

Helmut Günzler  
Hans-Ulrich Gremlich

# IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete  
und aktualisierte Auflage



WILEY-  
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung . . . . .</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Entwicklung der Infrarottechnik . . . . .  | 1         |
| 1.2      | Anwendungsmöglichkeiten der<br>IR-Spektroskopie . . . . .                        | 3         |
| 1.2.1    | Direkte Aussagen zur Konstitution . . . . .                                      | 3         |
| 1.2.2    | Substanzidentifizierung durch<br>Spektrenvergleich . . . . .                     | 4         |
| 1.2.3    | Quantitative Analyse . . . . .   | 5         |
| 1.2.4    | Weitere Anwendungen . . . . .  | 7         |
|          | Literatur . . . . .  | 7         |
| <b>2</b> | <b>Absorption und Molekülbau . . . . .</b>                                       | <b>9</b>  |
| 2.1      | Grundlagen . . . . .   | 9         |
| 2.1.1    | Die elektromagnetische Strahlung . . . . .                                       | 9         |
| 2.1.1.1  | Die Natur der elektromagnetischen Strahlung . . . . .                            | 9         |
| 2.1.1.2  | Größen und Einheiten . . . . .   | 10        |
| 2.1.1.3  | Strahlungsenergie . . . . .  | 11        |
| 2.1.2    | Der Molekülbau . . . . .   | 13        |
| 2.1.2.1  | Das Atom . . . . .   | 13        |
| 2.1.2.2  | Das Molekül . . . . .  | 14        |
| 2.1.3    | Wechselwirkung zwischen elektromagne-<br>tischer Strahlung und Molekül . . . . . | 18        |
| 2.2      | Die Absorption der IR-Strahlung . . . . .  | 19        |
| 2.2.1    | Die IR-Spektren zweiatomiger Moleküle . . . . .                                  | 19        |
| 2.2.1.1  | Rotationsspektren . . . . .  | 20        |
| 2.2.1.2  | Schwingungsspektren . . . . .  | 21        |
| 2.2.1.3  | Rotationsschwingungsspektren . . . . .   | 22        |
| 2.2.2    | Die IR-Spektren vielatomiger Moleküle . . . . .                                  | 25        |
| 2.2.2.1  | Normalschwingungen . . . . .   | 25        |
| 2.2.2.2  | Schwingungsformen . . . . .  | 26        |
| 2.2.2.3  | Oberschwingungen und Kombinations-<br>schwingungen . . . . .                     | 29        |
| 2.2.2.4  | Fermi-Resonanz . . . . .   | 29        |
| 2.2.2.5  | Bandenform . . . . .   | 31        |
| 2.2.2.6  | Symmetrie-Eigenschaften der Moleküle . . . . .                                   | 33        |
|          | Literatur . . . . .  | 37        |
| <b>3</b> | <b>Das Spektrometer . . . . .</b>  | <b>39</b> |
| 3.1      | Aufbau . . . . .   | 39        |
| 3.2      | Strahlungsquellen . . . . .  | 42        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.3      | IR-Detektoren . . . . .   | 44        |
| 3.3.1    | Thermische Detektoren . . . . .                                   | 46        |
| 3.3.2    | Photodetektoren . . . . .   | 48        |
| 3.4      | Spektralzerlegung. . . . .  | 50        |
| 3.4.1    | Dispersive Spektrometer . . . . .                                 | 51        |
| 3.4.1.1  | Beugungsgitter . . . . .  | 52        |
| 3.4.1.2  | Interferenz-Verlaufsfilter . . . . .                              | 53        |
| 3.4.1.3  | Akusto-optisch verstimbare Filter (AOTF) . . . . .                | 54        |
| 3.4.1.4  | Spektrale Spaltbreite, Auflösung . . . . .                        | 54        |
| 3.4.1.5  | Streustrahlung . . . . .  | 55        |
| 3.4.2    | Fourier-Transform-Spektrometer. . . . .                           | 55        |
| 3.4.2.1  | Rohdatenaufnahme und<br>Fourier-Transformation . . . . .          | 58        |
| 3.4.2.2  | Bauteile von FT-Spektrometern . . . . .                           | 62        |
| 3.4.3    | Praktische Hinweise zur Spektrenmessung . . . . .                 | 64        |
| 3.5      | Spektrenbearbeitung . . . . .                                     | 67        |
|          | Literatur . . . . .   | 70        |
| <b>4</b> | <b>Substanzpräparation. . . . .</b>                               | <b>73</b> |
| 4.1      | Allgemeine Bemerkungen . . . . .                                  | 73        |
| 4.1.1    | Substanzmenge . . . . .   | 73        |
| 4.1.2    | Reinheitsanforderungen . . . . .                                  | 74        |
| 4.1.2.1  | Spektren von Reinsubstanzen, Vergleichs-<br>spektren . . . . .    | 74        |
| 4.1.3    | Feuchtigkeit . . . . .  | 74        |
| 4.1.4    | Vorsichtsmaßnahmen . . . . .                                      | 75        |
| 4.2      | Festsubstanzen . . . . .  | 75        |
| 4.2.1    | KBr-Presstechnik . . . . .  | 76        |
| 4.2.1.1  | Materialien zur Herstellung von Presslingen . . . . .             | 76        |
| 4.2.1.2  | Reinheit und Herstellung des Kaliumbromids . . . . .              | 76        |
| 4.2.1.3  | Presswerkzeuge. . . . .   | 77        |
| 4.2.1.4  | Herstellung der Tablette . . . . .                                | 77        |
| 4.2.1.5  | Mikropresslinge . . . . .   | 79        |
| 4.2.1.6  | Störung durch den Christiansen-Effekt . . . . .                   | 81        |
| 4.2.1.7  | Störungen durch Reaktionen mit dem<br>Einbettungsmittel . . . . . | 81        |
| 4.2.1.8  | Quantitative Analysen. . . . .                                    | 84        |
| 4.2.2    | Suspensionen in Öl . . . . .                                      | 84        |
| 4.2.3    | Film aus der Schmelze . . . . .                                   | 86        |
| 4.2.4    | Folien . . . . .  | 87        |
| 4.2.4.1  | Pressen von Folien . . . . .                                      | 87        |
| 4.2.4.2  | Gießen von Folien aus einer Lösung . . . . .                      | 88        |
| 4.2.4.3  | Mikrotomschnitte . . . . .  | 88        |
| 4.2.4.4  | Allgemeine Hinweise zur Herstellung<br>von Folien . . . . .       | 89        |
| 4.2.4.5  | Halterung für Folien . . . . .                                    | 90        |
| 4.2.5    | Folien als Probensubstrat . . . . .                               | 90        |
| 4.3      | Flüssigkeiten und Lösungen . . . . .                              | 92        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.3.1    | Küvetten . . . . .   | 92         |
| 4.3.1.1  | Küvettenfenster . . . . .  | 92         |
| 4.3.1.2  | Behandlung und Pflege von Küvettenfenstern . . . . .                                   | 95         |
| 4.3.1.3  | Zerlegbare Küvetten . . . . .  | 97         |
| 4.3.1.4  | Küvetten mit definierter Schichtdicke<br>(„Festküvetten“) . . . . .                    | 97         |
| 4.3.1.5  | Küvetten mit variabler Schichtdicke . . . . .  | 98         |
| 4.3.2    | Flüssigkeiten . . . . .  | 99         |
| 4.3.3    | Lösungen . . . . .   | 101        |
| 4.3.3.1  | Lösungsmittel . . . . .  | 101        |
| 4.3.3.2  | Reinheit der Lösungsmittel . . . . .   | 103        |
| 4.3.3.3  | Konzentrationsbereiche . . . . .   | 103        |
| 4.3.3.4  | Herstellung der Lösungen . . . . .   | 104        |
| 4.3.3.5  | Lösungsmittelleffekte . . . . .  | 105        |
| 4.3.3.6  | Mikrotechnik bei Lösungen . . . . .  | 106        |
| 4.4      | Gase . . . . .   | 107        |
| 4.4.1    | Gasküvetten . . . . .  | 107        |
| 4.4.2    | Das Füllen von Gasküvetten . . . . .   | 108        |
| 4.4.3    | Die Gesamtdruck-Abhängigkeit des<br>Absorptionskoeffizienten bei Gasspektren . . . . . | 109        |
| 4.4.4    | Mikromethoden bei Gasen . . . . .  | 111        |
| 4.4.5    | Spurengasuntersuchungen . . . . .  | 111        |
|          | Literatur . . . . .  | 114        |
| <b>5</b> | <b>Spezielle Untersuchungstechniken . . . . .</b>                                      | <b>117</b> |
| 5.1      | Reflexionsmethoden . . . . .   | 117        |
| 5.1.1    | Messung der äußeren Reflexion . . . . .  | 117        |
| 5.1.1.1  | Fresnel-Reflexion . . . . .  | 117        |
| 5.1.1.2  | Reflexions-Absorptions-Spektroskopie . . . . .   | 122        |
| 5.1.2    | Abgeschwächte Totalreflexion . . . . .   | 123        |
| 5.1.3    | Diffuse Reflexion . . . . .  | 126        |
| 5.2      | IR-mikroskopische Messungen . . . . .  | 132        |
| 5.3      | IR-Imaging . . . . .   | 133        |
| 5.4      | Photoakustische Detektion . . . . .  | 136        |
| 5.5      | IR-Emissionsspektroskopie . . . . .  | 137        |
| 5.6      | Messungen unter extremen Zustands-<br>verhältnissen . . . . .                          | 139        |
| 5.6.1    | Kryomethoden . . . . .   | 139        |
| 5.6.2    | Spektroskopie bei hoher Temperatur . . . . .   | 140        |
| 5.6.3    | Messungen unter hohem Druck . . . . .  | 141        |
| 5.7      | Messungen mit polarisierter Strahlung . . . . .  | 141        |
| 5.8      | Kombination der IR-Spektroskopie mit<br>chromatographischen Methoden . . . . .         | 144        |
| 5.8.1    | Gas-Chromatographie/IR-Spektroskopie . . . . .   | 144        |
| 5.8.2    | Dünnschicht-Chromatographie/<br>IR-Spektroskopie . . . . .                             | 149        |
| 5.8.3    | HPLC- und SFC/IR-Spektroskopie . . . . .   | 151        |
|          | Literatur . . . . .  | 152        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>6</b> | <b>Qualitative Spektreninterpretation . . . . .</b>                                   | <b>157</b> |
| 6.1      | Grundlagen . . . . .  | 157        |
| 6.1.1    | Das IR-Spektrum . . . . .   | 158        |
| 6.2      | Erste Spektrenbetrachtung . . . . .   | 159        |
| 6.3      | Zuordnungen allgemeiner Art . . . . .   | 162        |
| 6.3.1    | Fingerprintgebiet . . . . .   | 162        |
| 6.3.2    | Gruppenfrequenzen . . . . .   | 163        |
| 6.4      | Die IR-Spektren der einzelnen Stoffklassen . .  | 165        |
| 6.4.1    | Alkane . . . . .  | 165        |
| 6.4.2    | Halogenverbindungen . . . . .   | 170        |
| 6.4.3    | Alkene . . . . .  | 172        |
| 6.4.4    | Moleküle mit Dreifachbindungen . . . . .  | 179        |
| 6.4.5    | Aromatische Verbindungen -<br>Gerüstschwingungen . . . . .                            | 180        |
| 6.4.6    | Ether . . . . .   | 188        |
| 6.4.7    | Acetale und Ketale . . . . .  | 190        |
| 6.4.8    | Alkohole . . . . .  | 191        |
| 6.4.9    | Wasserstoffbrücken . . . . .  | 194        |
| 6.4.10   | Chelate . . . . .   | 197        |
| 6.4.11   | Carbonylverbindungen . . . . .  | 199        |
| 6.4.11.1 | Ketone . . . . .  | 199        |
| 6.4.11.2 | Aldehyde . . . . .  | 204        |
| 6.4.11.3 | Carbonsäuren . . . . .  | 205        |
| 6.4.11.4 | Säurechloride . . . . .   | 209        |
| 6.4.11.5 | Ester . . . . .   | 210        |
| 6.4.11.6 | Carbonsäureanhydride . . . . .  | 212        |
| 6.4.11.7 | Amide . . . . .   | 214        |
| 6.4.11.8 | Carbonsäureamidderivate . . . . .   | 218        |
| 6.4.12   | Stickstoffverbindungen . . . . .  | 221        |
| 6.4.12.1 | Amine . . . . .   | 221        |
| 6.4.12.2 | C=N-Doppelbindung . . . . .   | 224        |
| 6.4.12.3 | Nitrogruppe . . . . .   | 225        |
| 6.4.12.4 | Organische Nitrate, Nitramine, Nitrite,<br>Nitrosamine . . . . .                      | 226        |
| 6.4.12.5 | Azo-, Azoxy- und Nitroso-Verbindungen . .   | 228        |
| 6.4.13   | Verbindungen mit kumulierten<br>Doppelbindungen . . . . .                             | 228        |
| 6.4.14   | Aromatische Verbindungen: Substituenten-<br>einflüsse . . . . .                       | 230        |
| 6.4.14.1 | Aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .  | 230        |
| 6.4.14.2 | Aromatische Halogenverbindungen . . . . .   | 230        |
| 6.4.14.3 | Aromatische Ether . . . . .   | 231        |
| 6.4.14.4 | Phenole . . . . .   | 231        |
| 6.4.14.5 | Aromatische Aminoverbindungen . . . . .   | 232        |
| 6.4.14.6 | Aromatische Nitroverbindungen . . . . .   | 232        |
| 6.4.14.7 | Aromatische Carbonylverbindungen . . . . .  | 232        |
| 6.4.14.8 | Aromatische konjugierte Dreifachbindungen<br>und kumulierte Doppelbindungen . . . . . | 234        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 6.4.14.9 | Aromatische Oxime, Azomethine und Azoverbindungen . . . . .                         | 234        |
| 6.4.15   | Heterocyclen . . . . .  | 236        |
| 6.4.16   | Bor-, Silicium-, Schwefel- und Phosphorverbindungen . . . . .                       | 236        |
| 6.4.16.1 | Borverbindungen . . . . .   | 237        |
| 6.4.16.2 | Siliciumverbindungen . . . . .  | 237        |
| 6.4.16.3 | Schwefelverbindungen . . . . .  | 238        |
| 6.4.16.4 | Phosphorverbindungen . . . . .  | 239        |
| 6.4.17   | Anorganische Verbindungen . . . . .   | 239        |
| 6.5      | Ursachen von Bandenverschiebungen; Beeinflussungen des Spektrums . . . . .          | 240        |
| 6.5.1    | Masseneinfluß . . . . .   | 241        |
| 6.5.2    | Sterische Wechselwirkungen . . . . .  | 243        |
| 6.5.3    | Mesomere Effekte . . . . .  | 244        |
| 6.5.4    | Induktive Effekte . . . . .   | 244        |
| 6.5.5    | Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Feld-Effekt) . . . . .                                | 245        |
| 6.5.6    | Intermolekulare Wechselwirkungen . . . . .  | 247        |
| 6.6      | Die Spektreninterpretation als mehrdimensionale Aufgabe . . . . .                   | 250        |
| 6.6.1    | Banden-Struktur-Korrelationen . . . . .   | 251        |
| 6.6.2    | Spektrenvergleich . . . . .   | 252        |
| 6.6.3    | Beispiele zur Spektreninterpretation . . . . .                                      | 252        |
| 6.7      | Besonderheiten und Artefakte . . . . .  | 259        |
| 6.8      | Spektrenberechnung . . . . .  | 261        |
|          | Literatur . . . . .   | 261        |
| <b>7</b> | <b>Quantitative Spektrenaussagen . . . . .</b>                                      | <b>265</b> |
| 7.1      | Grundlagen . . . . .  | 265        |
| 7.1.1    | Das Lambert-Beer'sche Gesetz . . . . .  | 265        |
| 7.1.2    | Ermittlung der Schichtdicke . . . . .   | 267        |
| 7.1.3    | Bestimmung der Absorbanz . . . . .  | 269        |
| 7.1.4    | Absorptionskoeffizient . . . . .  | 270        |
| 7.2      | Kalibrierung . . . . .  | 272        |
| 7.2.1    | Basislinienkorrektur zur Absorbanzbestimmung . . . . .                              | 272        |
| 7.2.2    | Ermittlung der Kalibrierdaten . . . . .   | 273        |
| 7.2.3    | Mehrkomponentenanalyse mit getrennten Analysenbanden . . . . .                      | 274        |
| 7.2.4    | Auswertung über relative Absorbanzwerte . . . . .                                   | 275        |
| 7.2.4.1  | Quantitative Messung von Flüssigkeiten . . . . .                                    | 275        |
| 7.2.4.2  | Quantitative Messung bei Presslingen . . . . .                                      | 276        |
| 7.2.5    | Quantitative Gasanalyse . . . . .   | 277        |
| 7.3      | Die Interpretation quantitativer Ergebnisse . . . . .                               | 279        |
| 7.3.1    | Mittelwert und Standardabweichung . . . . .   | 279        |
| 7.3.2    | Streubereich von Einzelmessungen und Vertrauensintervall von Mittelwerten . . . . . | 281        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 7.3.3    | Zufällige und systematische Fehler . . . . .   | 282        |
| 7.4      | Kalibrierfunktionen und Vertrauensbereiche . . . . .                                 | 284        |
| 7.4.1    | Lineare Regression . . . . .   | 284        |
| 7.4.2    | Besondere Verfahrenskenngrößen . . . . .   | 285        |
| 7.5      | Mehrkomponentenanalyse mit multivariater<br>Auswertung . . . . .                     | 288        |
| 7.5.1    | Klassische Modellbildung . . . . .   | 288        |
| 7.5.2    | Statistische Modellbildung . . . . .   | 290        |
|          | Literatur . . . . .  | 294        |
| <b>8</b> | <b>Spektroskopie im Nahen und Fernen IR,<br/>sowie verwandte Verfahren . . . . .</b> | <b>297</b> |
| 8.1      | Spektralbereiche außerhalb des Mittleren IR . . . . .                                | 297        |
| 8.1.1    | Der kurzwellige Bereich (Nahes IR) . . . . .   | 297        |
| 8.1.1.1  | Vergleich Nahes und Mittleres IR . . . . .   | 297        |
| 8.1.1.2  | Anwendungen der Nah-Infrarot-Spektroskopie . . . . .                                 | 298        |
| 8.1.2    | Der langwellige Bereich (Fernes IR) . . . . .  | 300        |
| 8.2      | IR-Laserspektroskopie . . . . .  | 301        |
| 8.3      | Raman-Spektroskopie . . . . .  | 303        |
| 8.3.1    | Physikalische Grundlagen . . . . .   | 303        |
| 8.3.2    | Geräteaufbau . . . . .   | 311        |
| 8.3.2.1  | Konventionelle Gitterspektrometer . . . . .  | 311        |
| 8.3.2.2  | FT-Raman-Spektrometer . . . . .  | 313        |
| 8.3.3    | Anwendungen . . . . .  | 314        |
| 8.3.3.1  | Zuordnung von Schwingungsbanden . . . . .  | 314        |
| 8.3.3.2  | Wässrige Proben . . . . .  | 315        |
| 8.3.3.3  | Quantitative Analyse . . . . .   | 315        |
| 8.3.3.4  | Feststoffuntersuchungen . . . . .  | 316        |
|          | Literatur . . . . .  | 316        |
| <b>9</b> | <b>Vergleichsspektren und Expertensysteme . . . . .</b>                              | <b>319</b> |
| 9.1      | Spektrensammlungen . . . . .   | 319        |
| 9.1.1    | Vergleichssammlungen . . . . .   | 319        |
| 9.1.2    | Digitale Spektrenbibliotheken . . . . .  | 321        |
| 9.1.3    | Spektroskopie im Internet . . . . .  | 323        |
| 9.2      | Rechnerunterstützte Recherchen . . . . .   | 324        |
| 9.2.1    | Bibliothekssuche . . . . .   | 324        |
| 9.2.2    | Einbindung verschiedener Spektroskopie-<br>arten . . . . .                           | 327        |
| 9.3      | Interpretative Systeme . . . . .   | 328        |
| 9.3.1    | Computer-Interpretation nach empirischen<br>Regeln . . . . .                         | 328        |
| 9.3.2    | Multivariate Methoden zur Spektren-<br>interpretation . . . . .                      | 330        |
| 9.3.3    | Mustererkennungsmethoden<br>(Pattern Recognition) . . . . .                          | 331        |
| 9.4      | Qualitative Gemischanalyse . . . . .   | 332        |
|          | Literatur . . . . .  | 334        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>10</b> | <b>Anhang</b> . . . . .                                     | <b>339</b> |
| 10.1      | Lage der wichtigsten Störbanden im<br>IR-Spektrum . . . . . | 339        |
| 10.2      | Spektren gebräuchlicher Lösungsmittel . . . . .             | 339        |
|           | <b>Stichwort- und Spektrenverzeichnis</b> . . . . .         | <b>347</b> |