

## **3 Versuch 3 - Werkstoff Polymer - Kunststoff - Polymerisation**

### **3.1 Grundlagen**

### **3.2 Präparative Aufgabenstellung**

3.2.1 Zielstellung

3.2.2 Geräte und Chemikalien

3.2.3 Versuchsaufbau

3.2.4 Fragen zur Vorbereitung

3.2.5 Pflichtliteratur

### **3.3 Analytische Aufgabenstellung**

3.3.1 Zielstellung und Theoretische Grundlagen

3.3.2 Geräte und Chemikalien

3.3.3 Versuchsdurchführung

3.3.4 Fragen zur Vorbereitung

3.3.5 Pflichtliteratur

### 3 Versuch 3 - Werkstoff Polymer - Kunststoff - Polymerisation

#### 3.1 Grundlagen

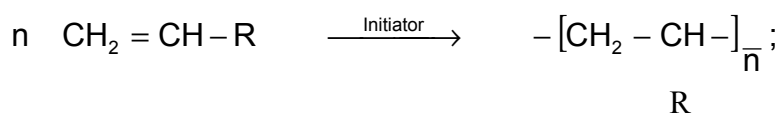
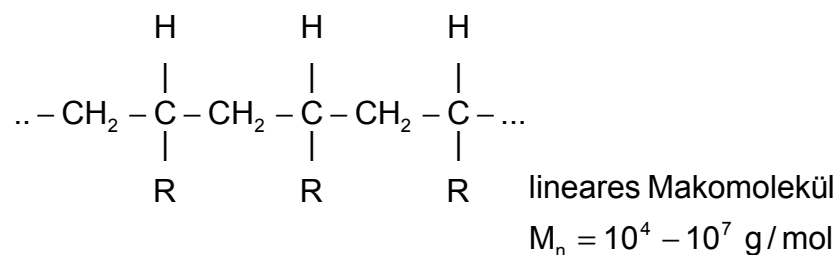
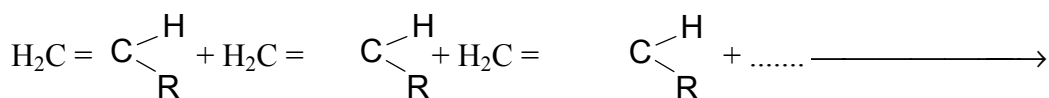
Kunststoffe finden im Bauwesen eine breite Anwendung. Wichtige Anwendungsfelder sind die Wärmedämmung, Anstrichsysteme, Abdichtungssysteme, Estriche, Fußbodenbeschichtungen, Kabelisolationen, Verfugungen, Klebungen, Rohre u.a..

Bei den Kunststoffen handelt es sich um Polymerwerkstoffe, die durch eine Polymerisationsreaktion aus Monomeren hergestellt werden. Die Monomeren stellen die kleinste chemische Einheit im Makromolekül dar. Die Kettenlänge kann beliebig gesteuert werden. Ist die Anzahl der Monomereinheiten im Makromolekül klein, so spricht man von Oligomeren (3 ... 5 Einheiten). Bei einer großen Anzahl von Monomereinheiten (mehrere 100 bis 1 Mio) spricht man von Polymeren. Je nach Verzweigung und Kettenlänge der Makromoleküle bilden sich unterschiedliche Eigenschaften aus. Man unterscheidet nach der Art der chemischen Reaktion, die zum Makromolekül führen, drei Typen:

- Radikalische oder ionische Polymerisation
- Polykondensation
- Polyaddition

Eine für das Bauwesen wichtige Gruppe sind die vinylogenen Kunststoffe. Sie leiten sich vom Ethylen ab, für das eine reaktive C=C Doppelbindung typisch ist, die sich bei der Polymerisation öffnet.

Ethylen (CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>), Tetrafluorethylen (CF<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub>) und viele Vinylverbindungen (CH<sub>2</sub> = CH-R) zeigen eine hohe Tendenz, sich mehr als tausendfach durch Aufhebung der C=C Doppelbindung zu linearen, gesättigten Makromolekülen zusammenzulagern:



Monomer	Polymerisation	Polymer
Styrol		Polystyrol;    - ΔH <sub>p</sub> = 70kJ/mol

Man nennt diesen Vorgang **Polymerisation**. Die energiereiche C=C-Doppelbindung des Werkstoffs (Monomere) wird durch einen radikalischen oder ionischen Additionsprozeß aufgehoben und zur Knüpfung über neuer C-C-Bindungen zwischen den Bausteinen verwendet. Dieser Polymerisationsprozeß ist mit einer beträchtlichen Energieabgabe verbunden (stark exotherm). Die Polymerisationsenthalpie (Polymerisationswärme)  $\Delta H_p$  beträgt z.B. für Styrol - 70 kJ/mol, Ethylen - 102 kJ/mol und Tetrafluorethylen 180 kJ/mol. Die Polymerisation wird durch sogenannte **Initiatoren** ausgelöst und kommt oft erst nach Verbrauch der Monomere zum Stillstand. Ein Initiatorteilchen kann 100 bis mehrere tausend Monomermoleküle polymerisieren.

### Mechanismus:

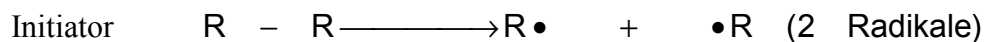
Die Polymerisation der Vinylverbindungen erfolgt nach einem **Kettenwachstumsmechanismus** (sog. Kettenpolymerisation).

Sie besteht aus 3 Teilreaktionen:

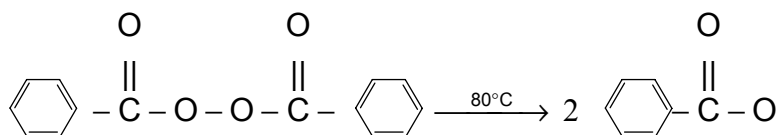
- 1) **Startreaktion** (Bildung der aktiven Zwischenprodukte)
- 2) **Wachstumsreaktion** (Fortpflanzung der aktiven Zwischenprodukte durch Addition an die C=C-Doppelverbindung der Monomere)
- 3) **Abbruchreaktion** (Vernichtung der aktiven Zwischenprodukte).

Je nach der Natur der aktiven Zwischenprodukte unterscheidet man zwischen der radikalischen ( $R^\bullet$ ), anionischen ( $R^-$ ) oder kationischen ( $R^+$ ) Polymerisation.

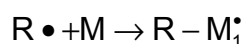
**Bei der radikalischen Polymerisation** sind die aktiven Zwischenprodukte Radikale  $R^\bullet$ . Die radikalische Polymerisation der Vinylverbindungen wird durch in situ gebildete, hochreaktive Radikale (Primärradikale) eingeleitet, die im Reaktionsmedium aus den Initiatormolekülen durch homolytische Bindungsspaltung freigesetzt werden. Sie haben nur eine kurze Lebensdauer.



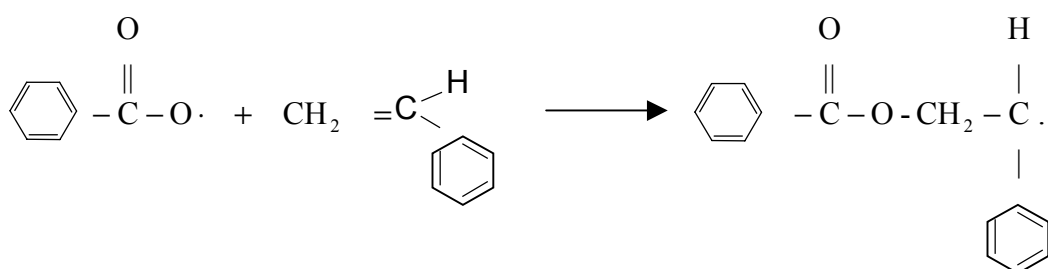
Z.B. zerfällt der Initiator Dibenzoylperoxid bei ca. 80°C in der Monomerlösung (Styrol) in zwei polymerisationsaktive Benzoyloxyradikale:



### Startreaktion:



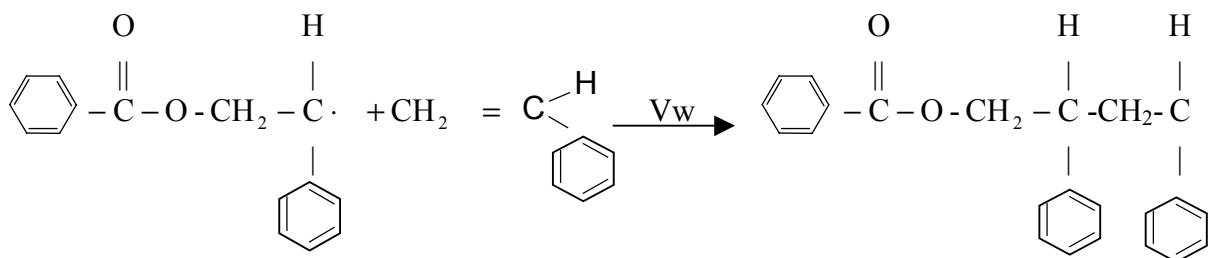
M = Monomer;  $R^\bullet$  = Primärradikal



Das Benzoyloxy-Radikal (Initiator-Radikal) lagert sich an die C=C-Doppelbindung des Monomers an und liefert in der Startreaktion ein Kohlenstoff-Radikal ( $M^*$ ), das wir als Polymerradikal bezeichnen.

### Wachstumsreaktion:

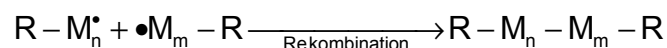
Dieses Kohlenstoffradikal hat gleichfalls eine starke Tendenz zur Addition an ein weiteres Monomermolekül und bildet dabei ein gleichartiges, aber um 2 C-Atome verlängertes, Kohlenstoffradikal, welches dann wieder mit einem Monomer reagieren kann, usw. Dies ist die Reaktionskette. Es werden etwa 100 bis 100.000 Monomere in Sekunden addiert.

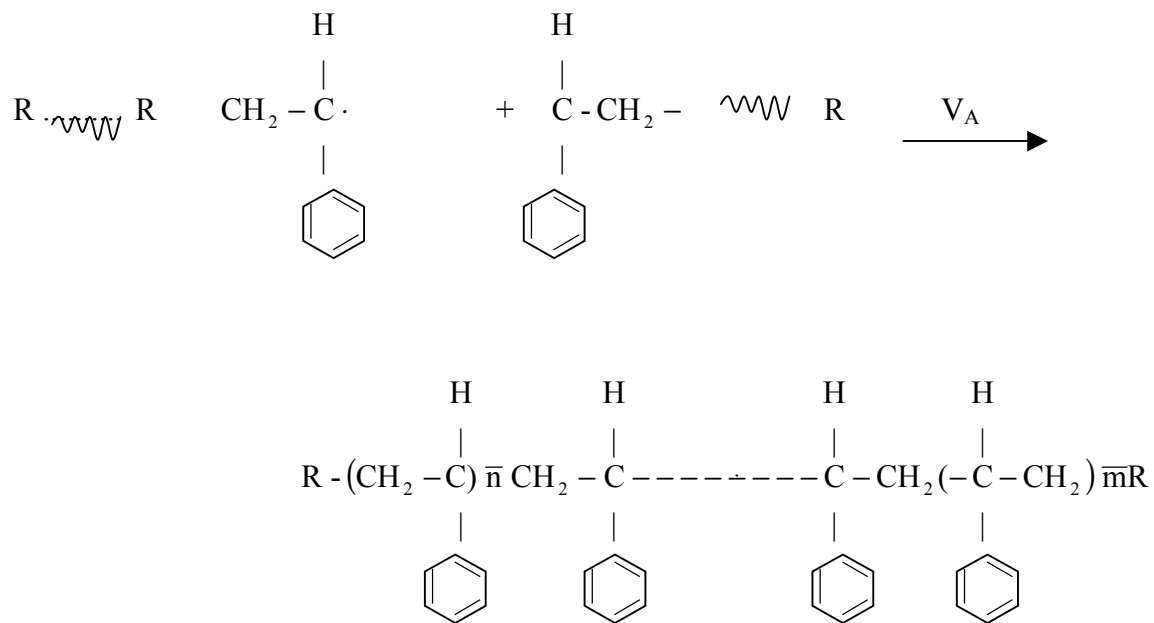


### Abbruchreaktion:

Die Reaktionskette kommt durch eine Abbruchreaktion zum Erliegen. Die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion ist aber im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Radikaladdition an das Monomer (Wachstumsreaktion) sehr viel kleiner, so daß nur auf jeden n-ten Wachstumsschritt ein Abbruch erfolgt ( $v_{\text{Wachstum}} : v_{\text{Abbruch}} \sim 10^2 - 10^5$ ).

Die hauptsächliche Abbruchreaktion ist die Bildung einer C-C-Bindung durch Rekombination zweier Kohlenstoff-Radikale. Dabei entsteht ein Fadenmolekül mit hoher Kettenlänge, das an den Enden durch die R-Gruppen aus dem Initiator abgeschlossen ist. Weil aber auf 100 bis 100.000 Monomerbausteine nur 2 Endgruppen entfallen, haben diese keinen merklichen Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymeren.





## 3.2 Präparative Aufgabenstellung

### 3.2.1 Zielstellung

Durch eine radikalische Polymerisation lassen sich aus dem monomeren Styrol Makromoleküle synthetisieren.

Am Beispiele der durch Dibenzoylperoxid initiierten radikalischen Polymerisation von Styrol soll die Bildungsreaktion des Kunststoffes Polystyren studiert werden.

### 3.2.2 Geräte und Chemikalien

Geräte: 250 ml Rundkolben  
 Rückflußkühler  
 Thermostat oder Wasserbad  
 Tropfpipette  
 500ml Becherglas  
 Glasstab  
 Fritte, Nutsche, Saufflasche  
 Wasserstrahlpumpe  
 Vakkumtrockner

Chemikalien: 16 g Styrol  
 0,372 g Dibenzoylperoxid  
 70 ml Toluol  
 500 ml Ethanol

### 3.2.3 Versuchsdurchführung

In einem 250 ml Rundkolben werden 17,65 ml  $\cong$  16,0 g Styrol und 0,372 g Dibenzoylperoxid eingewogen. Durch Schütteln wird das Peroxid im Styrol gelöst und anschließend ein Rückflußkühler aufgesetzt. Nun hält man die Probe 1 Stunde lang in einem Thermostaten bei 70°C, danach ½ Stunde bei 90°C. Es bildet sich ein hochviskoses Polymerisat. Das Polymerisat wird anschließend durch Zugabe von ca. 70 ml Toluol in der Wärme gelöst. Mit einer Tropfpipette wird die Polymerlösung in ein 500 ml Becherglas, das ca. 400 ml Ethanol enthält, unter Rühren mit einem Glasstab langsam eingetropft, wobei das Polystyrol ausfällt. Man läßt absetzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und gibt nochmals 100 ml Ethanol zu und rührt auf. Nach ca. 15 Minuten wird das Polystyrol über eine Fritte abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum bis zur Massekonstanz getrocknet.

#### Ausbeuteberechnung:

Praktische Ausbeute: ..... g  $\cong$  ..... % d. Th.

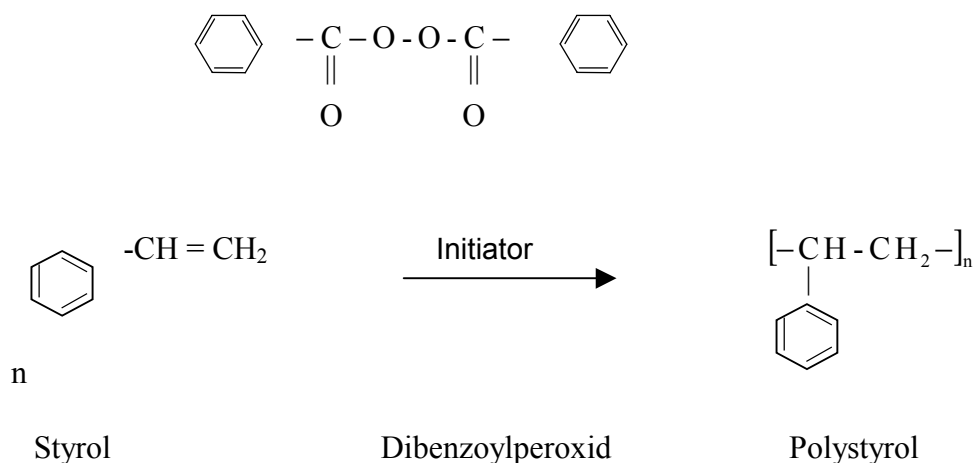
#### Sicherheitshinweise:

- Styrol, Toluol: brennbare Flüssigkeiten, bilden mit Luft explosive Gemische, werden bei Benetzung über die Haut aufgenommen.
- Benzoylperoxid: Vorsicht Explosionsgefahr, darf nicht in die offene Flamme gebracht werden.

Molekulargewicht, Polymerisationsgrad und Kettenlänge der gebildeten Makromoleküle sind wegen des statistischen Charakters der Wachstums- und Abbruchreaktionen natürlich nicht einheitlich, sondern zeigen eine mehr oder weniger breite Verteilung um ein Maximum. Das Molekulargewicht des Polymers stellt dann einen Mittelwert dar:  $\bar{M}_n$  = Zahlenmittel. Es kann z.B. durch Osmometrie bestimmt werden.

**Präparat:** Polystyrol

Reaktionsgleichung:



Summenformel:

	$C_8H_8$	$C_{14}H_{10}O_4$	$C_8H_8$
MG:	104,15	242,23	104,15

Einsatz/Ausbeute:

G:	16,0	0,372	16,0
Mol:	0,15	0,0015	0,15.

### 3.2.4 Fragen zur Vorbereitung

1. Erläutern Sie Anwendung von Kunststoffen im Bauwesen und begründen Sie die Verwendung aus den Eigenschaften!
2. Erläutern Sie an Beispielen die Reaktionstypen Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition!
3. Welche Rolle spielt der Initiator bei der Polymerisation von vinylogenen Polymeren? Wie kann die Kettenlänge der Makromoleküle beeinflusst werden?
4. Formulieren Sie die Bildungsreaktion von Polyester aus Phthalsäure und Butandiol!
5. Wie groß ist die Molzahl von 40 g Styrol?

### 3.2.5 Pflichtliteratur

1. Vorlesungsmitschrift „Organische Chemie“, Prof. Kaps
2. H. Hart, Organische Chemie, ein kurzes Lehrbuch  
Verlag Chemie, Weinheim 1989, S. 87-90
3. D. Braun; H. Cherdon; W. Kern: Praktikum der makromolekularen organischen Chemie,  
A. Hüthig Verlag Heidelberg 1979, 3. Auflage, S. 155-160

## 3.3 Analytische Aufgabenstellung

### 3.3.1 Zielstellung und Grundlagen

Die Polymerisation des Styrols führt zu einer veränderten Molekülstruktur.  
Mittels der FTIR-Spektroskopie ist der Nachweis der Polymerisationsreaktion zu führen.

**IR-Spektroskopie** (Infrarot-, UR-, Ultrarotspektroskopie). Bez. für ein von W. W. Coblentz 1905 erstmals praktiziertes, heute zur Routinemeth. entwickeltes Verf. der opt. \*Spektroskopie bei dem die Absorptionsspektren von anorgan. u. Organ. festen, flüssigen od. gasf. Verb. im Bereich des nahen (NIR), mittleren (MIR) u. fernen Infrarot (FIR) zur qual. bzw.

Tab.: Korrelationen wichtiger IR-aktiver Bindungen u. ihrer charakterist. Absorptionen.

Bindung	Verb-Klasse	Absorption $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ	Int.
C—H	Alkane	2850—2960	V. S.	s
		1350—1470	D. S.	m
		1430—1470	D. S.	m
		1375	D. S.	m
	Alkene	3020—3080	V. S.	m
	cis-disubstituiert	675—730	D. S.	w
	trans-disubstituiert	960—970	D. S.	s
C—C	gem-disubstituiert	885—895	D. S.	s
	Alkine	3300 V. S.	V. S.	s
	Aromaten	3000—3100	V. S.	w
C=C	gem-Methyl-Gruppen	1370—1385	D. S.	s
	Alkene	1640—1680	V. S.	v
C~C	Alkine	2150—2260	V. S.	v
C—C	Aromaten	1450—1600	V. S.	m
C—O	Alkohole, Ether, Carbonsäuren, Ester	1000—1300	V. S.	s
	Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester	1690—1760	V. S.	s
O—H	Alkohole, Phenole isoliert	3590—3650	V. S.	v
	H-verbrückt Carbonsäuren	3200—3600	V. S.	s
	H-verbrückt	2400—3300	V. S.	v
N—H	Amine, Amide	3300—3500	V. S.	m
		1550—1650	D. S.	s
C—N	Amine	1180—1360	V. S.	m
C~N	Nitrile	2210—2260	V. S.	m
C—Hal	Fluoride	1000—1400	V. S.	s
	Chloride	600—800	V. S.	s
	Bromide	500—600	V. S.	s
	Iodide	500	V. S.	s

Abk.:  $\nu$  = Wellenzahl. Typ = Schwingungstyp: V. S. = Valenzschwingung, D. S. = Deformationsschwingung; Int. = Intensität: s = stark (strong), m = mittelstark (medium), w = wenig intensiv (weak), v = variierend (variable)

quant. Analyse u. zur Konstitutionsermittlung herangezogen werden; zur Wellenlängenbegrenzung s. Infrarotstrahlung. Während die *sichtbaren* u. *UV-Spektren* durch Elektronensprünge zustande kommen (\* UV-Spektroskopie als \*Elektronenspektroskopie), sind die IR-



Spektren *\*Schwingungsspektren*, die dadurch zustande kommen, daß innerhalb der Mol. die an den Bindungen beteiligten Atome *\*Schwingungen* ausführen — Näheres zur Anzahl der anregbaren Schwingungs-Freiheitsgrade s. dort. Man kann sich nämlich ein mehratomiges Mol. als eine Gruppierung von Massenpunkten (den Atomkernen) vorstellen, die geometr. in einer bestimmten Weise zueinander angeordnet sind u. durch „Federn“ (diese sollen die Kräfte der jeweiligen *\*chemischen Bindungen* versinnbildlichen) in Gleichgew.-Lagen gehalten werden, um die sie Schwingungen ausführen, wenn ihnen die nötige Anregungsenergie in Form von IR-Strahlung zugeführt wird. Bedingung für die *\*Anregung* ist, daß mit der Schwingung eine period. Änderung des *\*Dipolmoments* des Mol. verbunden ist. Bewegen sich 2 solche Atomkerne annähernd in Richtung der „Feder“ (des „Valenzstrichs“, so liegen *Valenzschwingungen* vor (Streckschwingung, s. Abb., bei HCl, N<sub>2</sub>O u. CO<sub>2</sub> mit V. 5. bezeichnet). Dagegen spricht man bei Änderungen des von Valenzkräften eingeschlossenen Winkels bei dreiatomigen Mol. von sog. *Deformationsschwingungen* (s. Abb. 1, D. S.). Gruppen mit Atomkernen von verschiedenen Massen (z.B. CmN, C=O, C—C1, C—H usw.) u./od. verschiedenen Bindungskräften (C=C, CmC usw.) haben verschieden starke Absorptionsbanden u. absorbieren in jeweils verschiedenen, vielfach charakterist., begrenzten Bereichen, wie die Tab. (V3-8) zeigt.

In *Lit.*<sup>1</sup> sind diese Korrelationen bildlich dargestellt; Abb. derartiger Bandendiagramme findet man in Lehrbüchern der Organ. Chemie u. in Tab.-Werken wie z. B. in *Lit.*<sup>2</sup>, wo auch anorgan. Mol. berücksichtigt sind.

Aus der Bedingung, daß die Schwingungen mit Änderungen des Dipolmoments einhergehen müssen, um IR-spektroskop. wirksam werden zu können, folgt, daß bei symmetr. Mol. wie H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> keine IR-Spektren zu beobachten sind. Dagegen können solche Verb. durch die *\*Raman-Spektroskopie* (s. die Linienzuordnung dort) untersucht werden. Man spricht deshalb von infrarot(in)aktiven u. raman(in)aktiven Bindungen. Beide Meth. ergänzen einander, u. bei beiden können in bestimmten Fällen aus der Überlagerung von *\*Rotations-* u. *Schwingungsspektren* (z.B. im FIR) *\*Rotationsschwingungsspektren* hervorgehen.

Konventionelle IR-Spektrometer bestehen im wesentlichen aus Lichtquelle, Monochromator, Empfänger sowie Registrier- u. Auswerteeinheit. Als Lichtquelle (IR-Quelle, Strahler) werden *\*Nernststifte* (hochschmelzende Stäbchen aus 85% ZrO<sub>2</sub> u. 15% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Nichromwendeln od. Globare (SiC-Stab) bei Temp. von 1200— 1600<sup>0</sup>C verwendet. Die Spektrometer (Strahlengang s. Abb. 2) werden in der Regel als Zweistrahlgeräte betrieben. Das von der Lichtquelle ausgesandte Licht wird durch ein Spiegelsyst. in zwei Strahlen zerlegt, in einen Meß- u. einen Referenzstrahl. Beide Strahlen fallen danach auf einen mit einer Frequenz von ca. 5 Hz rotierenden Sektorspiegel, der Vergleichs- u. Meßstrahl zeitlich nacheinander auf den Eintrittsspalt des *\*Monochromators* reflektiert. Der Monochromator zerlegt die Lichtstrahlen, wobei das Spektrum durch Drehen der Gitter auf den Austrittsspalt abgebildet wird. Als Empfänger dient z.B. ein empfindliches *\*Thermoelement*, dessen Verstärker auf Nullabgleich bei gleicher Intensität von Meß- u. Referenzstrahl geschaltet ist. Absorbiert nun die Probe Energie, entsteht ein Strom, der über einen Motor eine Kammlende so in den Referenzstrahl einführt, bis gleiche Intensität von Meß- u. Referenzstrahl wieder hergestellt ist. Die Stellung der Kammlende kann als Maß für die Absorption über die Registriereinheit ausgewertet werden.

HCl		$\nu$	= 2886 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
H <sub>2</sub> O		$\nu_s$	= 3654 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
		$\delta$	= 1595 $\text{cm}^{-1}$	D. S.
		$\nu_{as}$	= 3756 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
CO <sub>2</sub>		$\nu_s$	= 1337 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
		$\delta$	= 668 $\text{cm}^{-1}$	D. S.
		$\nu_{as}$	= 2350 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
N <sub>2</sub> O		$\nu_{N=O}$	= 1285 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
		$\delta$	= 589 $\text{cm}^{-1}$	D. S.
		$\nu_{N=N}$	= 2224 $\text{cm}^{-1}$	V. S.
CH <sub>2</sub>		$\nu_s$		V. S.
		$\nu_{as}$		V. S.
		$\delta$		D. S.
		$\rho$		D. S.
		$\kappa$		D. S.
		$\tau$		D. S.
CH		$\gamma$		D. S.

Abb. 1: Normalschwingungen einfacher Moleküle. Es bedeuten: V. S. = Valenzschwingungen u. D. S. = Deformationsschwingungen. Im einzelnen:  $\nu$  = Streckschwingung, symmetrisch (s) od. asymmetrisch (as) (E stretching vibration);  $\delta$  = Spreizschwingung, Deformationsschwingung in der Ebene (E in plane bending vibration);  $\rho$  = Pendelschwingung in der Ebene (E rocking vibration);  $\kappa$  = w = Kippschwingung aus der Ebene, nach vorn (+) u. nach hinten (-) (E wagging vibration);  $\tau$  = t = Torsionsschwingung aus der Ebene (Drillschwingung) (E twisting vibration);  $\gamma$  = Deformationsschwingung aus der Ebene (E out of plane bending vibration).

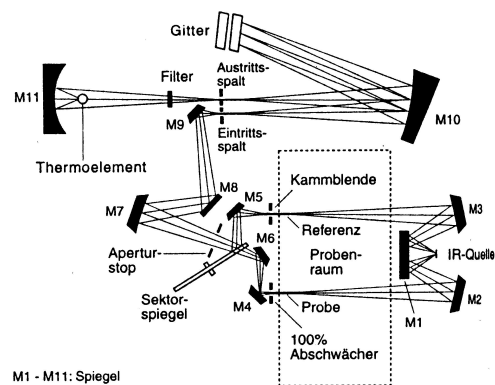


Abb. 2: Schemat. Strahlengang eines Gitter-IR-Spektrometers.

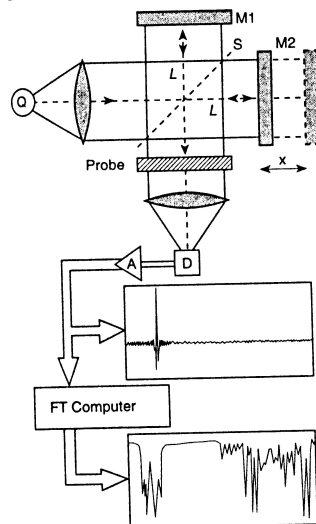


Abb. 3: Prinzip eines FT-IR-Spektrometers (nach Lit.<sup>3</sup>). Es bedeuten: Q = Lichtquelle; D = Detektor; A = Verstärker; M1 = fester Spiegel; M2 = beweglicher Spiegel.

Die konventionellen IR-Spektrometer werden in zunehmendem Maße durch Fourier-Transform-(FT)-IR Spektrometer verdrängt. Abb. 3 zeigt das Prinzip eines derartigen Gerätes. Das Herzstück des FT-IR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer. Der Breitband-IR-Strahl einer therm. Quelle (Q) trifft auf einen Strahlteiler (S), der im Idealfall die Hälfte des Strahles durchläßt u. die andere Hälfte reflektiert. Der reflektierte Teil wird nach Durchlaufen einer Distanz L vom festen Spiegel (M1) wieder auf den Strahlteiler reflektiert. Der durchgelassene Teil durchläuft eine Strecke gleicher Länge u. trifft auf einen beweglichen Spiegel (M2), der sich entlang seiner opt. Achse zusätzlich um die Strecke x bewegt. Die vom Strahlteiler nach der Reflexion vereinigten kohärenten Strahlen haben einen Gangunterschied von  $\Delta = 2x$  u. interferieren. Der von der Bewegung des Spiegels modulierte Strahl durchläuft die Probe u. wird auf den Detektor (D) fokussiert. Dort wird das Interferogramm registriert. Durch einen mathemat. Prozeß, die \*Fourier-Transformation, erhält man ein Einstrahlspektrum u. durch Vergleich mit dem Referenzspektrum (Untergrund) das analoge Spektrum wie von dispersiven Geräten. Zwei Detektor-Typen werden hauptsächlich für FT-IR-Geräte für den mittleren IR-Bereich eingesetzt. Dies sind der Deutero-triglycin-Sulfat (DTGS)pyroelektr. Detektor u. der Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT)-Photodetektor. Der DTGS-Typ, der bei Raumtemp. arbeitet u. einen großen Frequenzbereich abdeckt, ist der üblicherweise eingesetzte Detektor. Der MCT-Typ besitzt ein schnelleres Ansprechverhalten u. ist empfindlicher als der DTGS-Detektor. Da er aber mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muß u. zudem sowohl einen eingeschränkten Frequenz- als auch dynam. Bereich aufweist, ist er Spezialzwecken vorbehalten.

Die FT-IR-Spektrometer haben gegenüber den konventionellen Geräten eine Reihe von Vorteilen. Bei Gittergeräten wird die Strahlungsenergie als Funktion der sich durch den Monochromator kontinuierlich ändernden Wellenlänge aufgenommen. Dabei erreicht, in Abhängigkeit von der gewählten Auflösung, nur ein geringer Bruchteil ( $<0,1\%$ ) der ursprünglichen Lichtintensität den Detektor. Im FT-IR-Gerät dagegen erreichen alle von der Lichtquelle ausgesandten Frequenzen simultan den Detektor. Dies führt zu einem beträchtlichen Vorteil bezüglich Zeitersparnis u. zu einem großen Signal/Rausch-Verhältnis. Dieser Vorteil ist auch als Multiplex- (od. Fellgett's) Vorteil bekannt. Infolge der runden Aperturen mit großer Oberfläche gegenüber Spalten haben FT-IR-Geräte einen um Größenordnungen erhöhten Intensitäts- (od. Jacquinot's) Vorteil. Die Aufnahmezeit für ein Spektrum entspricht der Zeitspanne, die der

bewegliche Spiegel im Interferometer benötigt, um seine Strecke zurückzulegen. Da sich der Spiegel sehr schnell bewegt, kann ein Spektrum innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde aufgenommen werden. Mit Hilfe eines HeNe-Lasers kann die Position des beweglichen Spiegels u. damit die Wellenlänge sehr genau bestimmt werden (Connes Vorteil).

Die am häufigsten bei Routine-Anw. eingesetzte Meth. ist die \*Transmissionsmessung. Sie ist auf alle Arten von Proben anwendbar. Für Gase u. Flüssigkeiten benötigt man Küvetten mit IR-durchlässigen Fenstern (Dicke jeweils in Klammern) aus Glas (bis höchstens 2,5  $\mu\text{m}$ ), Quarz (bis 3  $\mu\text{m}$ ), Lithiumfluorid (bis 5,4  $\mu\text{m}$ ), Flußspat (bis 8  $\mu\text{m}$ ), Natriumchlorid (bis 15  $\mu\text{m}$ ), Kaliumbromid (10—15  $\mu\text{m}$ ), KRS-5 (Thalliumbromid u. -iodid, 15—40  $\mu\text{m}$ ) u. dgl. u. für feste Proben entsprechende Probenhalter. Für flüssige u. gelöste Proben gibt es eine große Variation an Küvettentypen, darunter beheizbare, Durchflußküvetten u. solche mit variablem Lichtweg. Da die meisten Substanzen starke IR-Absorber sind, müssen solche Zellen einen kleinen (0,025—1 mm) opt. Lichtweg aufweisen. Sie sind daher aus zwei IR-transparenten Fenstern mit unterschiedlichen Spacern (Abstandhalter bei Küvetten) aufgebaut. Bei Gasen muß der Lichtweg sehr groß sein (20 cm bis km), da ihre IR-Absorption gering ist u. die zu messende Spezies oft nur einen Bruchteil des gesamten Gasvol. ausmacht. Für feste Proben eignet sich auch die Einbettungstechnik in Nujol od. Hexachlorbenzol sowie die Preßlingtechnik in KBr, das unter Druck (10 t/cm<sup>2</sup>) sog. Kaltflüssigkeit zeigt, dh. unter Druck glasartig durchsichtig wird. Proben, die für die Transmissions-Messung ungeeignet sind (Pasten, Beschichtungen von Oberflächen, Kunstfasern, wäss. Lsg.) lassen sich meist bequem mit der sog. ATR-Technik (*E* attenuated total reflection abgeschwächte Totalreflexion) untersuchen. Die Probe wird dabei auf einen Krist. mit hohem Brechungsindex aufgebracht (KRS-5, Germanium, AgCl). Die den Krist. unter ein-od. mehrmaliger Totalreflexion passierende IR-Strahlung wird nach Maßgabe der aufgebrachten Substanz Wellenlängen-abhängig geschwächt, wobei ein der Absorptionskurve sehr ähnliches Spektrum entsteht. Die ATR-Technik bildet auch die Grundlage einer raschen \*Blutalkohol.Bestimmungsmethode.

Bei der Transmissionsmessung passieren die IR-Strahlen der Lichtquelle ( $I_0$ ) die Küvette, worin die Mol. der Substanz jeweils Strahlen von bestimmter Wellenlänge in bestimmten Prozentsätzen absorbieren, so daß ein Absorptionsspektrum zustande kommt, das für jede einzelne Organ. Verb. mehr od. weniger charakterist. ist. Die vom Empfänger registrierte IR-Strahlungsabsorption ( $I$ ) wird in eine Signalspannung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  V umgewandelt, auf das  $10^6$  - bis  $10^9$ -fache verstärkt u. so umgeformt, daß in einem elektron. Registriergerät („Schreiber“) die jeweilige IR-Durchlässigkeit der Substanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  als Kurvenzug (*IR-Spektrum*) auf dem Registrierpapier erscheint. Auf der Abszisse werden die Wellenlängen (bzw. deren Reziproke, die heute bevorzugten \*Wellenzahlen  $\nu$ ) aufgetragen, die dazugehörige Ordinate gibt die Transmission ( $\nu$ ) an; die jeweiligen Absorptionswerte solcher photometr. Absorptionskurven sind auf ca. 1%, die Wellenzahlenangaben auf ca.  $\pm 0,02\%$  genau. Man registriert IR-Spektren im allg. wie in Abb. 4 wiedergegeben. Dabei wird der Wellenzahlbereich  $400\text{—}2000\text{ cm}^{-1}$  (diese Dimension wurde früher auch Kayser genannt) linear gedrängt dargestellt. Von seiten der IUPAC sind Vorschläge zur Vereinheitlichung der Messung u. Auswertung (insbes. für Dokumentationszwecke) u. der Veröffentlichung gemacht worden<sup>4</sup>.

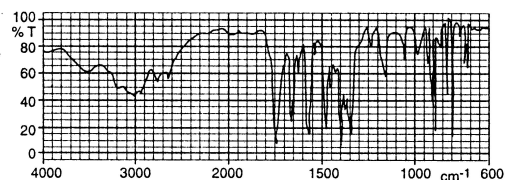


Abb. 4: IR-Spektrum von 4-Nitrobiphenylcarbonsäure in KBr (nach Lit.<sup>5</sup>).

**Verw.:** Beim Vgl. zahlreicher IR-Spektren zeigte sich, daß bestimmte funktionelle Gruppen (z. B. C=O, =CH<sub>2</sub>, —C=C—, C—Cl, C≡N usw.) immer wieder (auch wenn sie in ganz verschiedenen Verb. vorkommen) an der gleichen od. annähernd gleichen Stelle des IR-Spektrums gleiche Absorptionen aufweisen. So zeigen z.B. die Carbonylgruppen-haltigen Aldehyde, Ketone, Ester u. Carbonsäuren alle bei einer Wellenzahl von 1700 cm<sup>-1</sup> (=6 μm) starke Absorption. Wenn also bei einer chem. reinen, in ihrer Struktur noch unbekanntem organ. Verb. das IR-Spektrum in der Gegend um 1700 cm<sup>-1</sup> starke Absorption zeigt, darf man annehmen, daß in der Verb. ein Aldehyd, Keton, Ester od. eine organ. Säure vorliegt. Entsprechendes gilt für alle übrigen, in der Tab. aufgeführten Gruppen. Die IR-S. ist somit ein wichtiges Hilfsmittel sowohl bei der \*Konstitutions.Ermittlung von organ. Verb. als auch bei der Identifizierung u. Reinheitsprüfung, wozu sich der vgl. mit bekannten IR-Spektrensammlungen anbietet. Erleichtert wird dieser Vgl. durch Rechner, die Softwarepakete mit wirkungsvollen Such- u. Bibliotheksfunktionen enthalten.

Sie gestatten auch den Aufbau eigener Spektrenbibliotheken. Quant. Analysen über Eichkurven sind ebenso möglich wie qual. Analysen durch Spektrenvgl. u. Spektrensubtraktion. Vielseitige mathemat. Funktionen erleichtern die Datenverarbeitung. Schließlich übernimmt der Rechner die Steuerung des Spektrometers u. den Datentransfer.

Bei chem. Umsetzungen kann man durch IR-Messungen nicht isolierbare Zwischenprodukte nachweisen u. so den Reaktionsverlauf klarstellen. Auch Mischungen u. Verunreinigungen lassen sich in geeigneten Fällen mit der IR-S. erkennen. Die IR-S. hat bei der Erforschung von Naturstoffen u. Zwischenprodukten, bei der Betriebskontrolle von Gemischen u. Reinchemikalien u. allg. bei der Routineanalyse so ausgezeichnete Dienste geleistet, daß sie aus dem heutigen Laboratorium nicht mehr wegzudenken ist. Spezielle Anw. findet die IR-S. in der \*Gasanalyse, da die handlichen u. z.T. als Einstrahlgeräte eingesetzten Spektrometer, die meist eine sog. *nichtdispersive* Technik benutzen (NDIR), mehrere Gase nebeneinander quant. bestimmen können. Neben den Laborgasanalysen hat die Transmissions-Gasphasen-Spektroskopie Bedeutung gewonnen bei der Charakterisierung von Luftverunreinigungen, bei Rauchgas- u. Abgas-Messungen von Verbrennungs-Kraftmaschinen sowie bei der Beurteilung der Luftqualität an Arbeitsplätzen. Ein weiteres Einsatzgebiet für die IR-S. stellt die *Atemalkohol-Analyse* dar. Die IR-S. läßt sich auch mit anderen Analyse-meth. koppeln, als Detektor z. B. in der Gaschromatographie. FT-IR-Spektrometer enthalten anstatt eines Dispersionsmittels Interferometer. Demgegenüber benutzt die sog. *Hadamard-Transform. Spektroskopie* (HTS, *Hadamard-Spektroskopie*, nach J. S. Hadamard, einem französ. Mathematiker, 1865—1963) zwar einen Monochromator, macht die Dispersion jedoch wieder rückgängig<sup>6</sup>. Speziellen Anw. dient die IR-S. im *Nahen* (NIR-Spektroskopie) bzw. im *Fernen Infrarot* (FIR-Spektroskopie); die erstere (13 000—4000 cm<sup>-1</sup>=0,76—2,5 μm) erfaßt die Oberschwingungen der Grundschwingungen, die in letzter Zeit stärker beachtete FIR-Spektroskopie (400—20 cm<sup>-1</sup> = 2,5—500 μm) weist \*Rotations Übergänge der Mol. nach. Sie liefert ferner Informationen z.B. über \*WasserstoffbrückenbindungsSyst. (intermol. Schwingungen) sowie über Verb., die relativ schwere Atome enthalten (intramol. Valenz- u. Deformationsschwingungen). Im elektromagnet. Spektrum schließt sich an das FIR das Gebiet der \*Mikrowellen an (s. *Mikrowel-*

len-Spektroskopie). In vielen Fällen ist die \*Raman..Spektroskopie eine notwendige Ergänzung zur IR-Spektroskopie.

Lit.:<sup>1</sup> Otto, Analytische Chemie, S. 255, Weinheim: VCH Verlagsges. 1995. <sup>2</sup>Pachler, Matlok u. Gremlich, in Merck (Hrsg.), Merck-FT-IR-Atlas, Weinheim: VCH Verlagsges. 1988. <sup>3</sup>Ullmann (5.) B5, 431. <sup>4</sup>Pure Appl. Chem. 50, 231—236 (1978). <sup>5</sup>Klemmer, Infrarot-Spektroskopie, S. 74, Stuttgart: Franckh 1969. <sup>6</sup>Anal. Chem. 61, 723A (1989).  
allg.: Günzler u. Heise, IR-Spektroskopie, Weinheim: VCH Verlagsges. 1996 • Schrader (Hrsg.), Infrared and Raman Spectroscopy, Weinheim: VCH Verlagsges. 1995 • Ullmann (5.)B5, 429 —469.

(Auszug aus Römpp Kompakt, Basislexikon Chemie, Thieme-Verlag Stuttgart, New York, 1999, S. 1123-1126)

### 3.3.2 Geräte und Chemikalien

Geräte: FTIR-Spektrometer  
Küvetten

Chemikalien: 1 Tropfen Styrol  
Polystyrol  
Toluol

### 3.3.3 Versuchsdurchführung

Es werden die DRIFT-Spektren (diffuse Reflexion-Infrarot Fourier-Transformation) vom Styrol und Polystyrol aufgenommen.

Hierzu wird jeweils ein Tropfen der Monomeren- bzw. Polymerenlösung auf gemahlenes KBr getropft und das Lösungsmittel abgesaugt. Nachfolgend wird die Probe/KBr-Mischung im Ardenne-Vibrator homogenisiert und in den Probehalter eingebracht.

Die qualitative Auswertung der Spektren erfolgt durch die Bandenzuordnung (Vergleichsspektren).

### 3.3.4 Fragen zur Vorbereitung

1. Erläutern Sie das Prinzip der Molekülspektroskopie (IR-Spektroskopie)!
2. Wie unterscheidet sich die normale IR-Spektroskopie apparativ von der Fourier-Transformations-Spektroskopie?  
Wie arbeitet ein Interferometer?
3. Anhand welcher Absorptionsbanden lassen sich die für das Styrol und Polystyrol typischen Molekülschwingungen nachweisen?

### 3.3.5 Pflichtliteratur

1. Römpp Kompakt, Basis Lexikon Chemie, Thieme Verlag Stuttgart/New York 1999, S. 1123-1126
2. W. Gottwald; G. Wachter: IR-Spektroskopie für Anwender
3. Skoog, R. eary, Instrumentelle Analytik