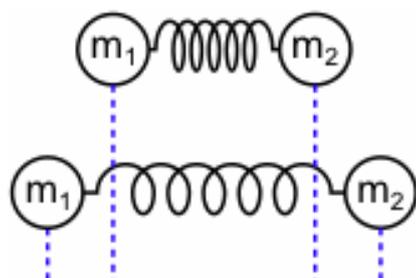


Infrarotstrahlen sind uns aus dem Alltag bekannt. Sie werden z.B. zum kurzfristigen Aufheizen von Räumen, im Backgrill und zur Wärmebehandlung eingesetzt. Die Wellenlängen der Strahlung liegen etwa im Bereich von 10^{-8} m - 10^{-4} m. Die Infrarotspektroskopiker geben jedoch nicht die Wellenlänge, sondern die "Wellenzahl", den reziproken Wert der Wellenlänge an. Diese Angabe entspricht fast der einer Frequenz. Die meisten Infrarot-Spektren erstrecken sich über den Bereich von ca. 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .

Modellvorstellung bei der IR-Spektroskopie:

Jeder schwingungsfähige Körper schwingt mit einer bestimmten Eigenfrequenz. Ein anderer schwingungsfähiger Körper, der mit der gleichen Frequenz schwingt, kann diese auf den anderen übertragen und den zweiten Körper zur Schwingung anregen. Es kommt zur Erscheinung der Resonanz. Beispiele: Das Mitschwingen einer nicht gespielten Saite, wenn ein gleichgestimmtes Instrument ertönt, oder das Dröhnen der Autokarosserie bei einer bestimmten Motordrehzahl. Experiment mit 2 Stimmgabeln. Diese Resonanzvorstellungen sollen nun auf die Chemie übertragen werden:

Wir stellen uns ein einfaches zweiatomiges Molekül vor, z.B. HCl, das aus zwei Kugeln unterschiedlicher Masse (m_1 und m_2) besteht, die modellmäßig durch eine Feder miteinander verbunden sind. Zieht man diese Feder auseinander bzw. drückt sie zusammen und lässt wieder los, so kommt es zu einer Schwingung der Atome längs der Feder um die Ruhelage. Dieses Schwingungssystem hat eine Eigenfrequenz und kann bei geeigneter Anregungsfrequenz von außen zur Resonanz kommen.



Die Frequenz f , bei der dieses System zur Resonanz kommt, ist nach den Gesetzen der klassischen Physik

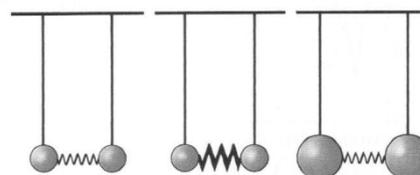
$$f = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dabei ist k die "Stärke" der Feder und

μ die "reduzierte Masse" $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

Je stärker die Feder und je kleiner die Massen, desto höher ist die Resonanzfrequenz. Übertragen auf die Infrarotspektroskopie lassen sich daraus näherungsweise folgende Aussagen machen.

1. Je kleiner die Masse der an der Bindung beteiligten Atome ist (Reihe: O, N, C, H), umso größer ist die Wellenzahl, bei der die Absorption beobachtet wird.
2. Je fester die Bindung ist (Reihe: Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung), umso größer ist die Wellenzahl, bei der die Absorption beobachtet wird.

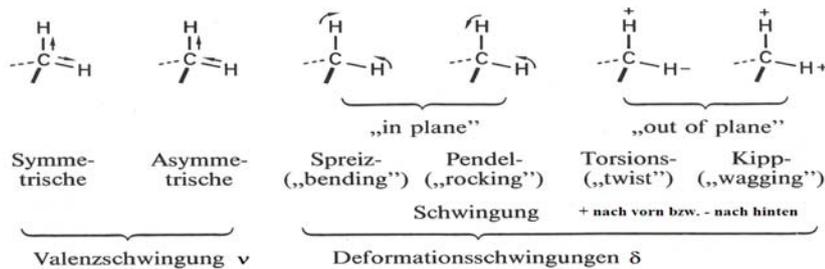


Beispiele:

- a. Zwischen den Resonanzen der C-D- (ca. 2200 cm^{-1}) und C-H- Schwingungen (ca. 2900 cm^{-1}) besteht ein Unterschied von 700 cm^{-1} , da die Deuterium- Atome eine größere Masse besitzen als die Wasserstoffatome. Dies führt zu einer Resonanz bei niedrigeren Wellenzahlen. (Das "D" bei der C-D-Verbindung ist ein Isotop des Wasserstoffs "Deuterium", auch "Schwerer Wasserstoff" genannt).
- b. Die Resonanzen für die Bindungsarten zwischen 2 Kohlenstoffatomen liegen bei folgenden Wellenzahlen: C- C(einfach): 990 cm^{-1} , C- C(zweifach): 1620 cm^{-1} und C- C(dreifach) bei 1975 cm^{-1} .

Schwingungsarten bei der IR-Spektroskopie:

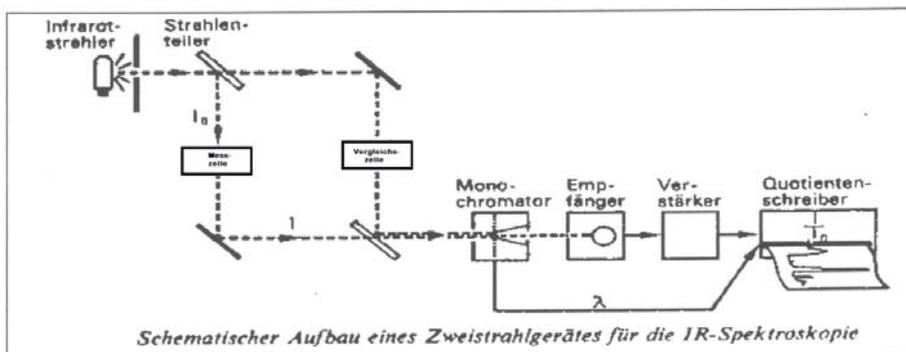
In unserem Modellbeispiel handelte es sich um eine Schwingung längs der Bindungsachse, sogenannte **Valenzschwingungen** (Bezeichnung: ν). Führt eine Schwingung dazu, dass sich Winkel im Molekül ändern, spricht man von **Deformationsschwingungen** (Bezeichnung: δ). Die Resonanzen der Deformationsschwingungen liegen ebenso wie die Resonanzen der Drehungen von Molekülen im Raum, die auch durch Infrarot-Strahlung angeregt werden können, bei kleineren Wellenzahlen, also größeren Wellenlängen und geringer Energie.



Probenbereitung und Messung des IR-Spektrums

Da Glas einen Teil der IR-Strahlung absorbiert, scheidet es als Werkstoff für Küvetten aus. Die durchsichtigen Teile, Probebehälter (Küvetten), Linsen und Prismen sind daher aus Salzen geschliffen. Gase werden meist in Zellen bis 10 cm Schichtdicke, deren Enden mit Kochsalzplatten verschlossen sind, gemessen. Flüssigkeiten werden zwischen zwei Kochsalzplatten mit nur sehr kleinem Abstand eingefüllt. Feste Stoffe kann man in Paraffinöl, z.B. Nujol, lösen und wie Flüssigkeiten behandeln. Dabei muss man die Absorptionen, die auf das Öl zurückzuführen sind, bei der Deutung des Spektrums beachten. Man kann die Substanz auch zusammen mit festem Kaliumbromid verreiben und dann aus dem Gemisch bei hohem mechanischem Druck im Vakuum eine durchsichtige Tablette pressen.

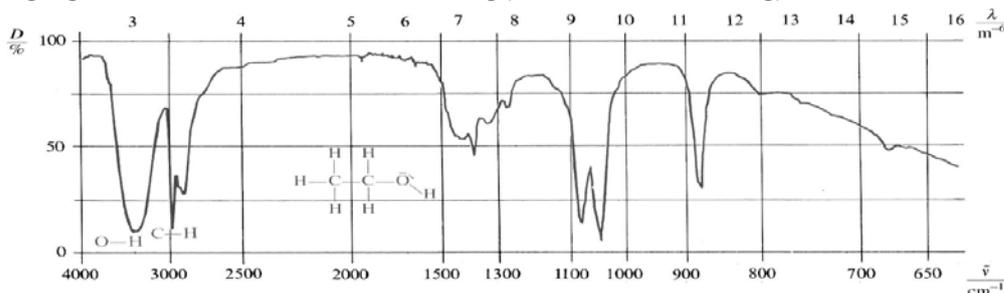
Zur Messtechnik: Die Prinzipien der Aufnahmetechnik sind im Arbeitsblatt „Grundlagen der Photometrie“ beschrieben. Es werden speziell bei der IR-Spektroskopie fast ausschließlich Zweistrahlgeräte benutzt, bei denen durch ein Spiegelsystem der Vergleichs- und der Messstrahl (fast) gleichzeitig durch Probe- und "Leerwertküvette" gelenkt werden. Als Strahlungsquelle dient meist ein glühender Stab aus Siliziumcarbid oder Oxiden von seltenen Erden. Als Monochromatoren dienen Prismen aus Salzen oder metallische Gitter. Als Strahlungsempfänger benutzt man Thermoelemente. Bei älteren Geräten wird der Vergleichsstrahl durch eine Kammlende solange geschwächt, bis beide Strahlen die gleiche Intensität besitzen. Die Auslenkung der Kammlende ist dabei ein Maß für die Lichtintensität.



Aufgezeichnet wird auf der y-Achse die Durchlässigkeit D und auf der x-Achse die Wellenzahl.
Achtung: Bei den meisten IR-Spektren ist aus technischen Gründen die x-Achse nicht linear!!

Beispiel eines Infrarot-Spektrums

Im IR-Spektrum von Ethanol erkennt man, dass bis 3700 cm^{-1} die Strahlung nahezu ungehindert durch die Probe gelangt. Im Bereich von $3500\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$ kommt es zu einer breiten "Bande" im Graphen, die durch die O-H-Valenzschwingung mit einer Wasserstoffbrückenbindung (daher die Verbreiterung) zustande kommt.

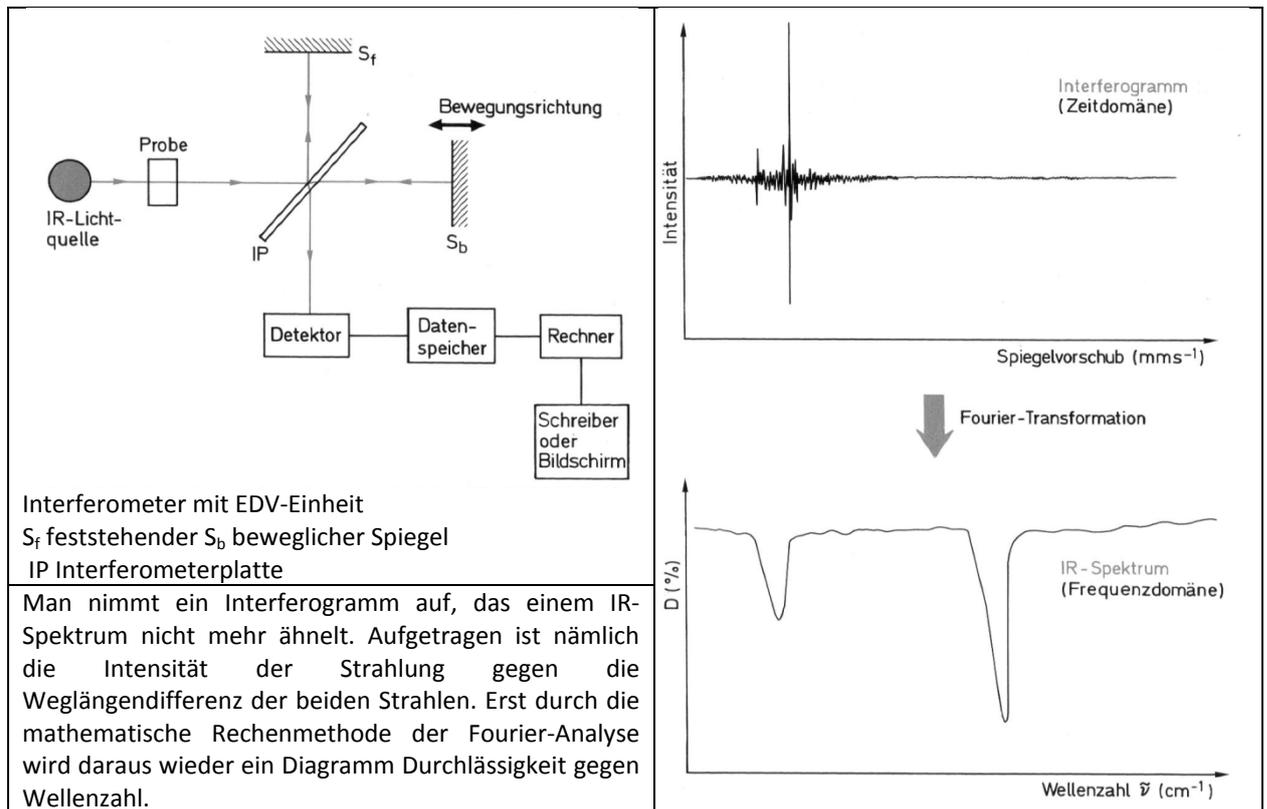


Die Absorptionen von $3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$ sind der C-H-Valenzschwingung zuzuordnen, sind aber nicht sehr charakteristisch, da sie in fast jedem organischen Molekül vorkommen. Im Bereich von $2800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ finden sich keine Banden.

Die Deutung der Banden unterhalb 1500 cm^{-1} ist recht schwierig, da dort Deformations- und Kombinationsschwingungen des Molekülgerüsts auftreten. Früher war dieser Bereich für die Strukturaufklärung äußerst wichtig ("Fingerprint-Bereich").

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die schnelle Verarbeitung großer Datenmengen hat auch die Aufnahmetechnik bei der IR-Spektroskopie revolutioniert. Der größte Unterschied ist, dass nicht jede separate Wellenlänge aufgenommen wird.



Vorteile: besseres Signal/Rausch-Verhältnis, kürzere Aufnahmezeit (1 min gegenüber 10 min - 30 min), die Wellenzahl ist präziser und das Spektrum ist im Computer, kann mit andern verglichen oder zu Identifizierungen oder zu Reinheitskontrollen herangezogen werden.

Interpretation von Infrarot-Spektren

In der Infrarotspektroskopie kommt es darauf an, auftretende Absorptionen irgendwelchen Molekülteilen bzw. funktionellen Gruppen zuzuordnen. Allerdings kommt man nicht immer zu eindeutigen Aussagen, da sich die Absorptionsbereiche zum Teil überlagern. Fast noch wichtiger und vor allen Dingen eindeutig ist aber das Fehlen bestimmter Absorptionen, aus denen geschlossen werden kann, dass die zugehörige funktionelle Gruppe im Molekül nicht vorhanden sein kann. Insgesamt sind drei Aspekte für die Deutung einer Bande wesentlich:

1. Die Lage der Bande (Wellenzahl) mit der man evtl. Molekülteile aus der folgenden Tabelle entnehmen kann.
2. Die Form der Bande, das heißt, ob sie intensiv oder schwach, spitz oder breit ist.
3. Das Auftreten einer Doppelbande für die symmetrische bzw. unsymmetrische Valenzschwingung.

Quantitative Aussagen und Produktionskontrolle

Die Infrarotspektroskopie kann auch zu quantitativen Bestimmungen herangezogen werden, wenn man Spektren von entsprechenden Mischungen anfertigt und danach unbekannte Mischungen auswertet. Am Auftreten von zusätzlichen Peaks kann außerdem entschieden werden, ob ein Stoff noch Verunreinigungen enthält.