

2. IR-Spektroskopie

Im infraroten Bereich werden Schwingungen und Rotationen in Molekülen angeregt. Welche Schwingungen auftreten, hängt von der Anzahl und Anordnung der Atome im Molekül ab. Zwei miteinander verbundene Atome können als elastisch gekoppelte Punktmassen (m_1 und m_2) betrachtet werden, zwischen denen ein Gleichgewichtsabstand r_0 besteht. Wenn dieser Abstand verändert wird, dann entsteht eine rückwirkende Kraft K , die der Auslenkung ungefähr proportional und entgegengerichtet ist (Hooksches Gesetz).

$$K = -k \cdot \Delta r \quad k = \text{im mechanischen Modell Federkonstante, im Molekül Kraftkonstante (Maß für die Bindungsstärke)}$$

Wenn die auslenkende Kraft zu wirken aufhört, dann schwingt das System um die Gleichgewichtslage, wobei die Energie der Schwingung eine Funktion des Kernabstandes ist. Die Schwingungsfrequenz ν_{osc} ist umso höher, je stärker die Bindung ist und je kleiner die Atommassen sind ($\nu_{\text{C=C}} > \nu_{\text{C=C}} > \nu_{\text{C-C}} > \nu_{\text{O-H}} > \nu_{\text{C-H}}$).

$$E = 2\pi^2 \cdot \Delta r^2 \cdot \nu_{\text{osc}}^2 \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\Leftrightarrow \nu_{\text{osc}}^2 = E \cdot \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta r^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \quad \text{und} \quad E = \frac{1}{2}k \cdot \Delta r^2$$

$$\Leftrightarrow \nu_{\text{osc}}^2 = \frac{1}{2}k \cdot \Delta r^2 \cdot \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta r^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$$

$$= \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot k \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$$

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

Die Molekülschwingungen sind gequantelt und bestehen aus einer Grundschiwingung (Schwingungsquantenzahl $\nu = 0$) und Oberschwingungen ($\nu = 1, 2, 3\dots$). Da es sich bei Molekülen nicht um harmonische Oszillatoren handelt, werden die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Schwingungszuständen immer kleiner (Abb. 2.1). Die Grenze liegt bei dem Abstand bzw. der Energie, wo das Molekül dissoziiert (Dissoziationsenergie).

Licht wird dann absorbiert, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung mit der Schwingungsfrequenz des Moleküls übereinstimmt; bei Zimmertemperatur ist das der Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ des elektronischen Grundzustandes. Die Intensität des Überganges ist bei $\Delta\nu = \pm 1$ am höchsten. Durch Überlagerung mit Linien der

Rotationsanregung erscheinen im Spektrum relativ breite Banden in Wellenlängenbereichen, die für bestimmte Schwingungen der verschiedenen funktionellen Gruppen typisch sind.

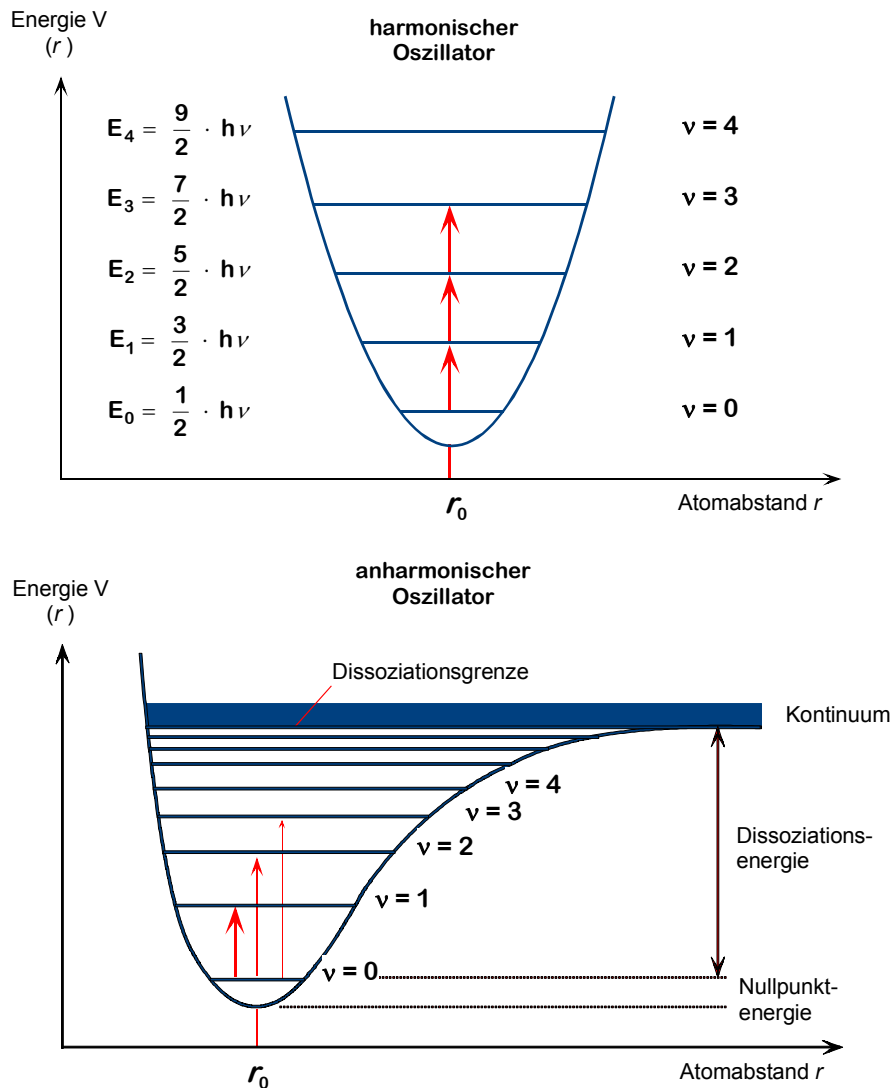


Abb. 2.1: Potentialkurven für einen harmonischen Oszillator mit diskreten Schwingungsniveaus (oben) und für einen anharmonischen Oszillator (unten). Die unterschiedliche Pfeilstärke entspricht verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Theoretisch führt der Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand zu einer Änderung des Abstandes der Atome im Molekül (Abb. 2.2). Die Zeit für die Absorption eines Lichtquants und die Anhebung des Elektrons in den angeregten Zustand beträgt jedoch nur ca. 10^{-15} s, während eine Schwingungsperiode ca. 10^{-13} s benötigt. Deshalb ändern sich Kernabstand und kinetische Energie während des Anregungsvorganges nicht wesentlich (Franck-Condon-Prinzip).

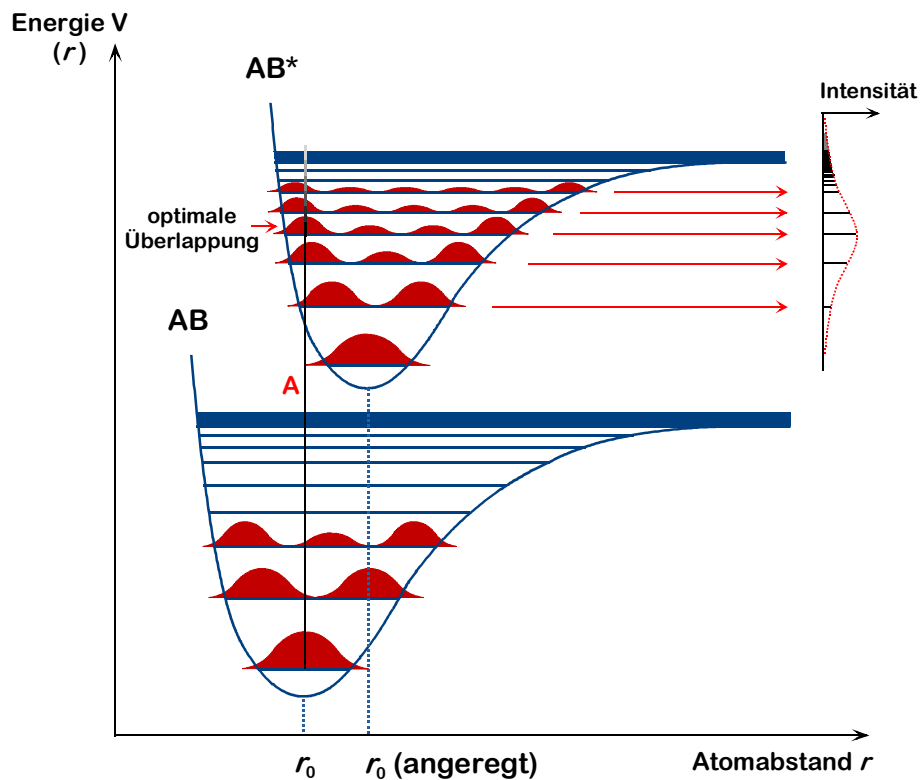


Abb. 2.2: Kernabstand, Überlappung und Intensität der Banden bei der Schwingungsanregung

Je komplexer ein Molekül gebaut ist, desto mehr Schwingungsmöglichkeiten gibt es. Bei einem Molekül mit n Atomen gibt es für jedes Atom entsprechend den Raumkoordinaten $3 \cdot n$ Freiheitsgrade. Davon entfallen drei jeweils auf Translationsbewegungen des Moleküls entlang der Raumachsen und drei weitere auf Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade N entsprechend ($N = 3n - 5$). Die auf diese Weise berechneten Schwingungen heißen Normalschwingungen (Abb. 2.3). Sie werden nach Form und Symmetrieverhalten unterschieden:

- I. Valenzschwingungen (Änderung der Bindungslängen)
- II. Deformationsschwingungen (Änderung der Bindungswinkel)
- III. Symmetrische Schwingungen (verlaufen unter Wahrung der Molekülsymmetrie)
- IV. Antisymmetrische Schwingungen (verlaufen unter Verlust von einem oder mehreren Symmetrieelementen)
- V. Entartete Schwingungen (unterschiedliche Schwingungen, die bei der gleichen Wellenlänge absorbieren und deshalb zu einer Absorptionsbande beitragen)

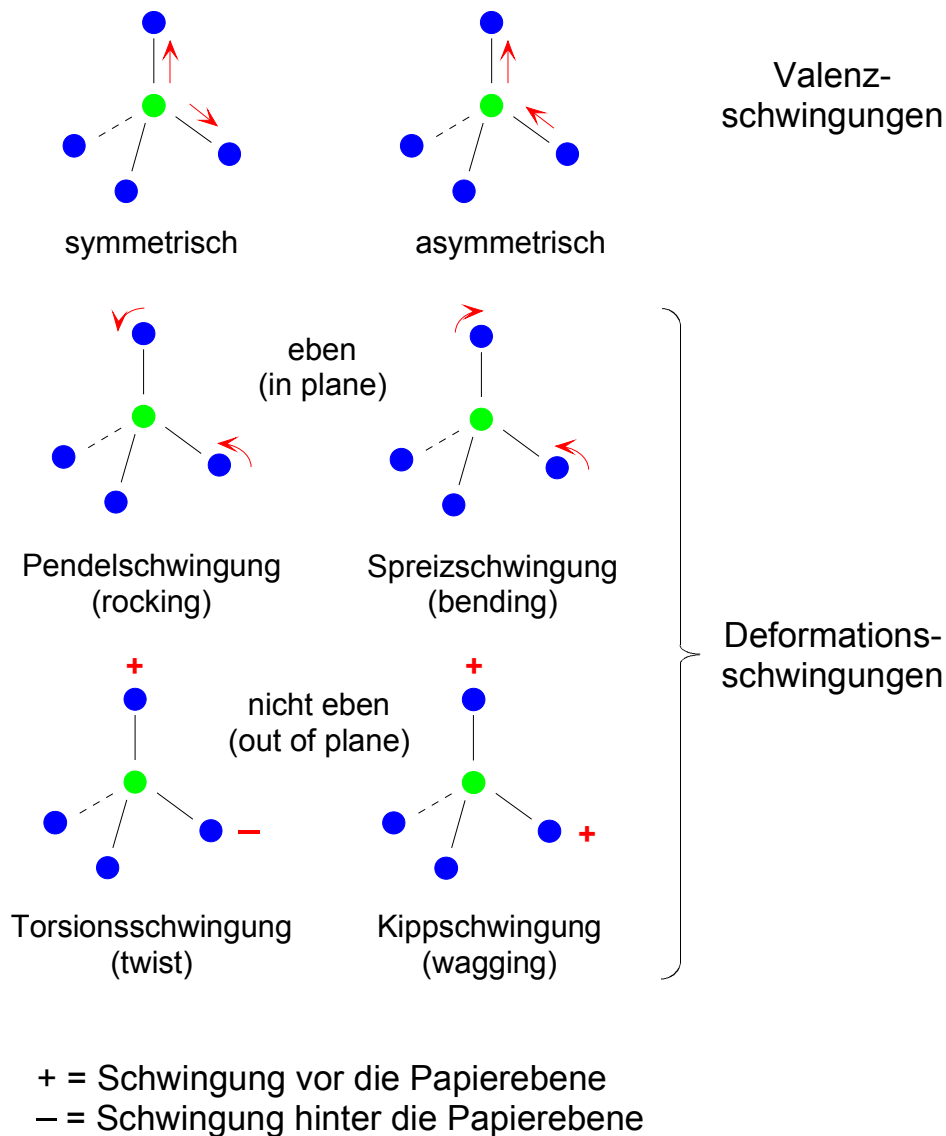


Abb. 2.3: Schwingungsmöglichkeiten bei dreiatomigen Molekülen

Außer den Quantenbedingungen gibt es eine weitere Auswahlregel für die Anregung von Schwingungen. Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn der elektrische Vektor des Lichtes mit dem Dipolmoment des Moleküls in Wechselwirkung tritt, wenn sich also das elektrische Moment während des Überganges ändert. Schwingungen, bei denen dies der Fall ist, sind im IR-Absorptionsspektrum sichtbar und werden als IR-aktiv bezeichnet. Alle Schwingungen eines Moleküls mit Symmetriezentrum, die symmetrisch zu diesem Zentrum erfolgen, sind IR-inaktiv, das heißt, die entsprechende Absorption ist zu schwach, um im Spektrum sichtbar zu sein. Dafür kommt es bei diesen Schwingungen zu einer Wechselwirkung des eingestrahlten Lichtes mit der Polarisierung des Moleküls, und statt der Absorption kann die entsprechende Emission gemessen werden (Raman-Spektren). Sie werden deshalb als Raman-aktiv bezeichnet. Raman- und IR-Spektrum einer Verbindung ergänzen sich also. Gerüstelemente (C–C, C=C, C≡C) sowie symmetrische Gruppen (S–S, N=N, O–O) lassen sich mit Raman-Spektroskopie nachweisen und polare Gruppen (O–H, C=O u. a.) mit IR-Spektroskopie. Bei der Strukturaufklärung sind häufig die funktio-

nellen Gruppen von größerem Interesse. Da diese meistens unsymmetrisch sind, ist die IR-Spektroskopie für die Strukturuntersuchung weiter verbreitet.

2.1 Aufnahme von IR-Spektren

Ein IR-Spektrometer (Abb. 2.4) besteht aus den folgenden Teilen:

- I. Kontinuumstrahler
- II. Meß- und Vergleichsküvette oder Preßling aus der Festsubstanz in einer Zweistrahlordnung mit rotierendem, halbrundem Spiegel
- III. Photometer zum optischen Nullabgleich der beiden Lichtbündel
- IV. Monochromator zur Zerlegung des Gesamtspektrums – meistens ein Beugungsgitter
- V. Detektor
- VI. Verstärker und Schreiber bzw. PC

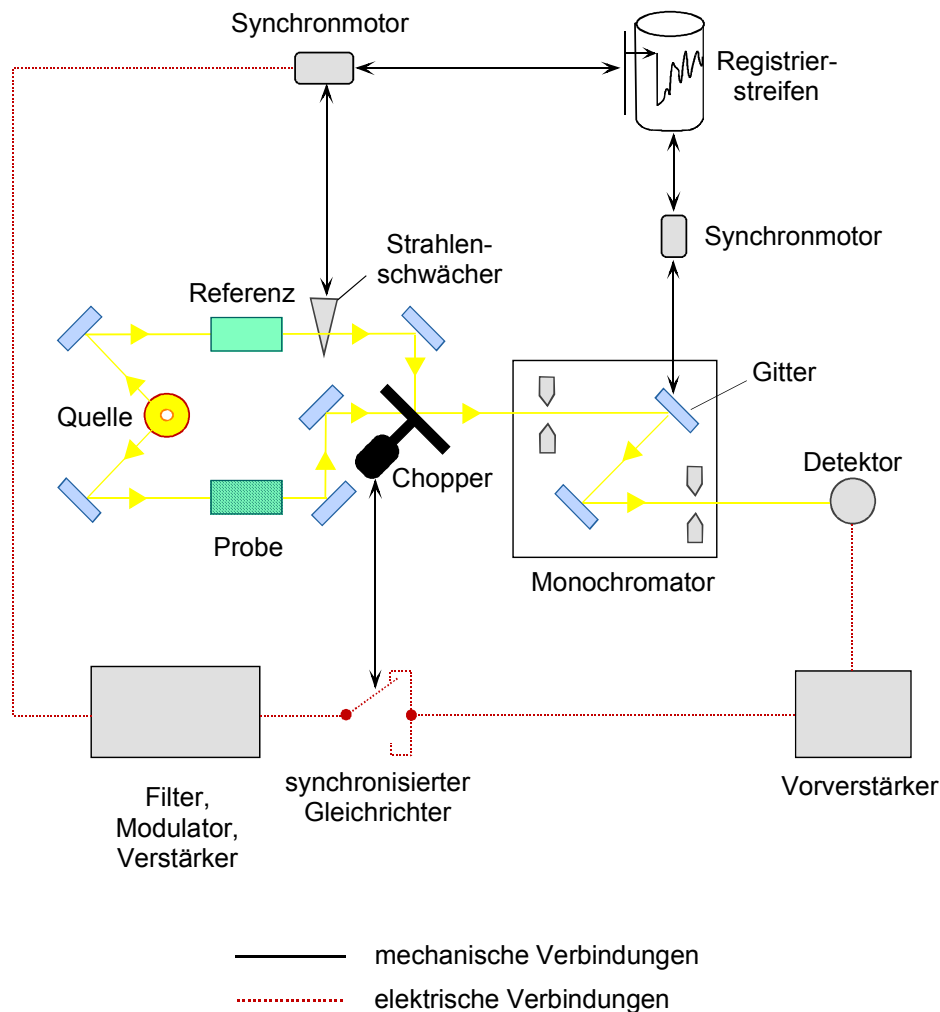


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau eines Doppelstrahl-IR-Gerätes

2.1.1 IR-Strahlungsquellen

In der Regel wird ein inerter Festkörper elektrisch auf eine Temperatur zwischen 1200 und 2200 K aufgeheizt, wobei eine kontinuierliche Strahlung ähnlich der eines Schwarzkörpers abgegeben wird (Abb. 2.5). Das Intensitätsmaximum liegt zwischen 5000 und 5900 cm^{-1} ($1,7\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$). Zum längerwelligen Bereich hin nimmt die Intensität allmählich ab, während der Abfall zum kürzerwelligen Bereich hin schneller verläuft. Der am häufigsten verwendete Typ ist der Nernst-Stift (Zirkonoxid mit Zusätzen an Zirkonium-, Yttrium- oder Thoriumoxid und Zuleitungen aus Platin, aufgeheizt auf $1500\text{-}2200\text{ K}$); ebenfalls weit verbreitet ist der Globar (Siliciumcarbid, aufgeheizt auf $1200\text{-}1400\text{ K}$), der eine etwas höhere Ausgangsleistung im Bereich $< 5\text{ }\mu\text{m}$ besitzt, aber ansonsten ein ähnliches Spektrum liefert wie der Nernst-Stift. Weißglühende Drähte aus Ni/Cr (1100 K) strahlen zwar mit einer geringeren Intensität als Globar und Nernst-Stift, besitzen dafür aber eine längere Lebensdauer. Im fernen IR-Bereich ($\lambda > 50\text{ }\mu\text{m}$), in dem die oben genannten thermischen Quellen zu wenig Energie abgeben, wird ein Hochdruck-Quecksilberbogen verwendet. Dagegen wird der nahe IR-Bereich ($4.000\text{-}12.800\text{ cm}^{-1}$; $0,78\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$) noch durch Wolframbandlampen abgedeckt. Für spezielle Anwendungen (Überwachung atmosphärischer Verunreinigungen, quantitative Bestimmungen in wässrigen Lösungen) werden CO_2 -Laser benutzt, die im Bereich zwischen 900 und 1100 cm^{-1} ein Linienspektrum aus ca. 100 eng beieinander liegenden diskreten Linien erzeugen. Die verfügbaren Wellenlängen sind hier zwar begrenzt, aber dafür liegt der Energiebetrag der einzelnen Linien um einige Größenordnungen über dem der Kontinuumstrahler.

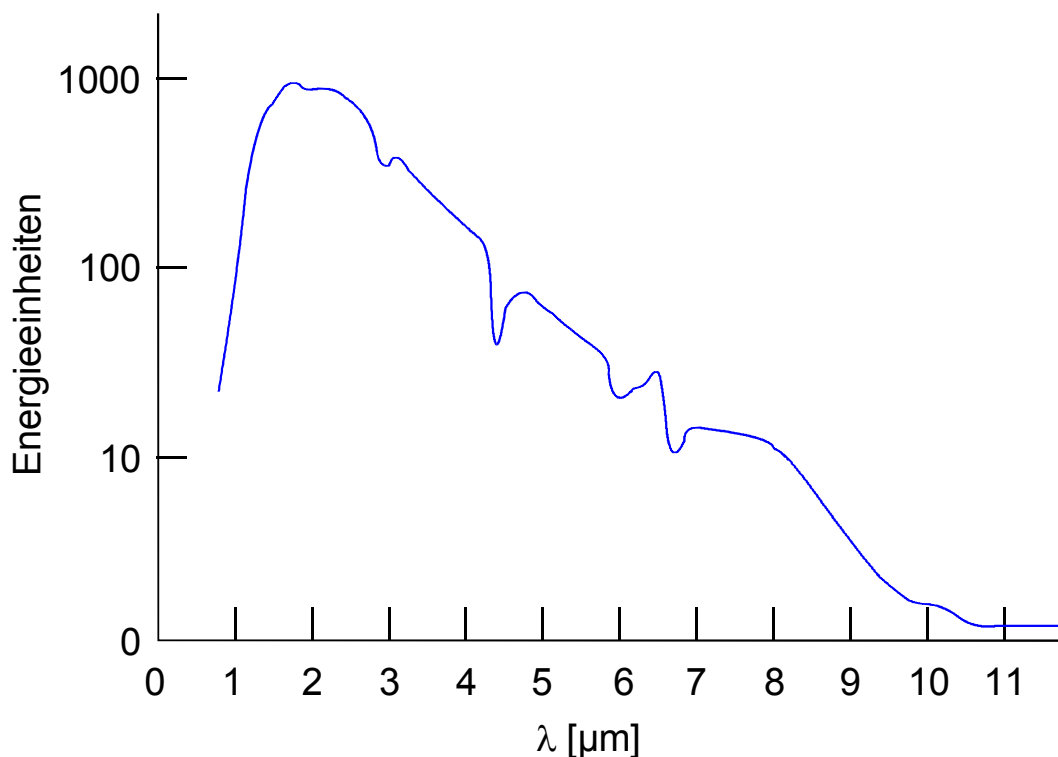


Abb. 2.5: Intensitätsverteilung eines Nernst-Stiftes bei ca. 2200 K

2.1.2 Küvetten

Ob IR-Spektren in der festen, flüssigen oder Gasphase aufgenommen werden, richtet sich nach Schmelzpunkt und Löslichkeit der Probe. Da sowohl Glas als auch Quarz im IR-Bereich absorbieren, müssen die Probenträger aus anorganischen Salzen wie Alkalihalogeniden bestehen. Oberhalb von 10 μm eignen sich NaBr oder CsJ, während bei niedrigeren Wellenlängen LiF oder CaF_2 eine bessere Auflösung ergeben. Am einfachsten lassen sich IR-Spektren von organischen Flüssigkeiten aufnehmen. Ein Tropfen der Probe wird zwischen zwei NaBr-Platten gepreßt, wobei der innere Abstand 0,1-1 mm beträgt. Bei schwach absorbierenden Verbindungen kann die Schichtdicke durch Abstandhalter vergrößert werden. Der Wassergehalt der Probe sollte 2 % nicht überschreiten, da sonst die Salzplatten beschädigt werden.

Feste Proben können in Öl (z. B. Nujol) suspendiert werden, indem man sie mit einem Tropfen des Öls fein zerreibt und die entstandene Paste blasenfrei zwischen NaCl-Platten preßt. Statt dessen kann die Probe auch mit der 10- bis 100fachen Menge an KBr fein zerrieben und dann unter Vakuum zu einer einkristallähnlichen Tablette gepreßt werden. Preßlinge haben den Vorteil, daß die Spektren besser sind und keine zusätzlichen IR-Banden durch C-H-Schwingungen des Öls auftreten. Andererseits ist KBr hygroskopisch, so daß meistens eine schwache OH-Bande zu sehen ist. Für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen verwendet man besser Öl.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, daß die Proben in einem Lösungsmittel gelöst werden, das möglichst wenig störende Absorptionsbanden verursacht, wie CCl_4 , CHCl_3 oder CS_2 . Für wasserfreie Lösungsmittel verwendet man Küvetten aus NaCl mit einem Innendurchmesser von 0,1-1 mm und für wässrige Lösungen CaF_2 -Zellen. Gasförmige Substanzen werden in Spezialzellen eingeschlossen, deren Enden aus NaCl-Platten bestehen. Die Weglänge des Lichtes in den Zellen reicht von wenigen Zentimetern bis zu mehreren Metern. Längere Strecken werden durch reflektierende Innenwände erreicht, die den Lichtstrahl mehrfach durch die Probe leiten.

2.1.3 Detektoren

Im einfachsten Fall handelt es sich um ein Thermoelement aus zwei Drähten aus unterschiedlichem Metall, die an zwei Kontaktstellen verlötet sind; die eine Berührungsstelle wird temperaturkonstant gehalten, während die andere durch die IR-Strahlung erwärmt wird; die entstehende Potentialdifferenz wird gemessen. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit können mehrere Thermopaare in Reihe geschaltet werden. Hochempfindliche Thermoelemente registrieren Temperaturunterschiede bis zu 10^{-6} K. Pyroelektrische Detektoren bestehen aus einem mit L-Alanin dotierten Triglycinsulfat-Kristall, der ferroelektrisches Verhalten zeigt. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer starken, temperaturabhängigen Polarisation, die auch nach Entfernung des Feldes bestehen bleibt und erst oberhalb einer bestimmten Temperatur (Curie-Punkt) verschwindet. Wenn sich der pyroelektrische Kristall zwischen zwei Elektroden befindet, von denen die eine IR-transparent ist, dann erhält man einen temperaturabhängigen Kondensator. Die erzeugte Spannung ist proportional zur Temperatur. Dagegen bestehen photoleitende Detektoren aus einem

dünnen Film eines dotierten Halbleiters auf einer Glasoberfläche in einer evakuierten Zelle. Bei Absorption von Strahlung und Anregung des Halbleiters verringert sich dessen elektrischer Widerstand, wobei der Spannungsabfall als Maß für die Lichtstärke dient. Für den nahen IR-Bereich wird PbS verwendet und für den mittleren und fernen Bereich Hg-Cd-Te. Photoleitende und pyroelektrische Detektoren werden wegen ihres besseren Ansprechverhaltens vor allem für Fourier-Transform-IR-Spektrometer eingesetzt.

2.1.4 Gerätetypen

Welcher Gerätetyp eingesetzt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck. Dispersive Gitter-Spektralphotometer werden hauptsächlich in der qualitativen Analytik eingesetzt. Die Zweistrahlordnung ist erstens vorteilhafter wegen der vergleichsweise geringen Intensität der IR-Quellen und der geringeren Empfindlichkeit der Detektoren, die eine hohe Verstärkung erfordern. Zweitens läßt sich bei einer solchen Anordnung durch Subtraktion die störende Absorption von atmosphärischem Wasser und CO₂ in wichtigen Bereichen des Spektrums eliminieren. Dispersive Geräte besitzen einen niederfrequenten Chopper, der es ermöglicht, zwischen den Signalen der Quelle und der Wärmestrahlung anderer zu dem Gerät gehörender Teile in der Nähe des Detektors zu unterscheiden. Außerdem sind niederfrequente Chopper wegen der langsamen Ansprechzeiten der für diesen Gerätetyp verwendeten Detektoren notwendig. Da IR-Strahlung nicht energiereich genug ist, um eine photochemische Zersetzung der Proben zu bewirken, können sich die Küvetten direkt hinter der Quelle befinden. Diese Anordnung hat außerdem den Vorteil, daß die Streustrahlung, die beim Durchtritt durch die Proben entsteht, durch den Monochromator mit entfernt wird.

Nicht disperse Photometer werden für quantitative Messungen verschiedener organischer Verbindungen in der Atmosphäre eingesetzt. In der Regel handelt es sich dabei um Geräte, die weniger kompliziert aufgebaut, robuster und einfacher zu bedienen sind. Filterphotometer arbeiten mit austauschbaren, handelsüblichen Interferenzfiltern, deren Durchlaßbereich auf die zu messende Verbindung abgestimmt ist. Die Wegstrecke im Probenbereich kann durch Spiegel auf bis zu 20 m verlängert werden, so daß die Empfindlichkeit für manche Verbindungen bis in den ppm-Bereich reicht. Filterlose Photometer, bei denen der Wellenlängenbereich nicht eingeschränkt ist, dienen der Überwachung von einzelnen Komponenten in Gasströmen.

Bei Fourier-Transform-IR-Spektrometern (FTIR-Spektrometern) werden im Unterschied zur konventionellen Technik die einzelnen Wellenlängen nicht nacheinander abgefahren. Statt dessen wird die Probe mit sämtlichen Wellenlängen des verfügbaren Bereiches gleichzeitig bestrahlt. Erst nachträglich erfolgt auf mathematischem Weg eine Zerlegung in die einzelnen Wellenlängen, so daß ein normales IR-Spektrum entsteht. Die Vorteile sind eine hohe Auflösung, hohe Empfindlichkeit, Wellenlängenpräzision und eine erhebliche Zeitersparnis. Die Aufnahme eines IR-Spektrums dauert mit konventioneller IR-Technik 10-15 min, mit FTIR-Technik dagegen weniger als 1 min. Da während der Messung die ganze Intensität der IR-Quelle ausgenutzt wird, ist das Signal-Rausch-Verhältnis günstiger als bei normalen IR-Spektrometern.

Die meisten kommerziellen FTIR-Geräte arbeiten mit einem Michelson-Interferometer (Abb. 2.6). Durch dieses Element wird ein Strahl in zwei fast gleicher Leistung aufgeteilt und dann derart wieder vereinigt, daß die Intensitätsunterschiede des re-kombinierten Strahls als eine Funktion der Weglängen beider Teilstrahlen gemessen werden können. Dazu wird das von der Quelle ausgehende Strahlenbündel auf eine halbdurchlässig verspiegelte Glasplatte (Interferometer) gelenkt, die im Idealfall weder Licht absorbiert noch streut und den auftreffenden Strahl zur Hälfte reflektiert und zur Hälfte durchläßt. Die beiden Teilstrahlen treffen jeweils auf einen Spiegel, von denen der eine fest montiert und der andere beweglich ist. Dadurch werden sie zur Interferometerplatte zurückgeworfen und erneut zu je 50 % reflektiert bzw. durchgelassen. Dabei werden nur die zum Detektor gelenkten Teilstrahlen genutzt. Diese sind nur dann genau phasengleich, wenn beide Spiegel gleich weit vom Interferometer entfernt sind. Bei unterschiedlicher Wegstrecke kommt es zur Interferenz und damit zur Schwächung der Intensität. Durch die horizontale Bewegung des Spiegels ändert sich die Strahlungsleistung, die den Detektor erreicht, kontinuierlich zwischen 0 und 100 %. Wenn man die Ausgangsleistung gegen die Differenz der Weglängen (= Retardierung δ) aufträgt, dann erhält man das sogenannte Interferogramm, das bei monochromatischer Strahlung einer Cosinusfunktion entspricht (Abb. 2.7 und 2.8). Immer wenn δ ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist, dann erhält man die maximale Intensität. Dabei hat die am Detektor eintreffende Strahlung normalerweise eine niedrigere Frequenz als die Quellenstrahlung; das Interferometer bewirkt also eine Verschiebung der IR-Strahlung in den Radiowellenbereich, wobei die Interferometerfrequenz der Quellenfrequenz direkt proportional ist.

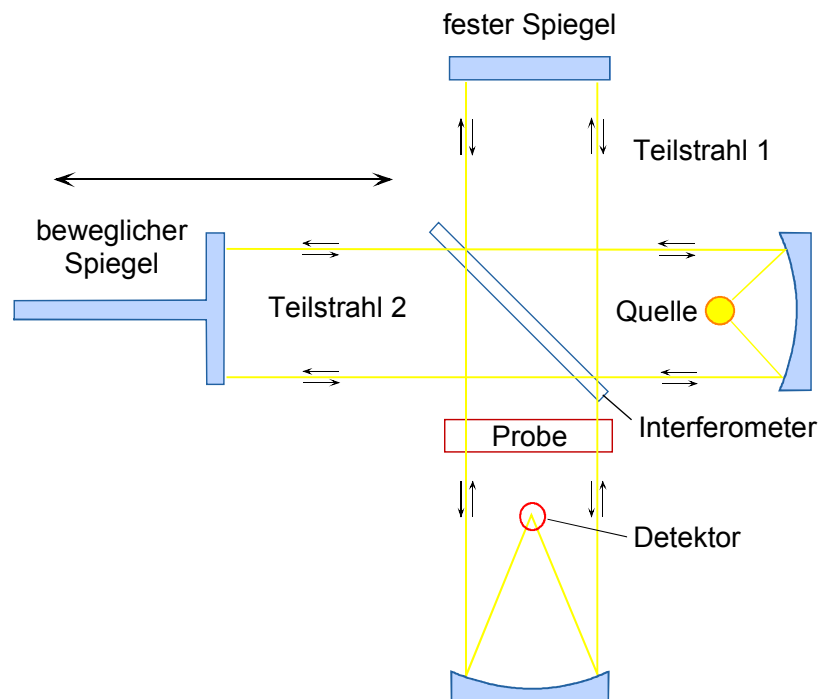


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers

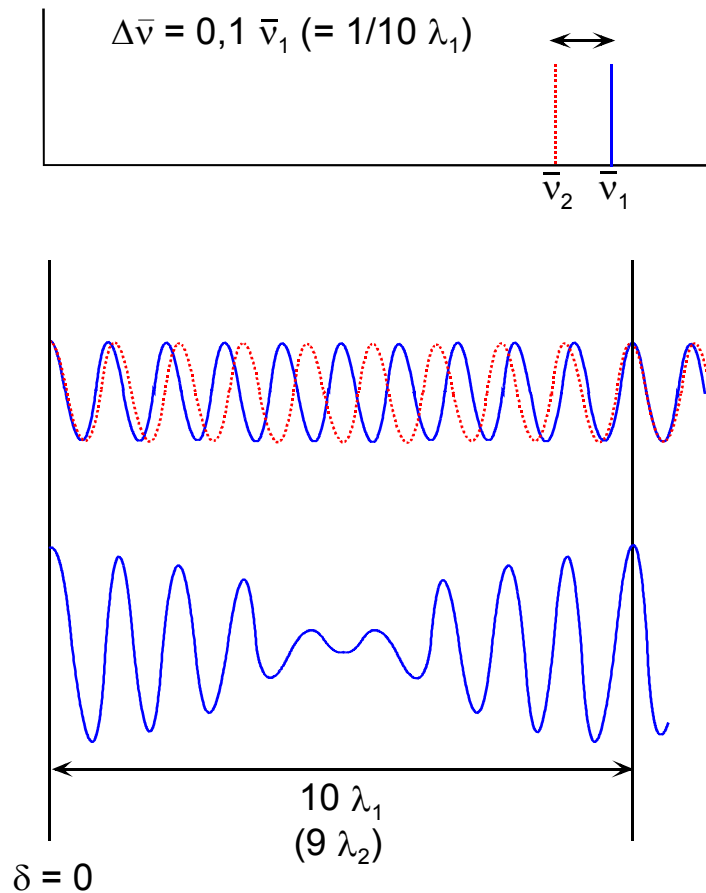


Abb. 2.7: Spektrum zweier Wellenlängen gleicher Intensität mit einem Abstand von $0,1 \nu$ (a), deren Phasenverschiebung (b) und das resultierende Interferogramm (c)

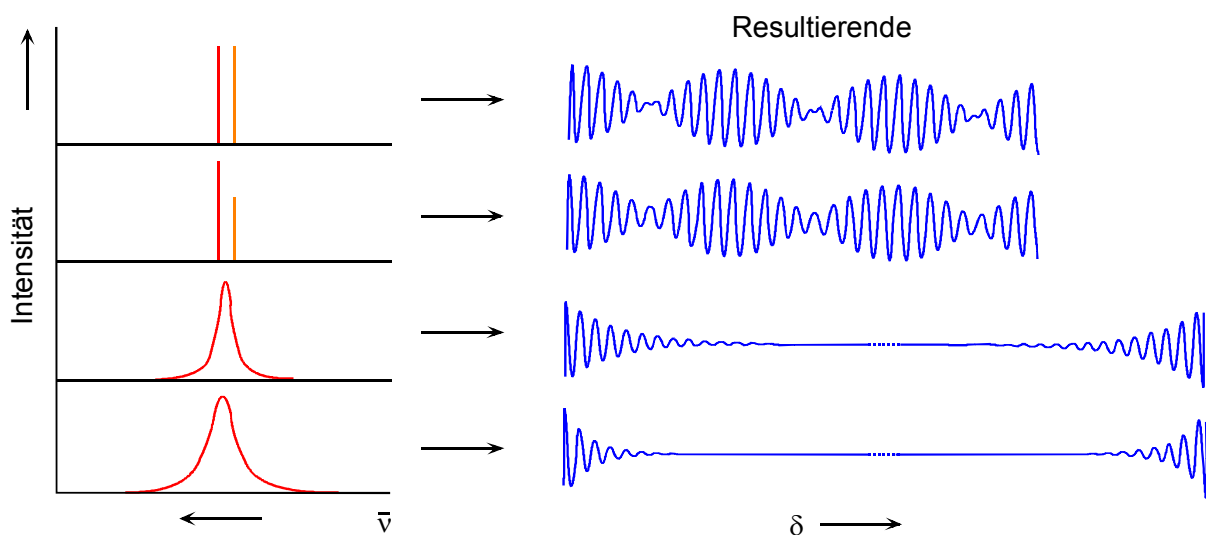


Abb. 2.8: Verschiedene Emissionsspektren und die dazugehörigen Interferogramme. **a)** zwei Wellenlängen gleicher Intensität; **b)** zwei Wellenlängen unterschiedlicher Intensität; **c)** ein Wellenband, dessen Maximum zwischen diesen beiden Wellenlängen liegt; **d)** ein Wellenband mit gleicher Lage des Maximums, aber ungefähr doppelter Breite

Bei monochromatischem Licht ist die Wellenlänge für beide Teilstrahlen gleich. Die Intensität der am Detektor ankommenden Strahlung hängt von der Phasenverschiebung und damit vom Verhältnis der beiden Weglängen d_1 und d_2 (Retardation δ) ab.

$$\delta = 2 \cdot (d_1 - d_2)$$

Wenn beide Weglängen gleich sind, dann befinden sich die Teilstrahlen in Phase ($\delta = \lambda$ bzw. $\Delta d = \frac{1}{2} \lambda$), und die Gesamtintensität ist maximal. Wenn dagegen die Retardation $\frac{1}{2} \lambda$ bzw. $\Delta d = \frac{1}{4} \lambda$ ist, dann löschen sich die Teilstrahlen gegenseitig aus, und die Intensität ist Null. Wenn der eine der beiden Spiegel mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich bewegt wird, dann variiert die Strahlungsintensität am Detektor sinusförmig. Immer dann, wenn δ ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist, dann erhält man die maximale Intensität. Bei streng monochromatischem Licht und einem idealen Interferometer gilt:

$$I(\delta) = 0,5 \cdot I_0 \cos 2\pi \delta \frac{1}{\lambda} .$$

In der Regel werden in dieser Gleichung noch Korrekturfaktoren für gerätetypische Fehler (Abweichungen vom Idealverhältnis von Durchtritt zu Reflexion, Abhängigkeit der Detektor- und Verstärkerreaktion von der Wellenlänge u. a.) berücksichtigt. Die Übertragung der gemessenen Abhängigkeit von der Retardation [$I(\delta)$] in eine Abhängigkeit von der Wellenzahl [$B(\bar{\nu})$] heißt Fourier-Transformation.

Bei polychromatischem Licht besteht das Interferogramm aus der Resultierenden vieler sich überlagernder Schwingungen unterschiedlicher Wellenlängen mit gleichen oder unterschiedlichen Intensitäten. Je breiter das Wellenband ist, desto weniger Punkte existieren, an denen alle Wellen gleichzeitig in Phase sind, und desto schneller klingt die Schwingung ab. Bei einem Kontinuumstrahler gilt im Idealfall für das Interferogramm:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\bar{\nu}$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\delta$$

Das Interferogramm hat dann die Form eines intensiven Peaks bei $\delta = 0$ mit sehr schnell abklingender Oszillation. Befindet sich zusätzlich eine absorbierende Substanz im Strahlengang, dann setzt sich das Interferogramm additiv aus den Interferogrammen von Kontinuumstrahler und Probe zusammen.

Theoretisch kann das ganze Spektrum von null bis unendlich mit unbegrenzt hoher Auflösung gemessen werden. Praktisch ist die Auflösung jedoch dadurch eingeschränkt, daß der Bewegungsspielraum des Spiegels und damit die Retardation begrenzt ist. Wenn beispielsweise zwei Wellenlängen gleicher Intensität um $0,1\bar{\nu}$ auseinanderliegen (Abb. 2.7), dann sind die beiden Intensitätsmaxima der Resultierenden genau um den Betrag $\Delta\bar{\nu}$ ($\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$) voneinander entfernt. Bei einer Retardation von $0,5(\Delta\bar{\nu})^{-1}$ sind die beiden Wellen außer Phase und bei einer Retardation von $(\Delta\bar{\nu})^{-1}$ wieder in Phase. Für einen vollständigen Schwingungszyklus wird also eine Retardation von $(\Delta\bar{\nu})^{-1}$ benötigt. Je näher die beiden Wellenlängen zusammenliegen, desto größer ist die Weglänge, die benötigt wird, um sie wieder in Phase zu bringen. Entsprechend hängt die spektrale Auflösung $\Delta\bar{\nu}$ von der maximalen Retardation des Interferometers ab:

$$\Delta\bar{\nu}_{\max} = \Delta_{\max}^{-1}.$$

2.1.5 Aufnahme und Interpretation der Spektren

Die Messung wird im Bereich von $4000\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt. Dabei wird die Durchlässigkeit gegen die Wellenzahl aufgetragen. Die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen treten im Bereich von 3500 bis ca. 1500 cm^{-1} auf; darunter liegt der sogenannte Fingerprintbereich mit den Gerüst-, Ober- und Kombinationsschwingungen (Abb. 2.9).

Die genaue Lage der Banden hängt davon ab, welche Gruppen benachbart sind. Auch Wechselwirkungen mit dem Medium können die Banden verschieben. Die Bandenstärke wird von der Schichtdicke der Substanz bestimmt. Wenn die Schichtdicke zu gering ist, dann ist das Spektrum undifferenziert, und kleinere Banden können verschwinden.

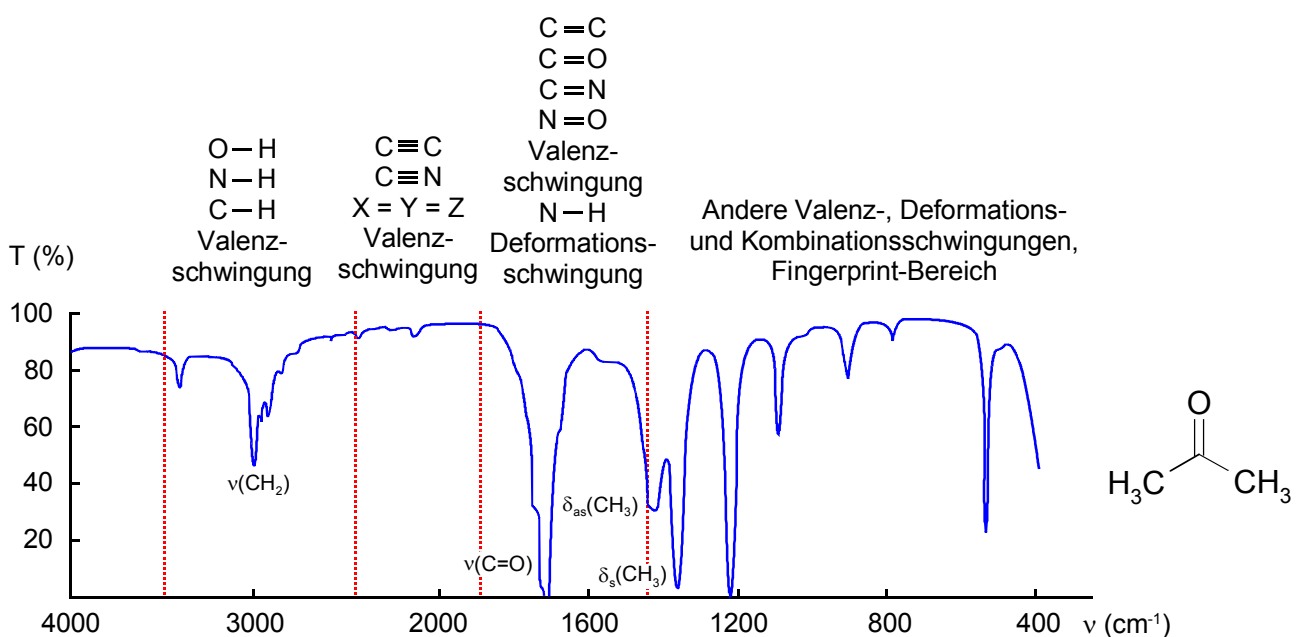
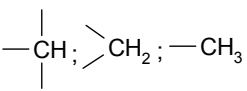
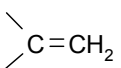
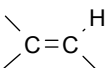
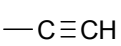
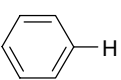


Abb. 2.9: Absorptionsbereiche von IR-Spektren am Beispiel von Aceton

Zur Interpretation eines IR-Spektrums werden zuerst die Bereiche zwischen ca. 3600 und 2300, ca. 2300 und 1900 sowie zwischen ca. 1700 und 1400 cm^{-1} überprüft (Tab. 2.1). Im ersten dieser drei Bereiche erscheinen die O–H-Valenzschwingungen von Alkoholen und Säuren (ca. 3650-3200 cm^{-1} , bei in Chelaten gebundenem OH auch bis 2500 cm^{-1}), wobei letztere häufig an der Form ihrer Bande (niedrig, oft stark verbreitert) zu erkennen sind. Im gleichen Bereich (ca. 3500-3300 cm^{-1}) liegen die N–H-Valenzschwingungen der Amin-, Imin-, Amid- und Ammoniumgruppe. Die C–H-Valenzschwingungen treten etwas weiter zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben auf, wobei olefinische bzw. aromatische Gruppen in der Regel oberhalb von 3000 cm^{-1} liegen und aliphatische unterhalb davon. Im zweiten Bereich treten Valenzschwingungen von dreifach gebundenen Atomen und solchen mit zwei Doppelbindungen auf und im dritten Bereich Valenzschwingungen von Doppelbindungen und Deformationsschwingungen unterschiedlicher Gruppen. Anhand dieser Banden lassen sich bestimmte Strukturen bzw. Substituenten ausschließen und andere provisorisch bestimmen. Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Gruppen, die im gleichen Bereich schwingungsangeregt werden, wird dann sowohl durch Überprüfung der Feinstruktur als auch durch Vergleich zusammengehöriger Schwingungsbanden getroffen. Zur Überprüfung kann dann anhand einer Spektrenbibliothek das vorliegende Gesamtspektrum mit dem der vermuteten Verbindung verglichen werden.

Tab. 2.1: Lage wichtiger IR-Absorptionen

Gruppe	Bande	Charakteristika
	2960-2850	Valenzschwingungen; stark, normalerweise 2-3 Banden
	1470-1430	Deformationsschwingungen; mittelstark
	1390-1370	symmetrische Deformationsschwingungen
	3095-3075	Valenzschwingungen; mittelstark, manchmal durch die stärkeren Valenzschwingungen von Alkan-(C–H)-Bindungen überdeckt
	3040-3010	Valenzschwingungen; mittelstark
	ca. 3300	Valenzschwingungen
	3100-3000	Valenzschwingungen; schwach, oft verdeckt
Wasser	3710	
freies –OH	3650-3590	Valenzschwingung; scharf, Intensität variabel
	1410-1260	Deformationsschwingung
–OH in Brückenbindung	3600-3200	Valenzschwingung; oft breit, je stärker die

Gruppe	Bande	Charakteristika
		Brückenbindung, desto tiefer die Frequenz
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	1150-1040	Valenzschwingungen
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2900-2700	Valenzschwingungen; 2 Banden, schwach
$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}; \begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1385-1355	Deformationsschwingungen; sehr stark
$-\text{O}-\text{CH}_3$	2850-2810	Valenzschwingungen; mittelstark
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH}; -\text{NH}_2 \\ \diagup \end{array}$	3500-3300	symmetrische und unsymmetrische Valenzschwingungen; bei primären Aminen 2 Banden, mittelstark; bei sekundären, aliphatischen Aminen schwächer
	1650-1560	(NH ₂)-Deformationsschwingungen; mittelstark
	1580-1490	(NH)-Deformationsschwingungen; schwach, oft kaum sichtbar
$=\text{NH}$	3500-3300	Valenzschwingungen; mittelstark
$-\text{SH}$	2600-2550	Valenzschwingungen; schwach

2.2 Quantitative IR-Spektroskopie

Quantitative Messungen nach dem Lambert-Beer-Gesetz lassen sich auch im IR-Bereich durchführen. Wegen der hohen Spezifität der Spektren läßt sich für fast jede Substanz eine individuelle Bande finden, so daß Verbindungen auch in Gemischen aus mehreren Komponenten gut quantifiziert werden können. Außerdem kann zumindest eine halbquantitative Analyse bei sehr vielen Verbindungen durchgeführt werden, da die Aufnahme von IR-Spektren wegen der Unabhängigkeit vom Aggregatzustand der Proben und der Verwendbarkeit sehr unterschiedlicher Lösungsmittel bei extrem vielen Verbindungen möglich ist. Eine Einschränkung ergibt sich dagegen dadurch, daß die Substanz IR-aktiv sein muß. Außerdem sind die Extinktionskoeffizienten der meisten Banden relativ niedrig ($< 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), so daß außer bei Carbonylen oder Amiden mit relativ hohen Konzentrationen gearbeitet werden muß. Der Arbeitsbereich liegt bei $> 10^{-2} \text{ mol}$. Das bedeutet, daß ein Einsatz dieser Methode für die Rückstandsanalytik unmöglich ist. Weitere Nachteile sind die aufwendige Probenvorbereitung und die mangelnde Übertragbarkeit von Kalibrierungsdaten auf andere Geräte.

Anwendungsgebiete für IR-Analysen sind hauptsächlich Produktuntersuchungen bei Kunststoffen und Qualitätskontrollen in der Pharmaindustrie. Das Prinzip ist der

direkte oder indirekte Vergleich der Extinktionen von der Probe mit unbekannter Konzentration mit der gleichen Substanz in bekannter Konzentration (Standard) bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der charakteristischen Bande.

2.2.1 Halbquantitative Analyse

Wenn die Geräteeinstellungen des IR-Spektrometers konstant gehalten werden, dann können die Spektren von in Lösung aufgenommenen Proben direkt ausgewertet werden. Man vergleicht dann eine charakteristische Bande des Probenspektrums mit der des Spektrums der Reinsubstanz, die in bekannter Konzentration vermessen wird. Den Wert für I_0 (Basislinie, Background) erhält man, indem man zwei Punkte beidseitig der Absorptionsbande festlegt, an denen keine Absorption stattfindet, und sie durch eine Gerade verbindet (Abb. 2.10). Diese Gerade sollte so weit wie möglich der Linie entsprechen, die vorliegen würde, wenn die Absorptionsbande ganz fehlen würde. Die erreichbare Genauigkeit der halbquantitativen Analyse beträgt $\pm 10\%$.

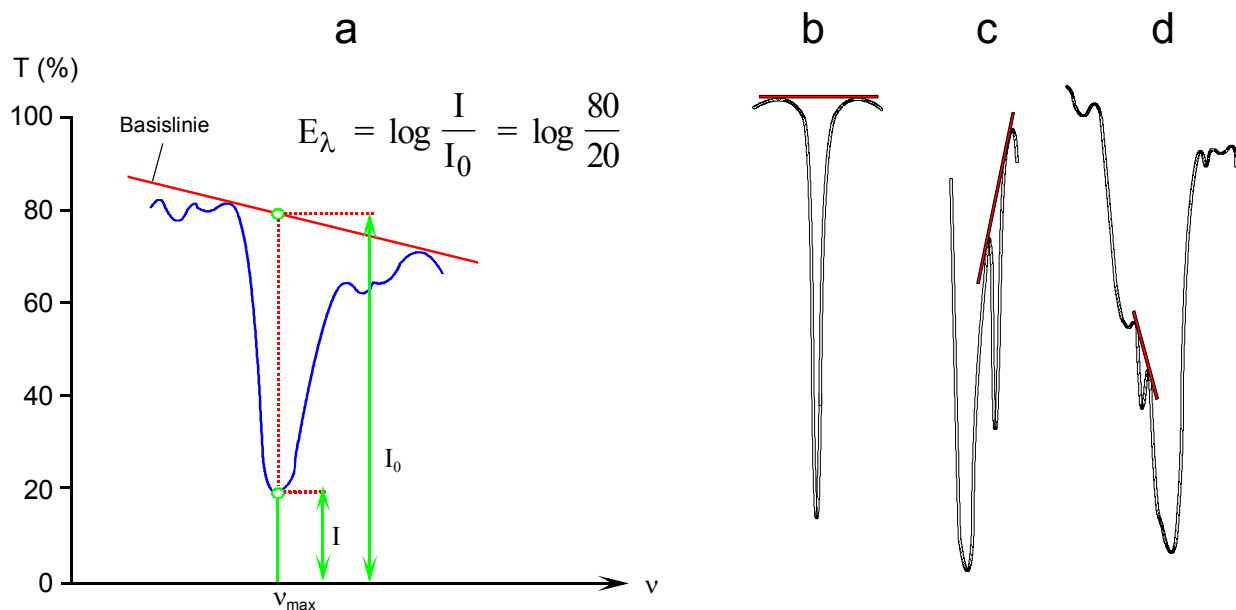


Abb. 2.10: Basislinienverfahren zur Ermittlung der Extinktion **a)** Prinzip; **b)** Anwendung bei einer isolierten Bande; **c)** Anwendung bei einer teilweise überlagerten Bande; **d)** Anwendung bei einer fast vollständig überlagerten Bande

2.2.2 Quantitative Analyse

Zur Bestimmung einer Substanz in einem Gemisch müssen die Spektren aller darin enthaltenen Komponenten bekannt sein. Man wählt eine möglichst charakteristische Bande der zu bestimmenden Substanz aus. Sie muß nicht intensiv sein, sollte aber isoliert und nicht von anderen Banden überlagert sein; in diesem Bereich dürfen also auch keine Lösungsmittelbanden liegen. Durch die Wahl einer geeigneten Schichtdicke und Konzentration stellt man für diese Bande eine Extinktion von ca. 0,43 bzw. eine Transmission von ca. 37 % ein. Dann setzt man eine Konzentrationsreihe des Standards an (im Extinktionsbereich von 0,2 bis 0,7 bzw. im Transmissionsbereich von 20-60 %), nimmt eine Eichgerade auf und überprüft ihre Linearität sowie die Konstanz der Geräteeinstellung. Wenn Gemische vorliegen, dann müssen auch gemischte Standards vermessen werden. Zum Schluß wird die Probe unter den gleichen Bedingungen gemessen wie die Standards.

Bei der Nulleinstellung des Gerätes kommt es weniger auf Genauigkeit an als auf Reproduzierbarkeit, da systematische Fehler durch die Verwendung der Eichgerade kompensiert werden. Bei Zweikomponentengemischen, in denen die Konzentration der einen Komponente konstant bleibt, kann auch das Verhältnis der variablen zur konstanten Bande bestimmt werden. In diesem Fall brauchen Schichtdicke und Gesamtkonzentration der Lösung nicht ermittelt zu werden.

Für die Messung selbst gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird der gesamte Bereich der Absorptionsbande abgefahren (scanning-method), was den Vorteil hat, daß Verschiebungen des Maximums oder andere Veränderungen an der Bande sofort erkannt werden können, oder man mißt nur die Extinktion am Maximum (single-point-method), wobei die Basislinienfluktuation über längere Zeit hinweg eliminiert werden kann. Auch im letzteren Fall sollte die Bande gelegentlich ganz aufgezeichnet werden, um Verschiebungen zu registrieren.

2.2.3 Hochpräzisionsanalyse

Das Verfahren ist das gleiche wie bei der normalen quantitativen Analyse, nur daß noch sorgfältiger gearbeitet werden muß. Das betrifft die Auswahl der Probe (repräsentativ und homogen) ebenso wie das Einhalten der Temperatur, die Kalibrierung des Gerätes und die Vermeidung von Veränderungen der Standard- bzw. Probenlösung (Verdampfen flüchtiger Lösungsmittel, Zersetzung wasser- oder sauerstoffempfindlicher Verbindungen). Folgende Punkte sind zu beachten:

- ◆ **Schichtdicke:** Dieser Wert muß für die verwendete Küvette exakt bestimmt werden. Dazu bringt man die leere Küvette in den Strahlengang und zeichnet das Spektrum auf. Durch Reflexion an den inneren Wänden und Interferenzen entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster, bei dem der Abstand der Maxima von der Entfernung der Innenflächen der Küvettenwände abhängt (Abb. 2.11).

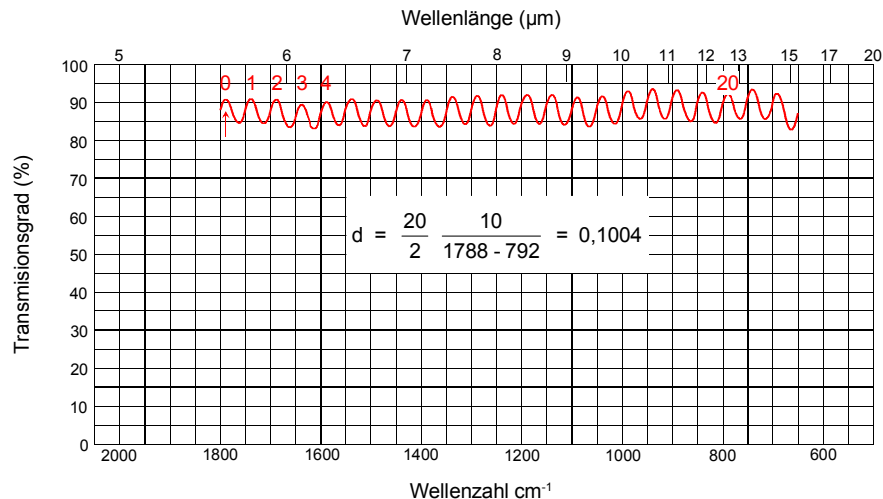


Abb. 2.11: Berechnung der Schichtdicke einer Küvette anhand ihres Beugungsmusters

Die Schichtdicke wird dann berechnet nach der Formel

$$d (\mu\text{m}) = \frac{n}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \text{oder} \quad d (\text{mm}) = \frac{n}{2} \cdot \frac{10}{\nu_1 - \nu_2} .$$

Voraussetzung für eine genaue Bestimmung ist eine exakte Eichung des Spektrometers. Wenn man die Schichtdicke der gleichen Küvette an einem anderen Gerät bestimmt, dann kann sich ein anderer Wert ergeben, wenn die Wände nicht vollständig parallel und eben sind und der Strahl die Küvette an einer anderen Stelle durchläuft. Die Schichtdicke muß deshalb für jedes Gerät neu ermittelt werden. Auch innerhalb einer Meßreihe muß immer die gleiche Küvette verwendet werden. Da Meß- und Referenzküvette selten die gleiche Schichtdicke besitzen, nimmt man die Küvette mit geringerer Schichtdicke für das reine Lösungsmittel.

- ◆ **Lösungsmittel und Küvettenmaterial:** Um die Reflexionsverluste an der Grenzschicht minimal zu halten, sollten die Brechungsindices beider Materialien gleich sein oder doch so nahe wie möglich zusammenliegen. Da sich der Brechungsindex in der Nähe einer Absorptionsbande besonders stark ändert, dürfen im zu untersuchenden Wellenlängenbereich keine Lösungsmittelbanden liegen. Wenn Differenzen zwischen den Brechungsindices von Küvette und Lösungsmittel auftreten, dann können Interferenzmuster entstehen, die sich mit der Absorptionsbande überlagern und sie geringfügig verstärken oder schwächen (Abb. 2.12, Tab. 2.1). Da durch diesen zusätzlichen Untergrund auch die Basislinie beeinflusst wird, kann das Zusammenwirken beider Effekte zu merklichen Fehlern führen. Wenn sich für Küvette und Lösungsmittel keine Materialien mit zueinander passenden Brechungsindices finden lassen, dann kann das Beugungsmuster auch durch Trübung der Küvette oder durch Verwendung von Küvetten mit größerer Schichtdicke eliminiert werden.

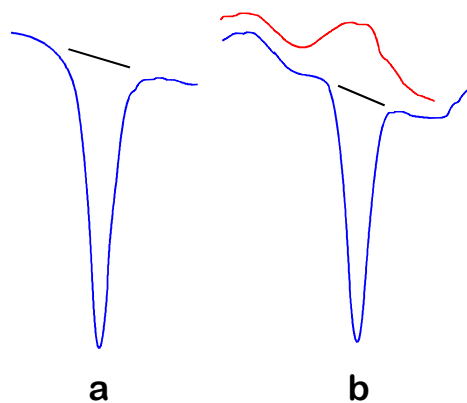


Abb. 2.12: Normale Absorptionsbande (a) und von Interferenzen überlagerte Absorptionsbande (b). Zur Verdeutlichung ist die Stärke der Interferenz übertrieben.

Tab. 2.1: Amplitude des Beugungsmusters in Abhängigkeit von der Differenz der Brechungsindices

n (Küvette)	n (Lösung)	Reflexion	$\Delta I / I$ (%)
1,5	1,427	0,00062	0,025
	1,577		
1,5	1,397	0,00125	0,5
	1,610		
1,5	1,357	0,0025	1,0
	1,659		

Da sich auch der Brechungsindex der zu messenden Verbindung im Bereich der Absorptionsbande ändert, so daß die Differenz zum Brechungsindex des Mediums größer wird, sollte die Gesamtkonzentration der Probe 2 % nicht überschreiten.



Literatur:

- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; Thieme, Stuttgart, 5. Auflage, 1995
 G. Rücker, M. Neugebauer, G. G. Willems: Instrumentelle pharmazeutische Analytik; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1992
 D. A. Skoog, J. J. Leary: Instrumentelle Analytik; Springer, Berlin, 1996
 H. Günzler, H. Böck: IR-Spektroskopie, VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1990