

Infrarotspektroskopie

Grundlagen

Die verschiedenen Arten der Spektroskopie nutzen die Adsorption, Emission oder Streuung von Strahlen an Atomen oder Molekülen. Die Infrarotspektroskopie im speziellen nutzt die Möglichkeit Atome in Molekülen mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich zu Schwingungen anzuregen.

λ 3 3 30 3 0.03 300 3 3
 km m cm mm mm nm nm pm

lg ν in Hz	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Radiowellen				Mikro- wellen		Fern- IR	Nah- IR		UV- VIS	Vak- UV		Röntgen- und Gammastrahlen			
	Kernspin-Übergänge				Elektronen- spin- übergänge		Rotationen, Schwingungen			Elektronen- übergänge			Photoelektronen			

Das Infrarot liegt direkt unter dem Bereich, den das Auge als rotes Licht wahrnimmt. Im Praktikum wird Licht mit Wellenlängen von 2500 bis 25000 nm verwendet. Als Skala wird in der IR-Spektroskopie jedoch nicht die Wellenlänge λ sondern deren Reziprokwert, die **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$, die Anzahl der Wellen pro Zentimeter, verwendet. Für das Praktikum gilt also $400 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$. Die Energie der IR-Strahlung reicht zwar aus, um kovalente Bindungen in Schwingung zu versetzen, ist jedoch zu schwach, um diese Bindungen zu brechen.

Die Frequenz ν einer Welle hängt mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ zusammen:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad \text{also} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist der Kehrwert der Wellenlänge λ , für den Zusammenhang mit der Frequenz ν gilt daher:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{also} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Bei der Spektroskopie mit infraroter Strahlung ist der ausschlaggebende Punkt, dass die IR-Strahlung nur dann von einem Molekül absorbiert wird, wenn die Energie der Strahlung genau der Energie entspricht, die für die Anregung einer Schwingung benötigt wird. Diese Voraussetzung ist die **Resonanzbedingung**.

Zur Erklärung der Schwingungen dienen zwei verschiedene Ansätze: der harmonische und der anharmonische Oszillator.

Der harmonische Oszillator

Der **harmonische Oszillator** hat die makroskopische Betrachtung zweier durch eine elastische Feder verbundenen Massen (zweiatomiges Molekül) zur Grundlage. Werden die Massen m_1 und m_2 aus ihrer Ruhelage um den Betrag Δr ausgelenkt, so schwingen sie aufgrund einer der Auslenkung entgegen wirkenden Kraft K um die Ruhelage. Dieses Verhalten wird durch das Hook'sche Gesetz beschrieben:

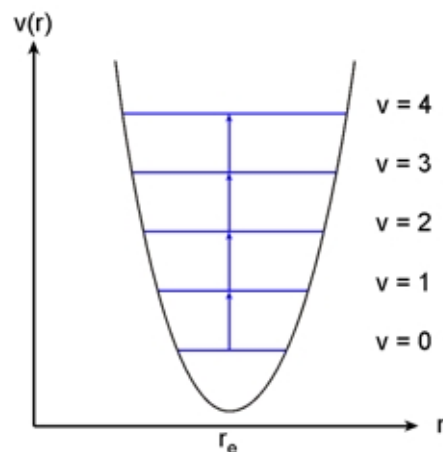
$$K = -k \cdot \Delta r$$

Die Proportionalitätskonstante k stellt ein Maß für die Stärke der Feder oder der Bindung der Atome dar, das Minuszeichen soll andeuten, dass die Kraft der Auslenkung entgegenwirkt. Die potentielle Energie der Schwingungsbewegung $V(r)$ ergibt sich aus:

$$V(r) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_e)^2$$

r_e = Gleichgewichtsabstand

$r = r_e + \Delta r$



Es handelt sich um die Gleichung einer Parabel, wie auch aus dem Diagramm ersichtlich ist. Die zugehörige Schwingung wird daher als harmonisch bezeichnet.

Für die Eigenfrequenz ν_{vib} folgt nach der klassischen Mechanik:

$$\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit reduzierter Masse } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Schwingungsfrequenz ν um so höher liegt, je stärker die Bindung ist (desto größer ist auch die Kraftkonstante k) und je kleiner die Massen der beteiligten Atome sind (desto kleiner ist die reduzierte Masse μ).

Quantenmechanische Betrachtungen liefern für die Energie-Eigenwerte E_v des harmonischen Oszillators folgende Gleichung:

$$E_v = h \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Schwingsquantenzahl } v = 0, 1, 2, \dots$$

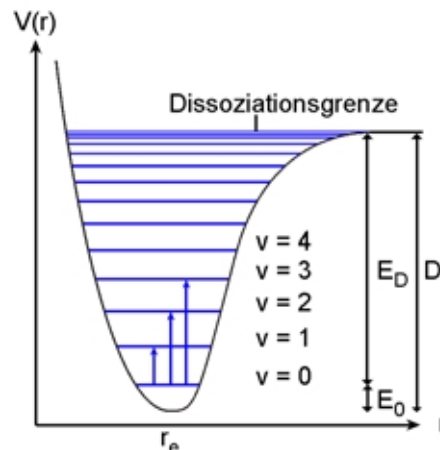
Die Schwingsquantenzahl v beschreibt die Energieniveaus der Schwingung, welche stets den gleichen Abstand $h \cdot \nu_{\text{vib}}$ besitzen. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ sind nur Übergänge zwischen benachbarten, äquidistanten Energieniveaus erlaubt. Das würde bedeuten, dass nur bei einer einzigen Frequenz absorbiert werden würde. Da dies in der Realität anders ist, muss der harmonische Ansatz erweitert werden.

Der anharmonische Oszillator

Das Modell des harmonischen Oszillators stößt beim Auftreten von Kombinations- und Oberschwingungen, d.h. Übergänge mit $\Delta v > \pm 1$, und der Dissoziation von Molekülen bei hoher Energiezufuhr an seine Grenzen. Diese Phänomene sind im Modell des **anharmonischen Oszillators** berücksichtigt. Zunächst wird das Morse-Potential eingeführt:

$$V(r) = D \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$$

a : Krümmung der Kurve
 E_0 : Nullpunktsenergie
 E_D : Dissoziationsenergie
 $D = E_0 + E_D$



Damit ergibt sich das nebenstehende Diagramm.

Die Anregung einer Schwingung führt dazu, dass das Molekül durch Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand $v = n$ in einen höheren Zustand wie z.B. $v = n + 1$ übergeht. Die Energiedifferenz der Zustände entspricht dann aufgrund der Resonanzbedingung der Energie des Lichtquants.

Bei quantentheoretischer Behandlung findet man für die Energie-Eigenwerte des anharmonischen Oszillators die Näherung:

$$E_v = h \cdot \nu_{\text{vib}} \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Der immer positive Faktor x wird Anharmonizitätskonstante genannt. Die Größe von x ist ein Maß für die Abweichung vom idealen, harmonischen Modell. Durch x wird mit wachsendem v der Abstand benachbarter Schwingungsniveaus bis zum Erreichen der Dissoziationsgrenze immer kleiner. Die Auswahlregel lautet als Folge der Anharmonizität nun $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Es sind also Übergänge zwischen weiter entfernten Energieniveaus erlaubt:

$v = 0 \rightarrow v = 1$: Grundschiwingung,
 $v = 0 \rightarrow v = 2$: Erste Oberschwingung,
 $v = 0 \rightarrow v = 3$: Zweite Oberschwingung, ...

Die Intensitäten der Oberschwingungen sind weit weniger stark als diejenigen der Grundschiwingung.

Ein Problem, das die Auswertung von IR-Spektren erschwert, ist die sogenannte **Fermi-Resonanz**. Wenn eine Oberschwingung zufällig die gleiche Frequenz wie eine Grundschiwingung besitzt, kommt es zu einer Aufspaltung. Die Schwingungen können sich aufgrund des Pauli-Prinzips nicht überlagern und spalten sich in zwei Absorptionsbanden auf, die eine etwas höher und die andere etwas tiefer als die eigentliche Schwingung. Eine Zuordnung der Banden zu einer Schwingung ist dann nicht mehr möglich.

Normalschwingungen

Jedes Atom besitzt 3 Freiheitsgrade um bezüglich der Raumachsen zu schwingen. Für das gesamte Molekül ergeben sich also $3 \cdot N$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Da der Schwerpunkt des Moleküls definiert sein muss (ohne diesen könnte man keine Bewegung oder Verzerrung des Atomgerüsts formulieren), entfallen 3 Freiheiten, welche die Translationsbewegung des Moleküls (bzw. seines Schwerpunktes) entlang der drei Raumachsen beschreiben. Es verbleiben also $3N - 3$ Freiheitsgrade, die unabhängig von der Lage des Schwerpunktes variieren können.

Für die genaue Beschreibung der Position des Schwerpunktes fallen zusätzlich noch dessen Rotationsfreiheiten weg. Bei einem gewinkelten Molekül sind dies 3, so dass noch $3 \cdot N - 3 - 3 = 3 \cdot N - 6$ Freiheiten übrig bleiben. Da ein lineares Molekül nur zwei Rotationsmöglichkeiten besitzt, gilt hierfür $3 \cdot N - 3 - 2 = 3 \cdot N - 5$

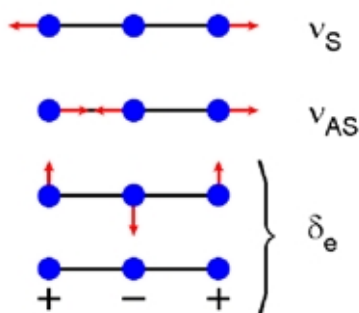
Ein Molekül mit N Atomen hat also folgende Anzahl n an Normalschwingungen:

$$\begin{array}{ll} n = 3 \cdot N - 6 & \text{(gewinkeltes Molekül)} \\ n = 3 \cdot N - 5 & \text{(lineares Molekül)} \end{array}$$

CO₂

3 Atome linear

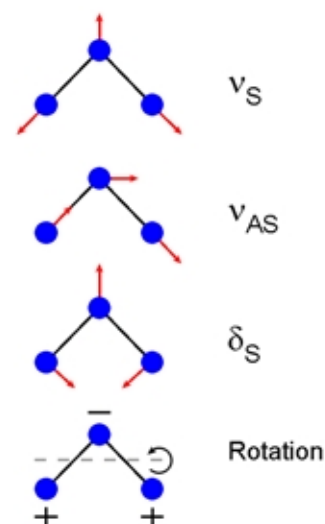
$3 \cdot 3 - 5 = 4$ Normalschwingungen



SO₂

3 Atome gewinkelt

$3 \cdot 3 - 6 = 3$ Normalschwingungen



Merkmale einer Normalschwingung Q sind, dass sich alle Atome mit der gleichen Frequenz bewegen und zugleich die Ruhelage und Umkehrpunkte durchlaufen und dass der Massenschwerpunkt des Moleküls erhalten bleibt. IR-Aktivität einer Normalschwingung ist nur vorhanden, wenn es zu einer periodischen Änderung des Dipolmomentes kommt.

Auch Moleküle, die in der Gleichgewichtslage kein Dipolmoment besitzen, können IR-aktiv sein, wenn ihre Ladungsschwerpunkte aufgrund der Schwingung nicht zusammenfallen. Kohlendioxid ist aufgrund seines linearen Baus unpolar, die negativen Teilladungen der Sauerstoffatome fallen im positiven Zentrum des Kohlenstoffs zusammen. Fangen die Atome jedoch an zu schwingen, so verschieben sich die Ladungsschwerpunkte und es resultiert ein IR-aktiver Dipol.

Jeder funktionellen Gruppe, Valenzschwingung und Deformationsschwingung kann im IR-Spektrum ein Bereich zugeordnet werden, in der eine Absorption stattfindet.

Wenn sich mehrere Schwingungen überlagern, spricht man von einer **Kombinationsschwingung**. Erzeugt eine funktionelle Gruppe, z.B. eine Carboxyl-, Hydroxyl- oder Nitratgruppe eine Bande, so nennt man dies **Gruppenschwingung**.

Normalschwingungen werden nach Schwingungsform und Symmetrieverhalten charakterisiert:

Verschiedene Schwingungsformen:

- a) Valenz- oder Streckschwingung (ν):
Änderung einer oder mehrerer Bindungslängen
- b) Ebene Deformations- oder Beugungsschwingung (δ):
Bindungswinkel werden verändert, Atomabstände bleiben konstant
- c) Nichtebene Deformationsschwingungen (out of plane) (γ):
Komplizierte Bewegungen wie Torsions- oder Kippschwingungen, bei denen häufig mehrere Bindungslängen und -winkel verändert werden

Unterschiedliches Symmetrieverhalten:

- a) Vollsymmetrische Schwingungen (Index s):
Molekülsymmetrie bleibt vollständig erhalten
- b) Antisymmetrische Schwingungen (Index as):
Wegfallen einer oder mehrerer Symmetrieelemente des Moleküls
- c) Entartete Schwingungen (Index e):
Je nach Entartungsgrad werden zwei oder mehr Schwingungen zwar durch verschiedene Raumkoordinaten beschrieben, absorbieren jedoch bei der gleichen Frequenz; es wird nur eine Absorptionsbande beobachtet.

Beispiele: $\nu_s(\text{CH}_2)$: symmetrische C–H Valenzschwingung
 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$: asymmetrische C–H Deformationsschwingung

Präparation der Proben

Bei der Präparation der Proben ist darauf zu achten, dass das Trägermaterial entweder nicht IR-aktiv ist, oder dass sich sein Spektrum nicht mit dem der Probe überdeckt. Als Trägermaterialien dienen z. B. Alkalihalogenide.

Festkörper werden als Alkalihalogenidpressling, in Lösung, oder als Suspension (z.B. mit Nujol-Verreibung) spektroskopiert. Es muss beachtet werden, dass das Paraffinöl durch C–H–Schwingungen einige Banden erzeugt, die aus dem erhaltenen Spektrum ausgeklammert werden müssen und die Banden der Substanz überdecken können. Da Nujol stark unpolar ist, treten praktisch keine Störungen auf.

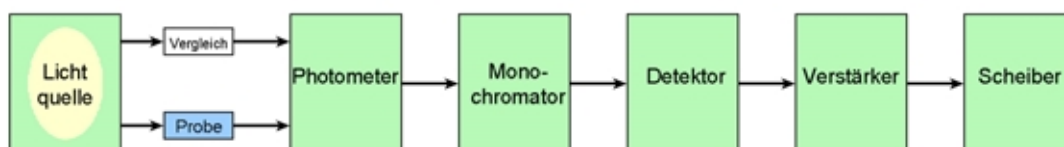
Gasförmige Proben werden meist mit bandenlosem Stickstoffgas zur Druckerhöhung vermischt und in einem etwa 10 cm langen Glaszylinder aus Alkalisalzen in den Strahlengang gebracht.

Flüssigkeiten können recht schnell zwischen NaCl oder KBr-Platten gemessen werden. Dazu ist nur ein kleiner Tropfen der zu bestimmenden Substanz notwendig.

NaCl ist für IR-Strahlen im Bereich zwischen 4000 und 660 cm^{-1} durchlässig, stört die Messung also nicht. Bei einem zu hohen Wassergehalt (über 2%) werden außerdem Silberchlorid oder Calciumfluoridplatten verwendet. KBr liefert selbst keine Absorptionsbanden, ist allerdings hygroskopisch, so dass durch Wasserabnahme beim Verreiben eine schwache OH–Bande bei 3450 cm^{-1} erscheinen kann.

Aufbau eines Infrarot–Spektrometers

Das häufig verwendete Doppelstrahl-IR-Spektrometer enthält eine Lichtquelle, die den gesamten zu untersuchenden Frequenzbereich emittiert. Dies ist beispielsweise ein weißglühender Nernst-Stift (Zirkoniumoxid mit verschiedenen seltenen Erden) oder ein Globar aus Siliciumcarbid (Brenntemperatur 1500 K).



Die kontinuierliche Strahlung wird in zwei Lichtbündel identischer Intensität aufgeteilt, von denen das eine durch die zu messende Probe geleitet wird, das andere durch eine Küvette mit dem reinen Lösungsmittel.

Im Photometer findet der optische Nullabgleich beider Lichtbündel statt. Der Monochromator (ein Prisma oder Beugungsgitter) zerlegt die resultierende Strahlung und leitet sie in den Detektor weiter. Dieser registriert die optischen Signale und wandelt sie in elektrische um. Die verstärkten Signale werden dann von einem Schreiber als Spektrum ausgegeben.

Interpretation von IR-Spektren

Ein IR-Spektrum ist meist ein Diagramm in dem die Durchlässigkeit D der Probe gegen die Wellenzahl aufgetragen wird. Die Wellenzahl steigt dabei von rechts nach links an, die Durchlässigkeit ist in Prozent von unten nach oben angegeben. 100 % bedeutet keine Absorption, je höher die Absorption, desto tiefer reicht der Peak nach unten. Die Absorption A ist definiert als

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

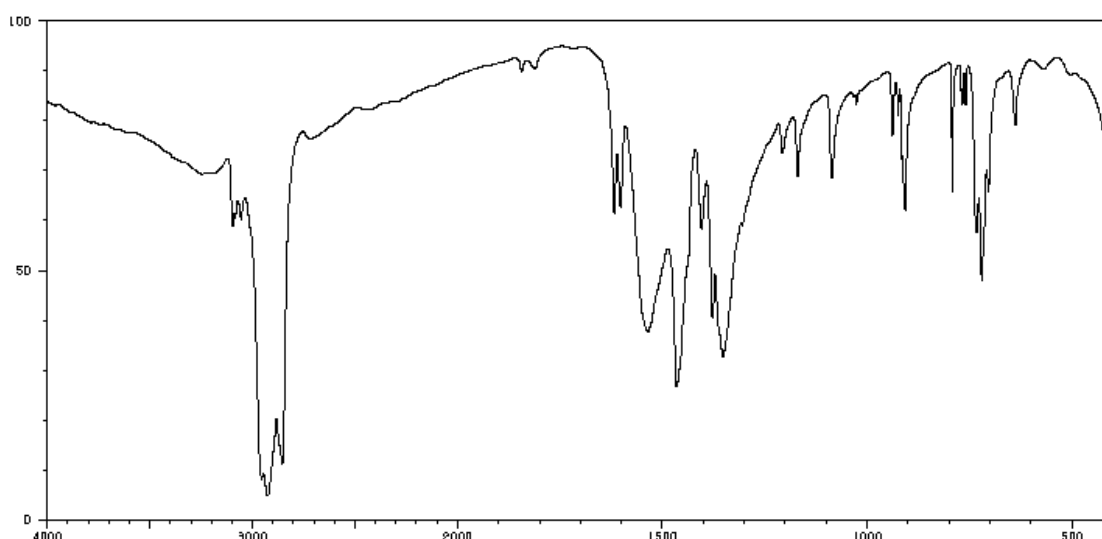
Die Durchlässigkeit D (auch Transmission) ist das Verhältnis der durchgelassenen Lichtintensität I zur eingestrahnten Lichtintensität I_0 , es gilt:

$$D = \frac{I}{I_0}$$

Das **Lambert-Beersche Gesetz** definiert die Extinktion E_λ (also die Auslöschung bei einer bestimmten Wellenlänge):

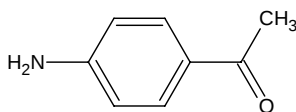
$$E_\lambda = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg D = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

An der Abbildung kann man erkennen, dass sich ein IR-Spektrum in zwei Bereiche aufteilen lässt: Oberhalb einer Wellenzahl von etwa 1500 cm^{-1} befinden sich die Adsorptionsbanden der einzelnen funktionellen Gruppen, unterhalb befindet sich die **Fingerprint-Region**, die das Molekül als Ganzes darstellt.

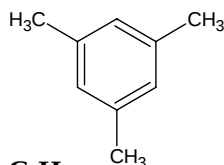


Kommen in einem Molekül bestimmte funktionelle Gruppe öfters vor, so fallen die einzelnen Schwingungen zusammen.

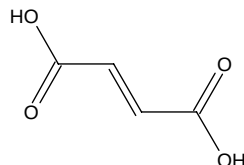
Anhand des Fingerprint-Bereichs ist eine sichere Identifizierung des untersuchten Moleküls möglich.

Sicherheit**4-Aminoacetophenon****C₈H₉NO**

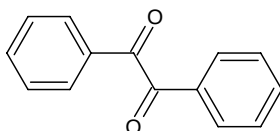
R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
Xn Gesundheitsschädlich / Mindergiftig

Mesitylen**C₉H₁₂****C₉H₁₂**

R 10 Entzündlich
R 37 Reizt die Atmungsorgane
R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern
 längerfristig schädliche Wirkungen haben
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere
 Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate
 ziehen
Xi Reizend
N Umweltgefährlich

Fumarsäure**C₄H₄O₄**

R 36 Reizt die Augen
S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit
 Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
Xi Reizend

Benzil**C₁₄H₁₂O₂**

R 36/38 Reizt die Augen und die Haut
Xi Reizend

Durchführung

Benzil wird als Pulver mit einem Überschuss KBr verrieben und zu einem Plättchen gepresst.

4-Aminoacetophenon und Fumarsäure werden mit Nujol (Paraffin) zwischen zwei angerauten Glasplatten verrieben und zwischen zwei NaCl-Platten aufgebracht.

Mesitylen ist eine Flüssigkeit und wird dünn und blasenfrei zwischen zwei NaCl-Platten gebracht.

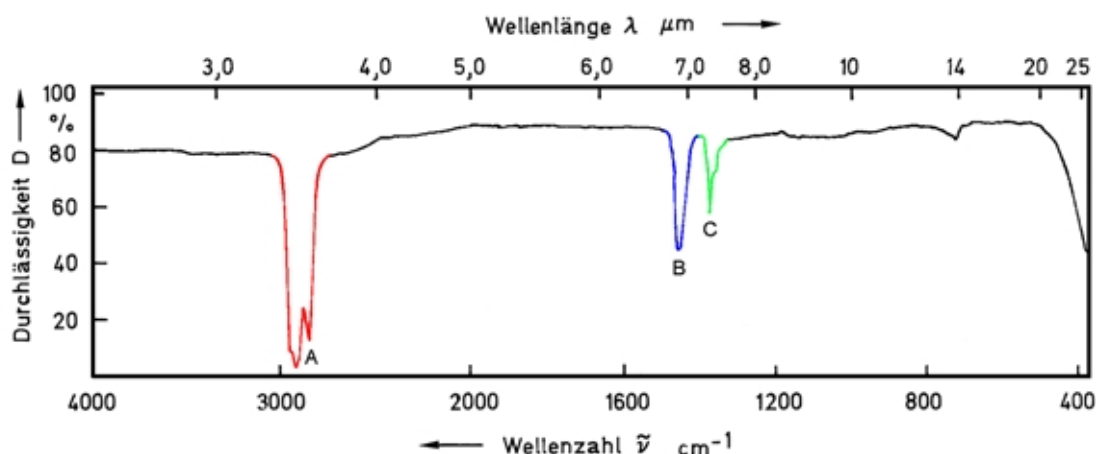
Die einzelnen Proben werden in das Infrarot-Spektrometer eingesetzt, das daraufhin den möglichen Wellenlängenbereich durchläuft und die Transmission protokolliert.

Messergebnisse und Auswertung

Zu den Spektren druckt das IR-Spektrometer zusätzlich eine Liste mit der genauen Wellenlänge aus, an denen ein Absorptionsmaximum festgestellt wurde. Anhand dieser Liste und einem geeigneten Tabellenwerk ist eine Zuordnung der charakteristischsten Peaks möglich.

Die jeweilige Zuordnung wurde neben den entsprechenden Peak gesetzt, in der darunter stehenden Tabelle ist die genaue Wellenzahl ablesbar. Diese unterschied sich von den Literaturwerten erfreulicherweise nur marginal, so dass auf die Nennung des Literaturwertes verzichtet wurde. Ein Vergleich mit den Spektren der jeweiligen Substanz in Literatur und Internet-Datenbanken zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Messung von reinem Nujol ergibt folgendes Spektrum:



A: C-H Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen

$\nu(\text{CH}_2)$

$\nu(\text{CH}_3)$

B: C-H Deformationsschwingung der Methyl- und Methylengruppen

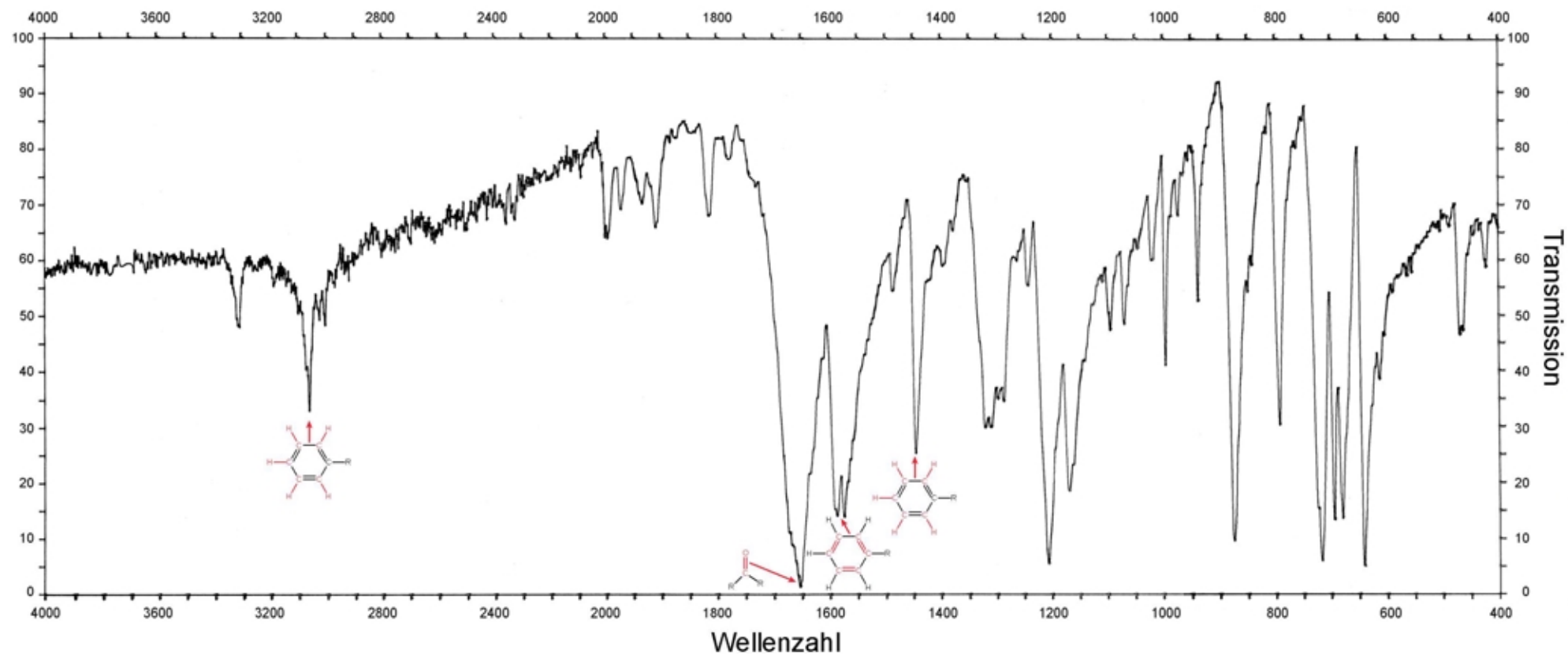
$\delta_s(\text{CH}_2)$

$\delta_{as}(\text{CH}_3)$

C: C-H Deformationsschwingung der Methylgruppen

$\delta_s(\text{CH}_3)$

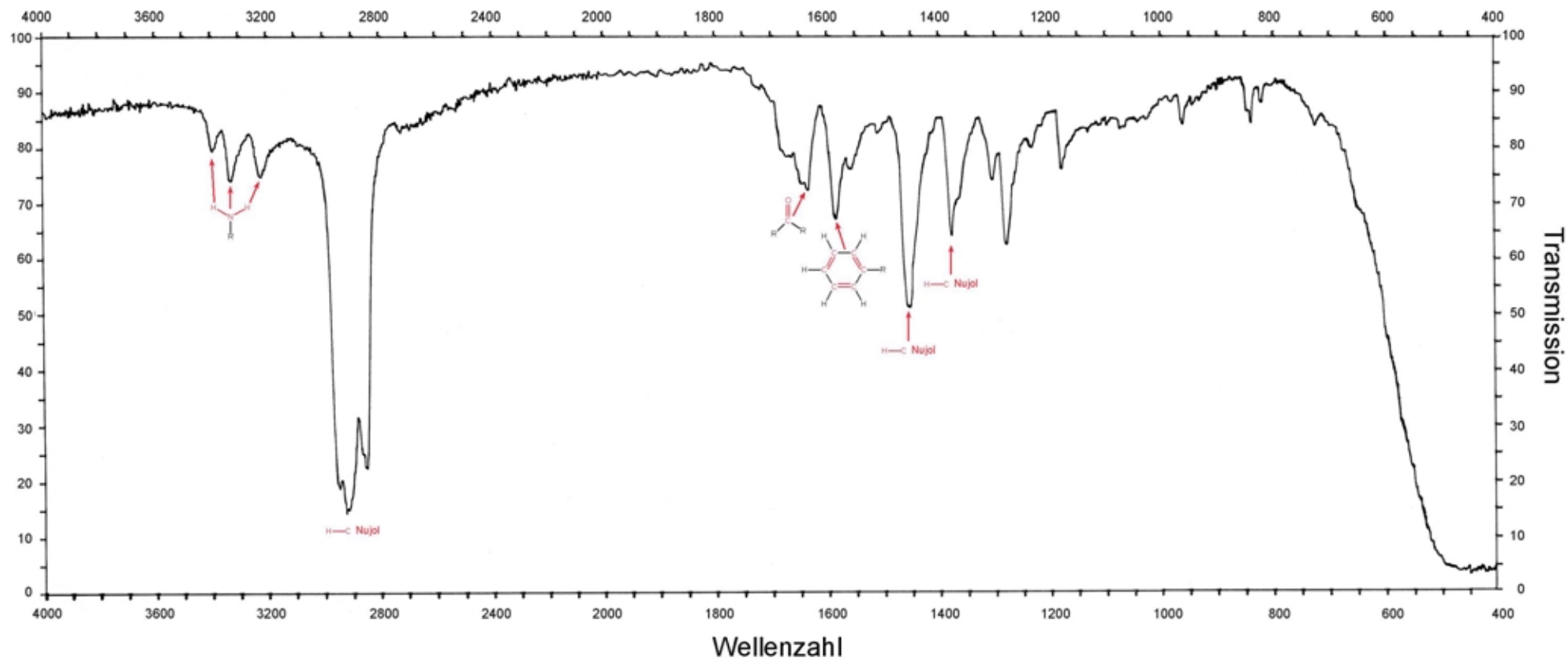
Benzil als KBr-Pressling



ν Messung cm^{-1}	Angeregte Schwingung
3062	C–H Valenzschwingung im aromatischen Ring
1654	C=O Valenzschwingung
1588	C=C Valenzschwingung im aromatischen Ring

ν Messung cm^{-1}	Angeregte Schwingung
1575	C=C Valenzschwingung im aromatischen Ring
1446	C–H Deformationsschwingung

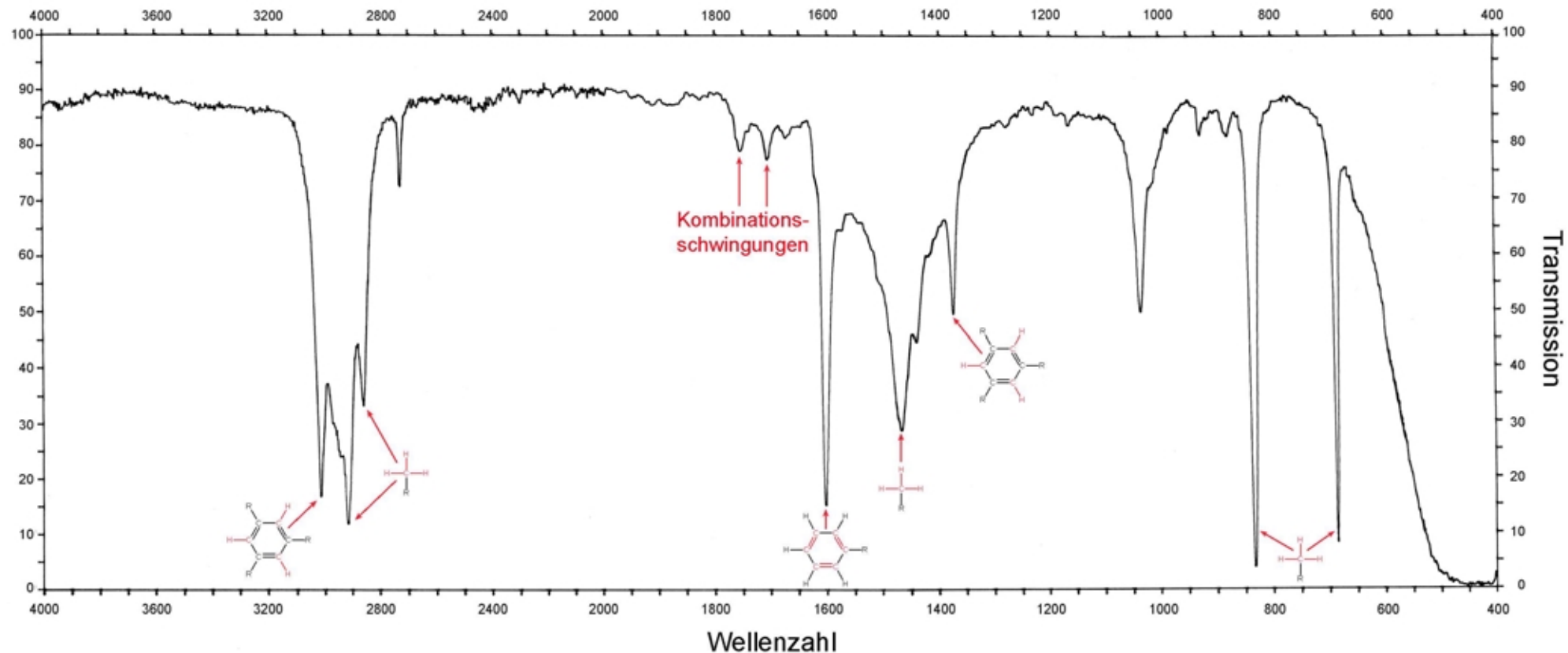
4-Amino-Acetophenon mit Nujol zwischen NaCl-Platten



v Messung cm ⁻¹	Angeregte Schwingung
3401	N-H Valenzschwingung der Aminogruppe
3327	N-H Valenzschwingung der Aminogruppe
3218	N-H Valenzschwingung der Aminogruppe
2926	C-H Valenzschwingung von Nujol

v Messung cm ⁻¹	Angeregte Schwingung
1634	C=O Valenzschwingung
1585	C=C Valenzschwingung im aromatischen Ring
1454	C-H Deformationsschwingung von Nujol
1373	C-H Deformationsschwingung von Nujol

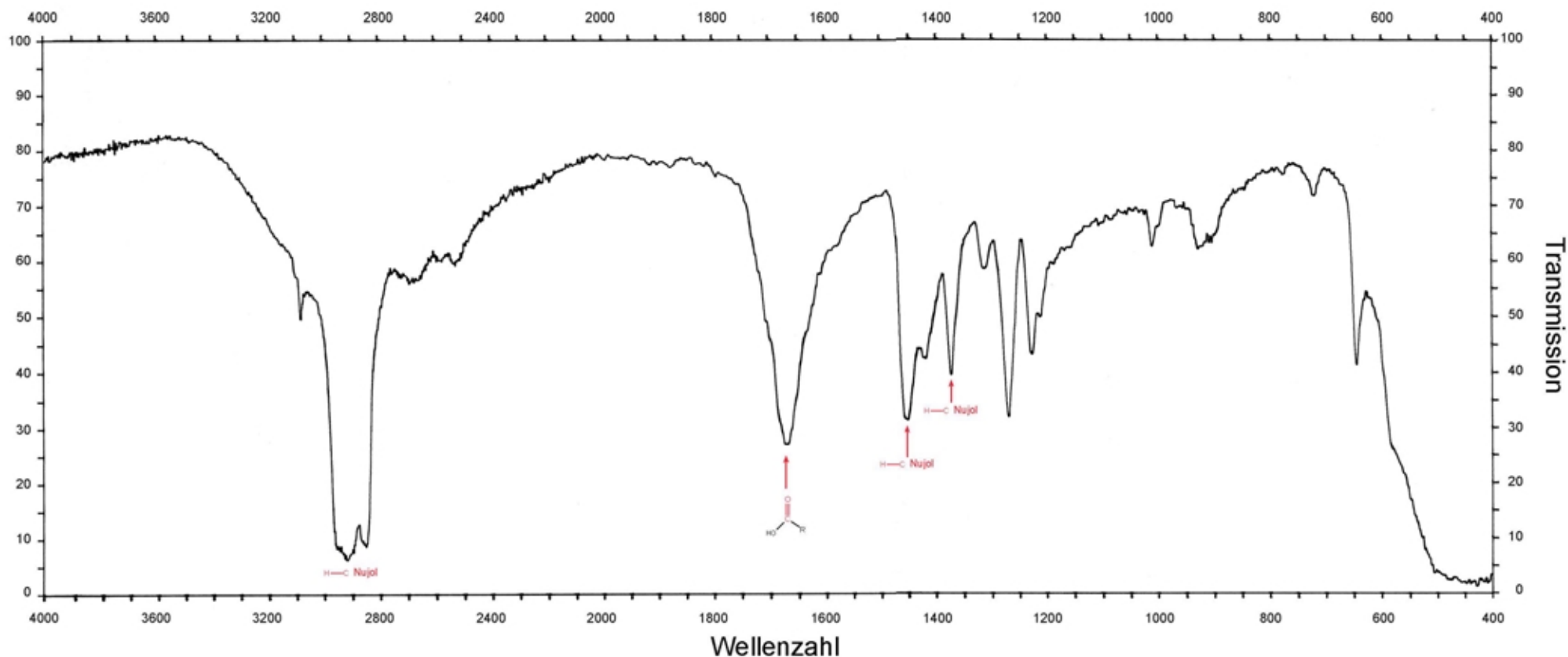
Mesitylen zwischen NaCl-Platten



ν Messung cm^{-1}	Angeregte Schwingung
3016	C–H Valenzschwingung im aromatischen Ring
2917	C–H Valenzschwingung der Methylgruppe
2858	C–H Valenzschwingung der Methylgruppe
1602	C=C Valenzschwingung im aromatischen Ring

ν Messung cm^{-1}	Angeregte Schwingung
1467	C–H Deformationsschwingung der Methylgruppe
1371	symmetrische C–H Deformationsschwingung
834	C–H Deformationsschwingung der Methylgruppe
686	C–H Deformationsschwingung der Methylgruppe

Fumarsäure mit Nujol zwischen NaCl-Platten



v Messung cm ⁻¹	Angeregte Schwingung
2922	C-H Valenzschwingung von Nujol
2855	C-H Valenzschwingung von Nujol
1674	C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe

v Messung cm ⁻¹	Angeregte Schwingung
1453	C-H Deformationsschwingung von Nujol
1375	C-H Deformationsschwingung von Nujol

Fehlerbetrachtung

Die gravierendste Fehlerquelle stellen Verunreinigungen der Substanzen dar. Diese können das Spektrum stark verändern.

Die NaCl-Platten wurden zwar gut gesäubert, da sie jedoch schon leicht verkratzt waren, können auch hier Messfehler nicht ausgeschlossen werden. Außerdem lagen sie aufgrund von Unebenheiten im Material nicht immer plan aufeinander, so dass sich möglicherweise Luftblasen gebildet haben könnten, was natürlich massive Transmissionsänderungen bewirkt.

Beim Benzil, das als KBr-Pressling präpariert wurde, kommen eine zu hohe Schichtdicke und mögliche Risse im Plättchen hinzu.

Wie bereits erwähnt waren jedoch gute Übereinstimmungen mit der Literatur zu verzeichnen, sowohl mit den genauen Wellenzahlen, an denen die Peaks auftraten, als auch mit dem gesamten Spektrum der Substanz.

Gesamtdiskussion

Der Versuch veranschaulicht an verschiedenen Substanzen die Möglichkeiten der Infrarot-Spektroskopie. Einige funktionelle Gruppen können mit etwas Übung relativ sicher aus dem IR-Spektrum abgelesen werden, jedoch kommen viele Nebeneffekte hinzu, welche die Auswertung sehr erschweren, bzw. ohne einen Computervergleich fast unmöglich machen. Ist die Verbindung bekannt, kann ihr Vorhandensein allerdings mit Hilfe ihres „fingerprints“ und einem Vergleich von Spektren aus einer Datenbank mit nahezu hundertprozentiger Sicherheit nachgewiesen werden.

Der Vorteil der IR-Spektroskopie ist vor allem die Möglichkeit, Proben mit jedem beliebigen Aggregatzustand zu vermessen.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller