

WERNER KUTZELNIGG, GERHARD NONNENMACHER und REINHARD MECKE

Zur KBr-Preßtechnik in der IR-Spektroskopie

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 29. Januar 1960)

Die IR-Spektren von Festsubstanzen, die in KBr eingebettet oder nach der Nujolmethode präpariert wurden, sind nicht immer reproduzierbar. Die Ursachen hierfür werden erklärt und Möglichkeiten beschrieben, wie man derartige Komplikationen vermeiden kann.

Bei IR-spektroskopischen Routineuntersuchungen von Festsubstanzen wird im allgemeinen die KBr-Preßtechnik benutzt. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit dem Anwendungsbereich dieser Methode, unter denen die ausführliche Darstellung von H. RÖPKE und W. NEUDERT¹⁾ mit ihrer umfassenden Literaturübersicht hervorzuheben ist. Ergänzend zu dieser Arbeit möchten wir noch auf weitere Komplikationen, die bei der Anwendung der KBr-Preßtechnik auftreten können, hinweisen. (Über den Einfluß von Art und Größe der spezifischen Oberfläche der Unterlage vgl. l. c.²⁾)

1. SUBSTANZEN IM UNTERKÜHLT-FLÜSSIGEN ZUSTAND

KBr-Preßlinge, die beim Präparieren infolge der Luftfeuchtigkeit trüb geworden sind, werden in manchen Fällen transparenter und erzeugen somit einen geringeren Streulichteffect, wenn sie für einige Minuten auf der Kofler-Bank oder im Trockenschrank auf etwa 110° erhitzt werden.

Liegt nun der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz unterhalb dieser Temperatur, so kann man ein IR-Spektrum erhalten, das mit demjenigen der flüssigen Substanz identisch ist, auch dann, wenn sich die KBr-Tablette bereits wieder unter den Schmelzpunkt der eingebetteten Substanz abgekühlt hat. Die Substanz hält sich monatelang im KBr-Preßling in diesem unterkühlt-flüssigen Zustand. Das IR-Spektrum derselben nochmals gemörserten und neu gepreßten KBr-Tablette ist dagegen wieder gleich demjenigen der festen Substanz.

Das Phänomen ist leicht erklärbar. Die im KBr eingebetteten Substanzkörner mit einem Durchmesser von der Größenordnung $1\ \mu$ ²⁾ schmelzen, und die Schmelze, die nun die Kavernen im Inneren der Tablette ausfüllt, kann in dieser keimfreien Umgebung nicht rekristallisieren. Erst beim Wiedermörsern der Tablette werden Kristallisationskeime erzeugt, die das Rekristallisieren einleiten.

Als Beispiel sind in Abbild. 1 die IR-Spektren von *o*-Diphenylbenzol (Schmp. 56°) wiedergegeben³⁾. Die Unterschiede zwischen den Spektren der Proben im festen und

¹⁾ H. RÖPKE und W. NEUDERT, Z. analyt. Chem. **170**, 78 [1959].

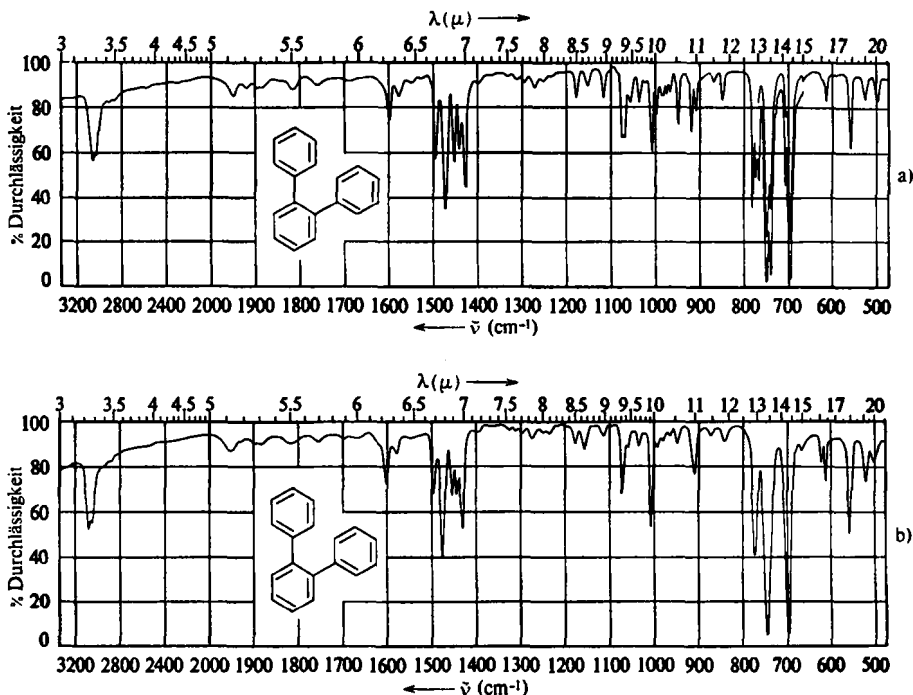
²⁾ G. KARAGOUNIS und O. PETER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 827 [1957]; **63**, 1120 [1959].

³⁾ Vgl. J. DALE, Acta chem. scand. **11**, 640 [1957].

im flüssigen Zustand sind besonders deutlich zu erkennen an der Aufspaltung der Banden zwischen 600 und 800 cm^{-1} , die nur bei der Festsubstanz auftritt.

Gleiches Verhalten zeigen unter anderen auch *p*-Dibrombenzol (Schmp. 86.9°), *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 89.8°) und Resorcin⁴⁾ (Schmp. 108° bzw. 110.8°).

Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang noch die Arbeiten von A. W. BAKER⁵⁾, V. C. FARMER⁶⁾ und G. ROBERTS⁷⁾, in denen ähnliche Versuche über den Einfluß der Temperatur auf den Zustand der in KBr eingebetteten Substanzen beschrieben, aber von anderen Gesichtspunkten aus interpretiert werden.



Abbild. 1. IR-Spektren von *o*-Diphenylbenzol

a) fest im KBr-Preßling (das Spektrum ist gleich demjenigen einer polykristallinen Schicht von etwa 0.01 mm Schichtdicke); b) unterkühlt-flüssig im KBr-Preßling; der Preßling war vorher 15 Min. im Trockenofen auf 120° erhitzt worden (das Spektrum ist gleich demjenigen der flüssigen Substanz bei 60° mit einer Schichtdicke von etwa 0.01 mm)

2. WECHSELWIRKUNGEN MIT SALZEN, INSBESONDERE DOPPELTE UMSETZUNGEN

Bei anorganischen bzw. salzartigen Verbindungen sind Wechselwirkungen mit dem Kaliumbromid noch wesentlich leichter möglich als bei typisch organischen Stoffen. Bei der Anwendung der KBr-Methode auf anorganische und organische Salze ist

⁴⁾ G. NONNENMACHER und R. MECKE, Z. analyt. Chem. 170, 127 [1959].

⁵⁾ J. phys. Chem. 61, 450 [1957]. ⁶⁾ Spectrochim. Acta [London] 8, 374 [1957].

⁷⁾ Analytic. Chem. 29, 911 [1957].

daher besondere Vorsicht geboten. Man hat hauptsächlich mit folgenden Typen von Wechselwirkungen zu rechnen:

1. Mischkristallbildung
2. Bildung von Doppelsalzen
3. Komplexbildung
4. Doppelte Umsetzung
5. Redoxreaktionen

Zu 1: Über Mischkristallbildung berichteten u. a. KETELAAR und Mitarbb.^{8,9)} Beispielsweise ist das HF_2 -Ion etwa so groß wie das Br -Ion, so daß KHF_2 mit KBr Mischkristalle bildet. Derartige Mischkristallbildung scheint aber relativ selten zu sein; wir haben nämlich die Spektren einer Reihe verschiedener Kaliumsalze in KBr aufgenommen und in keinem Fall eine Abweichung gegenüber den Spektren in Nujol beobachtet. Der Mischkristallbildung kann eine doppelte Umsetzung mit dem KBr vorgelagert sein (zu 4), z. B. bildet auch NaHF_2 den Mischkristall $\text{KHF}_2 \cdot n\text{KBr}$ ⁸⁾.

Zu 2 und 3: Zur Doppelsalz- oder Komplexbildung in KBr existieren noch wenig Beobachtungen. Es leuchtet aber ein, daß die KBr-Methode zur Aufnahme der Spektren von Lewis-Säuren, etwa SnBr_4 kaum geeignet sein wird, da man mit der Bildung eines Komplexsalzes der Art K_2SnBr_6 rechnen muß.

Zu 4: Die meisten Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Spektren anorganischer und organischer Salze rühren zweifellos von einer Reaktion mit dem KBr her, im Sinne der Gleichung



d. h. einer doppelten Umsetzung eines Salzpaars. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß die Spuren Wasser, deren Anwesenheit im KBr sich nur schwer vermeiden läßt, für das Eintreten der Reaktion wesentlich sind^{10,11)}. Da es aber äußerst schwierig ist, KBr-Tabletten unter völligem Feuchtigkeitsausschluß herzustellen, läßt sich diese Frage noch nicht endgültig entscheiden.

Um einen Überblick zu gewinnen, wann man mit doppelten Umsetzungen rechnen muß, hat sich bei unseren Versuchen folgendes sehr plausible Prinzip bewährt¹²⁾.

Doppelte Umsetzung tritt immer dann ein, wenn bei dieser ein schwerlösliches Salz entsteht, also mit solchen Kationen, die schwerlösliche Bromide bilden (z. B. Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+}) und solchen Anionen, deren Kaliumsalze schwerlöslich sind (z. B. ClO_4^- , PtCl_6^{2-}). Ein Beispiel für eine derartige Umsetzung sieht man auf Abbild. 2. Anders als bei Fällungsreaktionen in verdünnten Lösungen genügen hier manchmal geringfügige Löslichkeitsunterschiede. So reicht die Tatsache, daß KNO_3 etwas schwerer löslich ist als KBr offenbar schon dafür aus, daß eine ganze Reihe von Nitraten ihre Ionen mit denen des KBr austauschen (vgl. dazu l. c.¹⁰⁾). Steht das schwerstlösliche Salz auf der linken Seite der Gleichung, beobachtet man im allgemeinen keinen Austausch.

Will man einen Ionenaustausch vermeiden und trotzdem auf die Vorteile der Salzeinbettungsmethode nicht verzichten, so bieten sich folgende Möglichkeiten an:

⁸⁾ J. A. A. KETELAAR, C. HAAS und J. v. D. ELSKEN, J. chem. Physics **24**, 624 [1956].

⁹⁾ Vgl. auch C. DUVAL und J. LECOMTE, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **248**, 1977 [1959]; L. H. JONES und M. M. CHAMBERLAIN, J. chem. Physics **25**, 365 [1956].

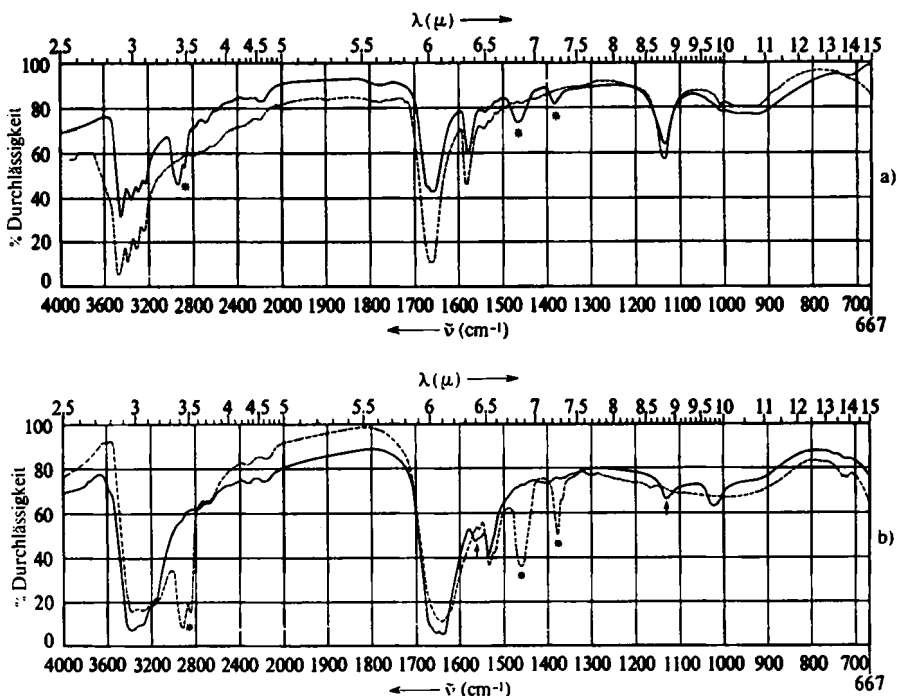
¹⁰⁾ V. W. MELOCHE und G. E. KALBUS, J. inorg. nucl. Chem. **6**, 104 [1958].

¹¹⁾ F. VRATNY, J. inorg. nucl. Chem. **10**, 328 [1959].

¹²⁾ W. KUTZELNIGG, Diplomarb. Univ. Freiburg i. Br. 1958.

a) Man wählt ein Einbettungsmittel, das ein Ion mit dem zu untersuchenden Salz gemeinsam hat. Wir haben z. B. gute Erfahrung mit der Aufnahme der Spektren von Silbersalzen als AgJ-Tabletten gemacht^{12,13)}. (Zur Darstellung des AgJ vgl. l. c.²⁾.)

b) Man verwendet statt KBr ein Einbettungsmittel, das mit den Ionen der Untersuchungssubstanz sicher keine schwerlöslichen Salze bildet. Zur Aufnahme der Spektren von Perchloraten oder Hexachloroplatinaten, die oft gut kristallisierende Derivate organischer Basen sind, kann man NaCl als Einbettungsmittel verwenden¹²⁾ (vgl. Abbild. 2).



Abbild. 2. Beispiel für eine doppelte Umsetzung mit dem Kaliumbromid.

a) Guanidinium-hexachloroplatinat $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PtCl}_6$ in Nujol (—) (die Nujolbanden sind durch * gekennzeichnet) und in NaCl (-----). Die beiden Spektren stimmen überein.
b) Das gleiche Salz in KBr (—). Das Spektrum ist im wesentlichen das des Guanidiniumbromids (-----); schwach sind zwei Banden zu erkennen (↓), die von einer geringen Menge nicht umgesetzten Guanidinium-hexachloroplatinats herrühren. Guanidiniumbromid $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Br}$ in Nujol (-----)

Grundsätzlich sollte man aber bei salzartigen Verbindungen nie darauf verzichten, Vergleichsspektren in Nujol, Hostaflonöl, Perchlorbutadien etc. aufzunehmen. Selbst bei der Nujolmethode können noch doppelte Umsetzungen, und zwar mit dem Küvettenfenster-Material, auftreten¹⁴⁾. Da man bestrebt ist, mit möglichst wenig Nujol

¹³⁾ W. KUTZELNIGG und R. MECKE, Rev. Univ. Mines (9e) XV/456 [1959] (VII. Coll. Spectr. Internat. Liège).

¹⁴⁾ Vgl. auch W. M. PADOETT, J. M. TALBERT und W. F. HAMER, J. chem. Physics 26, 959 [1957].

auszukommen, läßt sich nämlich unmittelbare Berührung zwischen Salz und Plattenmaterial oft nicht vermeiden. Wir beobachteten u. a., daß KHCO_3 in Nujol zwischen NaCl-Platten unmittelbar nach dem Verreiben das IR-Spektrum von KHCO_3 ergab, nach einigen Stunden jedoch das von NaHCO_3 . Auch hier ist NaHCO_3 schwerer löslich als KHCO_3 . Verwendung von KBr-Platten beseitigt verständlicherweise diese Komplikation.

Zu 5: Starke Oxydationsmittel können das KBr oxydieren, wobei Gelbfärbung der Tablette und Bromgeruch festzustellen ist. Auch diese Reaktion wird durch Anwesenheit von Feuchtigkeit gefördert. Wir beobachteten weder durch KClO_3 noch KMnO_4 eine Oxydation des KBr, wohl aber durch einige Hexachloroantimonate. Durch Verwendung von KCl oder NaCl statt KBr kann man die Oxydation vermeiden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei sinnvoller Variation des Einbettungsmittels die Salzpreßtechnik auch zur Aufnahme der Spektren von anorganischen und organischen Salzen verwendet werden kann, wobei man aber auf Testaufnahmen in Nujol, gegebenenfalls mit variiertem Plattenmaterial, nie verzichten soll.

3. ORIENTIERUNGSEFFEKTE

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß Unterschiede zwischen den Spektren in Nujol und in KBr nicht grundsätzlich bedeuten müssen, daß durch die KBr-Preßtechnik das Spektrum der Substanz verfälscht wurde. Vielmehr kann es, wie wir das öfter beobachteten¹⁵⁾, bei blättrig oder nadelförmig kristallisierenden Substanzen beim Verreiben mit Nujol zwischen NaCl- oder KBr-Platten zu bevorzugter Orientierung kommen, ähnlich wie man dies auch bei polykristallinen Schichten der reinen Substanz findet. Dadurch können die Intensitätsverhältnisse ganz anders sein als bei statistischer Verteilung der Kristallite, manche Banden können sogar verschwinden. In den Tabletten nach der Salzpreßtechnik liegt dagegen nach unseren bisherigen Erfahrungen immer eine statistische Verteilung der Kristallachsenrichtungen vor; dies ergab sich unter anderem aus IR-Spektren von KBr-Preßlingen, bei denen mit linear polarisiertem Licht eingestrahlt wurde.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, danken wir für die Unterstützung, die sie unseren Arbeiten angedeihen ließen.

¹⁵⁾ R. KÜBLER, Inst. f. physikal. Chemie, Freiburg i. Br., Privatmitteilung.