

Helmut Günzler  
Hans-Ulrich Gremlich

# IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete  
und aktualisierte Auflage



WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	1
1.1	Entwicklung der Infrarottechnik	1
1.2	Anwendungsmöglichkeiten der IR-Spektroskopie	3
1.2.1	Direkte Aussagen zur Konstitution	3
1.2.2	Substanzidentifizierung durch Spektrenvergleich	4
1.2.3	Quantitative Analyse	5
1.2.4	Weitere Anwendungen	7
	Literatur	7
<b>2</b>	<b>Absorption und Molekülbau</b>	9
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 elektromagnetischer 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-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>	39
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 verstimmbare 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 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, Vergleichsspektren . . . . .	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 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 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 („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 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> . . . . .	117
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- 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 chromatographischen Methoden . . . . .	144
5.8.1	Gas-Chromatographie/IR-Spektroskopie . . . . .	144
5.8.2	Dünnschicht-Chromatographie/ IR-Spektroskopie . . . . .	149
5.8.3	HPLC- und SFC/IR-Spektroskopie . . . . .	151
	Literatur . . . . .	152

<b>6</b>	<b>Qualitative Spektreninterpretation</b>	157
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 -	
	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, Nitrosamine . . . . .	226
6.4.12.5	Azo-, Azoxy- und Nitroso-Verbindungen . . . . .	228
6.4.13	Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen . . . . .	228
6.4.14	Aromatische Verbindungen: Substituenteneinflüsse . . . . .	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 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 Vertrauensinterval 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 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, sowie verwandte Verfahren . . . . .</b>	<b>297</b>
8.1	Spektralbereiche außerhalb des Mittleren IR .	297
8.1.1	Der kurzwellige Bereich (Nahe IR) . . . . .	297
8.1.1.1	Vergleich Nahe 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 Spektroskopiearten . . . . .	327
9.3	Interpretative Systeme . . . . .	328
9.3.1	Computer-Interpretation nach empirischen Regeln . . . . .	328
9.3.2	Multivariate Methoden zur Spektreninterpretation . . . . .	330
9.3.3	Mustererkennungsmethoden (Pattern Recognition) . . . . .	331
9.4	Qualitative Gemischanalyse . . . . .	332
	Literatur . . . . .	334

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