

Inhalt

Verzeichnis der Autoren	XVII
Einige historische Daten zur Infrarot-Spektroskopie	XIX
1. Grundlagen des Phänomens	1
Ernst Funk	
1.1. Überblick	1
1.2. Molekül- und Schwingungssymmetrie, Auswahlregeln	6
1.2.1. Normalschwingungen	6
1.2.2. Symmetrie der Normalschwingungen	7
1.2.3. Entartung von Schwingungen	7
1.2.4. Auswahlregeln	8
1.2.5. Beispiele	8
1.3. Schwingungsfrequenzen	12
1.4. Kombinations- und Oberschwingungen, Rotationsschwingungsspektren	17
1.5. Intensität der Absorption (Extinktion)	21
1.6. Literatur	22
2. Apparative Grundlagen und Technik	23
Hugo Volkmann	
2.1. Meßverfahren	23
2.1.1. Einstrahlverfahren	23
2.1.2. Zweistrahlerverfahren	24
2.2. Apparative Details der Infrarot-Spektralphotometer	26
2.2.1. Gesamtfunktion	26
2.2.2. Infrarot-Strahlungsquellen	27
2.2.2.1. Der Nernst-Stift	29
2.2.2.2. Der Globar	29
2.2.2.3. Spezielle IR-Strahler	30
2.2.3. Infrarot-Monochromatoren	30
2.2.3.1. Der Prismenmonochromator (nach Littrow)	31
2.2.3.2. Der Gittermonochromator (nach Littrow)	39
2.2.4. Infrarot-Strahlungsempfänger	42
2.2.4.1. Quantendektoren	44
2.2.4.2. Thermische Detektoren	45
2.2.5. Verstärker- und Regeleinrichtungen	49
2.2.5.1. Vorverstärkerstufe	49
2.2.5.2. Varioverstärker und Gleichrichter	51
2.2.5.3. Servoverstärker und Abgleichsystem	51
2.2.5.4. Spezielle elektronische Funktionen und Regeleinrichtungen	53
2.2.6. Spektendarstellung, Geräteeichung	54
2.3. Charakteristische Eigenschaften und Parameter der IR-Spektralphotometer	55
2.3.1. Nutzbarer Spektralbereich	56
2.3.2. Effektive spektrale Spaltbreite	57

2.3.3.	Die spektralen Energieverhältnisse	60
2.3.4.	Auflösungsvermögen, Signal-Rausch-Verhältnis und apparatives Zeitverhalten	61
2.3.5.	Das Zusammenwirken von Signal-Rausch-Verhältnis, Auflösungsvermögen, Zeitkonstante, Registriergeschwindigkeit und Bandenhalbwertsbreite	63
2.3.6.	Die IR-spektroskopische Nachweisgrenze	67
2.3.7.	Eigenschaften von Kurzzeitspektrometern	72
2.4.	Präparation der Proben	73
2.4.1.	Untersuchung von Gasen	73
2.4.2.	Untersuchung von Flüssigkeiten	75
2.4.3.	Untersuchung von Feststoffen	81
2.5.	Literatur	84
3.	Spezielle Meß- und Präparationsmethoden (Zusatzeinrichtungen)	87
	Hans Georg Häfele und Hugo Volkmann	
3.1.	Mikrospektroskopische Einrichtungen für Absorptionsmessungen	87
3.2.	Zusatzeinrichtungen für reguläre (spiegelnde) Reflexion	90
3.2.1.	Reflexionsmessungen ohne zusätzliche Abbildung	90
3.2.2.	Reflexionseinrichtungen mit zusätzlicher Abbildung	90
3.2.3.	Einrichtungen für mehrfache Reflexion	92
3.3.	Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR)	93
3.4.	Messung der diffusen Reflexion	95
3.5.	Messung des Brechungsindex	96
3.6.	Polarisationsmessungen	96
3.6.1.	Polarisatoren	97
3.6.2.	Die Apparatepolarisation	99
3.7.	Messungen bei variabler Temperatur	102
3.7.1.	Heizbare Küvetten und Öfen	102
3.7.2.	Kryostaten	103
3.7.3.	Tieftemperatur-Matrixspektroskopie	105
3.7.4.	Berücksichtigung der Temperaturstrahlung	105
3.7.5.	Quantitative Messung der Temperaturstrahlung	107
3.8.	Literatur	107
4.	Quantitative Analyse	109
	Hugo Volkmann	
4.1.	Das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz	109
4.2.	Grenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes	109
4.2.1.	Substanzspezifische Einflüsse	110
4.2.2.	Apparatespezifische Einflüsse	110
4.2.3.	Präparationstechnische Einflüsse	113
4.3.	Empirische Methoden der quantitativen Analyse	114
4.3.1.	Eichverfahren	114
4.3.2.	Kompensationsmethoden	115
4.3.3.	Grundlinienverfahren	119
4.3.4.	Methoden der Extinktionsdifferenz (komensierte Extinktion)	121

4.4.	Integrale Absorptionsmessung	122
4.4.1.	Methode der direkten Integration nach Ramsay	122
4.4.2.	Extrapolationsverfahren nach Wilson und Wells	123
4.4.3.	Extrapolationsverfahren nach Bourgin	124
4.4.4.	Extrapolationsverfahren nach Ramsay	125
4.4.5.	Zwei-Meßwerte-Verfahren nach Ramsay	126
4.5.	Literatur	126
5.	Strukturforschung und Thermodynamik	129
	Ernst Funck	
5.1.	Struktur des freien Moleküls	129
5.1.1.	Geometrische Struktur	129
5.1.1.1.	Gestalt und Symmetrie	129
5.1.1.2.	Konformationsanalyse	129
5.1.1.3.	Geometrische Daten aus Rotationsschwingungsspektren	130
5.1.1.4.	Richtung der Schwingungsmomente	130
5.1.2.	Ladungsverteilung	131
5.1.2.1.	Elektrischer Dipolmoment und Bindungsmomente	131
5.1.2.2.	Erweiterung und Grenzen des Modells	133
5.1.2.3.	Integrierte Absorption	133
5.1.3.	Innermolekulare Kräfte	134
5.1.3.1.	Kraftkonstanten und ihre Berechnung	134
5.1.3.2.	Wege zu vollständigen und eindeutigen Kraftkonstanten-Sätzen	135
5.1.4.	Umklappvorgänge und innere Beweglichkeit	137
5.2.	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	138
5.2.1.	Druckverbreiterung, induzierte Absorption	138
5.2.2.	Frequenz und Intensität in Lösungen und flüssigen Stoffen	139
5.2.2.1.	Frequenzänderungen	140
5.2.2.2.	Intensitätsänderungen	140
5.2.2.3.	Struktur der Flüssigkeiten	141
5.2.2.4.	Lösungen in festen Stoffen	141
5.2.3.	Wasserstoffbrückenbindung und Komplexbildung	141
5.3.	Struktur fester Stoffe	145
5.4.	Thermodynamik	146
5.4.1.	Gleichgewichte und Kinetik	146
5.4.2.	Zustandssumme und thermodynamische Größen	148
5.5.	Literatur	149
6.	Kristalle	153
	Hans Georg Häfele	
6.1.	Allgemeine optische Eigenschaften von Kristallen	153
6.1.1.	Die optischen Konstanten der Kristallsysteme	153
6.1.1.1.	Triklines System	153

6.1.1.2.	Monoklines System	154
6.1.1.3.	Orthorombisches System	154
6.1.1.4.	Trigonales System	154
6.1.1.5.	Tetragonales System	154
6.1.1.6.	Hexagonales System	154
6.1.1.7.	Kubisches System	154
6.1.2.	Gruppentheoretische Beschreibung der Gitterschwingungen	155
6.1.2.1.	Symmetrieelemente und Symmetriegruppen	155
6.1.2.2.	Anwendung der Gruppentheorie	156
6.1.2.3.	Klassifizierung nach der endlichen Translationsgruppe	158
6.1.2.4.	Klassifizierung nach der Faktorgruppe	160
6.1.2.5.	Klassifizierung nach der Lagegruppe	162
6.1.2.6.	Klassifizierung nach der endlichen Raumgruppe	163
6.1.3.	Dispersionstheorie	164
6.1.4.	Richtungsdispersion	166
6.2.	Meßmethoden bei Kristallen	167
6.2.1.	Orientierung der Kristallschnitte	168
6.2.2.	Meßmethoden mit zwei unabhängigen Größen	169
6.2.2.1.	Durchlässigkeitsmessungen	169
6.2.2.2.	Reflexionsmessungen mit Zusatzschicht	172
6.2.2.3.	Reflexionsmessungen bei verschiedenen Einfallswinkeln	172
6.2.2.4.	Reflexionsmessungen bei verschiedener Polarisation	173
6.2.2.5.	Reflexionsmessungen mit Analyse der Schwingungsellipse	173
6.2.2.6.	Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR)	174
6.2.2.7.	Messung von Betrag und Phase bei Reflexion	174
6.2.3.	Meßmethoden mit einer Größe	175
6.2.3.1.	Benutzung der <i>Kramers-Kronig</i> -Relation	175
6.2.3.2.	Benutzung der klassischen Dispersionsformel	175
6.2.4.	Hinweise zur Probenpräparation	176
6.3.	IR-Spektren spezieller Kristalle	177
6.3.1.	IR-Spektren zweiatomiger Kristalle	177
6.3.2.	IR-Spektren dreiatomiger Fluoride	179
6.3.3.	IR-Spektren mehratomiger Kristalle	179
6.3.3.1.	Alkali- und Erdalkalihydroxide	180
6.3.3.2.	Carbonate und Nitrate	180
6.3.3.3.	α -Quarz	181
6.3.3.4.	α -Korund	181
6.3.3.5.	Calciumsulfat (Gips)	182
6.3.3.6.	Wolframate und Molybdate	182
6.3.3.7.	Ferroelektrische Substanzen	183
6.3.3.8.	Ammoniumsalze	184
6.3.3.9.	Organische Kristalle	185
6.3.3.10.	Kristallwasser	185
6.3.3.11.	Defektinduzierte Absorption	187
6.4.	Literatur	188

7.	Halbleiter	193
	Artur Tausend	
7.1.	Kristallschwingungen	194
7.2.	Freie Ladungsträger	198
7.3.	Störstellen	200
7.4.	Band-Band-Übergänge	201
7.5.	Magnetooptische Effekte	206
7.6.	Literatur	210
8.	Anorganische Verbindungen	213
	Franz Fehér und Hartmut Rohmer	
8.1.	Qualitative Analyse	214
8.1.1.	M-X-Valenzschwingungen	214
8.1.2.	Valenzschwingungen von Mehrfachbindungen	215
8.1.3.	Charakteristische Frequenzen mehratomiger Ionen	216
8.1.3.1.	Nitrate und Nitrite	219
8.1.3.2.	Sulfate und Hydrogensulfate	220
8.1.3.3.	Carbonate und Hydrogencarbonate	220
8.1.3.4.	Phosphate	220
8.1.3.5.	Cyanide	221
8.1.3.6.	Ammonium	221
8.2.	Quantitative Analyse	221
8.3.	Beispiele zur Strukturanalyse	222
8.3.1.	TiBr ₄	223
8.3.2.	S ₂ O ₆ ²⁻	223
8.3.3.	P ₂ O ₈ ⁴⁻	224
8.3.4.	SiH ₃ —O—SiH ₃	226
8.4.	Literatur	227
9.	Komplexverbindungen	229
	Ernst Funck	
9.1.	Einführung	229
9.2.	Systematik	229
9.3.	Innere Schwingungen der Liganden	231
9.3.1.	Einfache Liganden	231
9.3.2.	Chelat-Komplexe	234
9.4.	Rocking-Schwingungen	236
9.5.	Metall-Ligand-Schwingungen	236
9.6.	Literatur	241
10.	Gläser	243
	Norbert Neuroth	
10.1.	Welche Information kann das IR-Spektrum liefern?	243
10.2.	Spektren der Glasbildner im Vergleich zu denen der kristallinen Formen	244

10.2.1.	Siliciumdioxid	244
10.2.2.	Germaniumoxid	246
10.2.3.	Boroxid	246
10.3.	Silicatgläser	247
10.3.1.	Binäre Glassysteme	247
10.3.2.	Mehrkomponentige Gläser	249
10.4.	Germanatgläser	250
10.5.	Boratgläser	250
10.6.	Phosphatgläser	253
10.7.	Andere Oxidgläser	254
10.8.	Nichttoxische Gläser	255
10.9.	Wassergehalt	255
10.10.	Temperatureinfluß	256
10.11.	Literatur	257
11.	Kristalline Silicate	263
	Hubert Dutz	
11.1.	Strukturuntersuchungen	263
11.1.1.	Zuordnungen der Spektren	263
11.1.1.1.	Quarz	263
11.1.1.2.	Systematik der Silicatstrukturen	265
11.1.2.	Einzelprobleme	267
11.1.2.1.	Defekte	267
11.1.2.2.	Silicat-Ionen in Wasser	267
11.1.2.3.	Substitution, Polymorphie, Koordinationszahl, Ordnungsgrad	269
11.2.	Mineralanalyse	273
11.3.	Untersuchung von Reaktionen	273
11.3.1.	Entwässerung	273
11.3.2.	Zementerhärtung	273
11.3.3.	Festkörperreaktionen	274
11.4.	Spektrensammlungen	274
11.5.	Literatur	275
12.	Kristallchemie, Petrographie, Lagerstättenforschung und Geochemie	279
	Horst Moenke	
12.1.	Kristallchemie	282
12.2.	Gesteinsanalyse	285
12.3.	Erforschung von Lagerstätten	287
12.3.1.	Erzlagerstätten	287
12.3.2.	Erdöllagerstätten	288
12.3.3.	Kalisalzlagerstätten	288
12.3.4.	Boratlagerstätten	291
12.3.5.	Pegmatite	293

12.4.	Geo- und kosmochemische Untersuchungen	293
12.5.	Literatur	294
13.	Bodenkunde	297
	Hans Beutelspacher, Hermann-Willem van der Marel und Egbert Rietz	
13.1.	Verwitterung und Bodenbildung	297
13.2.	Methodik	297
13.3.	Zuordnung der wichtigsten Banden der Minerale in Bodenfraktionen	298
13.4.	Die silicatischen Tonminerale und ihre Beimengungen	299
13.4.1.	Zweischichtminerale	302
13.4.2.	Dreischichtminerale	302
13.4.3.	Chloritminerale	304
13.4.4.	Eisenminerale	304
13.4.5.	Aluminiumminerale	304
13.4.6.	Quarz	304
13.4.7.	Carbonate	310
13.4.8.	Sulfate	310
13.4.9.	Amorphe anorganische Beimengungen	310
13.4.10.	Organische Beimengungen	310
13.4.11.	Charakteristische Banden zur quantitativen Mineralbestimmung	315
13.5.	OH-Valenzschwingungen	321
13.6.	Literatur	324
14.	Organische Verbindungen	329
	Gert Köbrich	
14.1.	Einleitung	329
14.2.	Aufgaben der IR-Spektroskopie in der organischen Chemie	329
14.2.1.	Identifizierung chemischer Verbindungen	329
14.2.2.	Quantitative Analyse	330
14.2.3.	Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen und die Struktur organischer Moleküle anhand von Schlüsselbanden	330
14.3.	Absorptionsbanden organischer Molekülfunktionen	331
14.3.1.	Überblick	331
14.3.2.	Kohlenwasserstoffe	333
14.3.2.1.	Alkane	333
14.3.2.2.	Olefine	335
14.3.2.3.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	340
14.3.3.	Moleküle mit Dreifach- und kumulierten Doppelbindungen	343
14.3.4.	Moleküle mit einfachen funktionellen Gruppen	344
14.3.4.1.	Halogenkohlenwasserstoffe	344
14.3.4.2.	Alkohole und Phenole	345
14.3.4.3.	Äther	348
14.3.4.4.	Amine und Ammoniumverbindungen	350
14.3.5.	Ketone und Aldehyde	352
14.3.6.	Carbonsäuren und Derivate	358

14.3.6.1.	Carbonsäuren	360
14.3.6.2.	Carboxylate	361
14.3.6.3.	α -Aminosäuren	362
14.3.6.4.	Säurehalogenide	363
14.3.6.5.	Carbonsäure-Anhydride	363
14.3.6.6.	Diacylperoxide	364
14.3.6.7.	Ester	364
14.3.6.8.	Lactone	366
14.3.6.9.	Säureamide	367
14.3.7.	Schlüsselbanden einiger heterofunktioneller Gruppen	370
14.3.7.1.	Funktionelle Gruppen mit N- und O-Atomen	370
14.3.7.2.	Funktionelle Gruppen mit S- und O-Atomen	372
14.3.7.3.	Phosphororganische Verbindungen	374
14.3.7.4.	Wasserstoff an Heteroatomen	375
14.4.	Literatur	375
15.	Hochpolymere	377
	Klaus Dietrich Ledwoch	
15.1.	Aufgaben der IR-Spektroskopie bei der Analyse von hochmolekularen Stoffen	377
15.2.	Überblick über die hier behandelten Gruppen von Polymeren	379
15.3.	Präparationstechniken und Aufnahmemethodik	380
15.4.	IR-Spektroskopie einheitlicher Polymerstoffe	383
15.4.1.	Polykohlenwasserstoffe	383
15.4.1.1.	Polyolefine	383
15.4.1.2.	Polystyrol und Derivate	389
15.4.1.3.	Polybutadiene und Polyisoprene	389
15.4.2.	Polyhalogenkohlenwasserstoffe	394
15.4.2.1.	Polyvinylchlorid	394
15.4.2.2.	Polyvinylidenchlorid und Copolymerne	395
15.4.2.3.	Polyfluorolefine	395
15.4.3.	Polymere mit Estergruppen	397
15.4.3.1.	Nichtmodifizierte, gesättigte Polyester	397
15.4.3.2.	Modifizierte, gesättigte Polyester (Alkydharze)	399
15.4.3.3.	Härtbare, ungesättigte Polyester	402
15.4.3.4.	Polymere Ester der Acryl- und Methacrylsäure	404
15.4.4.	Polymere mit Äthergruppen	405
15.4.4.1.	Polyoxymethylen	407
15.4.4.2.	Polyalkylenglykole	408
15.4.4.3.	Epoxidharze	408
15.4.5.	Polyacrylnitril	411
15.4.6.	Polyamide	411
15.4.7.	Phenolharze	417
15.4.7.1.	Harze aus Phenol/Formaldehyd-Umsetzungen	420
15.4.7.2.	Modifizierte Phenolharze	420
15.4.8.	Harnstoff- und Melaminharze	422

15.4.9.	Polysiloxane	424
15.4.10.	Polyurethane	426
15.4.10.1.	Ausgangsstoffe	428
15.4.10.2.	Endprodukte	428
15.5.	Literatur	429
16.	Lipide	431
	Artur Seher und Ferdinand Volbert †	
16.1.	Die Alkylketten	431
16.1.1.	Unverzweigte Ketten	431
16.1.2.	Verzweigte Ketten	434
16.1.3.	Cyclische Substitution	435
16.2.	Die Carboxyl-Gruppe, Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen	435
16.2.1.	Wasserstoffbrücken-Bindung	435
16.2.2.	Hydroxyl-Gruppen	435
16.2.3.	Hydroperoxid-Gruppen	436
16.2.4.	Carbonyl-Gruppen	436
16.2.5.	Salze der Fettsäuren	438
16.3.	Weitere für Carbonsäuren charakteristische Absorptionen	438
16.4.	Ester von Fettsäuren	441
16.4.1.	Ester mit einwertigen Alkoholen	441
16.4.2.	Ester mit mehrwertigen Alkoholen	442
16.4.3.	Kristallisierte Glyceride	442
16.4.4.	Partialglyceride und Emulgatoren	443
16.5.	Ungesättigte Verbindungen	449
16.5.1.	Alkensäuren	449
16.5.2.	Alkinsäuren	449
16.5.3.	Konfigurationsbestimmungen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren	450
16.6.	Glyceryläther	451
16.7.	Glycerinphosphatide	452
16.8.	Spezielle Anwendungen	453
16.8.1.	Quantitative Bestimmung von <i>trans</i> -ungesättigten Fettsäuren in Gemischen	453
16.8.2.	Untersuchung von Ölen	456
16.8.3.	Untersuchung von Kondensaten aus gaschromatographischen Trennungen	457
16.9.	Literatur	458
17.	Pharmakologie und Toxikologie	461
	Bruno Hampel	
17.1.	IR-Spektren pharmakologisch und pharmazeutisch wichtiger Stoffgruppen	461
17.2.	Unmittelbare Anwendungen in der Pharmakologie – Zusammenhänge zwischen IR-Spektren und pharmakologischer Wirkung	462
17.3.	Isolierung und Konstitutionsaufklärung biologisch aktiver Stoffe – Metabolitenforschung	464
17.4.	Die Untersuchung von Arzneimitteln	467

17.5.	Toxikologie	471
17.6.	Literatur	472
18.	Dokumentation in der Infrarotspektroskopie (Daten-, Spektren- und Literatursammlungen)	477
	Bernhard Schrader	
18.1.	Einleitung	477
18.2.	Monographien über Theorie, Schwingungsberechnung und empirische Interpretation	477
18.3.	Datensammlungen	479
18.3.1.	Allgemeines	479
18.3.2.	Sammlungen von IR-Spektren	482
18.3.3.	Tabellen veröffentlichter IR-Spektren	485
18.3.4.	Literaturdienste	486
18.4.	Literatur	487
	Register	491