

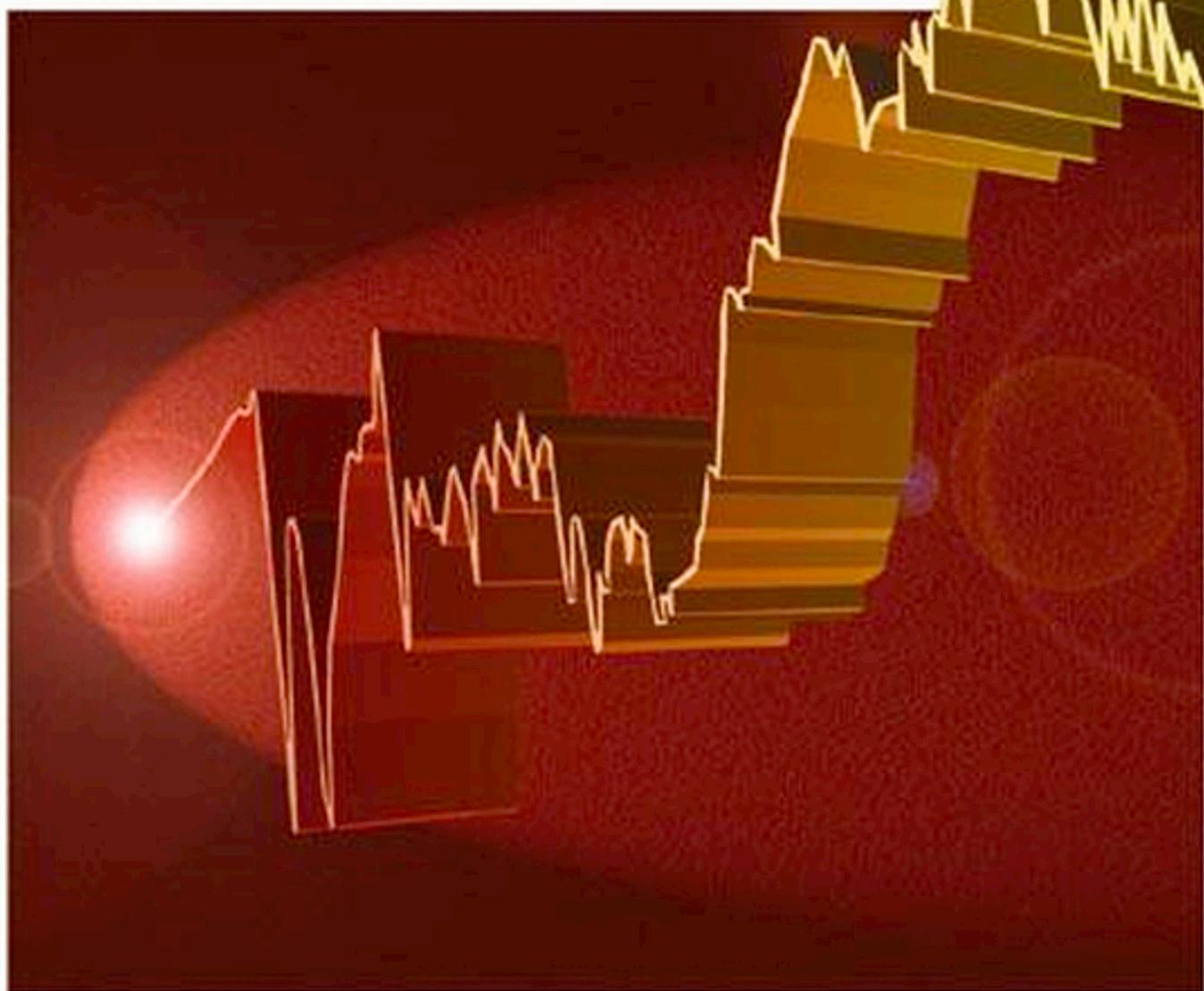
Helmut Günzler, Hans-Ulrich Gremlich

 WILEY-VCH

# IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete und  
aktualisierte Auflage





Helmut Günzler  
Hans-Ulrich Gremlich

**IR-Spektroskopie**

# Weitere Lehrbücher zur Spektroskopie von Wiley-VCH

Matthias Otto

## **Analytische Chemie**

Zweite Auflage

2000, ISBN 3-527-29840-1

Werner Schmidt

## **Optische Spektroskopie**

Eine Einführung

Zweite Auflage

2000, ISBN 3-527-29828-2

Horst Friebolin

## **Ein- und zweidimensionale**

## **NMR-Spektroskopie**

Eine Einführung

Dritte Auflage

1999, ISBN 3-527-29514-3

Herbert Budzikiewicz

## **Massenspektrometrie**

Eine Einführung

Vierte Auflage

1998, ISBN 3-527-29381-7

Helmut Günzler  
Hans-Ulrich Gremlich

# IR-Spektroskopie

Eine Einführung

Vierte, vollständig überarbeitete  
und aktualisierte Auflage



WILEY-  
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

**Prof. Dr. Helmut Günzler**

Bismarckstraße 11  
D-69469 Weinheim

**Dr. Hans-Ulrich Gremlich**

Novartis Pharma AG  
Analytics  
WSJ-503.1001  
CH-4002 Basel  
Schweiz

Diese Auflage basiert auf der dritten Auflage von 1996, die durch Ergänzungen von H. M. Weise zu der zweiten Auflage von H. Günzler entstanden ist.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

**Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme**

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei  
Die Deutsche Bibliothek erhältlich

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,  
Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten.

Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany.  
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

**Umschlaggestaltung:** Grafik-Design Schulz, Fußgönheim  
**Satz:** Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, Bad Langensalza  
**Druck:** betz-druck GmbH, Darmstadt  
**Bindung:** Litges & Dopf Buchbinderei GmbH, Hemsbach

**ISBN** 3-527-30801-6

## Vorwort

Das vorliegende Buch ist für alle diejenigen gedacht, die zum ersten Mal die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung, Identifizierung oder Bestimmung einer Substanz anwenden möchten. Hierzu soll vorrangig mit den spektroskopischen Techniken im Bereich der Molekülschwingungen vertraut gemacht werden. Außer Grundkenntnissen in Chemie und Physik wird kein spezielles Wissen vorausgesetzt. Der Leser wird zunächst über den Aufbau und die Handhabung verschiedenartiger Spektrometer sowie über die vielfältigen Methoden zur Probenvorbereitung und -messung unterrichtet. Schließlich kann er anhand geeigneter Beispiele die Kunst der qualitativen Interpretation des Spektrums kennenlernen, wobei ebenfalls auf die neuesten Entwicklungen unter Einsatz von Computern eingegangen wird. Abschnitte über quantitative Bestimmungen, spezielle Anwendungsgebiete und über verwandte Methoden innerhalb der Schwingungsspektroskopie wie z. B. die Raman-Spektroskopie, dienen zur Abrundung des Grundwissens. Hinweise auf weitere Literatur vermitteln die Orientierung bei speziellen Fragestellungen.

Die einzelnen Themenkreise sind weitgehend in sich geschlossen behandelt, sodass die Kapitel auch unabhängig voneinander gelesen werden können. Auf notwendige Vorkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten wird durch entsprechende Querverweise hingewiesen. Dies versetzt den Anfänger rasch in die Lage, ein einfaches IR-Spektrometer zu bedienen und eine Probe „kunstgerecht“ für die Messung vorzubereiten und zu messen. Für eine optimale Nutzung der umfangreichen Möglichkeiten, die die IR-Spektroskopie bietet, ist jedoch eine systematische Erarbeitung des ganzen Stoffes ratsam.

Die theoretischen Betrachtungen werden in dieser Einführung naturgemäß kurz abgehandelt, obwohl die IR-Spektroskopie auf dem Gebiet zur Bestimmung von Molekülstrukturen und Molekülstrukturen-Dynamik Erhebliches zu leisten vermag, z. B. bei Verwendung von hochauflösenden Fourier-Transform-(FT-) und Laser-Spektrometern. Für eine ausführliche Abhandlung hierzu muss auf andere Werke verwiesen werden, da praktisch-analytische Fragestellungen im Vordergrund stehen.

Die IR-Spektroskopie hat seit dem Erscheinen der dritten Auflage erneut weitere Veränderungen erlebt. So stehen in den

Laboratorien heute überwiegend FT-Spektrometer, deren Möglichkeiten hinsichtlich des erzielbaren Signal/Rausch-Verhältnisses, spektraler Auflösung und breiter nutzbarer Spektralbereiche vom Sichtbaren bis zum Fernen IR erheblich erweitert wurden. Bedingt durch bessere Geräte und Techniken, sowie den Einsatz von Computern, verfügt das analytische Labor über eine vielseitige physikalische Methode zur schnellen Identifizierung und Quantifizierung von Substanzen mit Nachweisgrenzen bis in den Pikogramm-Bereich.

Die stürmische Entwicklung hat der IR-Spektroskopie auch neue Anwendungsfelder erschlossen. Außerhalb molekülspektroskopischer Grundlagenforschung und üblicher Routineanalytik wird diese z. B. zur Prozesskontrolle, bei biologischen Fragestellungen und im klinisch-chemischen Labor eingesetzt, um nur einige Gebiete zu nennen.

Nachdem H. M. Heise, Wissenschaftler am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie in Dortmund, die dritte Auflage wesentlich erweitert und überarbeitet hatte, wurden die für die vorliegende vierte Auflage notwendigen Anpassungen und Ergänzungen von H.-U. Gremlich, Leiter des Labors für Optical Spectroscopy and Imaging bei der Novartis Pharma AG in Basel, vorgenommen.

Wir freuen uns, dass unser Buch bereits so viele Freunde gefunden hat und hoffen, dass auch die vierte, überarbeitete Auflage den gleichen Zuspruch findet. Im Sinne einer stetigen Vervollkommnung sind wir dem aufmerksamen Leser für kritische Anmerkungen zur Verbesserung immer dankbar.

So wünschen wir den Lesern bei der Lektüre viele Aha-Erlebnisse und vor allem Erfolg bei der praktischen Anwendung des Gelernten.

Weinheim und Basel,  
Mai 2003

Helmut Günzler  
Hans-Ulrich Gremlich

# 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 Spektrvergleich . . . . .	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 elektromagne- tischer Strahlung und Molekül . . . . .	18
2.2	Die Absorption der IR-Strahlung . . . . .	19
2.2.1	Die IR-Spektren zweiatomiger Moleküle . . . .	19
2.2.1.1	Rotationsspektren . . . . .	20
2.2.1.2	Schwingungsspektren . . . . .	21
2.2.1.3	Rotationsschwingungsspektren . . . . .	22
2.2.2	Die IR-Spektren vielatomiger Moleküle . . . .	25
2.2.2.1	Normalschwingungen . . . . .	25
2.2.2.2	Schwingungsformen . . . . .	26
2.2.2.3	Oberschwingungen und Kombinations- 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, 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	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>	<b>117</b>
5.1	Reflexionsmethoden . . . . .	117
5.1.1	Messung der äußeren Reflexion . . . . .	117
5.1.1.1	Fresnel-Reflexion . . . . .	117
5.1.1.2	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie . . . . .	122
5.1.2	Abgeschwächte Totalreflexion . . . . .	123
5.1.3	Diffuse Reflexion . . . . .	126
5.2	IR-mikroskopische Messungen . . . . .	132
5.3	IR-Imaging . . . . .	133
5.4	Photoakustische Detektion . . . . .	136
5.5	IR-Emissionsspektroskopie . . . . .	137
5.6	Messungen unter extremen 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

<b>6</b>	<b>Qualitative Spektreninterpretation . . . . .</b>	<b>157</b>
6.1	Grundlagen . . . . .	157
6.1.1	Das IR-Spektrum . . . . .	158
6.2	Erste Spektrenbetrachtung . . . . .	159
6.3	Zuordnungen allgemeiner Art . . . . .	162
6.3.1	Fingerprintgebiet . . . . .	162
6.3.2	Gruppenfrequenzen . . . . .	163
6.4	Die IR-Spektren der einzelnen Stoffklassen . .	165
6.4.1	Alkane . . . . .	165
6.4.2	Halogenverbindungen . . . . .	170
6.4.3	Alkene . . . . .	172
6.4.4	Moleküle mit Dreifachbindungen . . . . .	179
6.4.5	Aromatische Verbindungen - 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: Substituenten- einflüsse . . . . .	230
6.4.14.1	Aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	230
6.4.14.2	Aromatische Halogenverbindungen . . . . .	230
6.4.14.3	Aromatische Ether . . . . .	231
6.4.14.4	Phenole . . . . .	231
6.4.14.5	Aromatische Aminoverbindungen . . . . .	232
6.4.14.6	Aromatische Nitroverbindungen . . . . .	232
6.4.14.7	Aromatische Carbonylverbindungen . . . . .	232
6.4.14.8	Aromatische konjugierte Dreifachbindungen und kumulierte Doppelbindungen . . . . .	234

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

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

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	XIII
<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