



INFRAROTSPEKTROMETRIE



-
-
1. *Infrarotspektrometrie*
 - 1.1 *Einführung*
 - 1.2 *Grundlagen und Auswahlregeln*
 - 1.3 *Aufnahme und Probenzubereitung eines IR-Spektrums*
 - 1.4 *IR-Spektrometer-Meßprinzipien*
 - 1.4.1 *Konventionelles IR-Spektrometer*
 - 1.4.2 *Fourier-Transform-IR (FT-IR)*
 - 1.4.2.1 *Das Meßprinzip*
 - 1.4.2.2 *Die Bedienung des FTS 155 der Firma Biorad*
 - 1.4.3 *Attenuated Total Reflexion (ATR-Technik)*
 - 1.5 *Qualitative Interpretationshilfen für die Auswertung eines IR-Spektrums*
 - 1.6 *Quantitative IR-Spektrometrie*
 - 1.7 *Hinweise zur eigenen Auswertung*



1 Infrarotspektrometrie

1.1 Einführung

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Das Infrarotgebiet schließt sich an das langwellige Ende des sichtbaren Spektralbereichs an und erstreckt sich bis zu den Mikrowellen.

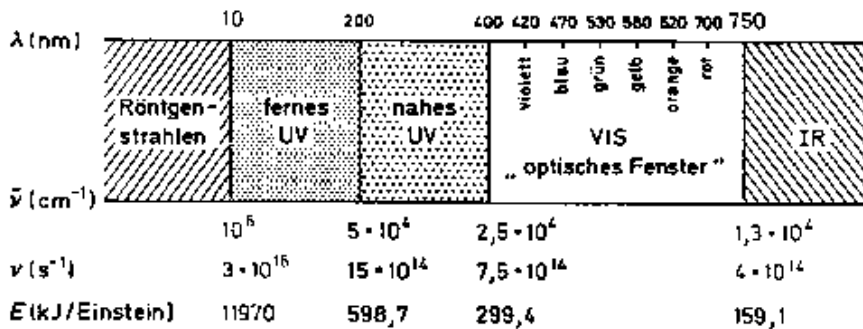


Abb. 1.1 UV/VIS-Sektor des elektromagnetischen Spektrums
(1 Einstein = 1 mol Lichtquanten)

Die IR-Spektrometrie umfaßt von allen spektroskopischen Methoden den *größten Spektralbereich*, sodaß folgende Einteilung gilt:

	Wellenzahl in cm ⁻¹	Wellenlänge in μm bzw. nm	
NIR (kurzwellig) nahes Infrarot	13000 - 4000	800-2500 nm	Mehrfachanregungen einzelner Molekül- Schwingungen
MIR mittleres Infrarot	4000 - 400	2,5 - 50 μm	häufigste Analytik: Schwingungs- und Rotationsübergänge
fernere Infrarot (langwellig)	400 - 10	50- 1000 μm	nur Rotation leichter Moleküle

Im Wellenlängenbereich zwischen 2,5 - 50 μm werden Atome innerhalb eines Moleküls zu Schwingungen und das Molekül als ganzes zu Rotationen angeregt. Die in diesem Bereich aufgenommenen Spektren geben Aufschluß über den molekularen Aufbau der untersuchten Substanz. Da für Atome und Atomgruppen sehr viele verschiedene Schwingungsformen möglich sind, gibt es im IR-Spektrum meist eine Vielzahl von Absorptionsbanden. Es gibt zwei Möglichkeiten, Molekül-schwingungen zu messen:

- direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum
- indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum

Im IR-Spektrum kann die *Lage der Absorptionsbande* in Einheiten der Wellenlänge λ in μm des absorbierten Lichtes ausgedrückt werden. Heute hat sich die Angabe in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm⁻¹ durchgesetzt. Wellenzahlen haben den Vorteil, daß sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und damit der Energie ΔE *direkt proportional* sind. Es gilt:

$$c = \lambda \nu$$



$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

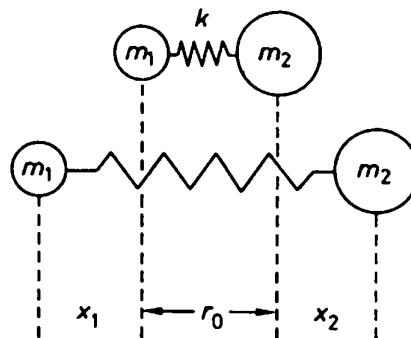
c = Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m/s); h = Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js);

ν = Schwingungsfrequenz in Hz ; $\bar{\nu}$ = Wellenzahl in cm^{-1}

Die für die Strukturaufklärung organischer Moleküle besonders nützlichen Banden liegen im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Diese Tatsache, verbunden mit einer unkomplizierten Aufnahmetechnik, macht die IR-Spektroskopie zum einfachsten, schnellsten und oft zuverlässigsten Mittel, um eine Substanz ihrer Verbindungsklasse zuzuordnen. Meist läßt sich schon auf den ersten Blick entscheiden, ob ein Alkohol, ein Amin, ein Keton, eine aliphatische oder aromatische Verbindung vorliegt. Bei genauer Betrachtung von *Lage* und *Intensität* einer Bande lassen sich jedoch sehr viel detailliertere Aussagen machen, z.B. über den Substitutionstyp eines Aromaten, über das Vorliegen von Carbonsäure, -ester oder -amid. Außerdem stehen heute zahlreiche Vergleichsspektren in Katalogen oder Datenbanken zur Verfügung. Durch das IR-Spektrum gelingt häufig bereits die eindeutige Zuordnung einer unbekanntem Substanz.

1.2 Grundlagen und Auswahlregeln

Um die Vorgänge bei der Entstehung eines IR-Spektrums verständlich zu machen, läßt sich ein einfaches *Modell aus der klassischen Mechanik* heranziehen. Wenn Atome wie Punktmassen betrachtet werden, kann man Schwingungen in einem zweiatomigen Molekül (HCl), wie in der Abbildung dargestellt, beschreiben. Das Molekül besteht aus den Massen m_1 und m_2 , die durch eine elastische Feder verbunden sind. Wird der Gleichgewichtsabstand r_0 der beiden Massen um den Betrag x_1 und x_2 gedehnt, so entsteht eine rücktreibende Kraft F . Beim Loslassen schwingt das System um die Gleichgewichtslage.



Nimmt man an, daß die Federkraft zur Auslenkung proportional ist, so handelt es sich um eine harmonische Schwingung, d.h. die Auslenkung der beiden Atome verläuft sinusförmig mit der Zeit.

Wird ein harmonischer Oszillator durch äußere Kraft um die Strecke x aus der Ruhelage r_0 ausgelenkt, so wirkt dieser Auslenkung eine Kraft F entgegen, die im Fall des harmonischen Oszillators proportional der Größe der Auslenkung x ist:

$$\text{Hooksches Gesetz: } F = -k x$$



Der Proportionalitätsfaktor k ist im mechanischen Modell die *Federkonstante*. Im Molekül ist k die *Kraftkonstante*, ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen. Bei Molekülen schwingen aber immer zwei oder mehrere Atome gegeneinander. Die Schwingungsfrequenz ist dann durch die reduzierte Masse M bestimmt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} ; \quad M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Die Schwingungsfrequenz ν ist demnach umso höher, je größer die Kraftkonstante k ist, d.h. je stärker die Bindung ist. Und weiter folgt: Je kleiner die schwingenden Atommassen sind, umso höher liegt die Frequenz ν . Dieser Zusammenhang ist nützlich für die Spektreninterpretation. So gilt z.B. für Bindungsstärken zwischen Kohlenstoff-Atomen: $k_{C=C} > k_{C-C} > k_{C-C}$

Daraus läßt sich *qualitativ* auf die Absorptionsfrequenz im IR-Spektrum schließen.

Beim Schwingungsvorgang ändert sich die *potentielle Energie des Oszillators*. Seine potentielle Energie ist eine Funktion der Auslenkung x :

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k x^2$$

Beim Übergang vom mechanischen Modell zum zweiatomigen Molekül sind einige Phänomene nicht mehr erklärbar, z.B. die *Dissoziation des Moleküls* bei Einstrahlung genügend hoher Energie. Eine bessere Beschreibung ist das *Modell des anharmonischen Oszillators*. Seine Potentialkurve hat einen asymmetrischen Verlauf und die Schwingungsniveaus haben nicht mehr gleiche Abstände. Schließlich ist noch die *Quantentheorie* zu berücksichtigen, da im molekularen Bereich Energie- und Strahlungsabsorption stets in Quanten erfolgt. Für den anharmonischen Oszillator ergeben sich daraus weitere Regeln: Es gibt *nur diskrete Energie- und Schwingungszustände*. Den zur Quantenzahl $v=0$ gehörenden Schwingungszustand nennt man den *Grundzustand*, für den die Energie nicht 0 ist, sondern endlich bleibt (*sog. Nullpunktsenergie*). Der absorbierte Energiebetrag für den Schwingungsübergang ΔE_{vib} ist die Differenz zweier benachbarter Energieeigenwerte E_{v+1} und E_v (siehe *Schrödinger Gleichung*). Die Anregung einer Schwingung kann man sich anschaulich so vorstellen, daß das Molekül unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand mit der Quantenzahl v in einen höheren, z.B. $v+1$ übergeht. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht dabei der Energie des Lichtquants (*Resonanzbedingung*). Der Abstand zwischen benachbarten Schwingungsniveaus wird mit wachsendem v immer kleiner, bis schließlich die Dissoziationsgrenze erreicht ist.

Der Übergang $v=0$ nach $v=1$ ist die *Grundschiwingung*, von $v=0$ nach $v=2$ handelt es sich um die *erste Oberschiwingung*, die ungefähr die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge und damit die *Intensität der Absorptionsbanden* nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprungs ab. Beim harmonischen Oszillator sind nur Übergänge mit $\Delta v = \pm 1$ erlaubt.

Außer von Quantenbedingungen hängen *Auftreten und Intensität* von Absorptionsbanden noch vom *Dipolmoment* eines Moleküls ab. Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt. Eine einfache Regel erlaubt es zu unterscheiden, wann diese Wechselwirkung auftreten kann:

Das Dipolmoment des Moleküls muß in einem Extrem der Schwingung verschieden sein von dem im anderen Extrem der Schwingung.

Als wichtigste Konsequenz dieser *Auswahlregeln* folgt, daß in einem Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die *symmetrisch* zum Symmetriezentrum erfolgen, *IR-inaktiv* sind (d.h. verboten), da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen sind jedoch *Raman-aktiv*, weil sich die Polarisierbarkeit ändert. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die *nicht symmetrisch* zum Symmetriezentrum erfolgen, *Raman-inaktiv und IR-aktiv*. Raman- und IR-Spektren können sich also ergänzen. Das leichter erhältliche IR-Spektrum liefert jedoch mehr Informationen, da die meisten funktionellen Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen. Somit ist die IR-Spektrometrie bei der Strukturbestimmung von größerer Bedeutung. Die Symmetrieeigenschaften eines im Kristall eingebauten Moleküls können sich von denen eines Moleküls in der Gasphase oder im gelösten Zustand unterscheiden. Entsprechend unterscheidet sich dann auch ein Festkörperspektrum von dem in der Gasphase oder dem Spektrum in Lösung.



1.3 Aufnahme und Probenzubereitung eines IR-Spektrums

IR-Spektren lassen sich von Substanzen in allen drei *Aggregatzuständen* (fest, flüssig, gasförmig) sowie im gelösten Zustand aufnehmen:

a) Messung im festen Zustand

- *Als Suspension in Öl:* Etwa 1 mg der Festsubstanz wird mit einem Tropfen Paraffinöl (z.B. Nujol) in einem kleinen Achatmörser fein zerrieben. Die entstandene Paste wird dann so zwischen zwei NaCl-Platten gepreßt, daß sich ein blasenfreier Film bildet. Wenn (C-H)-Schwingungen gemessen werden sollen, ersetzt man das Paraffinöl durch Hexachlor/Hexafluorbutadien. Diese Methode ist einfach und hat den Vorteil, daß im völlig unpolaren Paraffinöl nicht mit Störungen zu rechnen hat, wie sie beim stark polaren Kaliumbromid auftreten können. Vor allem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen können auf diese Weise gut präpariert werden.
- *Als KBr-Pressling:* Die Festsubstanz wird mit der 10- bis 100-fachen Menge KBr in einer kleinen Achat-Reibschale fest vermischt und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Vakuum komprimiert. Dabei sintert das Material unter kaltem Fluß zu einer durchsichtigen Tablette. Diese Technik wird bei den Feststoffen am häufigsten angewendet. Sie hat den Vorteil, daß KBr keine zusätzlichen IR-Banden erzeugt. KBr ist jedoch hygroskopisch und beim Verreiben und Pressen sind Feuchtigkeitsspuren kaum auszuschließen. Daher findet man meist eine schwache (OH)-Bande bei 3400 cm^{-1} .

b) als Flüssigkeit:

Ein Tropfen der Flüssigkeit wird zwischen zwei flache Natriumchlorid-Platten gepreßt. Dies ist die einfachste aller Methoden. Störend sind bei dieser Technik Wasser-Gehalte über 2%, da sie die Oberfläche der NaCl-Platten beschädigen; außerdem stören Trübungen in der Flüssigkeit, da sie durch Beugung und Reflexion der IR-Strahlung zu einer starken Untergrund-Absorption führen. In diesem Fall verwendet man die ATR-Technik (siehe Abschnitt 1.4.3)

c) Messung in Lösung:

Die Verbindung wird in Tetrachlormethan oder - wegen des besseren Lösungsvermögens - in alkoholfreiem Chloroform (etwa 1 bis 5%ige Lösung) gelöst. Diese Lösung wird in eine spezielle NaCl-Zelle mit einer inneren Weite von 0,1 bis 1 mm gegeben. Eine zweite Zelle gleicher Dicke, die nur Lösungsmittel enthält, wird in den Weg des anderen Lichtbündels im Spektrometer gebracht, um die Lösungsmittel-Absorption auszugleichen. Es ist allgemein empfehlenswert, Spektren von verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln aufzunehmen, da zwischenmolekulare Wechselwirkungen - wie sie besonders stark im kristallinen Zustand auftreten - auf ein Minimum herabgesetzt sind. Andererseits sind viele Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, und alle Lösungsmittel absorbieren selbst im IR; wenn das LM mehr als 65% des einfallenden Lichts absorbiert, kann kein Spektrum aufgenommen werden. In diesem Fall reicht die durchgelassene Lichtmenge nicht aus, um den Detektor wirksam arbeiten zu lassen. Glücklicherweise absorbieren *Tetrachlorkohlenstoff* und nur in den Bereichen stark, die von geringem Interesse für die Auswertung sind. Es können natürlich auch andere Lösungsmittel verwendet werden. Man sollte jedoch immer den Anwendungsbereich unter Berücksichtigung der Schichtdicke in der Meßzelle prüfen. In Ausnahmefällen sind auch wäßrige Lösungen von Nutzen, wobei man spezielle Calciumfluorid-Zellen verwenden muß.

d) in der Gasphase:

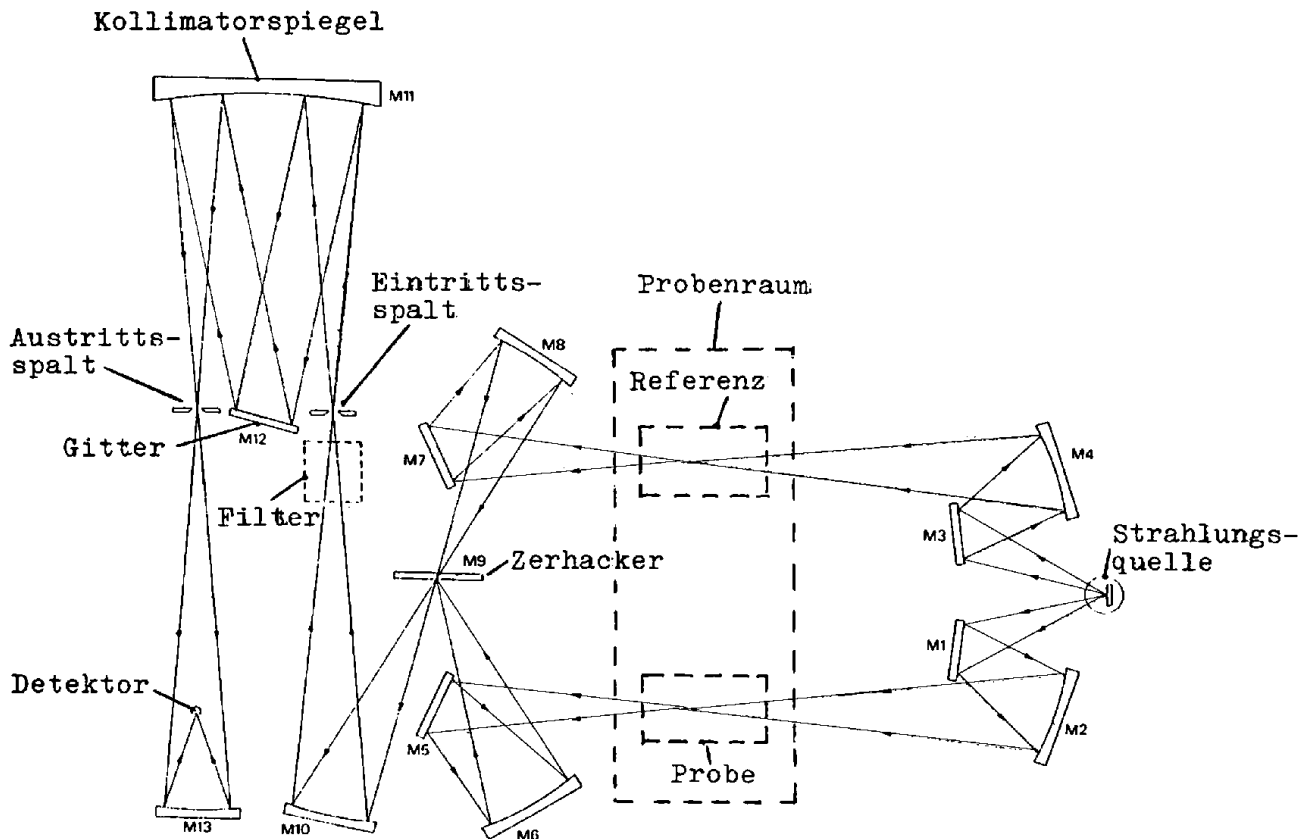
Das Gas wird in eine Spezialzelle eingeführt, die meist 10 cm lang ist und direkt in den Strahlengang gebracht wird. Die beiden Enden der Zelle sind gewöhnlich mit Natriumchlorid-Platten verschlossen, die für infrarotes Licht durchlässig ($4000 - 667\text{ cm}^{-1}$) sind. Die meisten organischen Verbindungen haben jedoch zu geringe Dampfdrücke, um in der Gasphase gemessen werden zu können.



1.4 IR-Spektrometer-Meßprinzipien

1.4.1 Konventionelles IR-Spektrometer

Im Praktikum steht das *Doppelstrahl-IR-Spektrometer SP3-200* zur Verfügung (Aufbau mit gesamten Strahlenverlauf):



Das Spektrometer enthält eine *Strahlungsquelle*, die ständig den gesamten Frequenzbereich des Instrumentes emittiert. Der sog. *Globar* (ein Siliciumcarbid-Stab) wird hier mit 15,5 V und 2 A beheizt und dadurch auf eine Brenntemperatur von 950 °C gebracht. Wärmeisolierende Keramik und Kühlblenden schützen das Gehäuse. Die von der Strahlungsquelle emittierte kontinuierliche Strahlung wird in zwei Lichtbündel gleicher Intensität aufgeteilt (über Spiegel M₁ und M₃), von denen eine durch die zu messende Probe tritt. Das zweite Bündel dient als Vergleichsstrahl (Referenz) und durchläuft z.B. bei Lösungen eine Küvette mit reinem Lösungsmittel. Die optischen Systeme M₅/M₆ bzw. M₇/M₈ leiten Proben- und Referenzstrahl zu einem *rotierenden Sektorspiegel* (Strahlzerhacker M₉); dieser lenkt abwechselnd (Drehzahl 9,3/s) Proben- und Referenzstrahl über den Spiegel M₁₀ auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Der *Monochromator* (M₁₂) ist hier ein *Reflexionsgitter in orthogonaler Ebert-Anordnung*; dabei werden Proben- und Referenzstrahl zeitlich versetzt vom *Gitter* (Fläche 50 x 50 mm, 100 Gitterstriche pro mm) in ihre Wellenlängen zerlegt. Der optische Nullabgleich beider Lichtbündel findet im Photometer durch Drehen des Gitters um eine parallel zu den Gitterstrichen stehende Achse statt (Abbildung von Eintritts- auf Austrittsspalt). Unerwünschte Strahlung wird durch *Filter* am Eintrittsspalt beseitigt. Der *Stufenwinkel* ist für die erste Spektrenordnung auf 1400 cm⁻¹ optimiert. Für den Wellenzahlenbereich 2000-600 cm⁻¹ wird das Spektrum 1. Ordnung, für den Wellenzahlenbereich 4000-2000 cm⁻¹ das Spektrum 2. Ordnung verwendet. Ein *Strahlungsempfänger* (pyroelektrischer Detektor aus Triglycinsulfat ist ferroelektrisch, d. h. unterhalb der Curie-Temperatur von T_c 47 °C zeigt er eine starke temperaturabhängige Polarisation) registriert schließlich die optischen Signale und wandelt sie in ein *elektrisches Wechselsignal* um. Nach *Verstärkung* werden die elektrischen Signale von einem *Schreiber* aufgezeichnet. Das *IR-Spektrum*



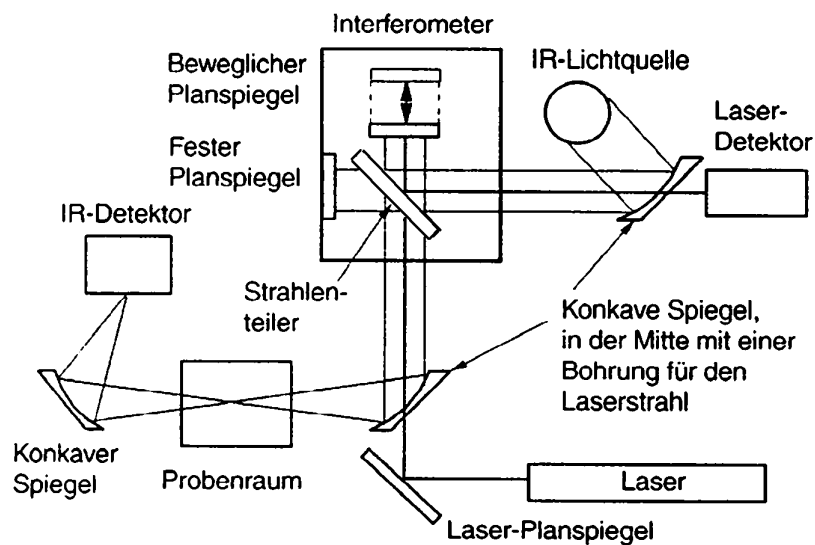
ist heute in der Regel ein Diagramm mit der Wellenzahl als Abzisse (von rechts nach links ansteigend) und als Ordinate wird die Durchlässigkeit (*Transmission*) aufgetragen.

Bis zur Einführung der FT-IR-Technik waren dispersive Spektrometer mit einem Gittermonochromator im analytischen Labor für Routinezwecke (5000 bis 200 cm^{-1}) am weitesten verbreitet. Zur Kalibrierung der Wellenzahlen wird häufig das Spektrum einer Polystyrolfolie aufgenommen, an dessen genau bekannten Banden die Reproduzierbarkeit der Wellenzahlen überprüft werden kann. Die *Auflösung* (20 und $0,5\text{ cm}^{-1}$) konventioneller IR-Spektrometer werden durch *Spaltbreite* und die *Größe des Gitters* bestimmt.

1.4.2 1.4.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometrie (FT-IR)

1.4.2.1 Das Meßprinzip

Diese Methode stellt eine Weiterentwicklung der IR-Spektrometrie dar, sodaß heute die IR-Spektroskopie ausschließlich mit Fourier-Transform-Geräten betrieben wird. Hierbei wird das Spektrum völlig anders generiert als beim Gitter-Spektrometer mit direkter Absorptionsmessung. Grundlage dieser FT-IR-Spektrometrie ist die Erfassung des gesamten Spektrums über ein *Interferogramm*. Sie ist also eine Interferenzmethode und ihr Prinzip ist nachfolgend in der sog. *Michelson-Anordnung* dargestellt:



Die wesentlichen Bausteine eines Interferometers sind ein *fester* und ein *beweglicher Spiegel* und der *Strahlenteiler* (Beamsplitter). Dieser spaltet die einlaufende Lichtwelle in zwei gleiche Teilwellen auf, die räumlich getrennt über verschiedene Wege geführt werden. Der eine Teil gelangt zum *festen Spiegel* S_f , der andere zum *beweglichen Spiegel* S_b (Scanner). Nach Reflexion an den Spiegeln werden beide Teilstrahlen am selben Strahlenteiler wiedervereint. Im Strahlengang zwischen dem Beamsplitter und der Probe bzw. Detektor überlagert sich die Strahlung aus beiden Armen des Interferometers. Sind die Abstände beider Spiegel vom Beamsplitter gleich, so treten unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes nur *konstruktive Interferenzen* auf. In dieser Position wird das maximale Signal gemessen (Weißlichtposition). Wird der Spiegel aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so fällt das Signal infolge *destruktiver Interferenzen* rasch ab. Das Meßergebnis ist eine Funktion der Intensität gegen die Weglängendifferenz Δs des beweglichen Spiegels und wird *Interferogramm* genannt. Die Aufnahme eines Interferogramms erfolgt also durch das Hin- und Zurückfahren des beweglichen Spiegels, wobei die jeweilige Position des S_b mit Hilfe eines hochpräzisen He-Ne-Lasers exakt bestimmt wird. Durch *Fourier-Transformation* wird das Interferogramm (sog. *Zeitdomäne*) in das eigentliche Infrarot-Spektrum (*Frequenzdomäne*) umgerechnet. Der gesamte Vorgang dauert nur Bruchteile von Sekunden. Die Auflösung eines Interferometers ist $\Delta \bar{\nu} = 1 / 2\Delta s$. Bei einem Spiegelweg von 1 cm ergibt sich eine Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$; bei 10 cm Spiegelweg somit eine Auflösung von $0,05\text{ cm}^{-1}$. Allgemein genügt eine *Auflösung* von 1 bis 4 cm^{-1} . Die meisten FT-IR-Geräte sind *Einstrahl-Spektrometer*. In der Regel



messen IR-Spektrometer Transmissionsspektren. Man nimmt zunächst das Leerspektrum, d. h. ohne Probe auf, speichert das Spektrum im Rechner ab und mißt anschließend das Probenspektrum. Dieses Probenspektrum wird durch das Leerspektrum dividiert.

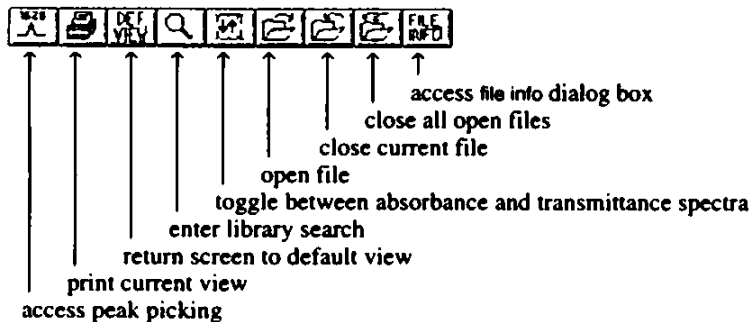
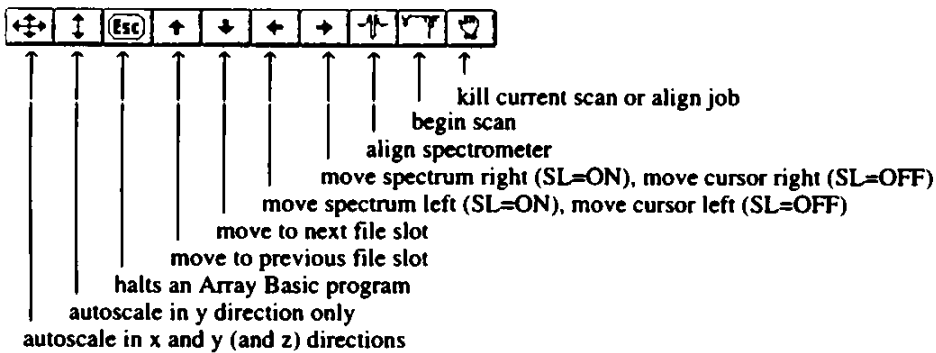
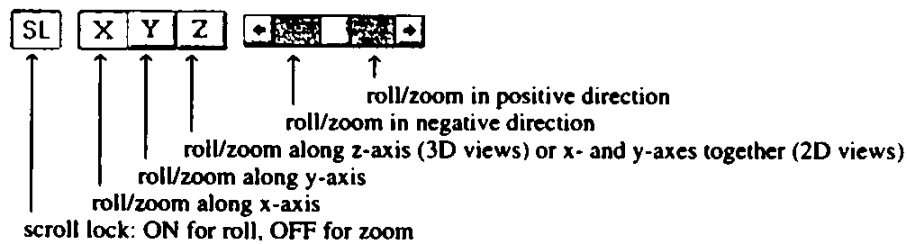
Die Vorteile dieser Methode liegen bei hoher Auflösung, schneller Spektrenaufnahme (damit kann durch Mittelwertbildung das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden) bei um ca. zwei bis drei Zehnerpotenzen höherer Nachweisempfindlichkeit gegenüber herkömmlicher dispersiver IR-Spektroskopie, höherer Genauigkeit, besseren Nachweisgrenzen, höherer Wellenzahlenpräzision. Die Kopplung von Gaschromatographie (GC-FT-IR-Spektroskopie) als Alternative oder Ergänzung zur GC-MS-Kopplung ist möglich.

1.4.2.2 Die Bedienung des FTS 155 der Firma Biorad

Abb.2 zeigt die Bedeutung wichtiger Schaltflächen auf der Symbolleiste im WIN-IR programm:

TOOLBAR

The toolbar extends across the top of the screen. It is shown in three sections here for convenience of presentation.



Note
these buttons are available only on a monitor with a resolution of 800 x 600 or greater.



Da der He-Ne-Laser ca. 2 h benötigt, bis er seine Arbeitstemperatur erreicht hat, wird das FT-IR-Spektrometer nie ausgeschaltet!

1. Bildschirm, Computer und Drucker einschalten
2. Windows-Oberfläche mit win aufrufen
3. WIN-IR-Programm mit Doppelklick aufrufen
4. System ausschalten: Menüleiste file
file slots and lists
clear all slots; Bildschirm, PC und Drucker ausschalten

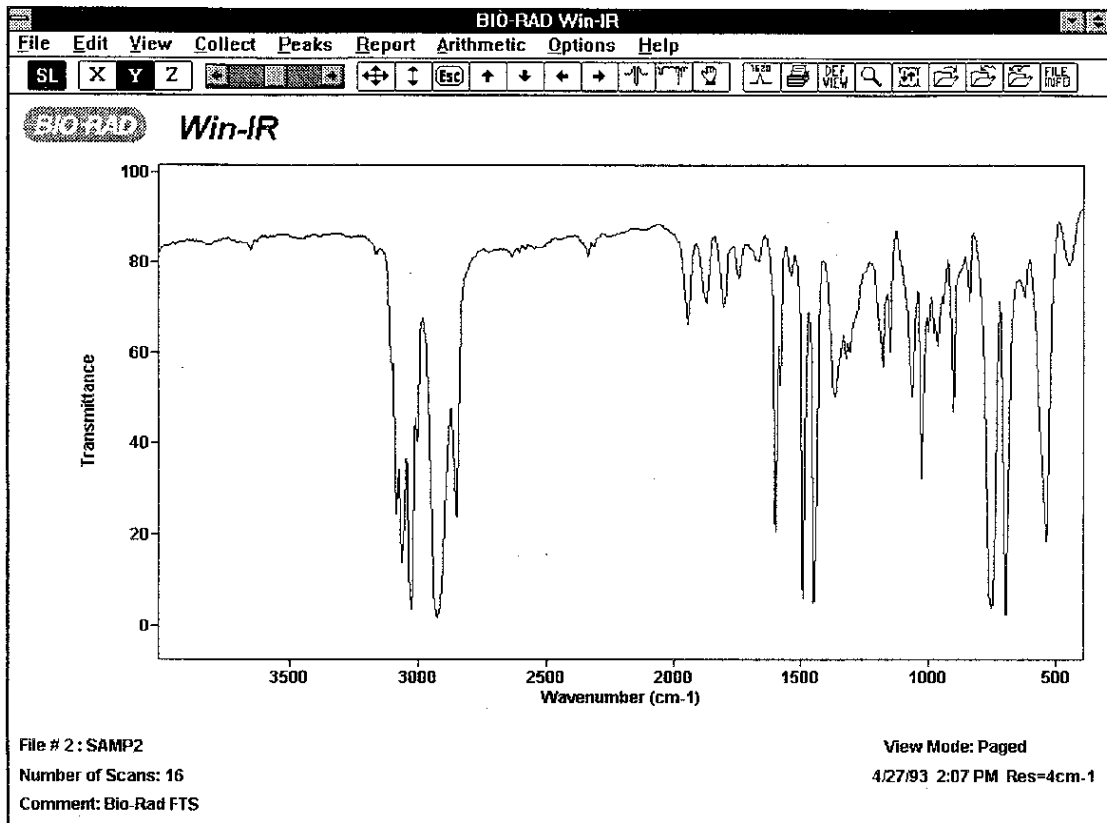
Im Praktikum erfolgt die Aufnahme der FT-IR- Spektren im *normal scanning modus* (normal data collection). Die nachfolgende Tabelle liefert einen kleinen Überblick:

normal scanning	kinetics scanning
Bei stabilen Verbindungen, die sich während der Aufnahme des Spektrums molekular nicht verändern.	Bei Verbindungen die sich z.B. ineinander umwandeln. Man kann somit z. B. eine Epoxidbildung bei H ₂ O-Dampf und Butan zeitlich verfolgen.
Mehrere Interferogramme werden in kürzester Zeit hintereinander aufgenommen, um durch Mittelwertbildung das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Erst das gemittelte Interferogramm wird dann in das eigentliche Spektrum umgerechnet (Spektren-Akkumulation)	

Folgende Bedienungsschritte sind bei der Aufnahme eines FT-IR-Spektrums erforderlich:

1. file
file slots and lists
clear all slots (damit werden alle anderen Spektren geschlossen)
2. **restore the default view by clicking DEF VIEW button in der Schnellleiste**
3. collect
advanced scan menu (16 scans, 0 delay, transmission)
4. align, d. h. ausrichten (interferogram, volts, **arbitrary**)
calibrate
quit align (ready to collect a background)
5. collect
normal scan
name: backbo.spc (16 scans)
background (c:\win_ir\data\backbo.spc) - ok. - 16 scans -ok.
6. Probe in Probenraum (Bp. Polystyrol)
collect - normal scan- name: samp2 oder polyst. (transmission als scan typ) - scan

Abb. 3 zeigt ein aufgenommenes FT-IR-Spektrum in Transmissionsangabe:



- Wahlweise sind zwei unterschiedliche Anzeigen der Spektrenaufnahme möglich, d. h. man kann im Schnellmenu zwischen transmission/absorbance umschalten:

Transmission T	produced by dividing the sample single-beam spectrum by the background spectrum. The spectrum is displayed from 0 bis 100 %: $T = 100 * (\text{sample}/\text{background})$
Absorbance A	produced by computing the logarithm (base 10) of the reciprocal of the transmission spectrum: $A = \log_{10}(1/T)$

- Die Spektrendarstellung kann am Bildschirm verändert werden
zoom funktion (= SL off und mit linker Maus ziehen, um den Bereich, den man genauer untersuchen möchte zu vergrößern - Maus wieder loslassen-)

(SL on = roll function, Spektrum kann im Fenster verschoben werden)

- Die Basislinienkorrektur ist nur im absorbance modus möglich
arithmetic
absorbance

- Peaks anzeigen



load samp2 als absorbance spectrum

peaks

auto settings

show peaks; man kann die Empfindlichkeit für die Peakangaben selbst verändern:

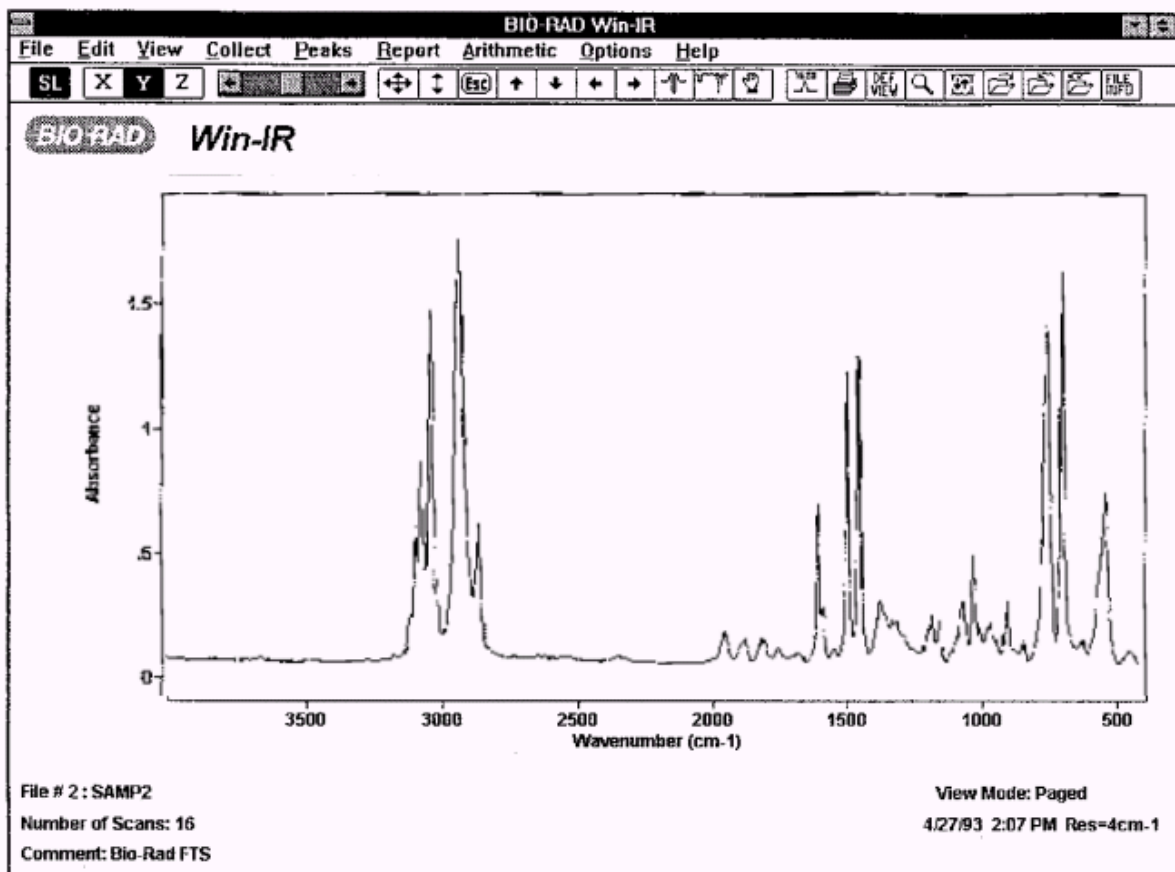
peak picking sensitivity, z. B. Eingabe: 0,0375483 - show peaks - ok.

- *Ausdruck*

file

print - ok. oder über das **Schnell-Schaltflächensymbol**

Abb. 4 zeigt ein aufgenommenes FT-IR-Spektrum in Absorptionsangabe:





1.4.3 Attenuated Total Reflection (ATR-Technik)

Die übliche Untersuchungsmethode in der optischen Spektroskopie ist die Messung der von der Probe durchgelassenen Strahlung, die Transmissionsspektroskopie. Neben der Durchlässigkeit einer Probe kann mit einem IR-Spektrometer auch die von der Oberfläche *reflektierte Strahlung* untersucht werden. Dabei kann die IR-Strahlung, wenn sie auf eine Oberfläche auftrifft, absorbiert oder durch Spektralreflexion gerichtet, gebeugt oder diffus gestreut werden. Die *abgeschwächte Totalreflexion (ATR)* beruht auf dem Prinzip der *inneren Reflexion*, d. h. die Messung an der Phasengrenze zwischen einem Dielektrikum mit höherem Brechungsindex und der Probe. Heute stellt die FT-IR-Spektrometrie in Verbindung mit der ATR-Einheit, durch minimale Probenvorbereitung, unterstützt durch eine moderne Datenstation, ein geeignetes Verfahren zur schnellen und einfachen Untersuchung von Ölen und Fetten in Lebensmitteln, Schmier- und Heizölen, Gummi- und Papierproben, Oberflächenbeschichtungen, Pasten und Flüssigkeiten dar.

Das Meßprinzip basiert auf der physikalischen Erscheinung der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien. Fällt Licht durch ein Medium mit relativ hohem Brechungsindex (*ATR-Kristall*) unter einem größeren als dem kritischen Einfallswinkel (Grenzwinkel der Totalreflexion) auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (*Probe*), so wird die Strahlung an dieser Grenzfläche fast vollständig reflektiert. Bei der Totalreflexion bleibt die Strahlung nicht, wie man zunächst annehmen würde, im Kristall, sondern sie dringt etwas in das angrenzende Medium ein. Die Eindringtiefe des Lichtstrahls in die Probe ist eine Funktion der Wellenlänge, der Brechungsindizes von ATR-Kristall und Probe und des Einfallswinkels. Bei der nächsten Reflexion wiederholt sich derselbe Vorgang. Je nachdem, ob das Nachbarmedium - d. h. die Probe - Strahlung absorbiert oder nicht, wird damit die Intensität des reflektierten Strahls beeinflusst. Es resultiert ein dem Transmissionsspektrum ähnliches *Reflexionsspektrum*. Die Wellenzahlen, bei denen die substanzspezifischen Absorptionen stattfinden, sind also dieselben wie bei der Messung der Transmission. Nur die Intensität der Banden ist sehr unterschiedlich. Da die Eindringtiefe von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängt, ist es verständlich, daß die Banden mit zunehmender Wellenlänge (abnehmende Wellenzahl) immer stärker zu einer Messung im Vergleich zur Transmissionsmessung werden.

Bei einem ATR-Spektrum gilt:

niedrige Wellenzahl hohe Eindringtiefe große Bandenintensität

hohe Wellenzahl geringe Eindringtiefe kleine Bandenintensität

Rein rechnerisch wird dieses Spektrum in ein gewöhnliches Transmissionsspektrum umgewandelt.

Voraussetzung für die abgeschwächte Totalreflexion ist, daß die unebene oder pulverisierte Probe mit Hilfe einer Anpreßvorrichtung einen optimalen Kontakt zum Kristall hat. Der Einstrahlwinkel des von der Lichtquelle kommenden Lichtes ist so gewählt, daß Totalreflexionen an diesen Flächen stattfinden. Nach vielfachen Reflexionen verläßt das Licht den Kristall und wird in das Gerät zurückgeführt. Durch unterschiedliche Form der ATR-Kristalle mit 30°, 45° und 60° erhält man eine unterschiedliche Anzahl von Reflexionen innerhalb des Kristalls:

Je kleiner der Einfallswinkel, desto mehr Reflexionen finden im Kristall statt.

Als Kristallmaterial für das Internal Reflection Element (IRE) wird meist *KRS-5*, ein gemischter *Thalliumbromid/jodid-Kristall* (Nachteil: etwas wasserlöslich) mit einem Brechungsindex von $n = 2,4$ verwendet.



1.5 Qualitative Interpretationshilfen für die Auswertung eines IR-Spektrums

Als Ordinatenmaßstab wird die Durchlässigkeit in Prozenten (%T) angegeben; dies entspricht dem prozentualen Strahlungsanteil, der von der Probe bei der jeweiligen Wellenlänge durchgelassen wird. Seltener Angabe für die Ordinate ist die prozentuale Absorption (%A):

%T = 100 - %A	
T = I/I ₀	Probenstrahlintensität I / Referenzstrahlintensität I ₀
T = 1	100% Durchlässigkeit
T = 0.8	80% Durchlässigkeit
E _λ = log ₁₀ I ₀ /I	
E _λ = log ₁₀ 1/T	

I₀ und I sind die Lichtintensitäten vor und nach dem Probendurchgang und E_λ die Extinktion bei der Wellenlänge λ.

Die Abzisse ist in der Regel in cm⁻¹ (Wellenzahl) kalibriert und damit ist die Einteilung linear. Dies hat den Vorteil, daß die Banden symmetrisch werden. Energiedifferenzen können leicht erkannt werden. Im kurzwelligen Gebiet (links) ist der Abzissenmaßstab (ab 2000 cm⁻¹) im allgemeinen kleiner.

Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten. Diese lassen sich mit einer einfachen Beziehung bestimmen: Ein Molekül aus N Atomen hat wegen der 3 unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atoms 3N Freiheitsgrade. Davon entfallen 3 Freiheitsgrade auf die *Translationsbewegung* des Moleküls längs der x, y, z-Richtung und 3 weitere auf *Rotationen* um die 3 Hauptträgheitsachsen. Bei *linearen Molekülen* entfällt ein Freiheitsgrad, da das Trägheitsmoment der Molekülachse 0 ist. Die Zahl der *eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade n* reduziert sich damit:

Schwingungsfreiheitsgrade n		Im Protokoll bitte Beispiele aus dem Praktikumsversuch angeben!
Freiheitsgrade linearer Moleküle	$n = 3N - 5$	
Freiheitsgrade nicht-linearer Moleküle	$n = 3N - 6$	

Die auf diese Weise zu berechnenden Schwingungen eines Moleküls nennt man *Normal- oder Grundschnwingungen*. Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen

- **ν Valenzschwingungen (Strettschwingung):** Hier ändern sich die Bindungslängen.

Für die Frequenzen der Valenzschwingungen gilt folgende Regel:

Je größer die Bindungsstärke zwischen zwei Atomen ist, um so höher liegt die Schwingungs-frequenz und somit absorbieren Dreifachbindungen bei höheren Wellenzahlen als Doppel- und Einfachbindungen:

$$\bar{\nu} (\text{C}\equiv\text{C}) 2200 \text{ cm}^{-1}; \bar{\nu} (\text{C}=\text{C}) 1640 \text{ cm}^{-1}; \bar{\nu} (\text{C}-\text{C}) 1000 \text{ cm}^{-1}$$

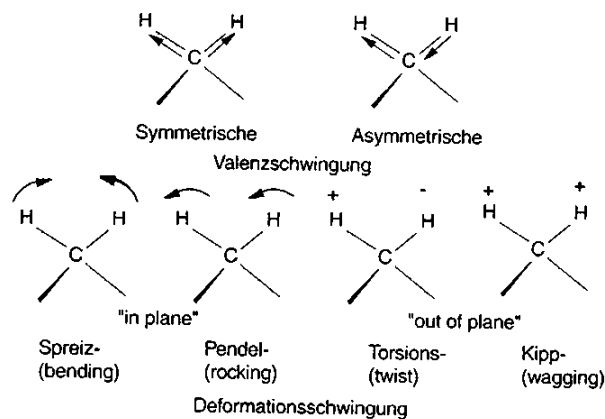
- **δ Deformationschwingungen (Beugeschwingung):** Hier ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.



Eine Einteilung nach dem *Symmetrieverhalten* unterscheidet zwischen:

- symmetrischen Schwingungen (s): Verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie.
- antisymmetrischen Schwingungen (as): Unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente.
- entartete Schwingungen (e): Unterschiedliche Schwingungen, die wegen gleichen Energieinhalts bei der gleichen Frequenz absorbieren und daher nur zu *einer* Absorptionsbande führen.

Für die Spektreninterpretation sind vor allem solche Schwingungen nützlich, die sich in erster Näherung auf Einzelbindungen oder funktionelle Gruppen eines Moleküls beschränken, d. h. die *lokalisierten Schwingungen*. Die aus drei Atomen bestehende Methylengruppe besitzt z. B. folgende lokalisierte Schwingungen:



Zur Kennzeichnung von lokalisierten Schwingungen benutzte Symbole:

$\nu_s(\text{CH}_2)$	symmetrische (C-H)-Valenzschwingung einer CH_2 -Gruppe
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	asymmetrische (C-H)-Valenzschwingung einer CH_2 -Gruppe
$\delta_s(\text{CH}_3)$	symmetrische (C-H)-Deformationsschwingung einer CH_3 -Gruppe
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	asymmetrische (C-H)-Deformationsschwingung einer CH_3 -Gruppe

Zur Kennzeichnung von lokalisierten Schwingungen benutzte Symbole:

$\nu_s(\text{CH}_2)$ symmetrische (C-H)-Valenzschwingung einer CH_2 -Gruppe

$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ asymmetrische (C-H)-Valenzschwingung einer CH_2 -Gruppe

$\delta_s(\text{CH}_3)$ symmetrische (C-H)-Deformationsschwingung einer CH_3 -Gruppe

$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ asymmetrische (C-H)-Deformationsschwingung einer CH_3 -Gruppe

Die streng lokalisierte, mit dem Molekülrest nicht gekoppelte Schwingung stellt einen idealisierten Grenzfall dar, der in Wirklichkeit nicht vorkommt. In geringen Maßen treten stets Wechselwirkungen zwischen Molekülteilen auf, die zu einer Beeinflussung der *charakteristischen Frequenzen* führt, sodaß diese nicht immer genau an der gleichen Stelle im Spektrum erscheinen. Die unterschiedliche Lage der Absorptionsbanden erweist sich somit als hilfreich, da man Rückschlüsse auf die *Konstitution des Molekülrestes* ziehen kann.

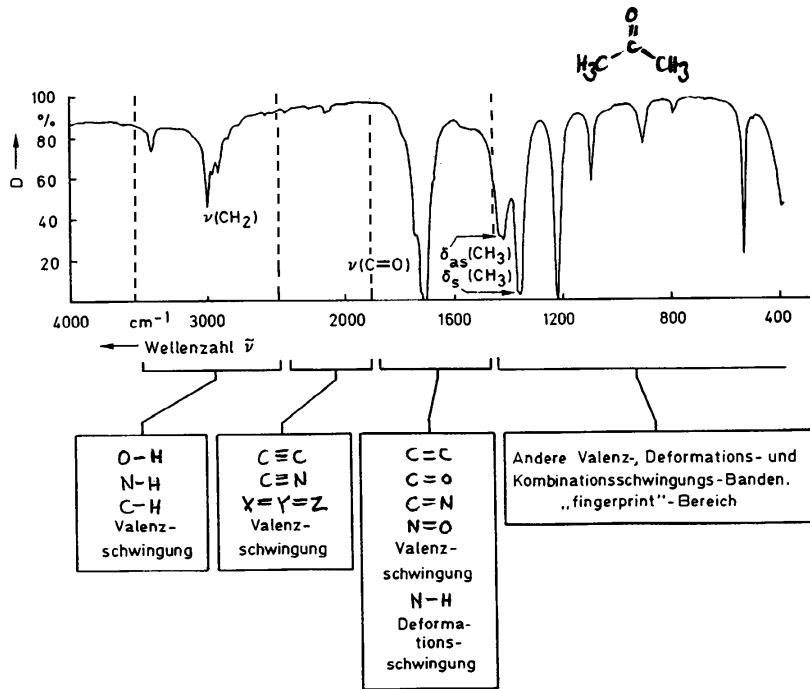


In der nachfolgenden Tabelle sind einige Beispiele für die Frequenzen der stets intensitätsstarken Carbonylabsorption angegeben:

Gruppe		Bande (cm^{-1})
Aldehyde	gesättigte	1740-1720
	Aryl-	1715-1695
	α,β -ungesättigte	1705-1680
Ketone	gesättigte	1725-1705
	Aryl-	1700-1680
	α,β -ungesättigte	1685-1665
	Cyclopropyl-	1705-1685
	Vierring- Fünfring-	1780 1750-1740
Carbonsäuren	gesättigte	1725-1700
	Aryl-	1700-1680
	α,β -ungesättigte	1715-1690
Amide	primär	1690-1650
	sekundär	1700-1630
	tertiär	1670-1630
Säureanhydride	gesättigte	1790-1740
	Aryl-	1830-1780
	α,β -ungesättigte	1770-1710

Die *Gerüstschwingungen* eines Moleküls verursachen Absorptionsbanden bei relativ niedriger Energie (unterhalb 1500 cm^{-1}), deren Lage also charakteristisch für das Molekül als Einheit ist („*fingerprint*“-*Region*). Im Vergleich dazu liegen die Absorptionsbanden, die den funktionellen Gruppen zugeordnet werden können, oberhalb von 1500 cm^{-1} , sodaß ein IR-Spektrum folglich zwei große Bereiche zur Interpretation liefert.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe zeigen, daß die C-C-Kette zu keinen nennenswerten Absorptionen führt. Bei cyclischen KW treten in der Regel intensivere Banden auf, die von den Schwingungen des Ringes herrühren. Die Bereiche, in denen bestimmte *funktionelle Gruppen* absorbieren seien am Beispiel des IR-Spektrums von Aceton erläutert:



Für die empirische Auswertung von Infrarot-Spektren sind charakteristische Frequenzen in zahlreichen tabellarischen Formen einzusehen (z. B. die sog. Colthub-Tabelle mit s = stark; m = mittel; w = schwach für die ungefähren Intensitäten):

	4000	3000	2000	1600	1200	cm ⁻¹	400
CH ₃ -C	s				s m		
CH ₃ -(C=O)	s				m s		
-CH ₂ -	s				s		m
-CH=CH ₂	m s		m m	s w	w s s	s	
>C=CH ₂	m		m m	s	w s	s	
>C=CH-	m		m	w		s	
-C=CH	m		m			s	
-C=C-		w					
Monosub. Benzol	w m			m m	w m	s s m	
Naphthalin	m			m m		s	
Aliph. Ether					s m		
Arom. Ether					s m		
Prim. Alkohol	s			w	w s		
Arom. Alkohol	m			m	s		
Carbonsäuren	m		s	m s	s m		
Formiat			s	s			
Benzoat			s	s s			
Aliph. Aldehyd	m		s	m m			
Arom. Aldehyd	m		s	m m			
Aliph. Keton			s	m			
Arom. Keton			s	m			
Amid	m		s	m			



1.6 Quantitative IR-Spektrometrie

Neben der Strukturaufklärung und Identifizierung lassen sich auch quantitative Aussagen mit Hilfe des IR-Spektrums über die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung oder Mischung machen. Wie in der UV-Spektroskopie beschreibt das *Lambert-Beer-Gesetz* den Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und Stoffkonzentration:

$$A = E_{\lambda} = \log_{10} I_0/I = = \log_{10} 1/T = \epsilon c d$$

Die Absorption ist bei einer bestimmten Wellenlänge proportional der Konzentration c und der eingestrahnten Schichtdicke d . Meßgröße ist das Intensitätsverhältnis I_0/I des Lichtes *vor* und *nach* seinem Durchgang durch die Probe. Die Größe $\log I_0/I$ nennt man *Extinktion* E_{λ} (engl. absorbance). In der obigen Gleichung sind drei Größen veränderlich: c , d , E_{λ} .

Bei der quantitativen IR-Analyse wird die Konzentration c mit Hilfe von E_{λ} anhand einer charakteristischen Absorptionsbande bestimmt, d ergibt sich aus der Länge der Küvette. Die strenge Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes ist allerdings nur für kleine Konzentrationen gegeben, z. B. bei den stark verdünnten Lösungen der UV-Spektroskopie. Als Störfaktoren bei der Bestimmung von I_0/I kommen Reflexionen und Streuungen des eingestrahnten Lichtes hinzu. Daher eignen sich Präblinge nur für *halbquantitative* Messungen.

Die quantitative Bestimmung einer Probe mittels IR-Spektroskopie setzt praktisch eine empirische Eichkurve voraus: Man stellt einige Konzentrationen des zu bestimmenden Stoffes in einem Lösungsmittel her und trägt graphisch die resultierenden Extinktionen einer charakteristischen Absorptionsbande gegen die Konzentration auf. Da für die genaue Bestimmung der Extinktion zunächst die Bezugsgrundlinie fehlt, wird vielfach das *Basislinien-Verfahren* (Grundlinien-Verfahren) angewendet.

Praktische Anwendung findet die quantitative IR-Analyse im Kunststoff-Bereich, in der Qualitätskontrolle von Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln.