# Inhaltsverzeichnis


| | | |
|---|---|---|
| **1** | **Einführung** | 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 |
| **2** | **Absorption und Molekülbau** | 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 Kombinationsschwingungen | 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 |
| **3** | **Das Spektrometer** | 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

**4 Substanzpräparation**. . . . . 73
4.1 Allgemeine Bemerkungen . . . . . 73
4.1.1 Substanzmenge . . . . . 73
4.1.2 Reinheitsanforderungen . . . . . 74
4.1.2.1 Spektren von Reinsubstanzen, Vergleichs-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 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 | Lösungsmitteleffekte | 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 |
| **5** | **Spezielle Untersuchungstechniken** | 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 Zustandsverhältnissen | 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 |

| | | |
|---|---|---|
| **6** | **Qualitative Spektreninterpretation** | 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

**7 Quantitative Spektrenaussagen** . . . . . 265
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

**8 Spektroskopie im Nahen und Fernen IR, sowie verwandte Verfahren** . . . . . 297
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 Wässerige Proben . . . . . 315
8.3.3.3 Quantitative Analyse . . . . . 315
8.3.3.4 Feststoffuntersuchungen . . . . . 316
Literatur . . . . . 316

**9 Vergleichsspektren und Expertensysteme** . 319
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

**10 Anhang** . . . . . 339
10.1 Lage der wichtigsten Störbanden im IR-Spektrum . . . . . 339
10.2 Spektren gebräuchlicher Lösungsmittel . . . . 339

**Stichwort- und Spektrenverzeichnis** . . . . . 347