente Absorption des S_1 -Zustandes von Diphenylbutadien bei 616 nm nach Anregung mit einem Pikosekundenpuls (zum Zeitpunkt $t = 0$) bei 308 nm gezeigt^[88]. Der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt sich direkt aus der exponentiellen Abklingkurve der Besetzung des S_1 -Zustandes ablesen. Isomerisierungskinetiken wie in Abbildung 25 wurden in zahlreichen flüssigen und überkritischen Lösungsmitteln bei Drücken bis 7000 bar und Temperaturen bis 425 K auch für *trans*-Stilben gemessen^[89]. Ein wesentliches Ergebnis der Arbeiten ist, daß eine Kombination von Standardformulierungen der Theorie unimolekularer Reaktionen mit dem hydrodynamischen Kramers-Modell unter fast allen Bedingungen eine befriedigende Beschreibung der Experimente liefert, wenn man die Auswir-

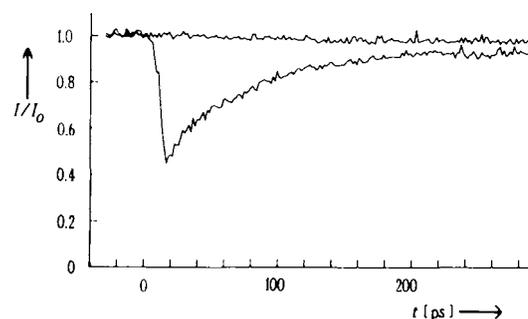


Abb. 25. Transiente Absorption des S_1 -Zustandes von Diphenylbutadien bei 616 nm nach Anregung mit einem Pikosekundenpuls bei 308 nm, Reaktion in Ethan bei $p = 298$ bar und $T = 354$ K (obere Kurve ohne Laserpulsanregung).

kungen der Mehrdimensionalität der Barrierenregion der Potentialhyperfläche auf die Dynamik berücksichtigt.

Die Hochdruck-Hochtemperatur-Spektroskopie wird vor allem in Verbindung mit Puls laser-Experimenten ein wesentliches Hilfsmittel bei der Untersuchung auch anderer Elementarreaktionen sein. Sie ist von großer Bedeutung für das Studium der Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in einem weiten fluiden Zustandsbereich. Anwendungstechnisches Interesse richtet sich hierbei auf das Auffinden neuartiger Reaktionswege und neuer Produkte, aber auch die Möglichkeit, bekannte Fluidphasen-Prozesse unter Reaktionsbedingungen zu beobachten, kann bereits von erheblichem praktischen Wert sein.

Die in diesem Aufsatz dargestellten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (vor allem im Rahmen des SFB 93 „Photochemie mit Lasern“) und vom Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert. Der Autor dankt Herrn Dr. J. Schroeder für Ergänzungen zum Manuskript und Herrn Dr. H.-P. Vögele für die Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit.

Eingegangen am 16. Januar 1991 [A 817]

- [1] E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 135–142.
- [2] K. Tödheide, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 72–82.
- [3] K. D. Bartle in R. M. Smith (Hrsg.): *Supercritical Fluid Chromatography*, Royal Soc. Chem., London 1988, S. 2.
- [4] K.-H. Dudziak, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 1154.
- [5] K. Heger, *Dissertation*, Karlsruhe 1969; K. Heger, M. Uematsu, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 758–762.
- [6] K. Tödheide in F. Franks (Hrsg.): *Water – A Comprehensive Treatise*, Vol. 1, Plenum, New York 1972, S. 464–514.
- [7] a) T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 78 (1978) 407–489; b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 89 (1989) 549–688.
- [8] F.-G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 53–63.
- [9] N. S. Isaacs, *Liquid Phase High Pressure Chemistry*, Wiley, Chichester 1981.
- [10] W. F. Sherman, A. A. Stadtmüller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, Wiley, Chichester 1987.
- [11] M. Buback, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 345–360.
- [12] T. C. Poulter, *Phys. Rev.* 40 (1932) 860–869.
- [13] M. Buback, E. U. Franck, H. Lendle, *Z. Naturforsch.* A34 (1979) 1489–1495.
- [14] J. R. Ferraro, L. J. Basile, *Appl. Spectrosc.* 28 (1974) 505–517.
- [15] M. Buback, D. A. Crerar, L. M. Vogel-Kopitz in G. C. Ulmer, H. L. Barnes (Hrsg.): *Hydrothermal Experimental Techniques*, Wiley-Interscience, New York 1987, S. 333–359.
- [16] W. Tost, *Dissertation*, Göttingen 1988.
- [17] F. W. Nees, M. Buback, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 1017–1023.
- [18] M. Buback, H. Lendle, *Makromol. Chem.* 184 (1983) 193–206.
- [19] M. Buback, *Z. Naturforsch.* A32 (1977) 1295–1300.
- [20] W. J. le Noble, R. Schlott, *Rev. Sci. Instrum.* 47 (1976) 770.
- [21] M. Buback, W. Tost, L. F. Tietze, F. Voß, *Chem. Ber.* 121 (1988) 781–785.
- [22] M. A. Bohn, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 850–859.
- [23] E. U. Franck, K. Roth, *Discuss. Faraday Soc.* 43 (1967) 108–114.
- [24] M. Buback, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 33–39.
- [25] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 545–550.
- [26] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Z. Naturforsch.* A42 (1987) 267–271.
- [27] J. P. Bouanich, Nguyen-Van-Thanh, H. Strapelias, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 26 (1981) 53.
- [28] J. P. Bouanich, Nguyen-Van-Thanh, I. Rossi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 30 (1983) 9–15.
- [29] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Z. Naturforsch.* A41 (1986) 505–511.
- [30] M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Z. Naturforsch.* A41 (1986) 512–518.
- [31] A. M. Benson, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1164.
- [32] R. R. Wiederkehr, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 311.
- [33] M. Buback, E. U. Franck, *J. Chim. Phys.* 72 (1975) 601–606.
- [34] M. Buback, F. W. Nees, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 650–656.
- [35] F. W. Nees, M. Buback, *Z. Naturforsch.* A31 (1976) 1690–1695.
- [36] M. Buback, I. Heym, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 245–250.
- [37] M. Buback, A. A. Harfoush, *Z. Naturforsch.* A38 (1983) 528–532.
- [38] W. A. P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 626–637.
- [39] W. A. P. Luck, W. Ditter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 365–374.
- [40] S. Rohde, *Diplomarbeit*, Göttingen 1989.
- [41] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1945.
- [42] G. M. Schneider in B. Le Neindre, B. Vodar (Hrsg.): *Experimental Thermodynamics*, Vol. 2, Butterworths, London 1975, S. 787–801.
- [43] F. W. Nees, *Dissertation*, Karlsruhe 1978.
- [44] I. Swaid, D. Nickel, G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* 21 (1985) 95–112.
- [45] G. L. Röbling, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 882–890.
- [46] H. Ebeling, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 863–865.
- [47] H. D. Lüdemann, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71 (1967) 455–460.
- [48] H. D. Lüdemann, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 514–523.
- [49] T. M. Seward, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 113–132.
- [50] E. M. Borschel, M. Buback, *Z. Naturforsch.* A42 (1987) 187–196.
- [51] R. Barraza, E. M. Borschel, M. Buback, *Z. Naturforsch.* A42 (1987) 406–412.
- [52] E. M. Borschel, M. Buback, *Z. Naturforsch.* A43 (1988) 207–214.
- [53] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* 1985, 1–26.
- [54] K. Matsumoto, A. Sera, *Synthesis* 1985, 999–1027.
- [55] J. Jurczak, *Physica* 139/140 B + C (1986) 709–716.
- [56] L. F. Tietze, T. Hübsch, E. Voß, M. Buback, W. Tost, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4065–4066.
- [57] M. Buback, W. Tost, T. Hübsch, E. Voß, L. F. Tietze, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1179–1186.
- [58] J. Oelze, *Diplomarbeit*, Göttingen 1990.
- [59] F. J. Kezdy, J. Jaz, A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 67 (1958) 687; E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.* 2 (1960) 2371.
- [60] M. Buback, H. Lendle, *Z. Naturforsch.* A36 (1981) 1371–1377.
- [61] E. Schmid, *Dissertation*, Göttingen 1991.
- [62] M. Buback, H. Lendle, *Z. Naturforsch.* A34 (1979) 1482–1488.
- [63] A. Drefahl, *Diplomarbeit*, Göttingen 1984.
- [64] H. Brackemann, M. Buback, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem.* 187 (1986) 1977–1992.
- [65] U. Hain, *Dissertation*, Göttingen 1991.
- [66] M. Buback, H. Tups, *Physica* 139/140 B + C (1986) 626–628; H. Tups, *Dissertation*, Göttingen 1986.
- [67] H. Brackemann, M. Buback, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 283–286; H. Brackemann, M. Buback, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3073–3084.
- [68] B. Huckestein, *Dissertation*, Göttingen 1991; B. Ludwig, *Diplomarbeit*, Göttingen 1991.
- [69] S. Beuermann, *Diplomarbeit*, Göttingen 1990.
- [70] M. Buback, J. Schweer, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 161 (1989) 153–165; J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen 1988.
- [71] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 261–265.
- [72] M. Buback, B. Huckestein, U. Leinhos, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 473–479.
- [73] M. Buback, J. Schweer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988) 699–704.
- [74] M. Buback, B. Degener, H. Hippler, B. Huckestein, J. Schweer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] M. J. Ballard, D. H. Napper, R. G. Gilbert, D. F. Sangster, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 1027; M. J. Ballard, R. G. Gilbert, D. H. Napper, P. J. Pomery, P. W. O'Sullivan, J. H. O'Donnell, *Macromolecules* 19 (1986) 1303.
- [76] S. K. Soh, D. C. Sundberg, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 1299, 1315, 1331, 1345.
- [77] M. Buback, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 1575.
- [78] P. Ehrlich, J. C. Woodbrey, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 117.
- [79] S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 935.
- [80] G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 8 (1956) 290.
- [81] G. T. Russell, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* 21 (1988) 2133.
- [82] M. Buback, B. Degener, B. Huckestein, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 311; B. Degener, *Dissertation*, Göttingen 1991; B. Huckestein, *Dissertation*, Göttingen 1991.
- [83] R. Sack-Kouloumbri, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 1133.
- [84] M. J. Ballard, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 3225.
- [85] H. Uchtmann, F. Hensel, *Proc. Int. Conf. High Pressure* 4th 1975, 591–595.
- [86] R. van Eldik (Hrsg.): *Inorganic High Pressure Chemistry – Kinetics and Mechanisms*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- [87] R. van Eldik, J. Jonas (Hrsg.): *High Pressure Chemistry and Biochemistry*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1987.
- [88] C. Gehrke, J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4805–4816.
- [89] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 2393–2404.